

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-531145

(P2018-531145A)

(43) 公表日 平成30年10月25日 (2018. 10. 25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 53/14 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/14 2 1 0	4 D O 2 0
	B O 1 D 53/14 2 2 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2018-516444 (P2018-516444)  
 (86) (22) 出願日 平成28年9月28日 (2016. 9. 28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年5月28日 (2018. 5. 28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/073025  
 (87) 国際公開番号 W02017/055304  
 (87) 国際公開日 平成29年4月6日 (2017. 4. 6)  
 (31) 優先権主張番号 15187389.0  
 (32) 優先日 平成27年9月29日 (2015. 9. 29)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化水素の選択的除去のための吸収剤

## (57) 【要約】

【課題】 硫化水素の選択的除去のための吸収剤を提供する。

## 【解決手段】

流体ストリームからの硫化水素の選択的除去のための吸収剤は、a) 第三級アミン、b) 明細書に記述する化合物から選択されるアミン系 pH 促進剤、c) 120 で測定した水溶液の pH が 7.9 ~ 8.8 未満となるような量の、6 未満の  $pK_A$  を有する酸を含む水溶液であり、b) の a) に対するモル比が 0.05 ~ 1.0 の範囲内である水溶液を含む。また、流体ストリームを吸収剤と接触させる、流体ストリームから酸性気体を除去する方法も記載する。吸収剤は、低い再生エネルギーにおいて注目に値する。

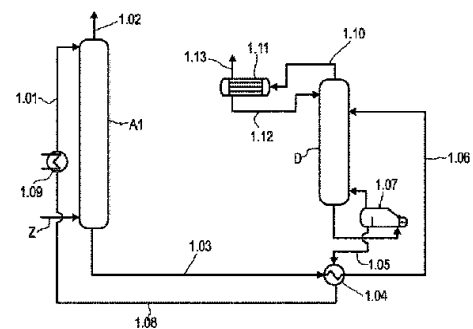


Fig. 1

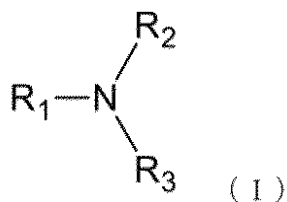
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

流体ストリームからの硫化水素の選択的除去のための吸収剤であって、

a) 一般式 (I) の第三級アミン

## 【化 1】

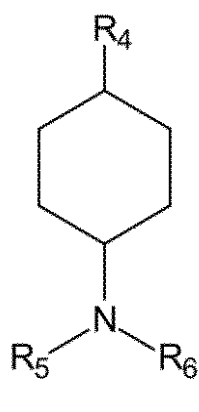


10

(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{C}_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルアルキルであり、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  はそれぞれ独立して  $\text{C}_{1 \sim 3}$  アルキル及び  $\text{C}_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルアルキルから選択される。);

b) アミン系 pH 促進剤であって、一般式 (II) の化合物

## 【化 2】



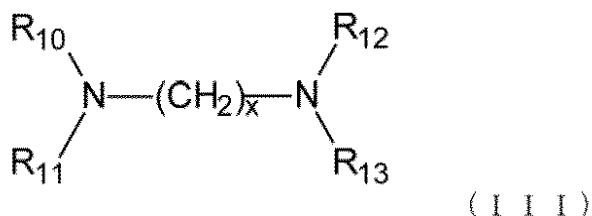
20

(式中、 $\text{R}_4$  は水素、 $\text{OR}_7$  (式中、 $\text{R}_7$  は水素及び  $\text{C}_{1 \sim 4}$  - アルキルから選択される)、及び  $\text{NR}_8\text{R}_9$  (式中、 $\text{R}_8$  及び  $\text{R}_9$  はそれぞれ独立して  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $\text{C}_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルアルキルから選択されるか、又は  $\text{R}_8$  は水素であり  $\text{R}_9$  は  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $\text{C}_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルアルキルから選択される) から選択され、 $\text{R}_5$  及び  $\text{R}_6$  はそれぞれ独立して  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $\text{C}_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルアルキルから選択されるか、又は  $\text{R}_5$  は水素であり  $\text{R}_6$  は  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $\text{C}_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルアルキルから選択される。);

30

一般式 (III) の化合物

## 【化 3】

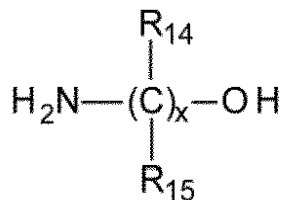


40

(式中、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  はそれぞれ独立して  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキル、 $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アミノアルキル、 $\text{C}_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルアルキル及び (ジ -  $\text{C}_{1 \sim 4}$  アルキルアミノ) -  $\text{C}_{1 \sim 5}$  - アルキルから選択され、 $x$  は 2 ~ 4 の整数である。);

一般式 (IV) の化合物

## 【化 4】



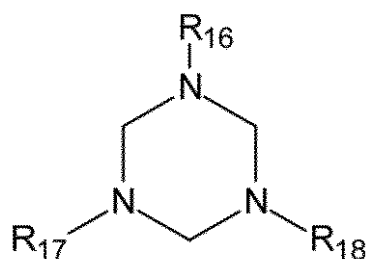
(I V)

(式中、 $\text{R}_{14}$  及び  $\text{R}_{15}$  はそれぞれ独立して、水素、 $\text{C}_{1-4}$  アルキル及び  $\text{C}_{1-4}$  ヒドロキシアルキルから選択されるが、ただし、窒素原子に直接結合した炭素原子上の  $\text{R}_{14}$  及び  $\text{R}_{15}$  ラジカルは、 $\text{C}_{1-4}$  アルキル又は  $\text{C}_{1-4}$  ヒドロキシアルキルであり、 $x$  は 2 から 4 までの整数である。);

10

及び一般式 (V) の化合物

## 【化 5】



(V)

20

(式中、 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}$  及び  $\text{R}_{18}$  はそれぞれ独立して  $\text{C}_{1-5}$  アルキル、 $\text{C}_{1-5}$  アミノアルキル、 $\text{C}_{2-5}$  ヒドロキシアルキル及び (ジ- $\text{C}_{1-4}$ -アルキルアミノ)- $\text{C}_{1-5}$ -アルキルから選択される。);

から選択される前記アミン系 pH 促進剤、

並びに

c) 120 で測定した前記水溶液の pH が 7.9 ~ 8.8 未満となるような量の、6 未満の  $\text{pK}_A$  を有する酸、

を含む水溶液であって、b) の a) に対するモル比が 0.05 ~ 1.0 の範囲にある水溶液を含む、吸収剤。

30

## 【請求項 2】

前記アミン系 pH 促進剤が、一般式 (II) の化合物、一般式 (III) の化合物及び一般式 (V) の化合物から選択される、請求項 1 に記載の吸収剤。

## 【請求項 3】

前記アミン系 pH 促進剤が、一般式 (II) の化合物及び一般式 (III) の化合物から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の吸収剤。

## 【請求項 4】

前記水溶液中の a) 及び b) の総濃度が 10 質量% ~ 60 質量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の吸収剤。

40

## 【請求項 5】

前記第三級アミン a) がメチルジエタノールアミンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の吸収剤。

## 【請求項 6】

前記 b) の a) に対するモル比が、0.1 ~ 0.9 の範囲にある、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の吸収剤。

## 【請求項 7】

前記酸が、5 未満の  $\text{pK}_A$  を有する酸から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の吸収剤。

## 【請求項 8】

50

前記酸が無機酸である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の吸収剤。

【請求項 9】

前記流体ストリームを請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の吸収剤と接触させる、流体ストリームから酸性気体を除去するための方法。

【請求項 10】

前記流体ストリームが炭化水素を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記流体ストリーム中に少なくとも 0.1 bar の硫化水素分圧及び少なくとも 0.2 bar の二酸化炭素分圧が存在する、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記流体ストリームが、少なくとも 3.0 bar の全圧を有する、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

取り込み済みの前記吸収剤は、

- a) 加熱、
- b) 減圧、
- c) 不活性流体によるストリッピング

又はこれらの手段のうちの 2 つもしくはすべての組合せ

によって再生される、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流体ストリームから酸性気体を除去するための、特に硫化水素の選択的除去のための吸収剤、及び流体ストリームから酸性気体を除去するための、特に二酸化炭素に対してより優先される硫化水素の選択的除去のための方法に関する。

【0002】

天然ガス、製油所ガス又は合成ガス等の流体ストリームからの酸性ガス、例えば  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{COS}$  又はメルカプタンの除去は、様々な理由により重要である。硫黄化合物が、天然ガス中に高頻度で同伴している水の中に腐食作用を有する酸を形成するため、天然ガス中の硫黄化合物の含量は、適切な処理手段を用いて天然ガス供給源において直接低減しなければならない。従って、パイプライン内での天然ガスの輸送又は天然ガス液化プラント内での天然ガスのさらなる処理 (LNG = 液化天然ガス) のためには、硫黄含有不純物に関する所与の限度を観測しなければならない。さらに、数多くの硫黄化合物は、低濃度においてさえ悪臭を放ち、有毒である。

【0003】

二酸化炭素は、他の物質の中でもとりわけ天然ガスから除去しなければならない。それは、パイプラインガス又は販売ガス (sales gas) として使用する場合に高濃度の  $\text{CO}_2$  が気体の発熱量を低減するからである。さらに、 $\text{CO}_2$  は、流体ストリーム中に高頻度で同伴している水分と一緒にあって、パイプ及び弁の中に腐食を起こし得る。その一方、低すぎる濃度の  $\text{CO}_2$  も同様に、この結果として気体の発熱量が高くなり過ぎる可能性があるため、望ましくない。一般的に、パイプラインガス又は販売ガスの  $\text{CO}_2$  濃度は、1.5 体積%と 3.5 体積%の間である。

