

(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2014-509558

(P2014-509558A)

(43) 公表日 平成26年4月21日 (2014. 4. 21)

|                                |               |             |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                  | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>B O 1 D 53/04 (2006.01)</b> | B O 1 D 53/04 | 4 D O 1 2   |
| <b>C 1 O L 3/10 (2006.01)</b>  | C 1 O L 3/00  | B           |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 66 頁)

|               |                              |          |                      |
|---------------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-556781 (P2013-556781) | (71) 出願人 | 500450727            |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年2月27日 (2012. 2. 27)     |          | エクソンモービル アップストリーム リ  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成25年8月30日 (2013. 8. 30)     |          | サーチ カンパニー            |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2012/026801            |          | アメリカ合衆国 テキサス州 77252  |
| (87) 国際公開番号   | W02012/118758                |          | - 2189 ヒューストン ピーオーボッ |
| (87) 国際公開日    | 平成24年9月7日 (2012. 9. 7)       |          | クス 2189              |
| (31) 優先権主張番号  | 61/448, 121                  | (74) 代理人 | 100092093            |
| (32) 優先日      | 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)       |          | 弁理士 辻居 幸一            |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100082005            |
|               |                              |          | 弁理士 熊倉 禎男            |
|               |                              | (74) 代理人 | 100088694            |
|               |                              |          | 弁理士 弟子丸 健            |
|               |                              | (74) 代理人 | 100103609            |
|               |                              |          | 弁理士 井野 砂里            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スイング吸着により炭化水素流から汚染物質を除去する方法並びに関連装置及びシステム

## (57) 【要約】

有効量の非吸着性充填材を含有した選択的吸着剤物質と吸着剤接触器設計と吸着サイクル設計の組み合わせによる天然ガス流からの  $\text{CO}_2$  の除去のための圧力スイング吸着法。迅速サイクルスイング吸着法、例えば迅速サイクル圧力スイング吸着 (RC - PSA) を用いた法、例えばガス流、好ましくは天然ガス流からの汚染物の除去。高い製品回収率及び／又は高い製品純度が得られる高圧での分離が吸着性材料の賢明な選択、気 - 固接触器、システム構成及びサイクル設計の組み合わせによって可能になる。例えば、パージステップ及び段階的ブローダウンステップ並びに吸着性材料中へのメソ細孔充填材の混入を含むサイクル設計は、製品 (例えば、メタン) 回収率を著しく向上させる。10 ppm未満の  $\text{H}_2\text{S}$  を含む RC - PSA 製品を 1 mol パーセント未満の  $\text{H}_2\text{S}$  を含む天然ガス供給物流から生成することができる。

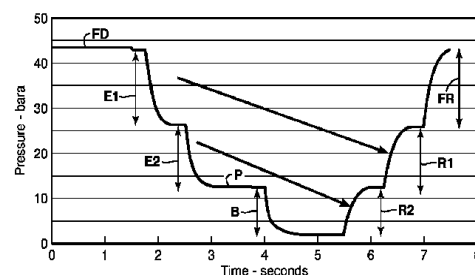


FIG. 14B

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

天然ガス流から $\text{CO}_2$ を除去するスイング吸着方法であって、前記方法は、

a) メタン及び $\text{CO}_2$ を含む天然ガス流を $\text{CO}_2$ の吸着に選択性を示す吸着性材料で構成された吸着剤床の供給物入力端部中に導入することによって前記天然ガス流に吸着ステップを施すステップを含み、前記吸着剤床は、前記供給物入力端部及び製品出力端部を有し、前記吸着剤床は、第1の圧力及び第1の温度で稼働され、前記 $\text{CO}_2$ の少なくとも一部分は、吸着剤床によって吸着され、メタンが富化されると共に $\text{CO}_2$ が減少したガス状製品が前記吸着剤床の前記製品出力端部から出、前記吸着性材料は、多孔質であり、前記吸着性材料は、有効量の非吸着性メソ細孔充填材を含み、前記吸着ステップは、10秒未満の期間にわたって実施され、

10

b) 前記吸着剤床への前記天然ガス流の導入を停止させ、その後前記吸着剤床の前記製品出力端部から前記標的種を漏出させるステップを含み、

c) 前記吸着剤床に連続して1回～10回の均圧化ステップを施すステップを含み、前記吸着剤床の圧力は、連続した前記ステップの各々により所定量だけ減少し、

d)  $\text{CO}_2$ が富化された高压ガス状流を前記吸着剤床中に導いて前記吸着剤床から炭化水素を除去するステップを含み、

e) パージ後の前記吸着剤床に多数回の連続したブローダウンステップを施すステップを含み、前記吸着剤床の圧力は、連続した前記ブローダウンステップの各々により所定量ずつ減少し、

20

f) 前記吸着剤床に連続した1回～10回の均圧化ステップを施すステップを含み、前記吸着剤床の圧力は、連続した前記ステップの各々により所定量ずつ増大し、

g) 供給物を用いて前記吸着剤床を供給物圧まで再加圧するステップを含む、スイング吸着方法。

## 【請求項 2】

ガス状供給物流から汚染物質を除去する周期的圧力吸着方法であって、前記方法は、

a) ガス状供給物流を供給物圧力で吸着剤床中に1秒を超え且つ60秒未満の吸着時間間隔にわたって通して前記ガス状供給物流から1種類又は2種類以上の汚染物質を分離して製品流を形成するステップを含み、

30

b) 前記ガス状供給物流の流れを中断させるステップを含み、

c) 複数回の減圧ステップを実施するステップを含み、各減圧ステップは、前記吸着剤床内の圧力を減圧初期圧力から減圧最終圧力に減少させ、

d) パージ流を前記吸着剤床中に通して前記吸着剤床から炭化水素を除去するステップを含み、

e) パージされた前記吸着剤床に1回又は2回以上のブローダウンステップを施すステップを含み、各ブローダウンステップは、前記吸着剤床内の圧力をブローダウン初期圧力からブローダウン最終圧力に減少させ、

f) 複数回の再加圧ステップを実施するステップを含み、各再加圧ステップは、スイング吸着容器内の圧力を再加圧初期圧力から再加圧最終圧力に増大させ、

g) 少なくとも1回の追加のサイクルに関して前記ステップa)～前記ステップf)を繰り返し実施するステップを含む、周期的スイング吸着方法。

40

## 【請求項 3】

前記供給物流は、前記供給物流の全体積を基準として1体積パーセントを超える炭化水素を含む炭化水素含有流である、請求項2記載の周期的スイング吸着方法。

## 【請求項 4】

前記供給物流は、炭化水素及び $\text{CO}_2$ を含み、前記 $\text{CO}_2$ は、1～80mol%であり、前記炭化水素は、20～99mol%である、請求項2又は3記載の周期的スイング吸着方法。

## 【請求項 5】

前記吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストローム

50

を超え且つ1ミクロン未満の細孔内において30容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、請求項2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項6】

前記吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストロームを超え且つ1ミクロン未満の細孔内において20容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、請求項2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項7】

前記吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストロームを超え且つ1ミクロン未満の細孔内において10容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、請求項2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

10

【請求項8】

前記吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ に対して選択性を示す第1の吸着性材料及び $\text{H}_2\text{S}$ に対して選択性を示す第2の吸着性材料を含む、請求項2～5のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項9】

前記吸着時間間隔は、2秒を超え且つ50秒未満である、請求項2～8のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

20

【請求項10】

前記吸着時間間隔は、2秒を超え且つ10秒未満である、請求項2～8のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項11】

前記パージ流は、50molパーセント未満のメタンを含む、請求項2～10のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項12】

前記吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比が10を超える吸着性材料を含む、請求項2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項13】

前記吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比が100を超える吸着性材料を含む、請求項2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

30

【請求項14】

前記吸着剤床は、複数本のチャンネルが貫通して形成された構造化接触器を含む、請求項2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項15】

前記供給物圧力は、350psigを超える、請求項2～14のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項16】

前記供給物圧力は、500psigを超える、請求項2～14のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

40

【請求項17】

前記方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の90%を超える量を回収する、請求項2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項18】

前記方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の95%を超える量を回収する、請求項2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項19】

50

前記方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の97%を超える量を回収する、請求項2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項20】

前記減圧ステップの各々は、前記吸着剤床中の前記供給物流の一部分を均圧化タンクに移し、次に前記再加圧ステップの1つの実施中、前記一部分の少なくとも何分の一かを前記均圧化タンクから前記吸着剤床に移すステップを含む、請求項2～19のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項21】

前記1回又は2回以上のブローダウンスステップの実施後であって前記ステップa)～f)の繰り返しに先立って、第2のパーズを前記吸着剤床中に通すステップを更に含む、請求項2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項22】

前記ガス状供給物流は、汚染物質しきい値を超える1種類又は2種類以上の汚染物質を含み、前記1種類又は2種類以上の汚染物質は、1～80molパーセントCO<sub>2</sub>、1molパーセント未満のH<sub>2</sub>S及びこれらの任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、前記汚染物質しきい値は、10ppm(100万当たりの部)未満のH<sub>2</sub>S、4molパーセント未満のCO<sub>2</sub>及びこれら任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、前記製品流は、前記汚染物質しきい値未満の汚染物質を含む、請求項2～21のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項23】

ガス状供給物流から汚染物質を除去する周期的圧力スイング吸着方法であって、前記方法は、

所望の製品及び汚染物質しきい値を超える1種類又は2種類以上の汚染物質を含むガス状供給物流を導入するステップを含み、前記1種類又は2種類以上の汚染物質は、1～80molパーセントCO<sub>2</sub>、1molパーセント未満のH<sub>2</sub>S及びこれらの任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、前記汚染物質しきい値は、10ppm(百万当たりの部)未満のH<sub>2</sub>S、4molパーセント未満のCO<sub>2</sub>及びこれら任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、

前記ガス状供給物流に1秒超え且つ60秒未満の吸着時間間隔の間、吸着剤内で圧力スイング吸着方法を施して前記ガス状供給物流から前記1種類又は2種類以上の汚染物質を分離して製品流を生じさせるステップを含み、前記圧力スイング吸着方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の90%を超える量を回収し、

前記吸着剤床から前記汚染物質しきい値を下回る汚染物質を含む製品流を導き出すステップを含む、周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項24】

前記吸着剤床は、1種類又は2種類以上の吸着性材料を含み、各吸着性材料は、前記1種類又は2種類以上の汚染物質の互いに異なる各々をそれぞれ標的にするよう構成されている、請求項23記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項25】

前記圧力吸着方法は、

a) ガス状供給物流を供給物圧力で吸着剤床中に通すステップを含み、

b) 前記ガス状供給物流の流れを中断させるステップを含み、

c) 複数回の減圧ステップを実施するステップを含み、各減圧ステップは、前記スイング吸着容器内の圧力を減圧初期圧力から減圧最終圧力に減少させ、

d) 複数回の再加圧ステップを実施するステップを含み、各再加圧ステップは、前記スイング吸着容器内の圧力を再加圧初期圧力から再加圧最終圧力に増大させ、

g) 少なくとも1回の追加のサイクルに関して前記ステップa)～前記ステップd)を繰り返し実施するステップを含む、請求項23又は24記載の周期的圧力スイング吸着方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 26】

前記スイング吸着方法は、前記ステップ c) と前記ステップ d) との間に、パージ流を前記吸着剤床中を通して前記所望の製品を 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質と一緒に前記吸着剤床からパージする別のステップを含む、請求項 25 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 27】

追加の前記パージ流は、前記パージ流の全体積を基準として 80 体積%を超える  $\text{CO}_2$  を含む、請求項 26 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 28】

追加の前記パージ流は、前記パージ流の全体積を基準として 80 体積%を超える  $\text{N}_2$  を含む、請求項 26 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 29】

前記スイング吸着方法は、前記ステップ c) と前記ステップ d) との間に、複数回のブローダウンステップを実施して排気物流を生じさせる別のステップを含み、各ブローダウンステップは、前記吸着剤床に作用する圧力を前記ブローダウン初期圧力から前記ブローダウン最終圧力に減少させる、請求項 24 又は 28 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 30】

追加の前記パージ流は、前記追加のパージ流の全体積を基準として 80 体積%を超える  $\text{CO}_2$  を含む、請求項 29 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 31】

前記追加のパージ流は、前記追加のパージ流の全体積を基準として 80 体積%を超える  $\text{N}_2$  を含む、請求項 29 記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 32】

前記複数回のブローダウンステップを実施する前記ステップは、前記複数回のブローダウンステップの 1 つの実施中、前記排気物流を第 1 の方向に流すステップ及び前記複数回のブローダウンステップの別の 1 つの実施中、前記排気物流を第 2 の方向に流すステップを含む、請求項 29～31 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 33】

前記複数回のブローダウンステップを実施する前記ステップは、前記複数回のブローダウンステップの少なくとも 1 つの実施中、前記排気物流を第 1 の方向及び第 2 の方向に流すステップを含む、請求項 29～31 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 34】

前記ステップ a) ～前記ステップ d) の前記サイクルは、約 20 秒未満の時間間隔で実施される、請求項 23～33 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 35】

前記 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の前記吸着中における前記圧力は、 $350 \text{ psig}$  ( $2413 \text{ kPa g}$ ) を超える、請求項 23～34 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 36】

前記 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の前記吸着中における前記圧力は、 $500 \text{ psig}$  ( $3447 \text{ kPa g}$ ) を超える、請求項 23～34 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 37】

前記ガス状供給物流に前記圧力スイング吸着方法を施す前記ステップは、ワンパスプロセスである、請求項 23～36 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 38】

前記ガス状供給物流に前記圧力スイング吸着方法を施す前記ステップは、前記圧力スイング吸着容器を通して 1 種類又は 2 種類以上の前記汚染物質を再循環させるステップを含

10

20

30

40

50

む、請求項 23～37 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 39】

圧力スイング吸着ユニットは、2 種類又は 3 種類以上の吸着性材料を含み、各吸着性材料は、前記 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の互いに異なる各々をそれぞれ標的にするよう構成されている、請求項 23～38 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 40】

前記サイクルについて前記ステップ d) に先立つ前記圧力は、0.25 bar - a ～ 10 bar - a である、請求項 23～39 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

10

【請求項 41】

前記吸着剤床は、層の状態に形成された吸着性材料を含む、請求項 23～40 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

【請求項 42】

前記方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の 95% を超える量を回収する、請求項 23～41 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 43】

前記方法は、前記製品流中の所望の製品の量を前記ガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて前記所望の製品の 97% を超える量を回収する、請求項 23～41 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

20

【請求項 44】

前記サイクル中の前記ステップの全てを完了させるのに要する全サイクル時間は、30 秒未満である、請求項 23～43 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 45】

前記サイクル中の前記ステップの全てを完了させるのに要する全サイクル時間は、15 秒未満である、請求項 23～43 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 46】

汚染物質しきい値は、4 ppm 未満の  $H_2S$  を含む、請求項 23～45 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

30

【請求項 47】

汚染物質しきい値は、2 mol パーセント未満の  $CO_2$  を含む、請求項 23～45 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 48】

前記吸着剤床は、 $CO_2$  とメタンの単一成分拡散係数の比が 10 を超える吸着性材料を含む、請求項 23～47 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 49】

前記吸着剤床は、 $CO_2$  とメタンの単一成分拡散係数の比が 100 を超える吸着性材料を含む、請求項 23～47 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 50】

前記吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が 20 オングストロームを超え且つ 1 ミクロン未満の細孔内において 30 容積% 未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、請求項 23～49 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

40

【請求項 51】

前記吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が 20 オングストロームを超え且つ 1 ミクロン未満の細孔内において 20 容積% 未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、請求項 23～49 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項 52】

50

前記ガス状供給物流を前記ブローダウンステップ及び減圧ステップの１つ又は２つ以上から第２のＲＣ－ＰＳＡシステムの吸着剤床中を通して前記ガス状供給物流から炭化水素を除去するステップを更に含む、請求項２３～５１のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項５３】

前記吸着剤床は、複数本のチャンネルが貫通して形成された構造化接触器を含む、請求項２３～５１のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【請求項５４】

前記減圧ステップの各々は、前記吸着剤床中の前記供給物流の一部分を均圧化タンクに移し、次に前記再加圧ステップの１つの実施中、前記一部分の少なくとも何分の一かを前記均圧化タンクから前記吸着剤床に移すステップを含む、請求項２３～５３のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、選択的な特徴、例えばシステム構成（コンフィグレーション）、吸着性構造及び吸着性材料及び／又はサイクルステップの組み合わせにより炭化水素流から汚染物質、例えばＣＯ<sub>２</sub>及びＨ<sub>２</sub>Ｏを除去するスイング吸着方法に関する。

【０００２】

〔関連技術の説明〕

本願は、２０１１年３月１日出願された米国特許出願第６１／４４８，１２１号（発明の名称：METHODS OF REMOVING CONTAMINANTS FROM A HYDROCARBON STREAM BY SWING ADSORPTION AND RELATED APPARATUS AND SYSTEMS）の権益主張出願であり、この米国特許出願を参照により引用し、その記載内容全体を本明細書の一部とする。

【０００３】

本願は、２０１１年３月１日出願された米国特許出願第６１／４４８，１１７号（発明の名称：APPARATUS AND SYSTEMS HAVING AN ENCASED ADSORBENT CONTACTOR AND SWING ADSORPTION PROCESSES RELATED THERETO）、２０１１年３月１日出願された米国特許出願第６１／４４８，１２０号（発明の名称：APPARATUS AND SYSTEMS HAVING A RECIPROCATING VALVE HEAD ASSEMBLY AND SWING ADSORPTION PROCESSES RELATED THERETO）、２０１１年３月１日出願された米国特許出願第６１／４４８，１２３号（発明の名称：APPARATUS AND SYSTEMS HAVING A ROTARY VALVE ASSEMBLY AND SWING ADSORPTION PROCESSES RELATED THERETO）、２０１１年３月１日出願された米国特許出願第６１／４４８，１２５号（発明の名称：APPARATUS AND SYSTEMS HAVING COMPACT CONFIGURATION MULTIPLE SWING ADSORPTION BEDS AND METHODS RELATED THERETO）及び２０１２年２月３日出願された米国特許出願第６１／５９４，８２４号（発明の名称：METHODS OF REMOVING CONTAMINANTS APAPRATUS AND SYSTEMS）に関し、これら米国特許出願の各々を参照により引用し、その記載内容を本明細書の一部とする。