【0004】

酸性ガスは、無機塩基又は有機塩基の水溶液によるスクラビング操作を用いて除去される。酸性ガスが吸収剤に溶解すると、塩基と一緒にあってイオンを形成する。吸収媒体は、より低い圧力への減圧及び/又はストリッピングによって再生することができる、この場合、上記イオン種は、逆反応して、酸性ガスを形成し、及び/又は水蒸気によってストリッピングされる。再生工程後、吸収剤は、再使用することができる。

【0005】

すべての酸性気体、特に  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  を真に実質的に除去する方法は、「全吸収」

10

20

30

40

50

と呼ばれる。特定の場合においては対照的に、例えば下流側のクラウスプラント用として発熱量に関して最適化された $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比を得るために、 $\text{CO}_2$ より $\text{H}_2\text{S}$ を優先的に吸収することが望ましいこともある。この場合は、「選択的スクラビング」について言及している。好ましくない $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比は、 $\text{COS}/\text{CS}_2$ が形成され、クラウス触媒がコーキングすること、又は発熱量が小さくなりすぎることにより、クラウスプラントの性能及び効率を損なう可能性がある。

#### 【0006】

2 - (2 - tert - ブチルアミノエトキシ)エタノール等の大きな立体障害のある第二級アミン及びメチルジエタノールアミン(MDEA)等の大きな立体障害のある第三級アミンは、 $\text{CO}_2$ に対してより優先される $\text{H}_2\text{S}$ への速度論的な選択性を示す。上記大きな立体障害のあるアミンは、 $\text{CO}_2$ と直接反応せず、代わりに $\text{CO}_2$ が、ゆっくりした反応でアミン及び水と反応して、重炭酸塩を生成する。対照的に、 $\text{H}_2\text{S}$ は、アミン水溶液中で直ちに反応する。従って、このような大きな立体障害のあるアミンは、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ を含む気体混合物からの $\text{H}_2\text{S}$ の選択的除去に特に適している。

10

#### 【0007】

硫化水素の選択的除去は、低い酸性ガス分圧を有する流体ストリームの場合に、例えばテールガス中に利用されることが多く、又は酸性ガス富化(AGE)の場合に、例えばクラウス法前の $\text{H}_2\text{S}$ の富化のために利用されることが多い。

#### 【0008】

例えば、US 4, 471, 138は、2 - (2 - tert - ブチルアミノエトキシ)エタノール等の大きな立体障害のある第二級アミンが、メチルジエタノールアミン等のさらなるアミンと組み合わせたときでさえ、メチルジエタノールアミンよりはるかに高い $\text{H}_2\text{S}$ 選択性を有することを示した。この効果は特に、LuらによるSeparation and Purification Technology、2006年、52、209 ~ 217頁によって確認された。EP 0084943は、気体ストリームからの二酸化炭素に対してより優先される硫化水素の選択的除去のための吸収溶液中に、立体障害の大きい第二級及び第三級アルカノールアミンを使用する方法を開示している。

20

#### 【0009】

EP 134948は、アルカリ性材料及び6以下の $\text{pK}_\text{A}$ を有する酸を含む吸収剤を記述している。好ましい酸は、リン酸、ギ酸又は塩酸である。酸の添加は特に、 $\text{H}_2\text{S}$ を含む酸性気体のストリッピングをより効率的にすると言及されている。

30

#### 【0010】

US 4, 618, 481は、立体障害の大きいアミン及びアミン塩を含む吸収溶液による、流体ストリームからの硫化水素の除去を開示している。US 4, 892, 674は、アミン並びに立体障害の大きいアミノ塩及び/又は立体障害のあるアミノ酸を含む吸収溶液による、流体ストリームからの硫化水素の除去を開示している。図3を参照したときのこの文献の一教示は、2 - (2 - tert - ブチルアミノエトキシ)エタノールスルフェートの添加によってMDEAの $\text{H}_2\text{S}$ 選択性を増大できるということである。

#### 【0011】

Mandalらは(Separation and Purification Technology、2004年、35、191 ~ 202頁において)、2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール(2 - AMP)又はMDEAを含む吸収剤を使用した窒素含有流体からの選択的 $\text{H}_2\text{S}$ 除去について記述している。MDEAは2 - AMPよりも高い $\text{H}_2\text{S}$ 選択性を有することが見出された。

40

#### 【0012】

パイプラインガス用の天然ガス処理の場合においてもまた、 $\text{CO}_2$ に対してより優先される $\text{H}_2\text{S}$ の選択的除去が望ましいこともある。天然ガス処理における吸収工程は一般的に、約20 bar (絶対圧力) から約130 barまでの高圧において実施される。一般に、例えばテールガス処理又は石炭気化より明瞭に高い酸性ガス分圧が存在し、すなわち、例えば $\text{H}_2\text{S}$ が少なくとも0.2 barで $\text{CO}_2$ が少なくとも1 barの酸性ガス分圧

50

が存在する。

【0013】

この圧力範囲内での使用例は、気体混合物から二酸化炭素を除去するための方法が記載された、US 4,101,633に開示されている。少なくとも50%の立体障害のあるアルカノールアミン及び少なくとも10%の第三級アミノアルコールを含む吸収剤が、使用される。US 4,094,957は、この圧力範囲内での使用例を開示しており、気体混合物から二酸化炭素を除去するための方法が記載されている。塩基性のアルカリ金属の塩又は水酸化物、少なくとも1つの立体障害のあるアミン及びC<sub>4</sub> - <sub>8</sub>アミノ酸を含む吸収剤が使用される。

【0014】

大抵の場合、天然ガス処理の目的は、H<sub>2</sub>SとCO<sub>2</sub>とを同時に除去することであり、このとき、所与のH<sub>2</sub>S限度を観測しなければならないが、CO<sub>2</sub>の完全な除去は不要である。パイプラインガスに一般的な仕様は、約1.5体積%から約3.5体積%のCO<sub>2</sub>及び4ppmv未満のH<sub>2</sub>Sとなるような酸性ガス除去を要求する。この場合、最大のH<sub>2</sub>S選択性は、望ましくない。

【0015】

US 2013/0243676は、大きな立体障害のあるターシャリーエーテルアミントリエチレングリコールアルコール又はこの誘導体及び液体状アミンを含む吸収剤による、気体混合物からのH<sub>2</sub>S及びCO<sub>2</sub>の吸収のための方法を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】US 4,471,138

【特許文献2】EP 0084943

【特許文献3】EP 134948

【特許文献4】US 4,618,481

【特許文献5】US 4,892,674

【特許文献6】US 4,101,633

【特許文献7】US 4,094,957

【特許文献8】US 2013/0243676

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】Separation and Purification Technology、2006年、52、209~217頁

【非特許文献2】Separation and Purification Technology、2004年、35、191~202頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の一目的は、硫化水素及び二酸化炭素の除去のための吸収剤及び方法を明示することであり、その方法においてその吸収剤の再生エネルギーは最小限である。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本目的は、流体ストリームからの硫化水素の選択的除去のための吸収剤であって、

a) 一般式(I)の第三級アミン

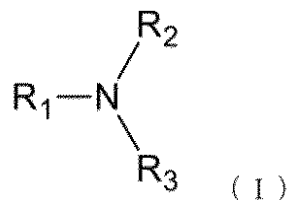
10

20

30

40

## 【化 1】

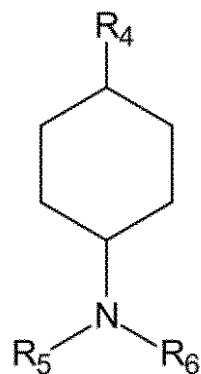


(式中、 $R_1$  は  $C_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルキルであり、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 3}$  アルキル及び  $C_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルキルから選択される。);

b) アミン系 (aminic) pH 促進剤であって、一般式 (II) の化合物

10

## 【化 2】



(II)

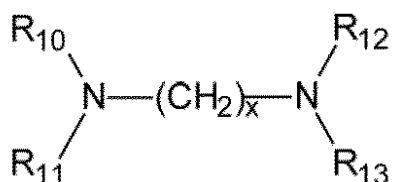
20

(式中、 $R_4$  は水素、 $OR_7$  (式中、 $R_7$  は水素及び  $C_{1 \sim 4}$  - アルキルから選択される)、及び  $NR_8R_9$  (式中、 $R_8$  及び  $R_9$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルキルから選択されるか、又は  $R_8$  は水素であり  $R_9$  は  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルキルから選択される) から選択され、 $R_5$  及び  $R_6$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルキルから選択されるか、又は  $R_5$  は水素であり  $R_6$  は  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルキルから選択される。);

一般式 (III) の化合物

30

## 【化 3】



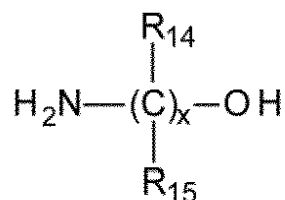
(III)

(式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル、 $C_{1 \sim 5}$  - アミノアルキル、 $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルキル及び (ジ -  $C_{1 \sim 4}$  アルキルアミノ) -  $C_{1 \sim 5}$  - アルキルから選択され、 $x$  は 2 ~ 4 の整数である。);

40

一般式 (IV) の化合物

## 【化 4】



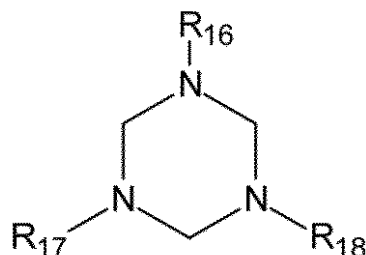
(IV)

50

(式中、 $R_{14}$  及び  $R_{15}$  はそれぞれ独立して、水素、 $C_{1-4}$  アルキル及び  $C_{1-4}$  ヒドロキシアルキルから選択されるが、ただし、窒素原子に直接結合した炭素原子上の  $R_{14}$  及び  $R_{15}$  ラジカルは、 $C_{1-4}$  アルキル又は  $C_{1-4}$  ヒドロキシアルキルであり、 $x$  は 2 から 4 までの整数である。) ;

及び一般式 (V) の化合物

【化 5】



(V)

10

(式中、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  はそれぞれ独立して  $C_{1-5}$  アルキル、 $C_{1-5}$  アミノアルキル、 $C_{2-5}$  ヒドロキシアルキル及び (ジ- $C_{1-4}$ -アルキルアミノ)- $C_{1-5}$ -アルキルから選択される。) ;

から選択される前記アミン系 pH 促進剤、

c) 120 で測定した前記水溶液の pH が 7.9 ~ 8.8 未満となるような量の、6 未満の  $pK_A$  を有する酸、

20

を含む水溶液を含む、吸収剤によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0020】

プロトン化の平衡は、酸と a) 及び / 又は b) によるアミンとの間に形成する。平衡の位置は、温度依存性であり、平衡は、より高い温度では、プロトン化のエンタルピーがより低い遊離オキソニウムイオン及び / 又はアミン塩の方に向かって移動する。b) によるアミンは、特に顕著なプロトン化平衡の温度依存性を示す。この結果、吸収工程において存在する比較的より低い温度では、pH が高くなるほど、効率的な酸性ガス吸収が促進されるが、脱着工程において存在する比較的より高い温度では、pH が低くなるほど、吸収された酸性ガスの放出が支援される。

30

【0021】

プロトン化平衡の温度依存性のために使用することができる測定値は、120 で測定した pH 促進剤の  $pK_A$  と、50 で測定した pH 促進剤の  $pK_A$  との差  $pK_A$  (120 - 50) である。吸収温度と脱着温度における pH 促進剤 b) の  $pK_A$  値の大きな差は、c) による pH 調整と共に、再生エネルギーをより低くすることが予想される。

【0022】

一般に、水溶液中の a) 及び b) の総濃度は、10 質量% から 60 質量% までであり、好ましくは 20 質量% から 50 質量% までであり、より好ましくは 30 質量% から 50 質量% までである。

【0023】

b) の a) に対するモル比は、0.05 から 1.0 までの範囲、好ましくは 0.1 から 0.9 までの範囲である。

40

【0024】

水溶液は、120 で測定した水溶液の pH が 7.9 ~ 8.8 未満、好ましくは 8.0 ~ 8.8 未満、より好ましくは 8.0 ~ 8.5 未満、最も好ましくは 8.0 ~ 8.2 未満となるような量の、6 未満の  $pK_A$  を有する酸 c) を含む。

【0025】

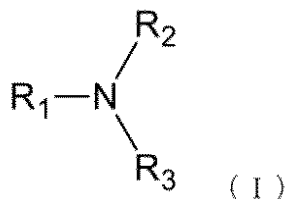
吸収剤は、上記に規定の組成物の限度内で、安定性の限度に支配されることが判明した。指定した酸の量より酸の量を多くし、又は b) の a) に対するモル比をより大きくすると、安定性が悪化し、高温における吸収剤の崩壊が加速する。

50



## 【 0 0 2 6 】

本発明の吸収剤は、少なくとも 1 個の式 ( I ) の第三級アミンを成分 a ) として含む  
【化 6】



( 式中、 $R_1$  は  $C_{2 \sim 4}$  - ヒドロキシアルキルであり、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 3}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 4}$  - ヒドロキシアルキルから選択される )。「第三級アミン」は、少なくとも 1 個の第三級アミノ基を有する化合物を意味すると理解されている。第三級アミンは好ましくは、第三級アミノ基のみを含むが、このことは、第三級アミンが、少なくとも 1 個の第三級アミノ基のそばに第一級アミノ基又は第二級アミノ基を全く含まないことを意味する。第三級アミンは好ましくは、モノアミンである。第三級アミンは好ましくは、特にホスホン酸基、スルホン酸基及び / 又はカルボン酸基等の酸性基を全く含まない。

10

## 【 0 0 2 7 】

適切なアミン a ) には、

ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) メチルアミン ( メチルジエタノールアミン、MDEA )、トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) アミン ( トリエタノールアミン、TEA )、トリブタノールアミン、2 - ジエチルアミノエタノール ( ジエチルエタノールアミン、DEEA )、2 - ジメチルアミノエタノール ( ジメチルエタノールアミン、DMEA )、3 - ジメチルアミノ - 1 - プロパノール ( N , N - ジメチルプロパノールアミン )、3 - ジエチルアミノ - 1 - プロパノール、2 - ジイソプロピルアミノエタノール ( DIEA )、N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシプロピル ) メチルアミン ( メチルジイソプロパノールアミン、MDIPA ) 等の第三級アルカノールアミン ;

20

及びこれらの混合物が特に含まれる。

## 【 0 0 2 8 】

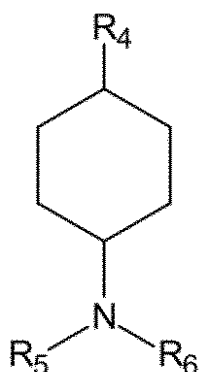
メチルジエタノールアミン ( MDEA ) が特に好ましい。

30

## 【 0 0 2 9 】

アミン系 pH 促進剤 b ) は、次の化合物から選択される ;  
一般式 ( II ) の化合物

## 【化 7】



( II )

40

( 式中、 $R_4$  は水素、OR ( 式中、 $R_7$  は水素及び  $C_{1 \sim 4}$  - アルキルから選択される )、及び  $NR_8R_9$  ( 式中、 $R_8$  及び  $R_9$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアルキルから選択されるか、又は  $R_8$  は水素であり  $R_9$  は  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアルキルから選択される ) から選択され、 $R_5$  及び  $R_6$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアルキルから選択さ

50

れるか、又は  $R_5$  は水素であり  $R_6$  は  $C_1 \sim 5$  - アルキル及び  $C_2 \sim 5$  - ヒドロキシアルキルから選択される)。

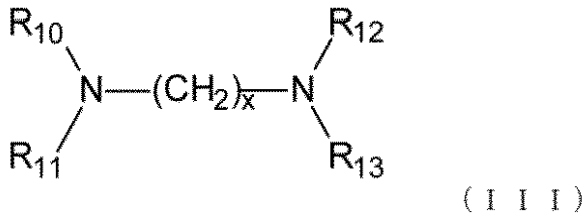
【0030】

一般式 (II) の化合物は例えば、シクロヘキシル - N, N - ジメチルアミン及び 1, 4 - ビス (ジメチルアミノ) シクロヘキサンである。

【0031】

一般式 (III) の化合物

【化8】



10

(式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ独立して  $C_1 \sim 5$  - アルキル、 $C_1 \sim 5$  - アミノアルキル、 $C_2 \sim 5$  - ヒドロキシアルキル及び (ジ -  $C_1 \sim 4$  アルキルアミノ) -  $C_1 \sim 5$  - アルキルから選択され、 $x$  は 2 ~ 4 の整数である)。

【0032】

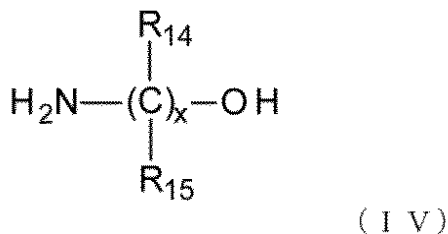
一般式 (III) の化合物は例えば、ヒドロキシエチルビス (ジメチルアミノプロピル) アミンである。

20

【0033】

一般式 (IV) の化合物

【化9】



30

(式中、 $R_{14}$  及び  $R_{15}$  はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim 4$  アルキル及び  $C_1 \sim 4$  ヒドロキシアルキルから選択されるが、ただし、窒素原子に直接結合した炭素原子上の  $R_{14}$  及び  $R_{15}$  ラジカルは、 $C_1 \sim 4$  アルキル又は  $C_1 \sim 4$  ヒドロキシアルキルであり、 $x$  は 2 から 4 までの整数である)。

【0034】

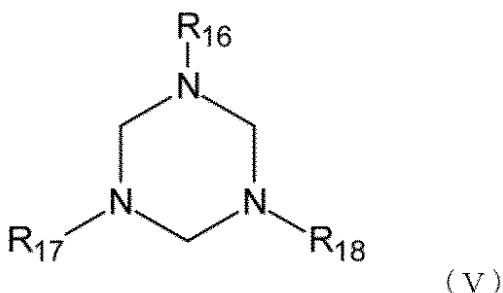
一般式 (IV) の化合物は、例えば 2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール (2 - AMP) である。

【0035】

一般式 (V) の化合物

40

【化10】



(式中、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  はそれぞれ独立して、 $C_1 \sim 5$  アルキル、 $C_1 \sim 5$  ア

50

ミノアルキル、 $C_2 \sim 5$  ヒドロキシアルキル及び（ジ -  $C_1 \sim 4$  - アルキルアミノ） -  $C_1 \sim 5$  - アルキルから選択される）。

【0036】

一般式（V）の化合物は、例えばN, N, N', N', N'', N'' - ヘキサメチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 1, 3, 5 (2H, 4H, 6H) - トリプロパンアミンである。