【背景技術】

【０００４】

ガス分離は、多くの業界で重要であり、このようなガス分離は、ガスの混合物を吸着性材料上に導くことによって達成でき、このような吸着性材料は、混合物の容易に吸着される度合いが低い成分に対して容易に吸着される度合いが高い成分を優先的に吸着する。多くの重要な形式のガス分離技術の１つは、スイング吸着、例えば圧力スイング吸着（ＰＳＡ）である。ＰＳＡ法は、圧力下において、ガスが微孔質吸着性材料の細孔構造内又はポリマー材料の自由体積内に吸着される傾向があるという事実を利用している。圧力が高ければ高いほど、吸着される標的ガス成分の量がそれだけ一層多くなる。圧力を減少させると、吸着状態の標的成分が放出され又は脱着される。ＰＳＡ法を用いると、ガス混合物中のガスを分離することができる。と言うのは、互いに異なるガスは、吸着剤のマイクロ（微）細孔又は自由体積を互いに異なる程度に満たす傾向があるからである。ガス混合物、例

えば天然ガスを圧力下で例えばメタンよりも二酸化炭素に対してより選択性を示すポリマー又は微孔質吸着剤を収容した容器中に通した場合、二酸化炭素の少なくとも何分の一が吸着剤によって選択的に吸着され、容器を出るガスは、メタンが富化される。吸着剤床が二酸化炭素を吸着するのにその能力の終わりに達すると、吸着剤床は、圧力を減少させることによって再生され、それにより吸着状態の二酸化炭素が放出される。吸着剤床は、次に、代表的にはパージされて再加圧され、すると新たな吸着サイクルのための準備ができています。

#### 【0005】

当該技術分野においては新吸着性材料、新規且つ改良型平行チャネル接触器及び改良型迅速サイクルP S A (R C - P S A) 機器に関する種々の教示が存在するが、今日に至るまで、これらのうちで、供給ガスが高い圧力状態にあるときにメタンの良好な回収を行うという課題に対して実行可能な解決手段を提供しているものはない。これは、天然ガスが高い圧力(30~700バール)で産出される場合が多く、市場への輸送前に追加の圧縮を回避するよう分離システムを高圧で作動させることが望ましいので、重要な課題である。P S A法を高圧に、特に多量のC O<sub>2</sub>を含む流れに関して高い圧力に拡張する際の一問題は、吸着ステップの終わりに、フローチャネル及びボイド空間内に相当量の製品ガスが存在する場合があるということにある。これにより、所望の製品の回収が劣ると共に低純度製品流が生じる場合がある。

#### 【0006】

高圧状態での分離プロセスにおいて高い回収率及び高い純度を達成することは、天然ガス処理作業において特に有益である。多くの天然ガス産地は、相当高いレベルのC O<sub>2</sub>並びにガスを市場に輸送することができる前に種々の程度まで除去されなければならない他の汚染物質、例えばH<sub>2</sub>S、N<sub>2</sub>、C O<sub>2</sub>、メルカプタン及び／又は重炭化水素を含む。酸性ガス(例えば、H<sub>2</sub>S及びC O<sub>2</sub>)の可能な限り多くを天然ガスから除去することが好ましく、用途によっては、安全上又は作動上の仕様を満たすためにp p m(100万当たりの部)レベルの汚染物質を含む高純度製品ガスを必要とする用途がある。全ての天然ガス分離手段において、メタンは、貴重な成分であり、スイング吸着法において軽い成分として働く。この軽い成分の回収率の僅かな増大は結果としてプロセス経済性の著しい向上を生じさせると共に望ましくない資源の損失を阻止するのに役立ち得る。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

天然ガスからの酸性ガスの除去のための従来の商業的やり方は、特に酸性ガス濃度が30%を超える場合に高い回収率及び高い純度を達成する上で制約がある。と言うのは、これらプロセスは、冷凍の形態の相当多くのエネルギー入力が必要とし、しかもかなり大きな機器を必要とする場合が多いからである。例えば、天然ガス流から最高20m o lパーセント(m o l%)から30m o l%の酸性ガスを除去するための従来方法は、物理的及び化学的溶剤を必要とする。これらプロセスは、溶剤の取り扱い及び在庫としての貯蔵並びに溶剤を回収するための相当多くのエネルギー消費量を必要とする。高い酸性ガス濃度の場合、用途によっては、S e l e x o l物理的溶剤系のような技術と組み合わせられたバルク分留を用いており、このようなS e l e x o l物理的溶剤系は、冷凍を必要とし、その結果、重炭化水素が酸性ガス流に大幅に失われる場合がある。

#### 【0008】

一般に、単純なP S Aサイクルは、サイクル時間が長いので吸着のキネティクスを利用することができず、従来型P S Aシステムの使用の結果として、典型的には、酸性ガス流と共にメタンの相当多くの損失が生じる。従来型P S Aシステムのサイズ及びコストが大きい上に製品回収率が比較的低いので、大規模天然ガス処理用途ではこのような従来型P S Aシステムの使用が禁じられる。種々の技術的思想がP S Aシステムの性能を向上させるために提案されたが、天然ガス処理に必要な製品純度及び回収率を提供する分離を高圧で可能にしたものはなかった。したがって、当該技術分野においては、高圧状態で供給物

流、例えば天然ガス流から汚染物質を除去し、高い製品純度及び高い製品回収率が得られるようにする改良型プロセスが要望されている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、炭化水素流、例えば天然ガス流から汚染物質、例えば $\text{CO}_2$ を除去するスイング吸着方法であって、この方法が、a)メタン及び $\text{CO}_2$ を含む天然ガス流を $\text{CO}_2$ の吸着に選択性を示す吸着性材料で構成された吸着剤床の供給物入力端部中に導入することによって天然ガス流に吸着ステップを施すステップを含み、吸着剤床は、供給物入力端部及び製品出力端部を有し、吸着剤床は、第1の圧力及び第1の温度で稼働され、 $\text{CO}_2$ の少なくとも一部分は、吸着剤床によって吸着され、メタンが富化されると共に $\text{CO}_2$ が減少したガス状製品が吸着剤床の製品出力端部から出、吸着性材料は、多孔質であり、吸着性材料は、有効量の非吸着性メソ細孔充填材を含み、吸着ステップは、10秒未満の期間にわたって実施され、b)吸着剤床への天然ガス流の導入を停止させ、その後吸着剤床の製品出力端部から標的種を漏出させるステップを含み、c)吸着剤床に連続して1～10回の均圧化ステップを施すステップを含み、吸着剤床の圧力は、連続したステップの各々により所定量だけ減少し、d) $\text{CO}_2$ が富化された高压ガス状流を吸着剤床中に導いて吸着剤床から炭化水素を除去するステップを含み、e)パージ後の吸着剤床に多数回の連続したブローダウンステップを施すステップを含み、吸着剤床の圧力は、連続したブローダウンステップの各々により所定量ずつ減少し、f)吸着剤床に連続した1～10回の均圧化ステップを施すステップを含み、吸着剤床の圧力は、連続したステップの各々により所定量ずつ増大し、g)供給物を用いて吸着剤床を供給物圧まで再加圧するステップを含むことを特徴とするスイング吸着方法が提供される。

10

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明で用いることができる平行チャネル吸着剤接触器の一実施形態の略図であり、この接触器が微孔質吸着剤から直接形成され、複数本の互いに平行なガスチャネルを含むモノリスの形態をしている状態を示す図である。

【図2】図1の接触器の長手方向軸線に沿う断面図である。

【図3】図2のモノリスの断面図の拡大部分図であり、メソ細孔及びマクロ細孔の幾つかを占有している遮断剤と共に吸着剤層の詳細な構造を示す図である。

30

【図4】図1の接触器の断面の僅かな領域の拡大図であり、吸着剤層状チャネル壁を示す図である。

【図5】本発明において使用可能な螺旋巻き吸着剤接触器の図である。

【図6】中空管の束で構成される本発明の吸着剤接触器の別の形態の図である。

【図7】本発明の例示の実施形態の流れ方式を示す図であり、一吸着剤床に関するブローダウンシーケンスを示す図である。

【図8】高い製品純度及び高い製品回収率を達成することができる再蒸留（リラン）RC-PSAシステムの例示の実施形態のプロセス流れ図である。

【図9】高い製品純度及び高い製品回収率を達成することができる例示の真空RC-PSAシステムのプロセス流れ図である。

40

【図10】本発明の実施形態の吸着剤床の圧力状態を示すグラフ図であり、2圧力均圧化吸着サイクルを完了させるために14個の吸着剤床組立体が用いられている状態を示す図である。

【図11A】2圧力均圧化RC-PSAサイクルにおいて14個の吸着剤床組立体に関するステップの構成を示すグラフ図である。

【図11B】2圧力均圧化RC-PSAサイクルにおいて14個の吸着剤床組立体に関するステップの構成を示すグラフ図である。

【図12A】3圧力均圧化RC-PSAサイクルにおける16個の吸着剤床組立体に関するステップの構成を示すグラフ図である。

【図12B】3圧力均圧化RC-PSAサイクルにおける16個の吸着剤床組立体に関する

50

るステップの構成を示すグラフ図である。

【図 1 3 A】吸着剤構造及び床の略図である。

【図 1 3 B】吸着剤構造及び床の略図である。

【図 1 4 A】図 8 に記載された R C - P S A サイクルのための例示のサイクルの圧力と時間の関係を示すグラフ図である。

【図 1 4 B】図 8 に記載された R C - P S A サイクルのための例示のサイクルの圧力と時間の関係を示すグラフ図である。

【図 1 5 A】図 8 の基本 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。

【図 1 5 B】図 8 の基本 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。 10

【図 1 6】図 8 の再蒸留 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。

【図 1 7】均圧化タンクを利用した基本 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。

【図 1 8】均圧化タンクを利用した再蒸留 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。

【図 1 9】図 9 に記載された例示の真空 R C - P S A サイクルに関する圧力と時間の関係を示すグラフ図である。

【図 2 0】図 9 に記載された真空 R C - P S A システムに関する例示のサイクルスケジュールを示す図である。 20

【図 2 1】スイング吸着システムで構成された例示の炭化水素処理装置の側面図であり、14 個の吸着剤床組立体が中央弁及び流れ分配組立体の周りに等間隔を置いて設けられた 7 つの床が 2 つの高さ位置で配置されている状態を示す図である。

【図 2 2】スイング吸着システムで構成された例示の炭化水素処理装置の側面図であり、14 個の吸着剤床組立体が中央弁及び流れ分配組立体の周りに等間隔を置いて設けられた 7 つの床が 2 つの高さ位置で配置されている状態を示す図である。

【図 2 3】スイング吸着システムで構成された別の例示の炭化水素処理装置の立体図であり、7 つの吸着剤床組立体が 2 つの列をなして配置されている状態を示す図である。

【図 2 4 A】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置の個々の吸着剤床組立体の平面図である。 30

【図 2 4 B】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置の個々の吸着剤床組立体の側面図である。

【図 2 4 C】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置の個々の吸着剤床組立体の底面図である。

【図 2 5】図 2 3 の例示の高さの処理装置のためのスキッドベースに取り付けられた個々の吸着剤床支持構造体の立体図である。

【図 2 6 A】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置のための相互連結管路及び床支持構造体を備えた 1 対の個々の吸着剤床組立体の平面図である。

【図 2 6 B】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置のための相互連結管路及び床支持構造体を備えた 1 対の個々の吸着剤床組立体の側面図である。

【図 2 6 C】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置のための相互連結管路及び床支持構造体を備えた 1 対の個々の吸着剤床組立体の底面図である。 40

【図 2 7】図 2 3 の例示の炭化水素処理装置の 7 つの相互に連結された吸着剤床のための弁及び管路網の立体図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書における詳細な説明及び特許請求の範囲の記載にある全ての数値は、指示された値が「約」又は「ほぼ」で修飾されており、当業者によって見込まれる実験誤差及びばらつきを考慮に入れている。さらに、ガス組成は、別段の指定がなければモル百分率で表されている。

【0012】

別段の説明がなければ、本明細書で用いられる全ての技術用語及び科学用語は、本発明 50

の開示と関連した当業者によって一般に理解されるのと同じの意味を有する。原文明細書において単数を表す単語“a”、“an”、“the”は、文脈上明示の別段の指示がなければ、複数を含む。同様に、単語“or”は、文脈上明示の別段の指定がなければ、“and”を含むものである。単語“includes”は、“comprises”を意味している。別段の指定がなければ、本明細書において言及する全ての特許文献及び非特許文献を参照により引用し、これらの記載内容全体を本明細書の一部とする。用語又は語句の意味に関して相反する場合、用語の説明を含む明細書では、これらは対照されるであろう。方向を表す用語、例えば「上側」、「下側」、「頂部」、「底部」、「前」、「後」、「垂直」及び「水平」は、本明細書においては、種々の要素相互間の関係を表すと共に明らかにするために用いられている。理解されるべきこととして、このような用語は絶対の向きを示しているわけではない（例えば、垂直のコンポーネントは、装置を回転させることにより水平になることができる）。本明細書において記載する材料（物質）、方法及び実施例は、例示に過ぎず、本発明を限定するものではない。

#### 【0013】

本発明は、迅速サイクルスイング吸着法、例えば迅速サイクル圧力吸着（RC-PSA）を用いたガス流、好ましくは天然ガス流からの汚染物質の除去に関する。高い製品回収率及び／又は高い製品純度が得られる高圧での分離は、吸着性材料の賢明な選択、気-固接触器、システム構成及びシステムの設計の組み合わせによって提供される。例えば、パージステップ及び段階的ブローダウンステップ並びに吸着性材料中のメソ細孔充填材の混入を含むサイクル設計は、製品（例えば、メタン）回収率を大幅に向上させる。天然ガス流から酸性ガス（例えば、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>S）を除去する従来型圧力スイング吸着技術と比較した場合、例えば、本発明の或る特定の実施形態の利点としては、酸性ガス流中への炭化水素損失分が少なくなること、全体的電力消費量が少なくなること及びフットプリント及び機器重量が減少することが挙げられる。本明細書において説明する特徴の他の組み合わせでは、高圧天然ガスから高純度製品流を生じさせる一方で炭化水素の99%超を回収するRC-PSAシステムが提供される。例えば、RC-PSAシステムの一実施形態では、10ppm未満のH<sub>2</sub>Sを含む製品を1モルパーセント未満のH<sub>2</sub>Sを含む天然ガス供給物流から得ることができる。

#### 【0014】

技術分野における他の用途としては、米国特許出願第61/447,806号、同第61/447,812号、同第61/447,824号、同第61/447,848号、同第61/447,869号、同第61/447,835号及び同第61/447,877号が挙げられ、これら米国特許出願の各々を参照により引用し、その記載内容全体を本明細書の一部とする。

#### 【0015】

高い回収率が得られるよう、供給物流、例えばメタン流から高圧状態で汚染物質を除去することができるということは、天然ガス処理において有益である。一例として、ガス田は、メタンを含むと共に更に、相当高いレベルのCO<sub>2</sub>並びにガスを市場に輸送することができる前に種々の程度まで除去されなければならない他の汚染物質、例えばH<sub>2</sub>S、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、メルカプタン及び／又は重炭化水素を含む。天然ガスは、高い圧力（30～700バール絶対値（bar-a））で生産される場合が多い。市場への輸送前に追加の圧縮を回避するために分離装置を高圧で作動させることが好ましい場合がある。即ち、このような処理は、これが追加の圧縮を必要としないので、エネルギー効率が良いと言える。

#### 【0016】

加うるに、高圧での処理は、吸着剤の作業能力を高めると共に機器のサイズを最小限にする。天然ガス分離では、メタンは、貴重な成分であり、スイング吸着法において軽い成分として働く。この軽い成分の回収率の僅かな増大は結果としてプロセス経済性の著しい向上を生じさせると共に望ましくない資源の損失（例えば、メタン又は他の標的製品の損失）を阻止するのに役立ち得る。汚染物質除去プロセスにおいてメタンの90%超、好ましくは95%超、97%超又は99%超を回収することが望ましい。回収率は、製品流中

の所望の又は標的ガスのモルの数を供給物流中の同一の所望の又は標的ガスのモルの数で除算して得られる比として定義される。

#### 【0017】

従来型P S A方法は、依然としてメタンの高い回収率（例えば、90%超、95%超又は97%超）を提供するが高圧（約30 bar - a以上）ガスを処理することができない。典型的には、メタンは、2つのしくみによりこれらプロセス中において酸性ガスと共に失われる。第1に、供給物流からのメタンは、吸着ステップ後に吸着剤ペレット及び／又は粒子相互間のボイド空間内に（例えば、接触器の細孔内に）留まる。ボイド容積部は、従来型P S Aプロセスが典型的には、数十分又は数時間のオーダーの長いサイクル時間で稼働されるので従来型P S Aプロセスでは極めて重要であると言え、したがって、吸着剤及び機器体積は、大きい。小型の従来型迅速サイクルP S Aプロセスの場合であっても、ボイド空間は、適切には管理されず、このようなボイド空間は、依然として、システムの全体的体積の大部分を占める場合がある。第2に、メタンは、選択度が比較的低い材料が従来型P S Aシステムで用いられているので吸着性材料上に吸着され、スイング能力は、吸着性材料に出入りするメタン分子に対するCO<sub>2</sub>の有効比が約5～10であるようなものである。これら仕組みの両方により、相当量のメタンが吸着ステップ後にP S Aシステム内に留まる場合があり、そしてサイクルの再生ステップの際に酸性ガスと共に失われる。従来型P S Aシステムは、低いメタン回収率に鑑みて、天然ガスからの大規模酸性ガス除去のためには広く用いられているわけではない。