【0037】

好ましくは、pH促進剤b)は、一般式（II）の化合物、一般式（III）の化合物及び一般式（V）の化合物から選択され、より好ましくは一般式（II）の化合物及び一般式（III）の化合物から選択される。最も好ましくは、pH促進剤b)は一般式（II）の化合物から、特に第三級アミノ基のみを有する化合物、例えばシクロヘキシル - N, N - ジメチルアミン及び1, 4 - ビス（ジメチルアミノ）シクロヘキサンから選択される。シクロヘキシル - N, N - ジメチルアミンが最も好ましい。

10

【0038】

120 で測定したpH促進剤の $pK_A$ と、50 で測定したpH促進剤の $pK_A$ との差 $pK_A$ （120 - 50）は、好ましくは少なくとも1.50である。1つより多い解離段階を有するアミンの場合、この条件は、少なくとも1つの解離段階がこの値を $pK_A$ （120 - 50）として有する場合に満たされると考えられる。

【0039】

$pK_A$ 値は、所定の温度でアミン濃度が0.01 mol/kgの水溶液中で、検討中の解離段階の半当量点のpHを塩酸（第1解離段階0.005 mol/kg；第2解離段階：0.015 mol/kg；第3解離段階：0.025 mol/kg）を添加して測定することによって、適切に測定される。測定は、恒温のジャケット付き密封容器を使用して実施し、容器中で液体窒素で覆った。Hamilton PolyLite Plus 120 pH電極を使用し、これはpH7及びpH12緩衝溶液で校正した。

20

【0040】

$pK_A$ （120 - 50）の値は、アミン系pH促進剤の構造に依存する。少なくとも1個のアミノ基の立体障害及び/又はpH促進剤の1分子あたり2つ以上の窒素原子の存在は、高い $pK_A$ 値（120 - 50）に有利に働く。

【0041】

立体障害のある第一級アミノ基は、アミノ基の窒素原子の直接隣の少なくとも1個の第三級炭素原子の存在を意味すると理解される。立体障害のある第二級アミノ基は、アミノ基の窒素原子の直接隣の少なくとも1個の第二級又は第三級炭素原子の存在を意味すると理解される。b)のアミン系pH促進剤はまた、先行技術において大きな立体障害のある第二級アミンと呼ばれる1.75を超える立体パラメータ（タフト定数） $E_s$ を有する化合物を含む。

30

【0042】

第二級炭素原子は、立体障害のある位置への結合とは別に、2つの炭素 - 炭素結合を有する炭素原子を意味すると理解される。第三級炭素原子は、立体障害のある位置への結合とは別に、3つの炭素 - 炭素結合を有する炭素原子を意味すると理解される。

40

【0043】

以下の表は、50 及び120 の例となるアミンの $pK_A$ 値及びそれぞれの差 $pK_A$ （120 - 50）を示す。

【0044】

【表 1】

アミン	解離 段階	pK <sub>A</sub> (50℃)	pK <sub>A</sub> (120℃)	ΔpK <sub>A</sub> (120-50℃)
シクロヘキシル-N,N-ジメ チルアミン	pK <sub>A1</sub>	10.01	8.00	1.99
1,4-ビス(ジメチルアミノ) シクロヘキサン	pK <sub>A1</sub>	9.80	8.17	1.63
	pK <sub>A2</sub>	8.01	6.67	1.34
ヒドロキシエチルビス (ジメチルアミノプロピル) アミン	pK <sub>A1</sub>	10.14	8.63	1.51
	pK <sub>A2</sub>	10.13	8.62	1.51
	pK <sub>A3</sub>	10.12	8.69	1.43
N,N,N',N',N'',N'''-ヘキサメ チル-1,3,5- トリアジン-1,3,5(2H,4H,6 H)-トリプロパンアミン**	pK <sub>A1</sub>	11.37	9.78	1.59
	pK <sub>A2</sub>	11.23	9.35	1.88
	pK <sub>A3</sub>	10.45	7.97	2.48
メチルジエタノールアミン (MDEA)*	pK <sub>A1</sub>	8.12	6.94	1.18

\* 比較化合物      \*\* 最初の 3 つの解離段階のみを測定

## 【0045】

本発明の吸収剤は、20 で6未満、特に5未満の p K<sub>A</sub> を有する少なくとも1個の酸を含む。1つより多い解離段階を有し、したがって、1つより多い p K<sub>A</sub> を有する酸の場合、この要件は、p K<sub>A</sub> 値のうちの1つが、指定した範囲内である場合に満たされる。酸は、プロトン酸（ブレンステッド酸）から適切に選択される。

## 【0046】

酸は、有機酸及び無機酸から選択される。適切な有機酸は例えば、ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸及びアミノ酸を含む。特定の実施形態において、酸は、多塩基酸である。

## 【0047】

適切な酸は例えば、

鉱酸、例えば塩酸、硫酸、アミド硫酸、リン酸、リン酸の部分エステル、例えばモノ-及びジアルキルホスフェート並びにモノ-及びジアリールホスフェート、例えばトリデシルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジフェニルホスフェート及びビス（2-エチルヘキシル）ホスフェート；ホウ酸；

カルボン酸、例えば飽和脂肪族モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、n-ヘプタン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸；飽和脂肪族ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸；脂環式モノ-及びポリカルボン酸、例えばシクロヘキサンカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、樹脂酸、ナフテン酸；脂肪族ヒドロキシカルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸、マンデル酸、ヒドロキシ酪酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸；ハロゲン化脂肪族カルボン酸、例えばトリクロロ酢酸又は2-クロロプロピオン酸；芳香族モノ-及びポリカルボン酸、例えば安息香酸、サリチル酸、没食子酸、位置異性体トルイル酸、メトキシ安息香酸、クロロ安息香酸、ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸；工業用のカルボン酸混合物、例えばパーサチック酸；

スルホン酸、例えばメチルスルホン酸、ブチルスルホン酸、3-ヒドロキシプロピルスルホン酸、スルホ酢酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-キシレンス

10

20

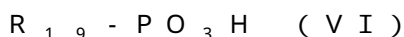
30

40

50

ルホン酸、4 - ドデシルベンゼンスルホン酸、1 - ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸及びジノニルナフタレンジスルホン酸、トリフルオロメチル - 又はノナフルオロ - n - ブチルスルホン酸、ショウノウスルホン酸、2 - ( 4 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 1 - ピペラジニル ) エタンスルホン酸 ( H E P E S ) ;

有機ホスホン酸、例えば式 ( V I )



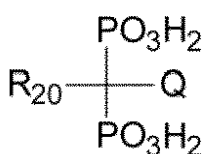
( 式中、 $R_{19}$  は、カルボキシル、カルボキサミド、ヒドロキシル及びアミノから独立して選択される最大 4 個の置換基によって任意に置換されている  $C_{1-18}$  アルキルである。 ) のホスホン酸である。

#### 【 0 0 4 8 】

上記有機ホスホン酸には、アルキルホスホン酸、例えばメチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、2 - メチルプロピルホスホン酸、t - ブチルホスホン酸、n - ブチルホスホン酸、2, 3 - ジメチルブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸 ; ヒドロキシアルキルホスホン酸、例えばヒドロキシメチルホスホン酸、1 - ヒドロキシエチルホスホン酸、2 - ヒドロキシエチルホスホン酸 ; アリールホスホン酸、例えばフェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、アミノアルキルホスホン酸、例えばアミノメチルホスホン酸、1 - アミノエチルホスホン酸、1 - ジメチルアミノエチルホスホン酸、2 - アミノエチルホスホン酸、2 - ( N - メチルアミノ ) エチルホスホン酸、3 - アミノプロピルホスホン酸、2 - アミノプロピルホスホン酸、1 - アミノプロピルホスホン酸、1 - アミノプロピル - 2 - クロロプロピルホスホン酸、2 - アミノブチルホスホン酸、3 - アミノブチルホスホン酸、1 - アミノブチルホスホン酸、4 - アミノブチルホスホン酸、2 - アミノペンチルホスホン酸、5 - アミノペンチルホスホン酸、2 - アミノヘキシルホスホン酸、5 - アミノヘキシルホスホン酸、2 - アミノオクチルホスホン酸、1 - アミノオクチルホスホン酸、1 - アミノブチルホスホン酸 ; アミドアルキルホスホン酸、例えば 3 - ヒドロキシメチルアミノ - 3 - オキソプロピルホスホン酸 ; 及びホスホノカルボン酸、例えば 2 - ヒドロキシホスホノ酢酸及び 2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 ;

式 ( V I I )

#### 【 化 1 1 】

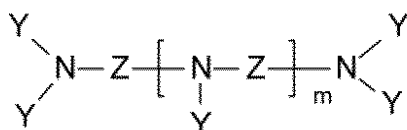


( V I I )

( 式中、 $R_{20}$  は H 又は  $C_{1-6}$  アルキルであり、Q は H、OH 又は  $NY_2$  であり、Y は H 又は  $CH_2PO_3H_2$  である。 ) のホスホン酸、例えば 1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸 ;

式 ( V I I I )

#### 【 化 1 2 】



( V I I I )

( 式中、Z はシクロアルカンジイル又はフェニレンによって割り込まれている  $C_{2-6}$  アルキレン、シクロアルカンジイル、フェニレン、又は  $C_{2-6}$  アルキレンであり、Y は  $CH_2PO_3H_2$  であり、m は 0 から 4 までである。 ) のホスホン酸、例えばエチレンジアミンテトラ ( メチレンホスホン酸 ) 、ジエチレントリアミンペンタ ( メチレンホスホン酸 ) 及びビス ( ヘキサメチレン ) トリアミンペンタ ( メチレンホスホン酸 ) ;

式 ( I X )



(式中、 $R_{21}$ は $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{2-6}$ ヒドロキシアルキル又は $Y$ であり、 $Y$ は $C_2H_5PO_3H_2$ であり、例えばニトリロトリス(メチレンホスホン酸)及び2-ヒドロキシエチルイミノビス(メチレンホスホン酸)である。)のホスホン酸;