#### 【0018】

高い回収率に加えて、天然ガス処理用途の中には、高圧での高純度製品流を生じさせる必要とする用途がある。最終的に家庭用及び商業用燃料市場に販売可能なガスを生産するためには、汚染物質、例えばN<sub>2</sub>、Hg、メルカプタン及び酸性ガス（例えば、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>S）は、許容可能なレベルまで除去されなければならない。最も一般的には、H<sub>2</sub>Sは、健康及び安全上の懸念により販売のために提供される製品中において低レベルまで除去されなければならない。H<sub>2</sub>Sの製品濃度は、16 ppm未満、10 ppm未満、4 ppm未満又はそれどころか1 ppm未満である。可燃性及びバーナに関する要件を満たすためのパイプライン販売に関し、製品中のN<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>は、5 mol %未満、2 mol %未満又は好ましくは1.5 mol %未満であることが好ましいと言える。さらに、浄化製品を液化天然ガス（LNG）に変換する場合、CO<sub>2</sub>は、固体CO<sub>2</sub>による極低温熱交換器のファウリングを阻止するために100 ppm未満75 ppm未満又は好ましくは50 ppm未満であることが好ましいと言える。製品純度は、製品流中の所望のガスのモルの数を製品流中のガスのモルの総数で除算して得られる比として定義される。

#### 【0019】

従来型P S Aプロセスは、高い回収率を達成したとしても高圧供給物流、例えば天然ガスから汚染物質、例えばH<sub>2</sub>Sをppmレベルまで減少させることはできない。例えば、キキニデス等（Kikkinides, et al.）は、1000 ppm H<sub>2</sub>S及び5% CO<sub>2</sub>を含む約30 bar - aの天然ガスを浄化して1 ppm H<sub>2</sub>S及び3% CO<sub>2</sub>を含む製品流を生じさせる一方で95%を超える回収率を達成したP S Aプロセスをシミュレートすることができた。これについては、イー・エス・キキニデス（E. S. Kikkinides）、ブイ・アイ・シカヴィサス（V. I. Sikavitsas）、アール・ティー・ヤン（R. T. Yang）、「ナチュラル・ガス・デスルフライゼーション・バイ・アブソープション：フィージビリティ・アンド・マルチプリシティ・オブ・サイクリック・ステディ・ステーツ（Natural Gas Desulfurization by Adsorption: Feasibility and Multiplicity of Cyclic Steady States）」、インダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー・リサーチ（Ind. Eng. Chem. Res.）、1995年、34（1）、p. 255 - 262を参照されたい。約0.1 bar - aの圧力状態での真空再生は、製品中のH<sub>2</sub>Sの低いレベルを得ることが必要とされた。約8 bar - a以下の圧力状態で天然ガスから窒素を除去するよう設計されたシステムにおいて低レベルへのCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sの除去を可能にするための別の従来型P S Aシステムが商業的に実証された。これについては、ギルド・アソシエーツ（Guild Associat

es) からの製品小冊子、即ち、[http://www.moleculargate.com/landfill-gas-purification/MolecularGate Introduction.pdf](http://www.moleculargate.com/landfill-gas-purification/MolecularGate%20Introduction.pdf)を参照されたい。真空再生も又必要とされ、93%のメタン回収率が報告されている。これらプロセスの両方は、高い回収率及び高い純度を実証したが、大抵の大規模天然ガス処理施設に必要な高い圧力では性能を維持することができない。製品回収率と製品純度は両方共、従来型プロセスを高圧供給物流について稼働させた場合に減少する。加うるに、これら従来型PSAプロセスを迅速サイクルで稼働させることができず、かくしてPSAシステムの生産性が著しく制限され、その結果、大型且つ高価な分離機器が必要になる。多くの要因は、従来型PSAプロセスではサイクル時間を減少させる能力を制限し、その結果、達成可能な製品回収率及び純度が制限される。例えば、迅速サイクルプロセスにおいて吸着剤床又は接触器を通る供給ガスの速度が高いことは、キキニデス等において上述されているように従来型PSAプロセスの性能に悪影響を及ぼし、この場合、製品中の $H_2S$ 濃度は、ガス速度が25%増しになると、100倍になる。

10

#### 【0020】

本発明は、高圧供給物流、例えば天然ガスのためのPSAプロセスを可能にし、このようなPSAプロセスは、A) サイクルステップ（例えば、吸着サイクルステップ、タイミング及び圧力レベル）、B) 吸着剤構造及び材料、C) 吸着形態に関連付けられた種々の特徴の組み合わせを用いて高い製品回収率及び／又は高い製品純度をもたらす。本明細書において説明する特徴のユニークな組み合わせの結果として、従来PSAプロセスでは達成できなかった性能が得られ、その結果、本発明を大規模な状態で高圧天然ガスの経済的な処理を行うために利用できる。先ず最初に、サイクルステップは、特徴Aとして上述した吸着サイクルステップ、タイミング及び圧力レベルの1つ又は2つ以上を含むのが良い。これらサイクルステップは、A1) 迅速サイクル時間、A2) 排出物によるパージ（回収パージと呼ばれる）、A3) 製品によるパージ、A4) 真空再生、A5) 適正なパージ圧力の選択、A6) 多数回のブローダウンステップを含むのが良い。PSAシステムを従来型PSAシステムの場合のように数十分又は数時間ではなく、数秒のオーダーのサイクル時間で稼働させることによって、吸着剤の量及び全体的システムサイズを著しく減少させることができる。即ち、迅速サイクルPSAシステムの重量、コスト及びフットプリントは、従来型PSAプロセスよりも著しく小さい。加うるに、RC-PSAシステムの吸着剤及び容器の体積が小さいことにより、回収率及び／又は製品純度を向上させる種々のパージを実施することができる。例えば、1つの吸着剤床の減圧からの汚染物質に富んだ排出物の一部分を用いて別の吸着剤床をパージすることができ、吸着剤粒子相互間のボイド空間内に取り込まれたメタン又は吸着剤接触器のチャンネル中に残っているメタンを押し退けることができる。この回収パージステップ中に押し退けられたメタンを再循環させて捕捉することができ、それによりRC-PSAシステムのメタン回収率が増大する。高い製品純度を得るためには、製品ガスの一部分を用いて吸着剤床をパージするのが良く、このような製品ガスの一部分は、吸着剤床を汚染物質（例えば、 $H_2S$ ）の低い分圧にさらし、吸着剤床からの $H_2S$ の一層の脱着を可能にする。その結果、次の吸着ステップ中、高純度のメタンを作ることができる。

20

30

#### 【0021】

変形例として、吸着剤床中の $H_2S$ の分圧を減少させるには、ユニットを再生ステップ中、真空にさらして吸着剤床から $H_2S$ を一段と脱着させるのが良い。この場合も又、次の吸着ステップの際に高純度メタンを生じさせることができる。吸着サイクル中の任意形式のパージステップに関し、圧力レベルは、パージステップの所望の結果を維持しながら必要とされるガス流量を圧縮要件と共に減少させるよう選択されるべきである。最後に、汚染物質を脱着させるための吸着剤床の減圧は、必要な段の数及び関連の電力消費量を減少させるために関連の圧縮要件の入口圧力に対応するよう選択された圧力レベルで多数回のブローダウンステップを用いて実施されるのが良い。

40

#### 【0022】

さらに、サイクル中の種々のステップは、ステップをいったん完了すると、初期圧力及

50

び最終圧力を必要とする場合がある。例えば、供給物流は、供給物圧力で提供されるのが良く、他方、減圧ステップは、吸着剤床内の圧力を減圧初期圧力から減圧最終圧力に減少させることができる。同様に、ブローダウンステップも又各々、吸着剤床内の圧力をブローダウン初期圧力からブローダウン最終圧力に減少させることができる。吸着剤床を再加圧するため、再加圧ステップは、スイング吸着容器内の圧力を再加圧初期圧力から再加圧最終圧力に増大させることができる。

#### 【0023】

追加の特徴として、特徴Bとして上述した吸着剤構造及び材料が挙げられる。これら吸着剤構造及び材料特徴は、B1) 吸着性材料の選択、B2) 構造化吸着剤接触器、B3) 接触器内における吸着性材料の配置、B4) 接触器内のマクロ細孔及びメソ細孔を減少させるためのメソ細孔充填材の利用を含む。吸着性材料は、標的製品と比較して除去されるべき1つ又は複数の成分に対して高い選択性を示すべきである。さらに、迅速サイクルプロセスにより、メタンである場合がある標的製品に対して汚染物質に関する拡散速度の差を利用することによって選択性を高めるキネティック分離を可能にする。その結果、標的製品（例えば、天然ガス供給物流に関してメタン）のほんの僅かな部分しか吸収されて汚染物質（例えば、天然ガス供給物流に関して酸性ガス）と共に失われないので、高い回収率を達成することができる。H<sub>2</sub>S除去に関し、H<sub>2</sub>Sについて選択性を示す材料は、CO<sub>2</sub>吸着とメタン吸着の両方を減少させるよう選択される。RC-PSAプロセスでは、吸着剤床内のガス速度も又、高い体積流量及び短いステップ持続時間に起因して極めて高い場合がある。したがって、吸着性材料で内張りされた複数本の実質的に平行なチャネルを備えた構造化吸着剤接触器が圧力降下を最小限に抑えるよう利用される。

#### 【0024】

さらに、吸着剤接触器内の吸着性材料の構成も又有益である。例えば、H<sub>2</sub>Sを除去するための選択性を示す吸着性材料を収容した第1の区分及びCO<sub>2</sub>を除去するための選択性を示す吸着性材料を収容した第2の区分を備えた接触器（例えば、複合吸着剤床）を提供することによって両方を低レベルまで除去することができる。複合吸着剤床の再生中、第2の区分から脱着されたCO<sub>2</sub>は、第1の区分を通して流れ、吸着状態のH<sub>2</sub>Sの実質的に全てを含む場合のある吸着剤床の第1の区分からH<sub>2</sub>Sを除去するパージとなる。その結果、メタン製品をRC-PSAシステムから次の吸着ステップで4 ppm又は10 ppm未満のH<sub>2</sub>S及び1.5%未満のCO<sub>2</sub>を含んだ状態で提供することができる。

#### 【0025】

さらに、吸着剤粒子中への拡散及びこれからの拡散を可能にするが、システム全体中のボイド空間の容積を実質的に減少させる種々の形式の材料を使用して構造化吸着剤接触器内の吸着剤粒子相互間のボイド空間を充填することができる。メソ細孔充填材の使用の結果として、吸着ステップ後に接触器の吸着剤層中に捕捉状態のままのメタンは少なく、したがって、酸性ガスと共に失われるメタンが少なく、その結果、高い全体的メタン回収率が得られる。

#### 【0026】

さらに追加の特徴としては、特徴をCとして上述した吸着システム構成の構成上の特徴が挙げられる。これら特徴としては、C1) 直列RC-PSA配列及びC2) 各均圧化ステップのための専用均圧化タンクの1つ又は2つ以上が挙げられる。上述の或る特定の特徴に加えて又はこれらの別法として、多数のRC-PSAシステムを直列に利用して回収率を高めることができる。第1のRC-PSAシステムは、供給物流（例えば、天然ガス）を処理して高純度製品を生じさせ、第1のRC-PSAシステムからの排出物を第2のRC-PSAシステムに差し向け、この第2のRC-PSAシステムは、酸性ガス流から製品を除去し、その結果、酸性ガス流への製品の損失が減少し、全体的製品回収率が向上するようになる。さらに、追加の改良策としては、RC-PSAシステムへの均圧化タンクの使用が挙げられる。例えば、RC-PSAシステム中の各吸着剤床は、プロセスの再生をより効率的に管理するよう各均圧化ステップに関して均圧化タンクを有するのが良い。即ち、均圧化タンクを利用すると、サイクル中における吸着剤床の減圧及び再加圧と関

連した時間を短縮することができる。その結果、サイクル時間を短縮することができ、それにより R C - P S A システムの生産性が向上すると共に小型化が図られる。

#### 【0027】

上述した特徴を互いに異なる形態で組み合わせることができ、それにより高圧分離のための R C - P S A システムの性能が向上する。例えば、特徴、例えば迅速サイクル時間、排出物によるパージ、吸着性材料の選択、構造化吸着剤接触器及び接触器内のマクロ細孔及びメソ細孔を減少させるメソ細孔充填材の利用の組み合わせによって高い回収率を発揮する P S A システムを達成することができる。性能を一段と向上させるには、例えば適正なパージ圧力の選択、多数回のブローダウンステップ及び均圧化タンクを追加するのが良い。別の例として、特徴、例えば迅速サイクル時間、製品によるパージ、真空再生、吸着性材料の選択、構造化吸着剤接触器及び接触器内における吸着性材料の配置を組み合わせることによって高純度 P S A システムを設計することができる。性能を一段と向上させるには、特徴、例えば多数回のブローダウンステップ及び均圧化タンクを追加するのが良い。別の例として、特徴、例えば迅速サイクル時間、排気物によるパージ、製品によるパージ、吸着性材料の選択、構造化吸着剤接触器、接触器内における吸着性材料の配置及び接触器内のマクロ細孔及びメソ細孔を減少させるためのメソ細孔充填材の利用を組み合わせることによって高回収率と高純度の両方を達成することができる。性能を一段と向上させるには、要因、例えば多数回のブローダウンステップ及び／又は直列 R C - P S A 配列及び／又は各均圧化ステップのための専用均圧化タンクを追加するのが良い。別の例として、要因、例えば迅速サイクル時間、排出物によるパージ、真空再生、吸着性材料の選択、構造化吸着剤接触器、接触器内における吸着性材料の配置及び接触器内のマクロ細孔及びメソ細孔を減少させるためのメソ細孔充填材の利用を組み合わせることによって高回収率と高純度の両方を達成することができる。性能を一段と向上させるには、要因、例えば多数回のブローダウンステップ及び／又は直列 R C - P S A 配列及び／又は各均圧化ステップのための専用均圧化タンクを追加するのが良い。

#### 【0028】

特定の特徴のこれ以上の詳細が図及び以下の段落に提供されている。

#### 【0029】

具体的に説明すると、サイクルステップ特徴部に関するそれ以上の詳細が図 1 ～図 6 及び関連の段落に提供されている。本発明のスイング吸着方法は、特徴 A 1 として上述したように迅速サイクル時間又はモードで実施する上で好ましい。従来型圧力スイング吸着システムは、稼働に費用が高くつくと共に天然ガス流から十分な量の C O<sub>2</sub> を除去することができるようにするのに大きなフットプリントを必要とする。また、従来型圧力スイング吸着ユニットは、1 分を超える、典型的には 2 分～4 分を超えるサイクル時間を有する。これとは対照的に、R C - P S A システムの全サイクル時間は、代表的には、90 秒未満、好ましくは 30 秒未満、20 秒未満、より好ましくは 15 秒未満、更により好ましくは 10 秒未満である。R C - P S A 技術の一利点は、吸着性材料が著しく効率的に使用されるということにある。R C - P S A 技術で必要な吸着剤の量は、同じ分離性能を達成するために従来型 P S A 技術に必要な吸着剤の量のほんの何分の一であるに過ぎないと言える。その結果、フットプリント、設備投資及び R C - P S A に必要な活性吸着剤の量は、同等の量のガスを処理する従来型 P S A システムに関するこれらよりも著しく低いことが通例である。例えばサイクルに関して 3 秒の吸着時間間隔の R C - P S A ユニットは、サイクルに関して 1 分の吸着時間間隔の従来型 P S A のために用いられる吸着剤の 5 重量%を利用するに過ぎない。米国特許第 56, 406, 523 号明細書、同第 6, 451, 095 号明細書、同第 6, 488, 747 号明細書、同第 6, 533, 846 号明細書及び同第 6, 565, 635 号明細書は、R C - P S A 技術の種々の観点を記載している。

#### 【0030】

R C - P S A 技術と関連した機器の量が少ないと、稼働の融通性の実現が容易になり、これは、プロセスを一段と促進するために利用できる。例えば、R C - P S A システムにパージステップを利用すると、システムの性能を向上させることができる。パージステッ

ブは、RC-PSAシステムのためのメタン回収率を向上させるよう特徴A2として上述した排出ガスを使用するステップを含むのが良い。回収パージと呼ばれるこのステップでは、低濃度の製品ガスを含むガス状流がサイクルの吸着ステップと均圧化ステップの両方の実施後に吸着剤床をパージするために使用されるのが良い。この汚染物質富化パージ流は、メタンをフローチャネル並びに吸着剤粒子及び／又は接触器構造体相互間のボイド空間から掃過（スイープ）し、その結果、メタンを他のプロセスに再循環させ又は捕捉することができ、それにより排気物流への製品ガスの損失が減少する。このパージステップは、製品ガスの回収率を実質的に増大させる。

#### 【0031】

さらに、パージの圧力も又最適化することができ、これは、特徴A5として上述されており、その結果、圧力は、チャネルを効果的に掃過するためのパージ供給物の流量を減少させるほど低い、パージ流中への吸着剤床からの汚染物質の脱着を阻止するほど高い。回収パージに好ましい源は、ブローダウンステップからの排出物の一部分を抽出することであり、次に、これをパージステップに必要な圧力まで圧縮する。パージの別の源、例えばN<sub>2</sub>又は他のプロセスユニットから利用できる実質的にメタンのない他のガスも又想定できる。例示のパージ圧力は、50 bar-a～1 bar-aであるのが良く、このパージ圧力は、種々の要因で決まる場合がある。

#### 【0032】

製品純度を向上させるためにRC-PSAシステムで利用できる別の形式のパージは、製品パージであり、これは、特徴A3として上述されており、この場合、汚染物質（例えば、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sが実質的にないクリーンガスが再生中、吸着剤をクリーニングするために用いられる。吸着剤床のフローチャネル中の汚染物質の分圧の減少により、汚染物質の脱着を助ける駆動力が生じ、それにより吸着性材料を大気圧への単純な圧力スイングで可能な程度よりも大きな程度までクリーニングすることができる。その結果、製品流中への汚染物質の漏出が次の吸着サイクルの際に減少し、高い製品純度が得られる。このようなガス（即ち、「クリーンガス」）の非限定的な例としては、プロセスの脱着ステップの少なくとも一部分中、供給物の方向とは逆の方向に平行なチャネル中を通して流れる状態で維持されるメタン及び窒素が挙げられる。クリーンガスの好ましい源は、製品流の一部分を利用することであり、この製品流の一部分は、パージに使用するのに適当な圧力まで減圧される。パージの圧力は、代表的には、最も低い減圧状態の圧力に選択される。ただし、最も低い減圧状態の圧力と供給物圧力との間の任意の圧力レベルを使用することができる。パージ圧力は、主として、パージに必要な流量を減少させるために選択される。

#### 【0033】

RC-PSAシステムからの製品純度を高める別の方法は、真空再生を利用することである（特徴A4として上述した）。幾つかの実施形態では、吸着剤床は、フローチャネル内の汚染物質の分圧を一段と減少させるためにブローダウンステップ中、0.1 bar-a以上、0.25 bar-a以上又は0.5 bar-a以上の圧力の真空にさらされるのが良い。これにより、生じる駆動力が増大し、このような増大した駆動力は、汚染物質の脱着を助け、ブローダウンステップの終わりでの吸着剤床中の汚染物質の濃度を一段と減少させる。その結果、次の吸着サイクル中、高純度製品ガスが作られる。

#### 【0034】

RC-PSAシステムからの汚染物質排出流は、次の使用又は処分に先立って圧縮されなければならないので、特徴A6として上述した多数回のブローダウンステップを利用することが好ましいと言える。一実施形態では、吸着剤床の減圧を多数回のブローダウンステップで行い、この場合、各ステップは、吸着剤床の圧力を初期圧力から最終圧力に減少させる。ブローダウンステップに関する圧力レベルは、排出物流の圧縮パワーを減少させる一方で、汚染物質の最大脱着を可能にするための最低系統圧力への減圧を行うよう選択される。例えば、1 bar-aの最低ブローダウン圧力のRC-PSAシステムでは、最終ブローダウン圧力は、約1 bar-a、3 bar-a及び9 bar-aに選択されるのが良い。と言うのは、代表的にはCO<sub>2</sub>圧縮機は、約3の圧力比で作動するからである。

この形態では、ブローダウン流を圧縮する全体的電力消費量は、流れ全体を 1 b a r - a から圧縮するのに必要な電力よりも極めて少ない。高製品純度を得るために真空ブローダウンステップを含む他の実施形態では、多数回のブローダウンステップの利用により、真空システムのサイズが減少する。と言うのは、汚染物質の大部分が大気圧 (1 b a r - a) よりも高い圧力で排出されるからである。例えば、最低圧力が 0.5 b a r - a の R C - P S A システムでは、汚染物質の大部分は、1.5 b a r - a 及び 4.5 b a r - a でのブローダウンステップにより排出され、その結果、全体的圧縮パワーが最小限に抑えられると共に 0.5 b a r - a の排出のための真空システムのサイズが最小限に抑えられる。

#### 【0035】

吸着サイクル中のブローダウンステップの別の改造例として、ブローダウンステップ中における減圧を吸着剤床の供給物側と製品側との両方から実施するのが良い。吸着剤床の一端部側からだけの減圧と比較すると、これは、ブローダウンステップに必要な時間を短縮する。その結果、全サイクル時間は、R C - P S A システムの生産性が高まるので減少する。変形例として、一定のブローダウン時間の場合、吸着剤床の両端部を用いた減圧により、低い圧力レベルに達することができ、それにより吸着剤床が一段とクリーニングされると共に次の吸着ステップでは高純度の製品が得られる。

#### 【0036】

両端部からの減圧は又、複合吸着剤床が吸着システムで用いられた場合、製品の回収率及び純度を高める。一例では、 $H_2S$  除去のためのアミン官能化吸着性材料を有する第 1 の床部分及び天然ガスからの  $CO_2$  除去のための D D R 吸着剤床を有する第 2 の床部分を含む複合吸着剤床の供給物側と製品側の両方からブローダウンステップを実施するのが良い。吸着ステップ中、供給物ガスと呼ばれる場合のある供給物流のガスがアミン官能化吸着剤床に先ず最初に接触し、 $H_2S$  の漏出が起これらその後供給物ガスが  $CO_2$  の漏出の起これら D D R 吸着剤床に接触する。ブローダウンステップ中、吸着剤床の製品側端部からのブローダウン流は、実質的に  $H_2S$  がなく、これを回収バージステップに使用することができ、それによりシステム中への  $H_2S$  の再導入なしで所望の製品の回収率が向上し、これは又、次の吸着ステップ中、実質的に  $H_2S$  のないメタンの生成を可能にする。加うるに、吸着剤床の製品側には実質的に  $H_2S$  がないので、次の吸着ステップ中の製品流は、実質的に  $H_2S$  がないと言える。吸着剤床の供給物側端部からのブローダウン流は、相当な量の吸着  $H_2S$  を含み、排出物を形成することができる。

#### 【0037】

サイクルステップの特徴に加えて、種々の吸着剤構造及び材料に関する特徴を利用するとプロセスを促進することができる。例えば、特徴 B 1 として上述した R C - P S A システムに適切な吸着性材料の選択は、高い製品回収率、高い製品純度又はこれら両方を示すシステムを得る上での主要な検討事項の 1 つである。天然ガス流からの汚染物質、例えば酸性ガスの実質的に完全な除去を達成するために、除去されるべき汚染物質に対する選択性を示すが、製品についての能力が低い吸着性材料を選択する。例えば、吸着性材料は、1 種類又は 2 種類以上の酸性ガス成分に対して選択性を示すのが良いが、メタンと重炭化水素 (例えば、約 2 に等しい又はこれを超える炭素含有量を含む炭化水素) の両方に対する能力が低いのが良い。

#### 【0038】

酸性ガスの除去に好ましい吸着剤は、酸性ガスとの化学反応のための官能性の有無とは無関係にメソ細孔又はマクロ細孔材料から成る群から選択される。官能性のない材料の例としては、陽イオン性ゼオライト及びスタノシリケートが挙げられる。 $H_2S$  及び  $CO_2$  と化学的に反応する官能化物質は、炭化水素と比較して  $H_2S$  及び  $CO_2$  について著しく増大した選択性を示す。さらに、これら官能化物質は、酸性ゼオライト上で生じる炭化水素との望ましくない反応を触媒しない。したがって、官能化メソ細孔吸着剤が望ましいと言え、この場合、炭化水素に対するこれらの親和性は、より小さな細孔の非官能化材料、例えばゼオライトと比較して一段と低下する。変形例として、重炭化水素の吸着は、細孔の官

10

20

30

40

50

能化吸着性材料を用いることによって反応速度論的に抑制でき、この場合、重炭化水素の拡散は、 $H_2S$  及び  $CO_2$  と比較して遅い。本明細書において用いるのに適した官能基の非限定的な例としては、一次、二次、三次及び他の非プロトジェニック塩基性基、例えばアミジン、グアニジン及びピグアニドが挙げられる。さらに、これら材料は、2つ又は3つ以上のタイプの官能基で官能化されるのが良い。

#### 【0039】

本明細書において説明する実施形態で用いられる好ましい選択的吸着性材料の他の非限定的な例としては、微孔質材料、例えばゼオライト、 $AlPO$ 、 $SAP$ 、 $MOF$ （金属有機構成組織）、 $ZIF$ （ゼオライト系イミダゾレート構成組織、例えば  $ZIF-7$ 、 $ZIF-9$ 、 $ZIF-8$ 、 $ZIF-11$  等）及び炭素並びにメソ細孔材料、例えばアミン官能化  $MCM$  材料、 $SBA$ 、 $KIT$  材料が挙げられる。天然ガス流中に一般的に見受けられる酸性ガス、例えば  $H_2S$  及び  $CO_2$  の場合、例えば陽イオン性ゼオライト、アミン官能化メソ細孔材料、スタノシリケート、炭素のような吸着剤も又好ましい。

#### 【0040】

一例として、天然ガスからの  $CO_2$  除去の場合、或る特定の実施形態では、メタンよりも  $CO_2$  について反応速度論的選択性を示す8リング型ゼオライト材料の特定の等級を備えた吸着剤が処方される場合がある。この等級の8リング型ゼオライト材料の反応速度論的選択性により、メタンの輸送を阻止しながら  $CO_2$  をゼオライト結晶中に迅速に透過（拡散）させることができ、その結果、 $CO_2$  を  $CO_2$  とメタンの混合物から選択的に分離することが可能である。天然ガスからの  $CO_2$  の除去の場合、この特定等級の8リング型ゼオライト材料は、約2～約1000、好ましくは約10～500、より好ましくは約50～約300の  $Si/Al$  比を有する。注目されるべきこととして、本明細書で用いられる“ $Si/Al$ ”という用語は、ゼオライト構造のシリカとアルミナのモル比として定義される。本発明で用いるのに適した好ましい等級の8リング型ゼオライトにより、 $CO_2$  は、8リング型窓を通して内部細孔構造に接近することができ、その結果、 $CO_2$  とメタンの単一成分拡散係数の比（即ち、 $D_{CO_2}/D_{CH_4}$ ）が10を超え、好ましくは約50以上、より好ましくは約100以上、更により好ましくは200を超えるようにする。好ましい吸着性材料は、デカ-ドデカシル3R（Deca-Dodecasil 3R：DDR）であり、これは、ゼオライトである。

#### 【0041】

平衡制御型スイング吸着方法では、選択性の大部分は、吸着剤の平衡吸着特性により与えられ、吸着剤のマイクロ細孔又は自由体積中の軽い製品（例えば、メタン）の競合的吸着等温線は、望まれない。反応速度論的制御型スイング吸着方法では、選択性の大部分は、吸着剤の拡散特性によって与えられ、軽い種の吸着剤のマイクロ細孔及び自由体積中の輸送拡散係数は、重い種（例えば、 $CO_2$  又は  $H_2S$ ）の輸送拡散係数よりも小さい。また、マイクロ細孔微孔質吸着剤を用いる反応速度論的制御型スイング吸着方法では、拡散選択性は、吸着剤のマイクロ細孔の拡散の差又は吸着剤を構成する結晶又は粒子中の選択的拡散表面抵抗から生じる場合がある。

#### 【0042】

反応速度論的選択性吸着が用いられる場合、吸着剤層を実質的に一様な粒度の吸着剤粒子で形成することが好ましい。好ましい実施形態では、粒子は、特徴的な粒度の標準偏差が平均粒度の90%未満であるよう走査型電子顕微鏡により測定される粒度分布を有する。より好ましい実施形態では、標準偏差は、平均粒度の50%未満であるのが良く、最も好ましくは平均粒度の25%未満であるのが良い。また、吸着剤が反応速度論的に選択性を示す場合、固有の拡散時間係数を用いると、吸着剤の性能を特徴付けることができる。本発明の目的上、次の時間係数、即ち、吸着剤の反応速度論的挙動を特徴付けるための  $L^2/D(i)$  の  $\tau(i)$  が選択され、この場合、 $L$  は、各吸着剤粒子又は結晶の特徴的寸法（メートル）であり、 $D(i)$ （メートル<sup>2</sup>/秒）は、吸着剤中の各分子種（ $i$ ）の拡散係数である。標的ガス（例えば、 $CO_2$ ）に関する  $\tau$  は、これを分離する供給物流中の主要成分に関する  $\tau$  の  $1/20$  未満であることが好ましい。より好ましくは、

タウは、これが分離される供給物流中の主要成分のタウの  $1/50$  未満であるのが良い。最も好ましくは、タウは、これが分離される供給物流中の主要成分に関するタウの  $1/50$  未満である。吸着剤が反応速度論的選択性を有する場合、吸着剤粒子の特徴的寸法は、タウが吸着ステップの時間の  $1/4$  未満であり且つ吸着ステップの時間の  $1/40000$  を超えるよう選択されることも又好ましい。より好ましくは、タウは、吸着ステップの時間の  $1/10$  未満であり且つ吸着ステップの時間の  $1/40000$  を超える。

#### 【0043】

別の吸着剤構造及び材料に関する特徴としては、吸着剤床が構造化吸着剤接触器であることが挙げられ、これは、特徴 B2 と上述してある。構造化吸着剤接触器は、種々の流れ中のガスと吸着性材料との間の物質移動を可能にする広い表面領域を提供する一方で、吸着サイクル中の迅速ステップに遭遇する高い流速に関して吸着剤床前後の圧力降下を減少させるよう流体抵抗を減少させるよう利用可能である。幾つかの非限定的な形式の吸着剤構造を本発明の実施において使用することができ、このような吸着剤構造としては、一体形構造、螺旋巻き構造及び中空ファイバ構造が挙げられる。接触器の例示の実施形態が図 1～図 6 に提供されている。有利には、これら構造は、吸着剤、メソ細孔充填材及び構造材料、例えばセラミック、ガラスを用いた熱質量体の混合マトリックス又は吸着剤とメソ細孔充填材のマトリックスで被覆された金属から直接構成されるのが良い。メソ細孔充填材及び熱質量体は、或る特定の幾つかの用途に関して不要である場合がある。一体形構造は、代表的には、マイクロチャンネルを形成するようダイを介する材料の押し出しによって作られる。ただし、他の方法、例えばエッチング金属プレートの拡散接合が利用可能である。構成方法としては、吸着剤、メソ細孔充填材及び熱質量体の混合マトリックスを押し出し又は構造材料、例えばセラミック、金属又はプラスチックを押し出し、その後一体形マイクロチャンネルの内側に吸着剤及びメソ細孔充填材料の混合マトリックスを薄め塗布する方法が挙げられる。加うるに、一体形構造は、フローチャンネルを接合前にエッチングにより形成された金属プレートのスタックを拡散接合し、次にフローチャンネルの内側を吸着剤及びメソ細孔充填材のマトリックスで薄め塗布することによって構成できる。

#### 【0044】

好ましい実施形態では、吸着剤は、平行チャンネル接触器中に組み込まれる。「平行チャンネル接触器」という表現は、本明細書においては、実質的に互いに平行なフローチャンネルが構造体中に組み込まれた構造化されている（特別設計されている）接触器を含む吸着剤接触器のサブセットとして定義される。平行フローチャンネルは、米国特許出願公開第 2008/0282892 号明細書及び同第 2008/0282886 号明細書に詳細に記載されており、これら米国特許出願公開の両方を参照により引用し、これらの記載内容を本明細書の一部とする。これらフローチャンネルは、種々の手段によって形成でき、吸着性材料に加えて、構造体は、例えば支持材料、ヒートシンク材料及びボイド減少コンポーネントのようなコンポーネントを有するのが良い。

#### 【0045】

押し出しプロセスにより多様なモノリス（一体物）形状を形成することができる。円筒形モノリスの一例が図面の図 1 に概略的に示されている。円筒形モノリス 1 は、モノリスの全長にわたって延びる複数本の平行なフローチャンネル 3 を有している。これらフローチャンネル 3 は、所与の接触器の全てのチャンネルが実質的に同一のサイズのチャンネルギャップを有する限り、約 5～約 1,000 ミクロン、好ましくは約 50～約 250 ミクロンの直径（チャンネルギャップ）を有するのが良い。チャンネルは、種々の形状のものであって良く、このような形状としては、丸形、正方形、三角形及び六角形が挙げられるが、これらには限定されない。チャンネル相互間の空間は、吸着剤 5 で占められている。図 1 に示されているように、チャンネル 3 は、モノリスの体積の約 25% を占め、吸着剤 5 は、モノリスの体積の 75% を占める。吸着剤 5 は、モノリスの体積の約 50%～約 98% を占めるのが良い。吸着剤の有効厚さは、次のように、吸着剤 5 及びチャンネル構造体により占められる体積フラクション（分率）から定めることができる。

（吸着剤の有効厚さ =  $1/2 \cdot$  チャンネル直径  $\cdot$  （吸着剤の体積フラクション / チャネ

ルの体積フラクション)

#### 【0046】

図面の図2は、モノリスの長さを貫通して延びる供給物チャネル3を示す長手方向軸線に沿う断面図であり、フローチャネルの壁は、全体が吸着剤5に結合剤、メソ細孔充填材及びヒートシンク材料を加えたもので形成されている。

#### 【0047】

吸着剤層5の小さな断面を拡大した略図が図面の図3に示されている。吸着剤層5は、微孔質吸着剤又はポリマー粒子7、固体粒子(熱質量体)9、ヒートシンクとして働く遮断剤13、開いたメソ細孔及びマクロ細孔11で構成されている。図示のように、微孔質吸着剤又はポリマー粒子7は、吸着剤層の体積の約60%を占め、熱質量体9の粒子は、この体積の約5%を占める。この構成により、間隙率(フローチャネル)は、微孔質吸着剤又はポリマー粒子で占められる体積の約55%である。微孔質吸着剤5又はポリマー粒子7の体積は、吸着剤層の体積の約25%から吸着剤層の体積の約98%までに及ぶ場合がある。実際には、熱エネルギーを吸収して温度上昇を制限するために用いられる固体粒子9の体積フラクションは、吸着剤層の体積の約0%~約75%、好ましくは約5%~約75%、より好ましくは約10%~約60%である。メソ細孔非吸収性又は遮断剤13は、粒子相互間に残された所望量の空間又はボイドを満たし、その結果、吸着剤層5中の開いたメソ細孔及びマクロ細孔11の容積フラクションは、約30容積%以下、又は約20容積%以下又は10容積%以下である。

#### 【0048】

モノリス接触器が反応速度論的分離(主として拡散制御方式)を利用するガス分離プロセスで用いられる場合、微孔質吸着剤又はポリマー粒子7が実質的に同一サイズ又は粒度であることが有利である。個々の微孔質吸着剤又はポリマー粒子7の体積の標準偏差が反応速度論的に制御されるプロセスに関し、平均粒子体積の100%未満であることが好ましい。より好ましい実施形態では、個々の微孔質吸着剤又はポリマー粒子7の体積の標準偏差は、平均粒子体積の50%未満、より好ましくは平均粒子体積の25%未満である。ゼオライト吸着剤に関する粒子サイズ又は粒度分布は、粒子を合成して作るために用いられる方法によって制御できる。また、あらかじめ合成された微孔質吸着剤粒子を例えば重力沈降カラムのような方法の使用によりサイズ又は粒度で分離することが可能である。

#### 【0049】

図面の図4は、平行チャネル接触器の小さな拡大領域の断面図である。この図は、ガスフローチャネル3を形成するよう吸着剤床構造体9の内部を被覆している吸着剤層5の吸着性材料を示している。吸着剤層5は、メソ細孔充填材及び他の材料を含んでも良く又は含んでいなくても良い。