第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有するアミノカルボン酸、例えば

第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有する - アミノ酸、例えばN,N-ジメチルグリシン(ジメチルアミノ酢酸)、N,N-ジエチルグリシン、アラニン(2-アミノプロピオン酸)、N-メチルアラニン(2-(メチルアミノ)プロピオン酸)、N,N-ジメチルアラニン、N-エチルアラニン、2-メチルアラニン(2-アミノイソ酪酸)、ロイシン(2-アミノ-4-メチルペンタ-1-酸)、N-メチルロイシン、N,N-ジメチルロイシン、イソロイシン(1-アミノ-2-メチルペンタン酸)、N-メチルイソロイシン、N,N-ジメチルイソロイシン、バリン(2-アミノイソ吉草酸)、-メチルバリン(2-アミノ-2-メチルイソ吉草酸)、N-メチルバリン(2-メチルアミノイソ吉草酸)、N,N-ジメチルバリン、プロリン(ピロリジン-2-カルボン酸)、N-メチルプロリン、N-メチルセリン、N,N-ジメチルセリン、2-(メチルアミノ)イソ酪酸、ピペリジン-2-カルボン酸、N-メチルピペリジン-2-カルボン酸、

第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有する - アミノ酸、例えば3-ジメチルアミノプロピオン酸、N-メチルイミノジプロピオン酸、N-メチルピペリジン-3-カルボン酸、

第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有する - アミノ酸、例えば4-ジメチルアミノ酪酸、

又は、第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有するアミノカルボン酸、例えばN-メチルピペリジン-4-カルボン酸が挙げられる。

#### 【0049】

無機酸の中でも特に、リン酸及び硫酸が好ましい。

#### 【0050】

カルボン酸の中でも特に、ギ酸、酢酸、安息香酸、コハク酸及びアジピン酸が好ましい。

#### 【0051】

スルホン酸の中でも特に、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸及び2-(4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル)エタンスルホン酸(HEPES)が好ましい。

#### 【0052】

ホスホン酸の中でも特に、2-ヒドロキシホスホノ酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ビス(ヘキサメチレン)トリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(HDTMP)及びニトリロトリス(メチレンホスホン酸)が好ましく、これらの中でもとりわけ、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸が特に好ましい。

#### 【0053】

第三級アミノ基又はアミノ基のすぐ隣に少なくとも1個の第二級若しくは第三級炭素原子を有するアミノ基を有するアミノカルボン酸の中でも特に、N,N-ジメチルグリシン及びN-メチルアラニンが好ましい。

#### 【0054】

より好ましくは、酸は、無機酸である。

#### 【0055】

吸収剤は、防食剤、酵素等の添加剤をさらに含んでもよい。一般に、このような添

加剤の量は、吸収剤に対して約 0.01 質量% から約 3 質量% までの範囲である。

【0056】

好ましくは、吸収剤は、立体障害のない第一級アミン又は立体障害のない第二級アミンを全く含まない。この種類の化合物は、CO<sub>2</sub> 吸収の強力な活性剤として作用する。結果として、吸収剤の H<sub>2</sub>S 選択性が失われる可能性がある。

【0057】

立体障害のない第一級アミンは、水素原子又は第一級若しくは第二級炭素原子のみが結合している第一級アミノ基を有する化合物を意味すると理解される。立体障害のない第二級アミンは、水素原子又は第一級炭素原子のみが結合している第二級アミノ基を有する化合物を意味すると理解される。

10

【0058】

本発明は、流体ストリームを上記に規定の吸収剤と接触させる、流体ストリームから酸性気体を除去するための方法にも関する。

【0059】

一般に、取り込み済みの吸収剤は、

- a) 加熱、
- b) 減圧、
- c) 不活性流体によるストリッピング

又はこれらの手段のうちの 2 つ若しくはすべての組合せによって再生される。

20

【0060】

本発明による方法は、すべての種類の流体の処理に適している。流体は、第一には、天然ガス、合成ガス、コークス炉ガス、クラッキングガス、石炭ガス化ガス、サイクルガス、ランドフィルガス及び燃焼ガス等の気体であり、第二には、LPG (液化石油ガス) 又は NGL (天然ガス液体) 等の吸収剤と本質的に混和しない液体である。本発明による方法は、炭化水素含有流体ストリームの処理に特に適している。存在する炭化水素は例えば、メタン等の C<sub>1</sub> ~ 4 炭化水素等の脂肪族炭化水素、エチレン若しくはプロピレン等の不飽和炭化水素、又はベンゼン、トルエン若しくはキシレン等の芳香族炭化水素である。

【0061】

本発明による吸収剤又は方法は、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S の除去に適している。二酸化炭素及び硫化水素に加えて、COS 及びメルカプタン等の他の酸性気体も流体ストリーム中に存在することができる。さらに、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub> 及び HCN を除去することもできる。

30

【0062】

本発明による方法は、CO<sub>2</sub> に対してより優先される硫化水素の選択的除去に適している。本文脈で、「硫化水素への選択性」は、次の商

【数 1】

$$\frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{feed}} - y(\text{CO}_2)_{\text{treat}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{feed}}}}$$

40

(式中、 $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}$  は、最初期の流体中の H<sub>2</sub>S のモル比率 (mol/mol) であり、 $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}$  は、処理済み流体中のモル比率であり、 $y(\text{CO}_2)_{\text{feed}}$  は、最初期の流体中の CO<sub>2</sub> のモル比率であり、 $y(\text{CO}_2)_{\text{treat}}$  は、処理済み流体中の CO<sub>2</sub> のモル比率である。) の値を意味すると理解されている。硫化水素への選択性は、1 ~ 8 であることが好ましい。

50

## 【0063】

好ましい複数の実施形態において、流体ストリームは、炭化水素を含む流体ストリーム、特に天然ガスストリームである。より好ましくは、流体ストリームは、1.0体積%を超える炭化水素、さらにより好ましくは5.0体積%を超える炭化水素、最も好ましくは15体積%を超える炭化水素を含む。

## 【0064】

流体ストリーム中での硫化水素分圧は一般的に、少なくとも2.5mbarである。好ましい複数の実施形態において、少なくとも0.1bar、特に少なくとも1barの硫化水素分圧と、少なくとも0.2bar、特に少なくとも1barの二酸化炭素分圧が、流体ストリーム中に存在する。記載した分圧は、吸収工程において吸収剤と最初に接触するときの流体ストリームに基づいている。

10

## 【0065】

好ましい複数の実施形態において、少なくとも3.0bar、より好ましくは少なくとも5.0bar、さらにより好ましくは少なくとも20barの全圧が、流体ストリーム中に存在する。好ましい複数の実施形態において、最大180barの全圧が、流体ストリーム中に存在する。全圧は、吸収工程において吸収剤と最初に接触するときの流体ストリームに基づいている。

## 【0066】

本発明による方法において、流体ストリームが、吸収工程において吸収器内で吸収剤と接触し、この結果、二酸化炭素及び硫化水素が、少なくとも部分的にスクラビングされる。これにより、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sが激減した流体ストリーム並びにCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sを取り込んだ吸収剤が得られる。

20

## 【0067】

使用される吸収器は、慣例的なガススクラビング工程において使用されるスクラビング装置である。適切なスクラビング装置は例えば、不規則充填物を有する塔、規則充填物を有する塔並びにトレイ、メンブレンコンタクター、半径流スクラバー、ジェットスクラバー、ベンチュリスクラバー及び回転噴霧式スクラバーを有する塔であり、好ましくは、規則充填物を有する塔、不規則充填物を有する塔及びトレイを有する塔であり、より好ましくは、トレイを有する塔及び不規則充填物を有する塔である。流体ストリームは好ましくは、塔内で向流の状態の吸収剤によって処理される。一般に、流体は、塔の下部領域に供給され、吸収剤は、塔の上部領域に供給される。トレイ塔内には、液体が流れ伝うことになるシーブトレイ、バブルキャップトレイ又はバルブトレイが据え付けられている。不規則充填物を有する塔には、相異なる成形品を充填することができる。熱及び物質移動は、通常約25mmから約80mmまでのサイズの成形品に起因する、表面積の増大によって改良される。公知の例は、ラシヒリング（中空シリンダー）、ポールリング、Hi-flowリング及びIntaloxサドル等である。不規則充填物は、塔内に（層として）整然とした態様で導入することもできるし、又は不規則的に導入することもできる。可能な材料には、ガラス、セラミック、金属及びプラスチックが挙げられる。規則充填物は、整然とした不規則充填物のさらなる発展形である。規則充填物は、一定の構造を有する。この結果、規則充填物の場合、気体流中の圧力損失を低減することができる。規則充填物、例えば織物型充填物又はシート金属充填物には、様々な設計が存在する。使用される材料は、金属、プラスチック、ガラス及びセラミックであってよい。

30

40

## 【0068】

吸収工程における吸収剤の温度は一般に、約30 から100 までであり、塔が使用される場合は、例えば、塔の頂部において30 から70 までであり、塔の底部において50 から100 までである。

## 【0069】

本発明による方法は、1つ又は複数の吸収工程、特に連続する2つの吸収工程を含んでもよい。吸収は、連続する複数の構成要素工程において実施してもよく、この場合、酸性気体成分を含む粗製ガスが、構成要素工程のそれぞれにおいて吸収剤の部分ストリームと

50



接触する。粗製ガスが接触する吸収剤は、酸性気体をあらかじめ部分的に取り込んでいてもよく、このことは、粗製ガスが接触する吸収剤が例えば、下流側の吸収工程から第1の吸収工程にリサイクルされた吸収剤であってもよいし、又は部分的に再生済みの吸収剤であってもよいことを意味する。2段階吸収の性能に関しては、公報EP0159495、EP0190434、EP0359991及びWO00100271を参照する。

#### 【0070】

当業者は、吸収工程における条件、例えば、特に詳細には吸収剤/流体ストリーム比、吸収器の塔の高さ、不規則充填物やトレイ若しくは規則充填物のような吸収器内の接触促進用内部部材の種類、及び/又は再生した吸収剤の取り込み残分等の、条件を変化させることにより、定義した選択性で高レベルの硫化水素除去を達成することができる。

10

#### 【0071】

吸収剤/流体ストリーム比が小さいと、選択性が高まる。吸収剤/流体ストリーム比がより大きいと、選択的吸収が低下する。 $\text{CO}_2$ は $\text{H}_2\text{S}$ よりも緩慢にしか吸収されないため、滞留時間が短いときよりも長いときに、より多くの $\text{CO}_2$ が吸収される。従って、塔が高いほど、選択的吸収の低下がもたらされる。液ホールドアップが比較的高いトレイ又は規則充填物も同様に、選択的吸収を低下させる。再生時に導入した加熱エネルギーを、再生した吸収剤の取り込み残留分を調整するのに使用することができる。再生した吸収剤の取り込み残留分量が低いほど、吸収が改善される。

#### 【0072】

本方法は、好ましくは $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ を取り込んだ吸収剤を再生する再生工程を含む。再生工程において、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ 及び任意にさらなる酸性気体成分を、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ を取り込んだ吸収剤から放出して、再生済み吸収剤を得る。再生済み吸収剤は続いて、吸収工程に循環処理されるのが好ましい。一般に、再生工程は、加熱する手段、減圧する手段及び不活性流体によってストリップングする手段のうちの少なくとも1つを含む。

20

#### 【0073】

再生工程は好ましくは、例えばボイラー、自然循環蒸発装置、強制循環蒸発装置又は強制循環フラッシュ蒸発装置による、酸性気体成分を取り込んだ吸収剤の加熱を含む。吸収された酸性ガスは、溶液の加熱によって得られた水蒸気によってストリップングされる。水蒸気ではなく、窒素等の不活性流体を使用することもできる。脱着装置内の絶対圧力は、通常0.1 barから3.5 barまでであり、好ましくは1.0 barから2.5 barまでである。温度は、通常50 から170 までであり、好ましくは80 から130 までであるが、温度は当然ながら、圧力に依存する。

30

#### 【0074】

再生工程は、減圧を代替的に又はさらに含み得る。この減圧は、吸収工程の実施のときに存在する高い圧力から低い方の圧力となるように、取り込み済み吸収剤を少なくとも1回減圧することを含む。減圧は例えば、スロットルバルブ及び/又は減圧タービンによって達成することができる。減圧段階を伴う再生は、例えば公報US4,537,753及びUS4,553,984に記載されている。

#### 【0075】

酸性気体成分は再生工程において例えば、減圧塔、例えば垂直に若しくは水平に据え付けられたフラッシュ容器の中で放出され得、又はインターナル入りの向流塔の中で放出され得る。

40

#### 【0076】

再生塔も同様に、不規則充填物を有する塔、規則充填物を有する塔又はトレイを有する塔であってもよい。再生塔は、加熱装置、例えば循環ポンプ付きの強制循環蒸発装置を底部に有する。再生塔は、放出された酸性ガス用の出口を頂部に有する。同伴している吸収媒体蒸気は、凝縮器内で凝縮し、塔に再循環される。

#### 【0077】

再生が相異なる圧力で実施される複数の減圧塔を、直列に接続することができる。例え

50

ば、再生は、吸収工程における酸性気体成分の分圧より約 1.5 bar 高いのが一般的な  
高压の予備減圧塔、及び低圧、例えば絶対圧力として 1 bar から 2 bar までの主減圧  
塔の中で実施することができる。2 つ以上の減圧段階を伴う再生は、公報 US 4, 537  
, 753、US 4, 553, 984、EP 0 159 495、EP 0 202 600、EP 0  
190 434 及び EP 0 121 109 に記載されている。

【0078】

アミン成分の含量と酸の含量とが最適に調和しているため、本発明の吸収剤は、大きな  
酸性気体の取り込み容量を有するが、容易に再度脱着することもできる。このようにして  
、本発明による方法におけるエネルギー消費及び溶媒循環を著しく抑制することができる

10

【0079】

吸収剤の再生における最低のエネルギー要件に関しては、吸収温度における pH と脱着  
温度における pH との差異が最大である場合が、この結果として吸収剤からの酸性ガスの  
分離が促進されるため、有利である。

【0080】

本発明を、添付の図面及び下記の例によって詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図 1】本発明による方法の実施に適したプラントの概略図である。

【0082】

図 1 によれば、入口 Z を経由して、硫化水素及び二酸化炭素を含む適切に前処理された  
気体が、吸収剤用管路 1.01 を経由して供給された再生済み吸収剤と吸収器 A1 内で向  
流の状態接触する。吸収剤が、気体から硫化水素及び二酸化炭素を吸収によって除去し  
、これにより、硫化水素及び二酸化炭素が激減した清浄な気体が、オフガス管路 1.02  
を経由して送り出される。

20

【0083】

吸収剤用管路 1.03 と、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を取り込んだ吸収剤が、吸収剤用管路 1.  
05 の中を通して誘導された再生済み吸収剤からの熱によって加熱されることになる熱交  
換器 1.04 と、吸収剤用管路 1.06 とを経由して、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を取り込んだ吸  
収剤が、脱着塔 D に供給され、再生される。

30

【0084】

吸収器 A1 と熱交換器 1.04 との間には、フラッシュ容器が設けられていてもよく（  
図 1 には図示せず）、フラッシュ容器において、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を取り込んだ吸収剤は  
、例えば 3 bar から 15 bar までとなるように減圧される。

【0085】

脱着塔 D の下側部分からは、吸収剤が、ボイラー 1.07 内に誘導され、加熱される。  
水を主に含有する蒸気は、脱着塔 D にリサイクルされるが、再生済み吸収剤は、吸収剤用  
管路 1.05 と、再生済み吸収剤が CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を取り込んだ吸収剤を加熱し、同時  
に、再生済み吸収剤自体は冷えることになる熱交換器 1.04 と、吸収剤用管路 1.08  
、冷却装置 1.09 と、吸収剤用管路 1.01 とを経由して、吸収器 A1 に送り戻される  
。示したボイラーの代わりに、自然循環蒸発装置、強制循環蒸発装置又は強制循環フラッ  
シュ蒸発装置等、ストリップング蒸気を生成するための他の熱交換器方式を使用すること  
もできる。これらの蒸発装置方式の場合、再生済み吸収剤とストリップング蒸気との混相  
ストリームを、脱着塔 D の底部に帰還させて、蒸気と吸収剤との相分離を実施する。熱交  
換器 1.04 に向かう再生済み吸収剤は、脱着塔 D の底部から蒸発装置への循環ストリー  
ムから抜き出され、又は、脱着塔 D の底部から別個の管路を経由して熱交換器 1.04 に  
直接至るように誘導される。

40

【0086】

脱着塔 D において放出された CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を含有する気体は、オフガス管路 1.1  
0 を経由して脱着塔 D を退出する。CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S を含有する気体は、相分離を統合し

50

た凝縮器 1 . 1 1 内に誘導され、同伴している吸収剤蒸気から分離される。このプラント及び本発明による方法の実施に適した他のすべてプラントにおいて、凝縮及び相分離は、互いに対して離れたところに存在してもよい。続いて、水から主になる液体が、吸収剤用管路 1 . 1 2 の中を通して脱着塔 D の上部領域に誘導され、C O<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub> S を含有する気体が、気体用管路 1 . 1 3 を経由して排出される。

【実施例】

【0087】

これらの例において、次の略が使用されている。

【0088】

M D E A :   メチルジエタノールアミン

10

H M T A T P A :   N , N , N ' , N ' , N ' ' , N ' ' - ヘキサメチル - 1 , 3 , 5  
- トリアジン - 1 , 3 , 5 ( 2 H , 4 H , 6 H ) トリプロパンアミン

T B A E E :   2 - ( 2 - ( t e r t - ブチルアミノ ) エトキシ ) エタノール

【0089】

参照例

この例においては、50   における pH と 120   における pH との差の値と様々な吸収剤に要求される再生エネルギーとの間の相関性を調査した。

【0090】

アミン水溶液又は部分的に中和されたアミン溶液の pH の温度依存性を、50   から 120   までの温度範囲内で測定した。H a m i l t o n   P o l y l i t e   P l u s  
120   pH 電極を使用し、これを pH 7 及び pH 12 の緩衝液で校正した。最大 120  
まで pH を測定することができる窒素ブランケットを有する加圧装置を使用した。

20

【0091】

下記の表に、例示する水性組成物の 50   における pH、120   における pH、及び 50   における pH と 120   における pH との差を報告する。

【0092】

【表 2】

実施例	水性組成物	b / a *	pH (50℃)	pH (120℃)	50℃のpH値と120℃のpH値との差
R1-1	40% MDEA	-	11.01	9.58	1.43
R1-2	40% MDEA + 0.5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	9.76	8.29	1.47
R1-3	30% MDEA + 15% TBAEE	0.37	11.19	9.30	1.89
R1-4	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.8% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.37	10.21	8.49	1.72
R1-5	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.6% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.37	9.82	8.06	1.76
R1-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37	10.21	8.40	1.81
R1-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37	9.89	8.16	1.73
R1-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37	9.79	8.13	1.66
R1-9	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37	9.77	7.90	1.87
R1-10	35% MDEA + 10% 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン + 0.9% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.22	9.87	8.21	1.66
R1-11	35% MDEA + 10% 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン + 1.2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.22	9.68	8.03	1.65