#### 【0050】

図面の図5は、本発明で用いるのに適した吸着剤接触器の螺旋巻き形態を示している。螺旋巻き構造体は、代表的には、単一の平べったいシートを巻いて組立体にすることによって作られる。シートを通る流れが存在しないことが好ましい。螺旋巻きシートの層相互間の間隔を任意適当な方法によって設定することができる。以下の非限定的な方法、即ち、長手方向スパーワイヤの使用、シートのディンプリング又は波形成形及びシートへの一様なサイズ又は粒度の粒子の付着を使用することができる。非限定的な構成方法としては、吸着剤、メソ細孔充填材及び熱質量体の混合マトリックスで作られた単一シートを螺旋巻きすること、吸着剤及びメソ細孔充填材の混合マトリックスを薄板金に薄め塗布し、次にシートを螺旋巻きすること、薄板金又はメッシュを螺旋巻きし、次に吸着剤及びメソ細孔充填材の混合マトリックスを螺旋巻き組立体に薄め塗布することが挙げられる。

#### 【0051】

図面の図6は、中空ファイバで構成された吸着剤接触器を示している。複数本の中空管を多管式熱交換器の管束と同様な管束の状態に束にして組立体を形成することによって中空管構造体を形成することができる。注封材料、例えば中空ファイバ材料と適合性のあるエポキシによって中空管の各端部を終端させるのが良い。ガス流は、中空管の内部か外部

かのいずれかに沿って流れるのが良いが、いずれの場合においても、組立体の長手方向軸線に平行である。中空管の壁を通るガス流が存在しないことが好ましい。

#### 【0052】

中空ファイバ吸着剤構造体を形成する好ましい一方法は、先ず最初に、吸着剤、メソ細孔充填材及び熱質量体の混合マトリックスから中空ファイバを製作し、次に中空ファイバを束ね、次にファイバの外側周りの空間に注封材料を充填してガスがファイバの内部を通して流れることしかできないようにすることである。

#### 【0053】

別の方法では、先ず最初に、中空ファイバを吸着剤、メソ細孔充填材及び熱質量体の混合マトリックスから製作し、次に中空ファイバを束ねてファイバの両端部を注封材料で終端させ、ガスがファイバの内側と外側の両方をこれに沿って流れることができるようにする。

10

#### 【0054】

中空ファイバ構造体を作る更に別の方法では、吸着剤とメソ細孔充填材の混合マトリックスを金属（例えば、皮下注射針）、セラミック、プラスチック等から成る郡から選択された非限定的な材料で構成された小径中空管の内側上に薄め塗布し、次にファイバの外側周りの空間に注封材料を充填してガスがファイバの内側しか通って流れることができないようにする。

#### 【0055】

構造体を作る更に別の方法では、金属、セラミック、プラスチック等から選択された材料で構成された小径の中空管の組立体を製作し、次に両端部を注封材料で又は溶接終端部で終端させ、次に管の内側に吸着剤及びメソ細孔充填材の混合マトリックスを薄め塗布する。

20

#### 【0056】

さらに、別の方法では、吸着剤及びメソ細孔充填材の混合マトリックスを中空ファイバの内側と外側の両方に薄め塗布することを除き上述した方法と同一の方法で組立体を構成する。

#### 【0057】

これら構造化接触器は、RC - PSAシステムのための単一の吸着剤床を種々の仕方で形成するために使用できる。一方法では、吸着剤床は、吸着剤床の長さに沿って作られた単一の構造化吸着剤接触器で構成される。別の方法では、吸着剤床は、吸着剤床の全長をもたらしよう互いに積み重ねられた構造化接触器の多数の短いセグメントで構成されるのが良い。この方法では、構造化接触器のセグメントを隣り合うセグメント相互間のギャップの有無にかかわらず設置することができる。隣り合うセグメント相互間に僅かなギャップ、例えば1000  $\mu\text{m}$ 未満又は好ましくは500  $\mu\text{m}$ 未満、更により好ましくは200  $\mu\text{m}$ のギャップを提供することにより、セグメント相互間のガスの再分布が可能になり、それにより構造化接触器のフローチャンネル内の分布不良の影響を減少させることができる。

30

#### 【0058】

2種類以上の吸着性材料を利用した実施形態の場合、特徴B3として上述されている構造化吸着剤床内の種々の吸着性材料の配置は、RC - PSAシステムの性能に影響を及ぼす場合がある。これらの実施形態では、2種類又は3種類以上の吸着剤を含む複合吸着剤床を使用することができ、各吸着剤は、供給物流からの互いに異なる汚染物質を優先的に吸着する。複合吸着剤床を数種類の互いに異なる仕方で、例えば、各々に互いに異なる吸着性材料が被着されたセグメント状構造化接触器を用いて構成できる。一例として、天然ガスからのCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>S除去の場合、吸着剤床の第1のセグメントがH<sub>2</sub>S除去のためのKIT - 6支持体上に被着されたアミン官能化吸着剤を含み、吸着剤床を構成する残りのセグメントがCO<sub>2</sub>除去のためのDDR吸着剤を含む複合吸着剤床を使用するのが良い。この実施形態では、H<sub>2</sub>Sは、供給物流が第1のセグメントを通過する際に供給物流から除去され、次に、供給物流が吸着剤床の残りのセグメントを通過しているときにCO<sub>2</sub>

40

50

が供給物流から除去される。このように複合床を用いた場合の利点は、1つの吸着剤床セグメントから汚染物質を脱着することにより他方の吸着剤床セグメントのための分圧パーズが得られ、それによりそれぞれの吸着剤床から他の汚染物質の除去が促進されるということにある。上述の実施例に関連して、説明すると、ブローダウンステップ中、DDRを含む床のセグメントから脱着されたCO<sub>2</sub>をアミン官能化吸着剤を含む第1のセグメントを通して向流方向に流すことができ、それにより実質的にH<sub>2</sub>Sのない分圧パーズを提供し、それによりH<sub>2</sub>Sを複合吸着剤床の第1のセグメントから脱着させることができる。このように、複合床の第1のセグメントをH<sub>2</sub>Sの低いレベルまでクリーニングすることができ、その結果、ppmレベルのH<sub>2</sub>Sを含む高純度製品流を次の吸着ステップ中に生じさせることができる。複合床のH<sub>2</sub>S吸着セグメントのこの有効パーズは、H<sub>2</sub>Sが吸着ステップ中に吸着剤床のDDRセグメント中に漏出しなくても有効であり、したがって、床のDDRセグメント中のCO<sub>2</sub>は、実質的にH<sub>2</sub>Sが含まれないようになる。

10

#### 【0059】

吸着剤床内の2種類の吸着性材料も又、一方の吸着性材料の量が他方の吸着性材料の量よりも実質的に多いことを条件として、吸着剤床全体にわたって材料を均一に分散させることによって配置できる。例えば、上述したように天然ガスからのH<sub>2</sub>S及びCO<sub>2</sub>除去の場合、アミン官能化材料よりも約10倍のDDRが必要である。好ましい実施形態では、H<sub>2</sub>S選択性吸着剤の量は、CO<sub>2</sub>選択性吸着剤量の五分の一未満である。これら材料が吸着剤接触器に沿って一様に混合されると共に分布される場合、CO<sub>2</sub>が吸着剤床中に分布して設けられたアミン官能化材料の分圧パーズを提供してH<sub>2</sub>Sを実質的にクリーニングし、それにより高純度メタンを次の吸着ステップで得ることができるという同じ結果が達成される。

20

#### 【0060】

RC-PSAシステムの製品回収率を特徴B4として上述したようにメソ細孔充填材の使用により高めることができ、この特徴B4は、接着剤床中のボイド空間を減少させるために利用できる。その結果、ボイド空間内に取り込まれた製品ガスの量が減少し、その結果、再生中に汚染物質と共に失われる製品ガスが少なくなり、それにより製品ガスの回収率が向上する。メソ細孔充填材の使用は、米国特許出願公開第2008/0282892号明細書、同第2008/0282885号明細書及び同第2008/028286号明細書に記載されており、これら米国特許出願公開の各々を参照により引用し、その記載内容全体を本明細書の一部とする。吸着剤チャンネル壁内に存在する掃過できない（非掃過の）ボイド空間をメソ細孔及びマクロ細孔により占められる全容積によって定めることができる。メソ細孔は、IUPACによって20～500オングストロームサイズ範囲のサイズを持つ細孔であると定められる。マクロ細孔は、本明細書においては、500オングストロームを超え且つ1ミクロン未満のサイズを持つ細孔であると定義される。フローチャンネルのサイズが1ミクロンを超えているので、これらフローチャンネルは、マクロ細孔容積の一部とは見なされない。非掃過ボイド空間は、本明細書においては、直径が20オングストローム～10,000オングストローム（1ミクロン）の吸着剤中の細孔により占められる開放細孔容積を吸着剤構造体中の関連のメソ細孔及びマクロ細孔を含む吸着性材料により占められる接触器の全容積で除算して得られるものとして定義される。以下ひとまとめにメソ細孔と呼ぶ非掃過温度空間を減少させるには、粒子相互間のメソ細孔を充填して開放容積を減少させる一方で、吸着剤層中の迅速なガス輸送を可能にするのが良い。非掃過ボイド空間のこの充填は、迅速な脱着ステップ中に失われる所望の製品の量を許容レベルまで減少させると共に脱着後における高度の吸着剤床純度の達成を可能にする上で望ましい。このようなメソ細孔充填は、種々の仕方で達成できる。例えば、ポリマー充填材、例えばシリコンゴム又は固有の多孔度を有するポリマーをH<sub>2</sub>S及びCO<sub>2</sub>の迅速拡散と共に利用するのが良い。変形例として、メソ細孔度及び／又はマクロ細孔度を有する合成炭素を用いてもボイド空間を充填することができる。さらに別の方法では、ボイド空間を小さなサイズの不活性固体で充填し又はボイド空間を所望のガスが迅速に拡散する補充可能な液体（例えば、水、溶剤又は油）をボイド空間に充填することである。好ましくは、

30

40

50

接着剤床内のボイド空間を開放細孔容積の約40容量% (vol. %) 以下、好ましくは30 vol. %未満、より好ましくは20 vol. %未満、更により好ましくは10 vol. %未満、最も好ましくは約5 vol. %以下に減少させる。

#### 【0061】

吸着剤構造及び材料に関する特徴に加えて、種々の吸着システム構成又は構成上の特徴を他の特徴に加えて又はプロセスに対する別の改善策として利用することができる。このような一実施形態は、特徴C1として上述したRC-PSAシステムからの回収率を向上させるためのRC-PSAユニットの直列配置を含むのが良い。一例として、RC-PSAユニットの直列配置を利用すると、非製品流を第1のRC-PSAユニットから第2のRC-PSAユニットに通して第1のRC-PSAユニットの非製品流から製品を除くことによって標的ガス又は製品の回収率及び純度を高めることができる。一例として、酸性ガスを天然ガス流から除去してこのシステムの第1のRC-PSAユニット中に高純度のメタン流を生じさせることができる。第1のRC-PSAユニットからの酸性ガスは、所与のフラクションのメタンを含む場合があり、これは、第2のRC-PSAユニットを用いて除去できる。第2のRC-PSAユニットからのメタン製品を再循環させることができ又は施設内のどこか別の場所で利用することができ、酸性ガスを第2のRC-PSAユニットから排出することができ又は処分のために運び出すことができる。第2のRC-PSAユニットを用いてメタンを捕捉することによって、RC-PSAシステム全体は、高圧天然ガスを得るための高い製品回収率及び高い製品純度さえも達成する。

#### 【0062】

また、別の特徴として、均圧化容器又はタンクを利用すると特徴C2として上述したRC-PSAシステムの生産性を高めると共に必要なサイクル時間全体を短縮することができる。米国特許出願第61/594,824号明細書に記載されているように、1つ又は2つ以上の独立圧力容器をRC-PSAシステム内の吸着剤床について各均圧化ステップのために提供するのが良く、このような米国特許出願を参照により引用し、その記載内容を本明細書の一部とする。即ち、均圧化容器又はタンクと呼ばれる専用圧力容器は、吸着剤床の1つに直接連結される。脱着ステップ中に吸着剤床から引き出されたガスは、均圧化タンク内に一時的に貯蔵され、次に、同一の吸着剤床の再加圧のためのサイクル中に後で用いられる。管類及び弁類に関する距離が専用均圧化容器の使用により短くなるので、吸着剤床と均圧化タンクとの間の均圧化ステップの時間間隔が代表的には、2つの吸着剤床相互間の均圧化に必要な時間よりも短く、したがってサイクル時間全体を短くすることができる。その結果、吸着剤床内で利用される吸着性材料の量が減少し、スイング吸着システムのサイズ及び重量全体を減少させることができ、他方、性能を高めることができる(低いパージ流量、低い再循環圧縮等)。さらに、RC-PSAシステムのための管及び弁の量が減少する。と言うのは、床間連結が均圧化ステップに関して不要だからである。

#### 【0063】

上述の特徴をPSAシステム中に組み込むと高圧天然ガス処理のための性能を向上させることができ、それにより高い回収率、高い純度又は高い回収率と高い純度の両方が得られる分離が可能である。図7～図9は、本明細書において説明した特徴を分離ためにどのように組み合わせれば良いかを示す例示のPSAシステムの略図である。図7では、高いメタン回収率は、PSAシステム700を回収パージ(特徴A2)を備えた迅速サイクル(特徴A1)で適当な中間圧力(特徴A5)において作動させると共に多数回のブローダウンステップ(特徴A6)を用いることによって提供される。CO<sub>2</sub>について反応速度論的選択性を示すゼオライト(特徴B1)で被覆された構造化接触器(特徴B2)が用いられ、ボイド空間は、メソ細孔充填材(特徴B4)の使用により減少する。RC-PSAシステム700の例示の実施形態を97%超えるメタン回収率を達成するために30%酸性ガスを含む天然ガスを55 barで処理するための実施例1及び実施例2において更に説明する。

#### 【0064】

図8に示されている別の実施例では、システム800内の一連の2つのPSAユニット

を用いて高いメタン回収率と高い製品純度の両方が達成される。P S Aユニット8 0 1, 8 2 1は、迅速サイクル（特徴A 1）、回収パージ（特徴A 2）、製品パージ（特徴A 3）、パージ圧力の選択（特徴A 5）、C O<sub>2</sub>の反応速度論的分離のための別々の材料を含む構造化吸着剤接触器（特徴B 2）、2つの別々のセグメント（特徴B 3）の状態で接触器内に配置されたH<sub>2</sub>S平衡吸着（特徴B 1）、メソ細孔充填材を組み込んでボイド容積を減少させること（特徴B 4）を含む上述した特徴を利用し、回収率を向上させる。メタン回収率を増大させるには、2つのP S Aユニットを直列状態で利用し（特徴C 1）、それにより第2のP S Aユニット8 2 1を用いて第1のP S Aユニット8 0 1からの酸性ガス流中に失われるメタンを捕捉する。P S Aシステムは又、サイクル時間を短縮すると共に生産性を向上させるために均圧化タンク（特徴C 2）を利用するのが良い。R C - P S Aシステム8 0 0の性能及び詳細は、1 2 % C O<sub>2</sub>及び0 . 0 1 ~ 0 . 1 % H<sub>2</sub>Sを含む天然ガスを処理して1 . 5 %未満のC O<sub>2</sub>及び4 p p m未満のH<sub>2</sub>Sを含むメタンを生じさせる一方で9 9 %を超える回収率を達成するために実施例3及び実施例4において説明されている。

10

#### 【0 0 6 5】

図9に示されている更に別の実施形態では、単一のP S Aユニット9 0 0で高いメタン回収率と高い製品純度の両方が達成される。このP S Aユニットは、適当な中間圧力（特徴A 5）で回収パージ（特徴A 2）を含む迅速サイクルモード（特徴A 1）で作動させ、次に高い製品純度を達成するよう真空圧力（特徴A 4）へのブローダウンを行う。構造化吸着剤接触器（特徴B 2）をC O<sub>2</sub>の反応速度論的分離及び2つの別々のセグメント（特徴B 3）の状態で接触器内に配置されたH<sub>2</sub>Sの平衡吸着（特徴B 1）のための2つの特定の材料に用い、メソ細孔充填材を混入してボイド空間（特徴B 4）を減少させると共に回収率を向上させる。均圧化タンク（特徴C 2）も又、必要なサイクル時間を短縮し、それによりシステムの生産性を向上させるために利用できる。R C - P S Aシステム9 0 0の性能及び詳細は、1 2 % C O<sub>2</sub>及び0 . 0 1 ~ 0 . 1 % H<sub>2</sub>Sを含む天然ガスを処理して1 . 5 %未満のC O<sub>2</sub>及び4 p p m未満のH<sub>2</sub>Sを含むメタンを生じさせる一方で9 9 %を超える回収率を達成するために実施例5において説明されている。

20

#### 【0 0 6 6】

例示目的で提供され、本発明を限定するものとは見なされない以下の実施例を参照すると、本発明を良好に理解することができる。

30

#### 【0 0 6 7】

##### 実施例1

この実施例は、図7のR C - P S Aシステム7 0 0を用いた高圧での天然ガスからのC O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sの除去の仕方を示している。図7の単純化されたプロセス流れ図を参照すると、R C - P S Aユニット7 0 1は、供給物流から汚染物質を除去するよう種々の圧縮機7 1 0 a ~ 7 1 0 eと一緒に利用される。R C - P S Aユニット7 0 1は、以下に詳細に説明するように弁及び管を介して互いに連結された多数の吸着剤床を有している。作動させるため、供給物流を導管7 0 2, 7 0 4によりR C - P S Aユニット7 0 1に流す。供給物流は、好ましくは、天然ガスを含み、天然ガスは、圧縮機7 1 0 aと関連した回収パージ出口導管7 0 3からの再循環流と混ぜ合わされるのが良い。メタンに富んだ精製された製品流が吸着剤床、R C - P S Aユニット7 0 1の内部述弁及び管相互間の圧力降下に起因して僅かに減少した圧力で導管7 0 6を通してR C - P S Aユニット7 0 1から出る。この実施例では、導管7 0 2を通して流入する供給物ガスは、3 0 %酸性ガス（C O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S）及び7 0 % C H<sub>4</sub>を含んでいる。供給物流及び再循環流の圧力は、約5 5 b a r - aである。導管7 0 6を通して出る製品流は、6 %酸性ガス及び9 4 % C H<sub>4</sub>を含み、圧力は、約5 4 b a r - aである。

40

#### 【0 0 6 8】

回収パージ流を導管7 0 8によりR C - P S Aユニット7 0 1に流すのが良い。このパージ流は、酸性ガス（C O<sub>2</sub>及び／又はH<sub>2</sub>S）に富んでおり、このようなパージ流は、以下に詳細に説明するR C - P S Aサイクル中のブローダウンステップから出る流出液で構