\*\* b/aのモル比

## 【0093】

水性組成物がMDEA及び酸に加え更なるアミンを含む複数の実施例において、50のpH値と120のpH値との差がより大きいことが明白である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 4 】

パイロットプラントにおいて、清浄化された気体に関して規定の  $H_2S$  濃度における、再生の途中で導入された加熱エネルギーを、水性吸収剤の場合で検査した。

## 【 0 0 9 5 】

パイロットプラントは、図 1 に対応する。吸収器内には、規則充填物を使用した。圧力は、60 bar だった。吸収器内の充填物高さは3.2 mであり、塔直径は0.0531 mだった。脱着装置内には、規則充填物を使用した。圧力は、1.8 bar だった。脱着装置内の充填物高さは、6.0 mであり、0.085 mの直径だった。

## 【 0 0 9 6 】

93体積%の  $N_2$ 、5体積%の  $CO_2$  及び2体積%の  $H_2S$  の気体混合物を、47 kg/hの質量流量および40℃の温度で吸収器内に誘導した。吸収器において、吸収剤循環速度は、60 kg/hだった。吸収剤の温度は、50℃だった。再生エネルギーを、5 ppmの  $H_2S$  濃度が、清浄化された気体中に達成されるように調節した。

10

## 【 0 0 9 7 】

次の表は、これらの実験の結果を示す。

## 【 0 0 9 8 】

## 【表 3】

実施例	水性組成物	相対的な再生エネルギー* [%]
R2-1	40% MDEA	100.0
R2-2	40% MDEA + 0.5% $H_3PO_4$	73.3
R2-3	30% MDEA + 15% TBAEE	91.6
R2-4	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.8% $H_3PO_4$	57.8
R2-5	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.6% $H_3PO_4$	56.9
R2-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.6% $H_2SO_4$	65.1
R2-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0.8% $H_2SO_4$	64.8
R2-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.2% $H_2SO_4$	64.1
R2-9	30% MDEA + 15% TBAEE + 1.6% $H_2SO_4$	62.2
R2-10	35% MDEA + 10% 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン+ 0.9% $H_2SO_4$	70.5
R2-11	35% MDEA + 10% 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン+ 1.2% $H_2SO_4$	64.6

20

30

\* 実施例2-1\*との比較

## 【 0 0 9 9 】

120℃において同等のpH値を有する組成物の場合、50℃におけるpHと120℃におけるpHとのより大きい差は、より低い再生エネルギーをもたらすことが明白である。

## 【 0 1 0 0 】

40

## 実施例 1

アミン水溶液又は部分的に中和されたアミン溶液のpHの温度依存性を、50℃から120℃までの温度範囲内で、参照例のように測定した。

## 【 0 1 0 1 】

下記の表に、50℃におけるpH、120℃におけるpH、及び50℃におけるpHと120℃におけるpHとの差を報告する。

## 【 0 1 0 2 】

【表 4】

実施例	水性組成物	b/a **	pH (50℃)	pH (120℃)	50℃のpH値と120℃のpH値との差
1-1	35% MDEA + 10% シクロヘキシル-N,N-ジメチルアミン+ 1.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.27	9.62	8.05	1.57
1-2	30% MDEA + 15% ビス(ジメチルアミノ)シクロヘキサン+ 2.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35	9.83	8.14	1.69
1-3	40% MDEA + 12% HMTATPA + 5.15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	9.92	8.09	1.83
1-4	40% MDEA + 12% HMTATPA + 6.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	9.71	7.90	1.81
1-5	40% MDEA + 8.5% ヒドロキシエチルビス(ジメチルアミノプロピル)アミン+ 2.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.11	9.52	7.90	1.62

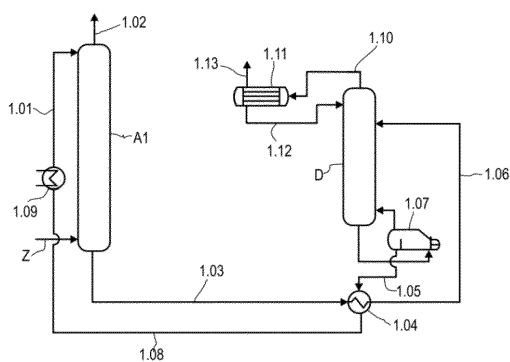
10

## 【 0 1 0 3 】

本発明の吸収剤は、50℃におけるpHと120℃におけるpHとの差が比較的高いことが明白である。参照例の結果について、この結果は低い再生エネルギーが要求されることの指標となる。

20

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成29年11月8日(2017.11.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

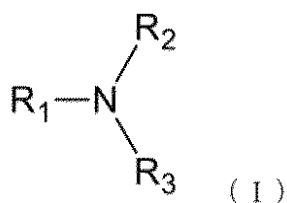
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流体ストリームからの二酸化炭素に対してより優先される硫化水素の選択的除去のための吸収剤であって、

a) 一般式 (I) の第三級アミン

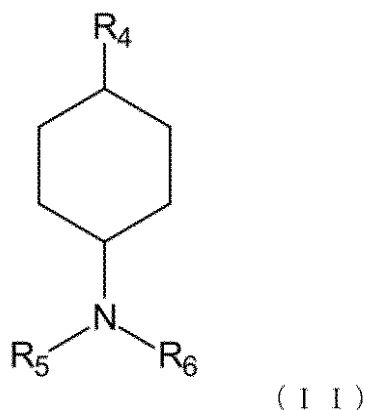
【化 1】



(式中、 $R_1$  は  $C_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルであり、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 3}$  アルキル及び  $C_{2 \sim 4}$  ヒドロキシアシルから選択される。);

b) アミン系 pH 促進剤であって、一般式 (II) の化合物

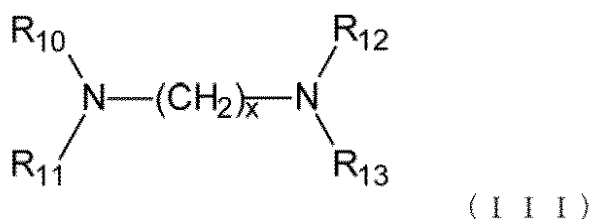
【化 2】



(式中、 $R_4$  は水素、OR<sub>7</sub> (式中、 $R_7$  は水素及び  $C_{1 \sim 4}$  - アルキルから選択される)、及び NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub> (式中、 $R_8$  及び  $R_9$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルから選択される) から選択され、 $R_5$  及び  $R_6$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル及び  $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシルから選択される。);

並びに一般式 (III) の化合物

【化 3】



(式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ独立して  $C_{1 \sim 5}$  - アルキル、 $C_{1 \sim 5}$  - アミノアルキル、 $C_{2 \sim 5}$  - ヒドロキシアシル及び (ジ -  $C_{1 \sim 4}$  アルキルアミノ) -  $C_{1 \sim 5}$  - アルキルから選択され、 $x$  は 2 ~ 4 の整数である。);

から選択される前記アミン系 pH 促進剤、  
並びに

c) 120 で測定した前記水溶液の pH が 7.9 ~ 8.8 未満となるような量の、6 未満の  $pK_A$  を有する酸、  
を含む水溶液であって、b) の a) に対するモル比が 0.05 ~ 1.0 の範囲にある水溶液を含む、吸収剤。

【請求項 2】

前記水溶液中の a) 及び b) の総濃度が 10 質量% ~ 60 質量%である、請求項 1 に記載の吸収剤。

【請求項 3】

前記第三級アミン a) がメチルジエタノールアミンである、請求項 1 又は 2 に記載の吸収剤。

【請求項 4】

前記 b) の a) に対するモル比が、0.1 ~ 0.9 の範囲にある、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の吸収剤。

【請求項 5】

前記酸が、5 未満の  $pK_A$  を有する酸から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の吸収剤。

【請求項 6】

前記酸が無機酸である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の吸収剤。

【請求項 7】

前記流体ストリームを請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の吸収剤と接触させる、流体ストリームから 二酸化炭素に対してより優先して硫化水素を選択的に除去するための方法。

【請求項 8】

前記流体ストリームが炭化水素を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記流体ストリームは、少なくとも 0.1 bar の硫化水素分圧及び少なくとも 0.2 bar の二酸化炭素分圧が その中に存在する気体ストリームである、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記流体ストリームが、少なくとも 3.0 bar の全圧を有する 気体ストリームである、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

取り込み済みの前記吸収剤は、

- a) 加熱、
- b) 減圧、
- c) 不活性流体によるストリッピング

又はこれらの手段のうちの 2 つもしくはすべての組合せ  
によって再生される、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/073025

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/288125 A1 (VORBERG GERALD [DE] ET AL) 18 November 2010 (2010-11-18)	1-13
Y	paragraphs [0001], [0006], [0008], [0009] claims 1-6; examples	1,9
X	US 4 892 674 A (HO W S WINSTON [US] ET AL) 9 January 1990 (1990-01-09) cited in the application column 1, line 8 - line 11 examples claims 1,4	1-13
Y	FR 3 001 157 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 25 July 2014 (2014-07-25) claims 1,2,6; examples; table 1	1,9
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier application or patent but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2017

Date of mailing of the international search report

03/04/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Burkhardt, Thorsten

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/073025

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/236390 A1 (ANDERS JOACHIM-THIERRY [DE] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) paragraphs [0002], [0007], [0013], [0014], [0022], [0023], [0029], [0031], [0032] -----	1-13
A	EP 2 532 412 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 12 December 2012 (2012-12-12) paragraphs [0001], [0009], [0010], [0015] -----	1-13
T	EP 2 990 090 A1 (BASF SE [DE]) 2 March 2016 (2016-03-02) claims 1,4,5,8 -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/EP2016/073025

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:  
**1-13 (partially)**
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2016/073025

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-13 (in part)

Absorbent/method for the selective removal of H<sub>2</sub>S from a fluid stream, containing an aqueous solution, comprising (a) a tertiary amine of general formula (I).  
(b) an aminic pH promoter of general formula (II), wherein the molar ratio between (b) and (a) is in the range of 0.05 to 1.0; and  
(c) an acid having a pK<sub>a</sub> value of less than 6 in an amount such that the pH value of the aqueous solution is 7.9 to less than 8.8 when measured at 120 °C.