50

成されるのが良い。回収パージ流の目的は、吸着剤接触器チャネル及び吸着剤層中のボイド空間からメタン及び他の炭化水素を掃過することにある。このパージからの出力は、圧縮機710a内で圧縮されて導管703を介してRC-PSAユニットの供給部に再循環して戻される。このように、メタンは、酸性ガスと共に失われることなく捕捉され、したがって、RC-PSAシステムの回収率が向上する。

#### 【0069】

RC-PSAユニット701から脱着された酸性ガスは、3つの互いに異なる圧力レベルで出て処分のために酸性ガスを圧縮するために必要な電力消費量を最小限に抑える。最低圧力は、汚染物質の脱着を増大させて次の吸着ステップにおいて製品純度を高めるよう約1bar-aに設定される。残りの2つのブローダウンステップに関する圧力レベルは、酸性ガス圧縮機との一体化を最適化して電力消費量を減少させるよう選択されている。代表的な酸性ガス圧縮機は、約3の圧力比で動作し、したがって、ブローダウン圧力レベルは、3bar-a及び9bar-aである。圧力比は、吐き出し圧力を吸い込み圧力で除算して得られる値である。図7に示されているように、1bar-aでの低压排出物は、圧縮機710b内で圧縮されて約3bar-aで中間圧力排出物と混合されて圧縮機710c内で圧縮される。圧縮機710cからの排出物は、約9bar-aで高压排出物と混合されて圧縮機710d内で圧縮される。圧縮機710dの出力は、約19bar-aであるのが良く、この出力は、パージ流として導管708に送られて圧縮機710eに送られて更に圧縮され、その後更に処理される一部分を含むのが良い（例えば、処分ウェル、パイプライン及び／又はその他に注入される酸性ガス）。

#### 【0070】

各RC-PSAユニット701は、14個の吸着剤床で構成され、これら吸着剤床の各々は、複数本のガスフローチャネルを備えた構造化接触器で構成されている。ガスフローチャネルの水力直径は、20~1000ミクロン、好ましくは25~400ミクロン、更により好ましくは40~125ミクロンである。接触器を貫通して設けられたガスフローチャネルの全長は、0.2~3メートル、好ましくは0.5~1.5メートルであり、最も好ましくは、0.75~1.25メートルである。構造化接触器は、各セグメントが複数本のフローチャネルを有し、ガスが一セグメント中のフローチャネルから別個のセグメント中のフローチャネルまで順次流れるようその長さに沿ってセグメント化されているのが良い。接触器の長さに沿って1~10個のセグメントが設けられるのが良い。吸着剤床の入口側においてフローチャネルを通るガスの物理的流速は、1~10メートル/秒であり、好ましくは2~5メートル/秒である。フローチャネルを通るガスの流体抵抗により、吸着ステップ中、供給物圧力、供給物粘度、チャネル水力直径及びチャネル全長と入口供給物速度の組み合わせにより計算して8bar-a未満、好ましくは4bar-a未満、より好ましくは2bar-a未満の圧力降下が生じる。

#### 【0071】

構造化吸着剤接触器内のガスフローチャネルは、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sに対して選択性を示す吸着性材料を含む層で作られており、この層は、構造化接触器壁上に位置しても良く又はその少なくとも何分の一かの一部であっても良い。この層は、メソ細孔充填材料を更に含むのが良く、このようなメソ細孔充填材料は、層中のボイド空間を30容量%未満、より好ましくは20容量%未満、より好ましくは10容量%未満又は最も好ましくは4容量%未満で減少させる。層の平均厚さは、25~450ミクロン、好ましくは30~200ミクロン、最も好ましくは50~125ミクロンであるのが良い。好ましい実施形態では、吸着性材料は、ゼオライトであり、CO<sub>2</sub>に関して50を超え、好ましくは100を超え、更により好ましくは200を超える反応速度論的選択性比を有する。反応速度論的選択性比は、汚染物質、例えばCO<sub>2</sub>の拡散速度を、製品、例えばメタンの拡散速度で除算した値である。吸着ステップ中、チャネルの長さに沿う吸着剤中へのCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sの平均装填量の変化は、1g当たり0.2ミリモル(mmol/g)を超え、より好ましくは0.5mmol/gを超え、最も好ましくは1mmol/gを超え、この場合、平均装填量は、吸着剤の1g当たり吸着される汚染物質のミリモルとして表される。

## 【0072】

RC - PSAユニット701を作動させるには一連のステップを迅速に繰り返し、このような一連のステップは、吸着ステップ及び次のサイクルでの吸着ステップに先立って吸着剤床を再生する多数のステップを含む。同じ一連のステップを各吸着剤床によって連続的に実施し、各層に関するサイクルのタイミングを他の床と同期させて供給物流、製品流及びパージ流の連続した流れを生じさせるのが良い。正確なステップ及びサイクルタイミングの選択は、供給物流のガス組成、製品仕様、汚染物質処分及び全体的炭化水素回収率で決まる。この実施例では、RC - PSAユニット701に関し、連続流れ作業を行うためにサイクルを完了するには14個の吸着剤床が必要である。

## 【0073】

単一吸着剤床に関するサイクルステップが吸着剤床の圧力と時間との関係を表すグラフ図を用いて示されており、これは、図10に示されている。FD（供給物流に関する）として示された接着剤ステップ中、酸性ガスは、接着剤床中に吸着され、精製されたメタン製品が作られる。製品流中への酸性ガスのかなりの漏出が生じる前に供給物流の流れを停止させ、吸着剤床を符号E1及びE2で示されている2つの均圧化ステップによって減圧する。製品流中への酸性ガスのかなりの漏出は、吸着剤床が50%を超える装填状態にあるとき、好ましくは75%を超える装填状態にあるときに起こる。各ステップ後に短時間の保持が設けられ、これは、図示されていない。均圧化ステップ後、吸着剤層中のフローチャンネル及びボイド空間内に残存しているメタンを回収するためにPとして示されている回収パージステップを実施する。次に、吸着剤床を3つのブローダウンステップによって減圧して圧力を減少させ、それにより酸性ガスを吸着剤床から脱着させ、これは、BDで示されている。酸性ガスを可能な程度まで脱着させた後、吸着剤床をR1、R2として示されている2つの再加圧ステップ及びFRとして示されている供給物再加圧ステップによって再加圧する。2つの再加圧ステップR1、R2のためのガス源は、再加圧ステップE1、E2を同時に受けている別の吸着剤床に由来する。供給物再加圧ステップのためのガスは、図7の導管704を介して供給物流からRC - PSAユニット中に得られる。

## 【0074】

14個の吸着剤床の各々に関するタイミングは、供給物流、製品流及びパージ流が連続であるように同期する。全部で14個の吸着剤床のサイクルスケジュールが図11A及び図11Bに示されている。2つの群をなす吸着剤床1101、1102が示されており、第1群1101に属する吸着剤床は、シーケンスグラフの頂部に1～7で示され、第2群1102に属する吸着剤床は、シーケンスグラフの底部に8～14で示されている。図11Aは、参照符号Dで示されているように、図11Bと連続関係にあるシーケンスの一部である。定常作動中、2つの吸着剤床は、吸着ステップを行っており、この場合、酸性ガスは、供給物流から除去されて精製されたメタン製品が得られる。各吸着剤床に関するサイクルのタイミングは、連続供給物及び製品流が達成されるようステージングされる。例えば、図11Aの床2は、床1が吸着ステップを停止した直後に吸着ステップ（FDで示されている）の開始等をする。同様に、パージステップ及びブローダウン流に関して連続した流れが酸性ガス圧縮機に提供される。吸着剤床相互間のサイクルのタイミングも又、1つの床に関する第1の均圧化ステップE1が別の床の再加圧ステップR1と一致して減圧ステップ中に取り出されたガスが別の床を再加圧するために用いられるよう同期される。例えば、図11Aの吸着剤床7は、吸着剤床2が再加圧ステップR1を行うのと同時に均圧化ステップE1を行う。

## 【0075】

サイクル中のステップの各々に関する圧力レベル、流れ方向及び持続時間について以下に更に説明する。以下のサイクルに関する説明では、「並流」という用語は、床の供給物側から製品側へのガスの流れを意味し、「向流」という用語は、その逆の方向の流れを意味している。以下は、好ましい一サイクルである。

FD：第1の吸着剤床からの55 bar - aでのCO<sub>2</sub>の吸着及び精製メタンの生産（並流）。

E 1 : 第 1 の吸着剤床を約 5 5 b a r - a から約 3 5 . 5 b a r - a に減圧してガスを別の吸着剤床に送って約 1 9 b a r - a から約 3 5 . 5 b a r - a に加圧する (並流)。

E 2 : 第 1 の吸着剤床を約 3 5 . 5 b a r - a から約 1 9 b a r - a に減圧してガスを別の吸着剤床に送って約 1 . 2 b a r - a から約 1 9 b a r - a に加圧する (並流)。

P : 第 1 の吸着剤床を約 1 9 b a r - a で 9 b a r - a でのステップ B D 1 からのガスの一部分でパージし、第 1 の吸着剤床は、パージ圧力に圧縮される。パージステップ中に吸着剤床から押し退けられたガスは、5 5 b a r - a に圧縮され、そして供給物導管に再循環される (並流)。

B D 1 : 第 1 の吸着剤床を約 1 9 b a r - a から約 9 b a r - a にブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第 3 段に排出する (向流)。

B D 2 : 第 1 の吸着剤床を約 9 b a r - a から約 3 b a r - a にブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第 2 段に排出する (向流)。

B D 3 : 第 1 の吸着剤床を約 3 b a r - a から約 1 . 2 b a r - a にブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第 1 段に排出する (向流)。

R 2 : ステップ E 2 を行っている更に別の吸着剤床から引き出されたガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 1 . 2 b a r - a から約 1 9 b a r - a に再加圧する (向流)。

R 1 : ステップ E 1 を行っている更に別の吸着剤床から引き出されたガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 1 9 b a r - a から約 3 5 . 5 b a r - a に再加圧する (向流)。

F R : 供給物導管からのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 3 5 . 5 b a r - a から約 5 5 b a r - a に再加圧する (並流)。

#### 【0076】

サイクル中の各ステップの持続時間は、次の通りである。

F D : 1 . 5 秒間の吸着

H 1 : 0 . 2 5 秒間の保持

E 1 : 0 . 7 5 秒間の減圧

E 2 : 0 . 7 5 秒間の減圧

P : 0 . 7 5 秒間のパージ

H 2 : 0 . 2 5 秒間の保持

B D 1 : 0 . 7 5 秒間のブローダウン

B D 2 : 1 . 2 5 秒間のブローダウン

B D 3 : 2 . 0 秒間のブローダウン

H 3 : 0 . 2 5 秒間の保持

R 2 : 0 . 7 5 秒間の再加圧

R 1 : 0 . 7 5 秒間の再加圧

F R : 0 . 5 0 秒間の再加圧

#### 【0077】

全部で 1 0 . 5 が上述のサイクルステップを完了させるのに必要である。この実施例では、吸着剤ステップ持続時間は、C O<sub>2</sub> 及びメタンの拡散速度で設定され、この場合、吸着ステップの短い長さにより、迅速に拡散している C O<sub>2</sub> 分子が吸着性材料内の平衡吸着能力に達し、その後、ゆっくりと拡散するメタンが実質的に吸着性材料中に拡散することができる。吸着ステップ後に吸着剤床内の圧力をできるだけ迅速に減少させて吸着剤粒子中へのメタンのそれ以上の拡散を減少させ、その結果、メタンの損失を減少させるようにすることが好ましい。さらに、再生ステップに要する全時間は、吸着剤床の生産性を最大にするようにできるだけ短いことが好ましい。均圧化ステップの全てに要する全時間間隔は、吸着ステップの 1 0 倍未満、好ましくは 5 倍未満であることが好ましい。最も好ましくは、均圧化ステップの全てに要する全時間は、吸着ステップの全時間よりも短い。また、再加圧ステップの全てに要する全時間は、吸着ステップの全時間の 1 0 倍未満、好ましくは 5 倍未満である。再加圧ステップの全てに要する全時間は、吸着ステップの全時間よりも短いことが最も好ましい。

#### 【0078】

この実施例において説明しているRC-PSAシステムの結果としての性能は、上述のパラメータを用いてシミュレーションにより予測された。14個の吸着剤床を有する単一のRC-PSAユニットは、30%酸性ガス及び70%メタンを含む150MSCFDの供給物ガスを処理して約5.4%酸性ガス及び残部メタンを含む108MSCFDの製品ガスを生じさせることができる。約98%のメタン回収率がRC-PSAシステムで達成された。約94%酸性ガスを含む排出物流も又処分のために生じた。従来型PSAシステムは、この構成の天然ガスをこれらの条件で処理するこのRC-PSAシステムで実証された高い回収率を提供することはない。また、このシステムは、従来型分離技術と比較して重炭化水素の損失分を減少させる。

【0079】

10

## 実施例2

この実施例は、実施例1のRC-PSAシステムの改造サイクルを説明する。この実施例では、図7のRC-PSAシステム700が実施例1で説明した同一の供給物ガスを処理するために用いられている。各吸着剤床の構成は、実施例1と同一であり、フローチャネル寸法、吸着剤床長さ、吸着性材料、メソ細孔充填材等を含む。しかしながら、吸着剤床の数は、実施例1の場合の2つの均圧化ステップではなく、3つの均圧化ステップを利用した改造サイクルに対応するよう14個から16個に増大している。

この実施例に関する16個の吸着剤床のサイクルスケジュールが図12A及び図12Bに示されている。特定のステップについての表記は、実施例1で説明した図10及び図11の表記と同一である。図12A及び図12Bでは、2つの群をなす吸着剤床が示されており、第1の群に属する吸着剤床は、シーケンスグラフ図の頂部に符号1~8で示され、第2の群に属する吸着剤床は、シーケンスグラフ図の底部に符号9~16で示されている。図12Aは、参照符号Bで示されているように図12Bと連続関係をなすシーケンスの一部である。実施例1の場合と同様、供給物流、製品流、パージ流及びブローダウン流について連続した流れが提供されている。また、各吸着剤床のサイクルのタイミングは、床相互間均圧化を実施例1の場合と同様に実施することができるよう同期される。

20

【0080】

サイクル中の3つの等圧化ステップでは、個々の吸着剤床は、2つだけの等圧化ステップで達成できる圧力パージ度よりも低い圧力パージ度まで減圧可能である。例えば、実施例1のパージステップは、2つの均圧化ステップ後、19bar-aで実施されるが、これに対し、この実施例のパージステップは、3つの均圧化ステップ後、12.5bar-aで実施される。その結果、パージステップに必要な全流量は、同じ速度が必要とされるので低い、低い圧力に起因して必要とされる質量流量は低い。低い圧力と低い流量の両方により、パージ流に関する関連の圧縮機のサイズ及び電力消費量が減少する。

30

【0081】

サイクル中のステップの各々に関する圧力及び流れ方向は、次の通りである。

FD：第1の吸着剤床からの55bar-aでのCO<sub>2</sub>の吸着及び精製メタンの生産（並流）。

E1：第1の吸着剤床を約55bar-aから約39bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約26bar-aから約39bar-aに加圧する（並流）。

40

E2：第1の吸着剤床を約39bar-aから約26bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約12.5bar-aから約26bar-aに加圧する（並流）。

E3：第1の吸着剤床を約26bar-aから約12.5bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約1bar-aから約12.5bar-aに加圧する（並流）。

P：第1の吸着剤床を約12.5bar-aで9bar-aでのステップBD1からのガスの一部分でパージし、第1の吸着剤床は、パージ圧力に圧縮される。パージステップ中に吸着剤床から押し退けられたガスは、55bar-aに圧縮され、そして供給物導管に再循環される（並流）。

BD1：第1の吸着剤床を約12.5bar-aから約9bar-aにブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第3段に排出する（向流）。

50

BD 2 : 第 1 の吸着剤床を約 9 b a r - a から約 3 b a r - a にブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第 2 段に排出する（向流）。

BD 3 : 第 1 の吸着剤床を約 3 b a r - a から約 1 b a r - a にブローダウンし又は減圧する。脱着したガスを酸性ガス圧縮機の第 1 段に排出する（向流）。

R 3 : ステップ E 3 を行っている更に別の吸着剤床から引き出されたガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 1 b a r - a から約 1 2 . 5 b a r - a に再加圧する（向流）。

R 2 : ステップ E 2 を行っている更に別の吸着剤床から引き出されたガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 1 2 . 5 b a r - a から約 2 6 b a r - a に再加圧する（向流）。

R 1 : ステップ E 1 を行っている更に別の吸着剤床から引き出されたガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 2 6 b a r - a から約 3 9 b a r - a に再加圧する（向流）。 10

FR : 供給物導管からのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 3 9 b a r - a から約 5 5 b a r - a に再加圧する（並流）。

#### 【 0 0 8 2 】

サイクル中の各ステップの持続時間は、次の通りである。

FD : 1 . 5 秒間の吸着

H 1 : 0 . 2 5 秒間の保持

E 1 : 0 . 5 秒間の減圧

H 2 : 0 . 2 5 秒間の保持

E 2 : 0 . 5 秒間の減圧

H 3 : 0 . 2 5 秒間の保持 20

E 3 : 0 . 5 秒間の減圧

P : 0 . 7 5 秒間のパージ

H 4 : 0 . 2 5 秒間の保持

B 1 : 0 . 7 5 秒間のブローダウン

B 2 : 1 . 5 秒間のブローダウン

B 3 : 2 . 0 秒間のブローダウン

H 5 : 0 . 2 5 秒間の保持

R 2 : 0 . 5 秒間の再加圧

H 6 : 0 . 2 5 秒間の保持

R 1 : 0 . 5 秒間の再加圧 30

H 7 : 0 . 2 5 秒間の保持

R 3 : 0 . 5 秒間の再加圧

FR : 0 . 7 5 秒間の再加圧

#### 【 0 0 8 3 】

関連の保持ステップと共に追加の均圧化及び再加圧ステップは、全サイクル時間を 1 2 秒に増大させる。吸着ステップ持続時間は、吸着性材料のキネティクスに基づいて実施例 1 の場合と同一のままである。このサイクルのための再生ステップは、追加の均圧化及び再加圧ステップに起因して僅かに長い持続時間を必要とする。実施例 1 の場合と同様、均圧化ステップの全てに要する全時間間隔は、吸着ステップの 1 0 倍未満、好ましくは 5 倍未満であることが好ましい。最も好ましくは、均圧化ステップの全てに要する全時間は、 40

吸着ステップの全時間よりも短い。また、再加圧ステップの全てに要する全時間は、吸着ステップの全時間の 1 0 倍未満、好ましくは 5 倍未満である。再加圧ステップの全てに要する全時間は、吸着ステップの全時間よりも短いことが最も好ましい。

#### 【 0 0 8 4 】

吸着剤床の数が 1 4 個からこの実施形態の場合の 1 6 個に増大したが、単一の RC - P S A ユニットの能力は、実施例 1 の場合の 1 5 0 M S C F D からこの実施例における約 1 7 0 M S C F D に比例的に増大した。約 5 . 4 % 酸性ガスを含む約 1 2 0 M S C F D の精製メタン製品が生産され、メタン回収率は、この実施形態の場合約 9 8 . 6 % に向上している。この実施例において、3 つの均圧化ステップを利用した場合の利点は、パージ流量に関して明白であり、パージ流量は、実施例 1 の場合の 2 0 . 6 M S C F D からこの実施 50

例における 14.3 MSCFD に減少した。パージに関する圧力の減少と共に流量の減少の結果として、関連の圧縮機器の電力消費量及びサイズの著しい減少が得られた。

【0085】

### 実施例 3

この実施例は、図 8 の RC - PSA システム 800 を用いた高圧での天然ガスからの  $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  の除去の仕方を示しており、この場合、99% を超えるメタン回収率が予測され、1.5% 未満の  $\text{CO}_2$  及び 4 ppm の  $\text{H}_2\text{S}$  を含む高純度製品流が生産される。図 8 の単純化されたプロセス流れ図を参照すると、2 つの RC - PSA ユニット 801, 821 が供給物流から汚染物質を除去するために種々の圧縮機 808, 814 と共に利用されている。この実施例では、2 つの RC - PSA システムが直列に配置され、第 1 の RC - PSA ユニット 801 は、所要の純度の製品ガスを生じさせ、第 2 の RC - PSA ユニット 821 は、RC - PSA ユニット 801 のブローダウン流からメタンを回収し、それによりシステム 800 に関する全体的製品回収率が向上する。2 つの RC - PSA ユニット 801, 821 の各々は、弁及び管により互いに連結された 1 つ又は 2 つ以上の吸着剤床を有する。

【0086】

$\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{S}$  を含む天然ガス供給物流は、導管 802 を経て第 1 の RC - PSA ユニット 801 に入り、メタンが富化された精製製品流が RC - PSA ユニット 801 内の吸着剤床、弁及び管前後の圧力降下に起因して僅かに減少した圧力で導管 803 を経て出る。供給物流から除去された酸性ガスは、低圧で脱着され、排出ガスが導管 807 を経てユニットから出る。RC - PSA ユニット 801 で高い製品純度を提供するため、製品流の一部分を導管 804 を経て取り出して圧力を減少させ、それにより吸着剤床 801 内の製品パージとして用いる。製品流中の酸性ガスの低い分圧により、吸着剤床からの酸性ガスの脱着を助ける駆動力が生じ、それにより次の吸着ステップの際に製品純度が高められる。製品パージステップからの出力は、導管 806 を経て出て第 2 の RC - PSA ユニット 821 内での処理のために導管 807 中の排出物と合流させる。この実施例では、導管 802 中に入る供給物ガスは、12%  $\text{CO}_2$  及び 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  を含み、44 bar - a の圧力状態にある。導管 803 を経て出る製品ガスは、1.3%  $\text{CO}_2$  及び約 4 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  を含む。導管 806, 807 内の酸性ガスは、約 1.4 bar - a の圧力状態にある。

【0087】

RC - PSA システム 800 の製品回収率を高めるため、第 1 の RC - PSA ユニット 801 の排出物流中に含まれるメタン及び他の炭化水素を第 2 の RC - PSA ユニット 821 内で取り出す。第 1 の RC - PSA ユニット 801 から放出された酸性ガス及びメタンは、圧縮機 808 内での圧縮後に導管 809 を経て第 2 の RC - PSA ユニット 821 に流入する。酸性ガスは、RC - PSA ユニット 821 中の供給物流から吸着され、導管 801 を経て出るメタンが富化された製品流は、RC - PSA ユニット 821 内の吸着剤床、弁及び管前後の圧力降下に起因して僅かに低い圧力を有する。酸性ガスは、導管 811 を経て定圧で放出される。酸性ガスの一部分は、導管 812 を経て取り出されて圧縮機 814 内で圧縮され、それにより導管 815 を経て RC - PSA ユニット 821 に入る回収パージとして用いられる。この流れは、酸性ガスが富化されており、この流れは、吸着剤層中のフローチャネル及びボイド空間からメタンを掃過するために用いられ、それによりシステムの回収率が向上する。このパージステップからの出力は、導管 816 を経て RC - PSA ユニット 821 から出て導管 810 からの製品と合流し、導管 817 中の合流した流れは、燃料ガスのため又は施設内の他の目的のために用いられる回収炭化水素を含む。酸性ガスの残部は、ガス抜き又は圧縮及び再注入によって導管 813 を経て処分される。この実施例では、第 2 の RC - PSA ユニット 821 に入る供給物流は、45 bar - a の圧力を有し、このような供給物流は、約 45% 酸性ガス及び 35% メタンを含む。製品ガスは、約 92% メタン及び 8% 酸性ガスを含む。酸性ガス排出物は、約 1.4 bar - a の圧力でユニットを出、回収パージステップは、約 11 bar - a で実施される。

【0088】

10

20

30

40

50

各 R C - P S A ユニット 8 0 1 は、1 0 個の吸着剤床で構成され、これら吸着剤床の各々は、複数本のガスフローチャネルを含む構造化接触器で構成されている。この実施例では、ガスフローチャネルは、図 1 3 A に示されているように実質的に正方形であり、 $225\mu\text{m}$ の高さ1301及び $225\mu\text{m}$ の幅を有している。ガスフローチャネルの全長は、1.1mであり、各吸着剤床の全直径は、1.2mである。構造化接触器は、各セグメントが複数本のフローチャネルを有し、ガスが一セグメント中のフローチャネルから別個のセグメント中のフローチャネルまで順次流れるようその長さに沿ってセグメント化されているのが良い。接触器の長さに沿って1~10個のセグメントが設けられるのが良い。吸着ステップ中における吸着剤床の長さに沿う全圧力降下は、約1barである。

#### 【0089】

構造化吸着剤接触器中のガスフローチャネルは、構造化接触器壁の少なくとも何分の一かの外側部分上に位置するのが良い吸着性材料を含む層で形成されている。この層は、メソ細孔充填材料を更に含むのが良く、このメソ細孔充填材料は、層中のボイド空間を約20%以下まで減少させる。層の平均厚さは、図 1 3 A では $150\mu\text{m}$ であり寸法1302で示されている。この実施例では、2つの互いに異なる吸着性材料が高純度メタン製品を生じさせるよう $\text{H}_2\text{S}$ のほぼ完全な除去を可能にするために複合床中に利用されている。長さ0.10mの吸着剤床の第1のセグメント内には、 $\text{H}_2\text{S}$ を選択的に吸着するアミン官能化吸着剤が利用されている。長さ1mの吸着剤床の残りのセグメント内には、 $\text{CO}_2$ を吸着するために、ゼオライト、例えばDDRが利用されている。図 1 3 B は、複合床1310の略図であり、官能化吸着剤を含む第1のセグメント1311及びDDRを含む第2のセグメント1312を示している。入口及び出口導管がそれぞれ概略的に符号1314, 1316で示されている。

#### 【0090】

第2のR C - P S A ユニット821は、10個の吸着剤床で構成され、これら吸着剤床は、全直径が0.7mであることを除き上述の吸着剤床と同一である。他の全ての寸法及び材料は、R C - P S A ユニット801の吸着剤床と同一である。

しかしながら、変形実施形態では、吸着性材料を互いに混合しても良く又は同一容器内で2つの別々の吸着剤床の形態をしていても良い。

#### 【0091】

汚染物質の吸着及びその後の吸着剤床の再生は、迅速連続サイクルで一連のステップを介して達成される。正確なステップ及びサイクルタイミングの選択は、供給物の組成、製品仕様、汚染要因物の処分及び全体的炭化水素回収率を含む幾つかの要因で決まる。第1のR C - P S A ユニット801の場合、単一の吸着剤床のサイクルステップが図 1 4 A に示された吸着剤床の圧力と時間の関係を表すグラフ図を用いて示されている。吸着ステップ(FD)に加えて、5つの均圧化ステップ(E1~E5)が行われ、次に単一のブローダウンステップ(B)、製品パージステップ(P)及び5つの再加圧ステップ(R1~R5)が供給物再加圧ステップ(FR)と共に行われる。図 1 4 A の個々のサイクルステップについて次のように詳細に説明する。

F D : 吸着ステップ、天然ガスを44bar-aで供給し、第1の吸着剤床内で精製メタン(並流)を生じさせる。

E 1 : 第1の吸着剤床を約44bar-aから約35.9bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約28.7bar-aから約35.9bar-aに加圧する(並流)。

E 2 : 第1の吸着剤床を約35.9bar-aから約28.7bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約22bar-aから約28.7bar-aに加圧する(並流)。

E 3 : 第1の吸着剤床を約28.7bar-aから約22bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約15.24bar-aから約22bar-aに加圧する(並流)。

E 4 : 第1の吸着剤床を約22bar-aから約15.24bar-aに減圧してガス

10

20

30

40

50

を別の吸着剤床に送って約 8.05 bar - a から約 15.24 bar - a に加圧する（並流）。

E 5：第 1 の吸着剤床を約 15.24 bar - a から約 8.05 bar - a に減圧してガスを別の吸着剤床に送って約 1.4 bar - a から約 8.05 bar - a に加圧する（向流）。

BD 1：第 1 の吸着剤床を約 8.05 bar - a から 1.4 bar - a にブローダウンし又は減圧する。排出されるガスを圧縮機、例えば図 9 の圧縮機 908 に送り、この圧縮機は、第 2 の RC - PSA ユニットにガスを送る（向流）。

P：約 1.4 bar - a の第 1 の吸着剤床を 2.5 bar - a の製品ガスでパージする。パージからの出力をブローダウンステップからの排出ガスと合流させ、45 bar - a まで圧縮して第 2 の RC - PSA ユニットに送る。 10

R 5：更に別の吸着剤床の E 5 ステップからのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 1.4 bar - a から約 8.1 bar - a に再加圧する（向流）。

R 4：更に別の吸着剤床の E 4 ステップからのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 8.1 bar - a から約 15.2 bar - a に再加圧する（向流）。

R 3：更に別の吸着剤床の E 3 ステップからのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 15.2 bar - a から約 22 bar - a に再加圧する（向流）。

R 2：更に別の吸着剤床の E 2 ステップからのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 22 bar - a から約 28.7 bar - a に再加圧する（向流）。

R 1：更に別の吸着剤床の E 1 ステップからのガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 28.7 bar - a から約 35.9 bar - a に再加圧する（向流）。 20

FR：供給物ガスを用いて第 1 の吸着剤床を約 35.9 bar - a から約 44 bar - a に再加圧する（並流）。

#### 【0092】

第 1 の RC - PSA ユニット 801 のサイクルに関する代表的なスケジュールは、次の通りである。

FD：3 秒間の吸着

H 1：0.25 秒間の保持

E 1：0.5 秒間の減圧

H 2：0.25 秒間の保持 30

E 2：0.5 秒間の減圧

H 3：0.25 秒間の保持

E 3：0.5 秒間の減圧

H 4：0.25 秒間の保持

E 4：0.5 秒間の減圧

H 5：0.25 秒間の保持

E 5：0.5 秒間の減圧

H 6：0.25 秒間の保持

BD 1：1.25 秒間のブローダウン

H 7：0.25 秒間の保持 40

P：2 秒間のパージ

H 8：0.25 秒間の保持

R 5：0.5 秒間の再加圧

H 9：0.25 秒間の保持

R 4：0.5 秒間の再加圧

H 10：0.25 秒間の保持

R 3：0.5 秒間の再加圧

H 11：0.25 秒間の保持

R 2：0.5 秒間の再加圧

H 12：0.25 秒間の保持 50

R 1 : 0.5 秒間の再加圧  
H 1 3 : 0.25 秒間の保持  
F R : 0.5 秒間の再加圧

**【0093】**

上述したステップに関する全サイクル時間は、第1のRC-PSAユニット801に関して15秒である。この実施形態における第1のRC-PSAユニット801に関する吸着持続時間は、上述の実施例の場合の1.5秒と比較して、3秒まで延ばされている。と言うのは、この実施例では、大きな吸着剤結晶サイズ又は粒度が前提となっているからである。その結果、ゼオライト結晶中へのメタン及びCO<sub>2</sub>の拡散は低く、メタンよりもCO<sub>2</sub>に対する高い反応速度論的選択性が3秒以内に依然として達成される。

10

**【0094】**

第2のRC-PSAユニット821に関し、図14Bに示されているように異なるサイクルが用いられ、図14Bは、サイクル中の一吸着剤床に関する圧力と時間の関係のグラフ図である。このサイクルでは、吸着ステップ(FD)に続き2つの均圧化ステップ(E1, E2)、回収パージステップ(P)、単一ブローダウンステップ(B)、2つの減圧ステップ(R1, R2)及び供給物減圧ステップ(FR)が行われる。サイクルステップ及び図14Bのこれ以上の詳細を次のように説明する。

FD: 吸着ステップ、第1のRC-PSAシステムからの圧縮排出ガスを供給して(並流)

E1: 第1の吸着剤床を約45 bar-aから約26.1 bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約12.7 bar-aから約26.1 bar-aに加圧する(並流)。

20

E2: 第1の吸着剤床を約26.1 bar-aから約12.7 bar-aに減圧してガスを別の吸着剤床に送って約1.4 bar-aから約12.7 bar-aに加圧する(並流)。

P: 約11.7 bar-aの第1の吸着剤床を1.4 bar-aの別の吸着剤床からのステップBD1に由来するガスでパージし、これを12.7 bar-aまで圧縮する。

BD1: 第1の吸着剤床を約11.7 bar-aから約1.4 bar-aにブローダウンし又は減圧する(向流)。脱着したガスを処分手段(ガス抜き又は注入のための圧縮)に差し向ける。

30

R2: 更に別の吸着剤床のE2ステップからのガスを用いて第1の吸着剤床を約1.4 bar-aから約12.7 bar-aに再加圧する(向流)。

R1: 更に別の吸着剤床のE1ステップからのガスを用いて第1の吸着剤床を約12.7 bar-aから約26.1 bar-aに再加圧する(向流)。

FR: 供給物ガスを用いて第1の吸着剤床を約26.1 bar-aから約45 bar-aに再加圧する(並流)。

**【0095】**

第2のRC-PSAユニット821のサイクルに関する代表的なスケジュールは、次の通りである。

FD: 1.5 秒間の吸着  
H1: 0.25 秒間の保持  
E1: 0.5 秒間の減圧  
H2: 0.25 秒間の保持  
E2: 0.5 秒間の減圧  
H3: 0.25 秒間の保持  
P: 0.5 秒間のパージ  
H4: 0.25 秒間の保持  
BD1: 1.25 秒間のブローダウン  
H5: 0.25 秒間の保持  
R2: 0.5 秒間の再加圧

40

50

H 6 : 0 . 2 5 秒間の保持

R 1 : 0 . 5 秒間の再加圧

H 7 : 0 . 2 5 秒間の保持

F R : 0 . 5 秒間の再加圧

【 0 0 9 6 】

上述のステップの全サイクル時間は、第 2 の R C - P S A ユニット 8 2 1 に関して 7 . 5 秒である。このユニットに関する吸着持続時間は、先の実施例の場合と同様 1 . 5 秒である。

【 0 0 9 7 】

R C - P S A ユニット 8 0 1 , 8 0 2 の両方に関し、吸着剤床の各々のタイミングは、供給物流、製品流、ブローダウン流及びパージ流が連続しているように同期される。第 1 の R C - P S A ユニット 8 0 1 中の全部で 1 0 個の吸着剤床に関するサイクルスケジュールが図 1 5 A 及び図 1 5 B に示されている。特定のステップに関する表記は、図 1 4 A の表記と同一であり、H で示された保持ステップが追加されている。図 1 5 A 及び図 1 5 B では、2 つの群をなす吸着剤床が示されており、第 1 群に属する吸着剤床は、シーケンスグラフの頂部に 1 ~ 5 で示され、第 2 群に属する吸着剤床は、シーケンスグラフの底部に 6 ~ 1 0 で示されている。図 1 5 A は、参照符号 C で示されているように、図 1 5 B と連続関係にあるシーケンスの一部である。任意所与の時点において、2 つの吸着剤床は、吸着ステップを実施しており、この場合、酸性ガスが精製メタン製品を生じさせるよう供給物流から取り出される。各吸着剤床に関するサイクルのタイミングは、連続供給物及び製品流が達成されるようステージングされる。例えば、図 1 5 A の床 2 は、床 1 が吸着ステップを停止した直後に吸着ステップ ( F D で示されている ) の開始等をする。同様に、パージステップ及びブローダウン流に関して連続した流れが酸性ガス圧縮機に提供される。吸着剤床相互間のサイクルのタイミングも又、1 つの床に関する第 1 の均圧化ステップ E 1 が別の床の再加圧ステップ R 1 と一致して減圧ステップ中に取り出されたガスが別の床を再加圧するために用いられるよう同期される。例えば、図 1 5 A の吸着剤床 7 は、吸着剤床 2 が再加圧ステップ R 1 を行うのと同時に均圧化ステップ E 1 を行う。

【 0 0 9 8 】

第 2 の R C - P S A ユニット 8 2 1 に関するサイクルスケジュールが図 1 6 に示されており、このサイクルスケジュールは、図 1 5 A 及び図 1 5 B において上述した特徴と同一の特徴を有し、連続供給物流、製品流、ブローダウン流及びパージ流を含む。これらステップに関する表記は、図 1 4 B に関して説明した表記と同一であり、図 1 6 では H で示された保持ステップが追加されている。