---

2. Claims 1-13 (in part)

Absorbent/method for the selective removal of H<sub>2</sub>S from a fluid stream, containing an aqueous solution, comprising (a) a tertiary amine of general formula (I).  
(b) an aminic pH promoter of general formula (III), wherein the molar ratio between (b) and (a) is in the range of 0.05 to 1.0; and  
(c) an acid having a pK<sub>a</sub> value of less than 6 in an amount such that the pH value of the aqueous solution is 7.9 to less than 8.8 when measured at 120 °C.

---

3. Claims 1, 4-13 (all in part)

Absorbent/method for the selective removal of H<sub>2</sub>S from a fluid stream, containing an aqueous solution, comprising (a) a tertiary amine of general formula (I).  
(b) an aminic pH promoter of general formula (IV), wherein the molar ratio between (b) and (a) is in the range of 0.05 to 1.0; and  
(c) an acid having a pK<sub>a</sub> value of less than 6 in an amount such that the pH value of the aqueous solution is 7.9 to less than 8.8 when measured at 120 °C.

---

4. Claims 1, 2, 4-13 (all in part)

Absorbent/method for the selective removal of H<sub>2</sub>S from a fluid stream, containing an aqueous solution, comprising (a) a tertiary amine of general formula (I).  
(b) an aminic pH promoter of general formula (V), wherein the molar ratio between (b) and (a) is in the range of 0.05 to 1.0; and  
(c) an acid having a pK<sub>a</sub> value of less than 6 in an amount such that the pH value of the aqueous solution is 7.9 to less than 8.8 when measured at 120 °C.

---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/073025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010288125	A1	18-11-2010	AU 2010247405 A1 22-12-2011 BR P11011367 A2 15-03-2016 CA 2760732 A1 18-11-2010 CN 102421507 A 18-04-2012 EA 201171402 A1 30-05-2012 EP 2429686 A1 21-03-2012 ES 2425429 T3 15-10-2013 JP 5665855 B2 04-02-2015 JP 2012526648 A 01-11-2012 KR 20120020167 A 07-03-2012 PE 10402012 A1 31-07-2012 UA 106753 C2 10-10-2014 US 2010288125 A1 18-11-2010 WO 2010130787 A1 18-11-2010 ZA 201109017 B 27-02-2013
US 4892674	A	09-01-1990	NONE
FR 3001157	A1	25-07-2014	FR 3001157 A1 25-07-2014 WO 2014114862 A2 31-07-2014
US 2008236390	A1	02-10-2008	AU 2006303219 A1 26-04-2007 CA 2625769 A1 26-04-2007 DE 102005050385 A1 26-04-2007 EP 1940534 A1 09-07-2008 JP 4691164 B2 01-06-2011 JP 2009512548 A 26-03-2009 US 2008236390 A1 02-10-2008 WO 2007045679 A1 26-04-2007
EP 2532412	A1	12-12-2012	AU 2012266660 A1 24-10-2013 CA 2838932 A1 13-12-2012 CN 103635247 A 12-03-2014 EA 201301357 A1 30-05-2014 EP 2532412 A1 12-12-2012 EP 2717995 A1 16-04-2014 ES 2550520 T3 10-11-2015 HU E025827 T2 28-04-2016 MA 35161 B1 02-06-2014 NZ 616256 A 24-04-2015 TN 2013000416 A1 30-03-2015 US 2014090558 A1 03-04-2014 WO 2012168095 A1 13-12-2012 ZA 201309256 B 27-08-2014
EP 2990090	A1	02-03-2016	AU 2015309005 A1 16-03-2017 EP 2990090 A1 02-03-2016 UY 36281 A 29-02-2016 WO 2016030262 A1 03-03-2016

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073025

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/14  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/288125 A1 (VORBERG GERALD [DE] ET AL) 18. November 2010 (2010-11-18)	1-13
Y	Absätze [0001], [0006], [0008], [0009] Ansprüche 1-6; Beispiele	1,9
X	US 4 892 674 A (HO W S WINSTON [US] ET AL) 9. Januar 1990 (1990-01-09) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 11 Beispiele Ansprüche 1,4	1-13
Y	FR 3 001 157 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 25. Juli 2014 (2014-07-25) Ansprüche 1,2,6; Beispiele; Tabelle 1	1,9
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2017

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/04/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Burkhardt, Thorsten

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073025

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/236390 A1 (ANDERS JOACHIM-THIERRY [DE] ET AL) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) Absätze [0002], [0007], [0013], [0014], [0022], [0023], [0029], [0031], [0032] -----	1-13
A	EP 2 532 412 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 12. Dezember 2012 (2012-12-12) Absätze [0001], [0009], [0010], [0015] -----	1-13
T	EP 2 990 090 A1 (BASF SE [DE]) 2. März 2016 (2016-03-02) Ansprüche 1,4,5,8 -----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2016/073025**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
2. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich \_\_\_\_\_
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
**1-13 (teilweise)**
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.



Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2016/ 073025

**WEITERE ANGABEN****PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-13(teilweise)

Absorptionsmittel/Verfahren zur selektiven Entfernung von H<sub>2</sub>S aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung, umfassend: (a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I),  
(b) einen aminischen pH-Promotor der allgemeinen Formel (II), wobei das molare Verhältnis von (b) zu (a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und  
(c) eine Säure mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.

---

2. Ansprüche: 1-13(teilweise)

Absorptionsmittel/Verfahren zur selektiven Entfernung von H<sub>2</sub>S aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung, umfassend: (a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I),  
(b) einen aminischen pH-Promotor der allgemeinen Formel (III), wobei das molare Verhältnis von (b) zu (a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und  
(c) eine Säure mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.

---

3. Ansprüche: 1, 4-13(alle teilweise)

Absorptionsmittel/Verfahren zur selektiven Entfernung von H<sub>2</sub>S aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung, umfassend: (a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I),  
(b) einen aminischen pH-Promotor der allgemeinen Formel (IV), wobei das molare Verhältnis von (b) zu (a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und  
(c) eine Säure mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.

---

4. Ansprüche: 1, 2, 4-13(alle teilweise)

Absorptionsmittel/Verfahren zur selektiven Entfernung von H<sub>2</sub>S aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung, umfassend: (a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I),  
(b) einen aminischen pH-Promotor der allgemeinen Formel (V), wobei das molare Verhältnis von (b) zu (a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2016/ 073025

**WEITERE ANGABEN****PCT/ISA/ 210**

(c) eine Säure mit einem pKs-Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.

---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/073025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010288125 A1	18-11-2010	AU 2010247405 A1 BR P11011367 A2 CA 2760732 A1 CN 102421507 A EA 201171402 A1 EP 2429686 A1 ES 2425429 T3 JP 5665855 B2 JP 2012526648 A KR 20120020167 A PE 10402012 A1 UA 106753 C2 US 2010288125 A1 WO 2010130787 A1 ZA 201109017 B	22-12-2011 15-03-2016 18-11-2010 18-04-2012 30-05-2012 21-03-2012 15-10-2013 04-02-2015 01-11-2012 07-03-2012 31-07-2012 10-10-2014 18-11-2010 18-11-2010 27-02-2013
US 4892674 A	09-01-1990	KEINE	
FR 3001157 A1	25-07-2014	FR 3001157 A1 WO 2014114862 A2	25-07-2014 31-07-2014
US 2008236390 A1	02-10-2008	AU 2006303219 A1 CA 2625769 A1 DE 102005050385 A1 EP 1940534 A1 JP 4691164 B2 JP 2009512548 A US 2008236390 A1 WO 2007045679 A1	26-04-2007 26-04-2007 26-04-2007 09-07-2008 01-06-2011 26-03-2009 02-10-2008 26-04-2007
EP 2532412 A1	12-12-2012	AU 2012266660 A1 CA 2838932 A1 CN 103635247 A EA 201301357 A1 EP 2532412 A1 EP 2717995 A1 ES 2550520 T3 HU E025827 T2 MA 35161 B1 NZ 616256 A TN 2013000416 A1 US 2014090558 A1 WO 2012168095 A1 ZA 201309256 B	24-10-2013 13-12-2012 12-03-2014 30-05-2014 12-12-2012 16-04-2014 10-11-2015 28-04-2016 02-06-2014 24-04-2015 30-03-2015 03-04-2014 13-12-2012 27-08-2014
EP 2990090 A1	02-03-2016	AU 2015309005 A1 EP 2990090 A1 UY 36281 A WO 2016030262 A1	16-03-2017 02-03-2016 29-02-2016 03-03-2016

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 フォルベルク, ゲラルト  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 ノッツ, ラルフ  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 イングラム, トマス  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 ジーダー, ゲオルク  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 カッツ, トルシュテン  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 グリュナンガー, クリスティアン  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者 デグルマン, ペーター  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

F ターム(参考) 4D020 AA03 AA04 AA06 AA08 AA10 BA16 BB03 BC01 BC02 CB08  
CB14 CB18 CB25 CB31 CC09 CC10 CC14 CC15 DA03 DB03  
DB04 DB07 DB08