【 0 0 9 9 】

上述したパラメータを用いてこの実施形態において説明した R C - P S A システムの性能をサイクルのシミュレーションにより予測した。結果は、以下の表 1 にまとめられている。この実施形態で説明した特徴、例えば直列 P S A 配置、メソ細孔充填材及び回収パージの組み合わせにより、99 . 4 % という高い製品回収率が得られる。さらに、1 . 5 % 未満の C O <sub>2</sub> 及び 4 p p m 未満の H <sub>2</sub> S を含む高純度製品が 1 つには、例えば選択的 H <sub>2</sub> S 吸着剤及び反応速度論的に選択性を示す C O <sub>2</sub> 吸着剤を含む複合床及び製品パージステップを含む特徴の組み合わせに起因して得られる。

【 0 1 0 0 】

【表 1】

表1

|                             | 第1のRCPSA | 第2のRCPSA |
|-----------------------------|----------|----------|
| 販売ガス純度(%)                   | 98.3     |          |
| 販売ガス中のCO <sub>2</sub> (%)   | 1.3      |          |
| 販売ガス中のH <sub>2</sub> S(ppm) | 3.6      |          |
| 販売用ガス回収率(%)                 | 99.4     |          |
| スキッド供給物流量(MSCFD)            | 70.1     |          |
| #床                          | 10       | 10       |
| サイクル時間(s)                   | 15       | 7.5      |

## 【0101】

このRC-PSAシステムから結果として得られる純度は、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sがこのプロセス中、2つの極めて異なる程度で除去されているので予想外であることに注目されるべきである。CO<sub>2</sub>は、12%から1.5%に除去され、これは、8倍の減少率である。H<sub>2</sub>Sは、100ppmから24ppmに減少し、これは、25倍の減少率である。この結果は、サイクルステップ及び流れ方向の適切な選択と共に複合床の使用により達成されている。供給物ガスからのH<sub>2</sub>Sは、複合床の第1のセグメント中に吸着され、CO<sub>2</sub>は、第1のセグメント中では無視できるほど吸着されるが、複合床の第2のセグメント中では強力的に吸着される。脱着ステップ中、第2のセグメントからのCO<sub>2</sub>は、複合床の第1のセグメントを超えて向流方向に流れる。第2のセグメントから脱着されるCO<sub>2</sub>中にはH<sub>2</sub>Sが実質的に存在しないので、このガス流は、第1のセグメントの分圧パーズを提供し、その結果吸着剤床の第1のセグメント中のH<sub>2</sub>Sの量が極めて少なくなり、それにより実質的にH<sub>2</sub>Sのない高純度製品ガスを次の吸着ステップで得ることができる。この結果は又、H<sub>2</sub>S選択性吸着剤が床の長さ全体に沿ってCO<sub>2</sub>吸着剤と均等に分布して配置される場合であっても達成できる。

## 【0102】

## 実施例 4

この実施例は、実施例3と同一のRC-PSAシステムに関するが、2つの改造が施されており、即ち、1) 床間均圧に代えて均圧化容器が利用されており、2) 大径吸着剤床が用いられている。これら改造の結果として、RC-PSAシステムの生産性及び性能が向上している。

## 【0103】

均圧化容器の使用により、各均圧化ステップに要する時間が短縮され、それにより全サイクル時間が短縮される。システム中の各吸着剤床について5回の均圧化ステップの各々について1つの独立した圧力容器が提供されている。これら均圧化容器は、1つに又は吸着剤床に直接連結されている。減圧ステップ中に吸着剤床から取り出されるガスは、均圧化タンク内に一時的に貯蔵され、そして、同一の吸着剤床の再加圧のためのサイクルの際に後で用いられる。管及び弁に関する距離が専用均圧化タンクの使用により短くなるので、吸着剤床と均圧化タンクとの間の均圧化ステップに関する時間間隔が代表的には、2つの吸着剤床相互間の均圧化に必要な時間よりも短く、したがって全サイクル時間を短縮することができ、それにより生産性が向上する。RC-PSAシステムのサイズ及び重量も又減少する。

## 【0104】

この実施例における吸着剤床は、実施例3で説明した吸着剤床と同一であり、吸着剤床

及びガスフローチャネル寸法、吸着剤材料及び複合床を含む。唯一の例外は、第2のRC - PSAユニット821中の吸着剤床の直径が1.16mまで増大されていることである。

#### 【0105】

同一の一連のサイクルステップが実施例3の場合と同様各RC - PSAユニットについて利用されている。しかしながら、均圧化容器の使用に起因してサイクル時間が短いことに鑑みて、各RC - PSAユニットについて異なる数の吸着剤床が用いられている。第1のRC - PSAユニット801は、16個の吸着剤床を必要とし、第2のRC - PSAユニット821は、5つの吸着剤床を必要としている。第1のRC - PSAユニット801に関するサイクルスケジュールが図17に示され、第2のRC - PSAユニット821に関するサイクルスケジュールが図18に示されている。先の実施例の場合と同様、連続した供給物と製品の流れが提供されている。しかしながら、吸着剤床相互間の同期に関する要件は、吸着剤容器相互間のガスの移動が均圧化タンクの使用によりなくなるので緩和されている。かくして、第1のRC - PSAユニットを床について4つのバンクをなした状態で作動させることができ、各バンクは、図17に示されているのと同じのサイクルスケジュールを実行する。

#### 【0106】

第1のRC - PSAユニット801に関するサイクルステップの時間間隔は、以下の表2に示されている。

#### 【0107】

#### 【表2】

表2

| ステップ | 時間   | 連続   | 連続 |
|------|------|------|----|
| H    | 0.1  | 0.1  | 1  |
| H1   | 0.25 | 0.25 | 2  |
| H    | 0.1  | 0.45 | 3  |
| H2   | 0.25 | 0.7  | 4  |
| H    | 0.1  | 0.8  | 5  |
| H3   | 0.25 | 1.05 | 6  |
| H    | 0.1  | 1.15 | 7  |
| H4   | 0.25 | 1.4  | 8  |
| H    | 0.1  | 1.6  | 9  |
| H5   | 0.25 | 1.75 | 10 |
| H    | 0.1  | 1.85 | 11 |
| H    | 1.25 | 3.1  | 12 |
| H    | 0.1  | 3.2  | 13 |
| P    | 2    | 5.2  | 14 |
| H    | 0.1  | 5.3  | 15 |
| H5   | 0.25 | 5.55 | 16 |
| H    | 0.1  | 5.65 | 17 |
| H4   | 0.25 | 5.9  | 18 |
| H    | 0.1  | 6    | 19 |
| H3   | 0.25 | 6.25 | 20 |
| H    | 0.1  | 6.35 | 21 |
| H2   | 0.25 | 6.6  | 22 |
| H    | 0.1  | 6.7  | 23 |
| H1   | 0.25 | 6.95 | 24 |
| H    | 0.1  | 7.05 | 25 |
| H5   | 0.25 | 7.3  | 26 |
| H3   | 0.25 | 7.55 | 27 |
| 合計   |      | 10.3 |    |

#### 【0108】

第1のRC - PSAユニット801に関する全サイクル時間は、10.3秒である。第2のRC - PSAユニット821に関する全サイクル時間は、サイクルステップの時間間隔の表3において以下に示されているように6.7秒である。

#### 【0109】

【表 3】

表3

| ステップ | dt   | t    |    |
|------|------|------|----|
| H    | 0.1  | 0.1  | 1  |
| E1   | 0.25 | 0.35 | 2  |
| H    | 0.1  | 0.45 | 3  |
| E2   | 0.25 | 0.7  | 4  |
| H    | 0.1  | 0.8  | 5  |
| P    | 0.25 | 1.3  | 12 |
| H    | 0.1  | 1.4  | 13 |
| B    | 1.25 | 2.65 | 14 |
| H    | 0.1  | 2.75 | 15 |
| R2   | 0.25 | 3    | 22 |
| H    | 0.1  | 3.1  | 23 |
| R1   | 0.25 | 3.35 | 24 |
| H    | 0.1  | 3.45 | 25 |
| FR   | 0.25 | 3.7  | 26 |
| FD   | 3.00 | 6.7  | 27 |
| 合計   | 6.7  |      |    |

10

20

## 【0110】

上述したパラメータを用いてこの実施形態において説明したRC-PSAシステムの性能をサイクルのシミュレーションにより予測した。結果は、以下の表4にまとめられている。この実施形態で説明した特徴、例えば直列PSA配置、メソ細孔充填材及び回収パージの組み合わせにより、99.4%という高い製品回収率が得られる。さらに、1.5%未満のCO<sub>2</sub>及び4ppm未満のH<sub>2</sub>Sを含む高純度製品が1つには、例えば選択的H<sub>2</sub>S吸着剤及び反応速度論的に選択性を示すCO<sub>2</sub>吸着剤を含む複合床及び製品パージステップを含む特徴の組み合わせに起因して得られる。

30

## 【0111】

この実施例におけるRC-PSAシステムの結果として得られる性能は、以下の表4にまとめられている。先の実施例の場合と同様、99%を超えるメタン回収率が達成されている一方で、1.5%CO<sub>2</sub>及び約1ppmH<sub>2</sub>Sを含む高純度製品ガスが得られた。この実施形態のRC-PSAシステムの能力は、170MSCFDであり、これは、実施例3の同様なシステムの能力の2倍を超える。この実施例に関する生産性の向上は、均圧化タンクの使用に起因している。大規模ガス処理施設の場合、この実施例における向上の結果として、酸性ガス除去のための機器のコスト及びサイズの相当な減少が得られる。

40

## 【0112】

【表 4】

表4

|                             | 第1のRCPSA | 第2のRCPSA |
|-----------------------------|----------|----------|
| 販売ガス純度(%)                   | 98.3     |          |
| 販売ガス中のCO <sub>2</sub> (%)   | 1.5      |          |
| 販売ガス中のH <sub>2</sub> S(ppm) | 1.1      |          |
| 販売用ガス回収率(%)                 | 99.3     |          |
| スキッド供給物流量(MSCFD)            | 170.1    |          |
| #床                          | 16       | 5        |
| サイクル時間(s)                   | 10.3     | 6.7      |

10

【0113】

## 実施例 5

本発明において説明している特徴の種々の組み合わせを利用して実施例 3 及び実施例 4 で説明した天然ガス供給物流を RC - PSA システムで処理することができる。考えられる一実施形態は、この実施例に記載されており、この場合、単一の RC - PSA ユニットは、高いメタン回収率を達成しながら 1.5 % 未満の CO<sub>2</sub> 及び 4 ppm 未満の H<sub>2</sub>S を含む高純度メタンを生じさせるために用いられる。高い製品純度及び高いメタン回収率は、他の特徴、例えば回収パーズ、複合床、メソ細孔充填材及びデュアル吸着性材料と組み合わせて真空再生を用いて達成される。図 9 は、RC - PSA システム 900 の単純化されたプロセス流れ図であり、この場合、RC - PSA ユニット 910 は、種々の導管 901 ~ 905 及び関連圧縮機 906 a, 906 b と流体連通状態にある。システム 900 は、以下において説明する種々のサイクルステップを実施するようシステムを通る流体の流れを管理するよう相互連結されている。

20

【0114】

この実施例では、導管 902 からの再循環流と合流されている場合がある導管 901 からの天然ガスを含む供給物流が導管 903 を介して RC - PSA システム 910 に提供される。メタン富化精製製品流は、RC - PSA システム 910 の内側に位置する吸着剤床、弁及び管前後の圧力降下に起因して僅かに減少した圧力で導管 904 を介して RC - PSA システム 910 を出る。入口導管 901 内の供給物ガスは、12 % CO<sub>2</sub> 及び 100 ppm H<sub>2</sub>S を含み、このような供給物ガスは、約 85 bar の圧力を有する。導管 904 内の製品流は、RC - PSA ユニット 910 内で 1.5 % CO<sub>2</sub> 及び 1 ppm 未満の H<sub>2</sub>S まで精製される。酸性ガスが吸着剤床から脱着され、この酸性ガスは、圧縮機 906 a に連結された導管を通して RC - PSA ユニット 910 を出て、圧縮機 906 a は、約 0.5 bar - a の圧縮機吸引力で真空圧力を及ぼす。酸性ガスは、圧縮機 906 a 内で約 20 bar - a まで圧縮され、この流れの一部分は、RC - PSA システム 910 での回収パーズに用いられるよう導管 905 を経て取り出される。この流れは、酸性ガスに富んでおり、この流れは、吸着剤床の吸着剤層中のフローパネル及びボイド空間からメタンを掃過するために用いられ、それにより RC - PSA システムの製品回収率が増大する。このパーズの出力は、圧縮機 906 b 内に集められて圧縮される。パーズ出口流は、メタンに富んでおり、このようなパーズ出口流は、種々の目的、例えば燃料ガスに使用可能である。この実施例では、少なくとも一部分は、再循環により導管 902 を経て RC - PSA ユニット 910 の出口に戻され、残部は、施設内のどこかほかの場所で用いられる。回収パーズに用いられなかった酸性ガス流の部分は、更に圧縮され、再注入又は他の方法によって処分のために送られる。

30

40

50

## 【0115】

各RC-PSAユニット910は、12個の吸着剤床で構成され、これら吸着剤床の各々は、複数本のガスフローチャネルを含む構造化接触器で構成されている。この実施例では、ガスフローチャネルは、図13Aに示されているように正方形であり、 $225\mu\text{m}$ の高さ1301及び $225\mu\text{m}$ の幅を有している。ガスフローチャネルの全長は、1.1mであり、各吸着剤床の全直径は、1.2mである。構造化接触器は、各セグメントが複数本のフローチャネルを有し、ガスが一セグメント中のフローチャネルから別個のセグメント中のフローチャネルまで順次流れるようその長さに沿ってセグメント化されているのが良い。接触器の長さに沿って1~10個のセグメントが設けられるのが良い。吸着ステップ中における吸着剤床の長さに沿う全圧力降下は、約1barである。

10

## 【0116】

構造化吸着剤接触器中のガスフローチャネルは、構造化接触器壁の少なくとも何分の一かの外側部分上に位置するのが良い吸着性材料を含む層で形成されている。この層は、メソ細孔充填材料を更に含むのが良く、このメソ細孔充填材料は、層中のボイド空間を約20%以下まで減少させる。層の平均厚さは、図13Aでは $150\mu\text{m}$ であり寸法1302で示されている。この実施例では、2つの互いに異なる吸着性材料が高純度メタン製品を生じさせるよう $\text{H}_2\text{S}$ のほぼ完全な除去を可能にするために複合床中に利用されている。長さ0.10mの吸着剤床の第1のセグメント内には、 $\text{H}_2\text{S}$ を選択的に吸着するアミン官能化吸着剤が利用されている。長さ1mの吸着剤床の残りのセグメント内には、 $\text{CO}_2$ を吸着するために、ゼオライト、例えばDDRが利用されている。図13Bは、複合床1310の略図であり、官能化吸着剤を含む第1のセグメント1311及びDDRを含む第2のセグメント1312を示している。入口及び出口導管がそれぞれ概略的に符号1314、1316で示されている。

20

## 【0117】

汚染物質の吸着及びその後の吸着剤床の再生は、迅速連続サイクルで一連のステップを介して達成される。正確なステップ及びサイクルタイミングの選択は、供給物の組成、製品仕様、汚染要因物の処分及び全体的炭化水素回収率を含む幾つかの要因で決まる。第1のRC-PSAユニット910の場合、単一の吸着剤床のサイクルステップが図19に示された吸着剤床の圧力と時間の関係を表すグラフ図を用いて示されている。吸着ステップ(FD)に加えて、5つの均圧化ステップ(E1~E5)が行われ、次に回収パージステップ(P)、単一のブローダウンスステップ(B)、5つの再加圧ステップ(R1~R5)、供給物再加圧ステップ(FR)が行われる。図19の個々のサイクルステップについて次のように詳細に説明する。

30

FD: 85bar-aでの天然ガスからの酸性ガスの吸着及び吸着剤床からの精製メタン(並流)の生産。

E1: 吸着剤床を85bar-aから約73bar-aまで減圧し、ガスを均圧化タンクM1に送る。

E2: 吸着剤床を約73bar-aから59bar-aまで減圧し、ガスを均圧化タンクM2に送る。

E3: 吸着剤床を約59bar-aから約45bar-aまで減圧し、ガスを均圧化タンクM3に送る。

40

E4: 吸着剤床を約45bar-aから約36bar-aまで減圧し、ガスを均圧化タンクM4に送る。

E5: 吸着剤床を約36bar-aから約20bar-aまで減圧し、ガスを均圧化タンクM5に送る。

P: 21bar-aまで圧縮された1.4bar-aのステップBD1からのガスで吸着剤床を約20bar-aでパージする。このステップにおいて吸着剤床から押し退けられたガスは、それにより燃料ガス又はRC-PSAユニットの供給部への再循環を含む種々の使用のために集められて圧縮される。

50

BD1: 吸着剤床を約20bar-aから約0.5bar-aにブローダウンし又は減

圧する。排出されたガスは、圧縮機の第1段に導かれる。このような流れの一部分は、21 bar - aの圧縮後に所要のパージのために用いられる。

R5：第1の吸着剤床をM5からのガスで約0.5 bar - aから約20 bar - aまで再加圧する。

R4：第1の吸着剤床をM4からのガスで約20 bar - aから約36 bar - aまで再加圧する。

R3：第1の吸着剤床をM3からのガスで約36 bar - aから約45 bar - aまで再加圧する。

R2：第1の吸着剤床をM2からのガスで約45 bar - aから約59 bar - aまで再加圧する。

R1：第1の吸着剤床をM1からのガスで約73 bar - aから約85 bar - aまで再加圧する。

#### 【0118】

この実施例におけるサイクルの代表的なスケジュールは、次の通りである。

FD：3秒間の吸着

H1：0.1秒間の保持

E1：0.2秒間の減圧

H2：0.1秒間の保持

E2：0.2秒間の減圧

H3：0.1秒間の保持

E3：0.2秒間の減圧

H4：0.1秒間の保持

E4：0.2秒間の減圧

H5：0.1秒間の保持

E5：0.2秒間の減圧

H6：0.1秒間の保持

P：1.3秒間のパージ

H7：0.1秒間の保持

BD1：1.2秒間のブローダウン

H8：0.1秒間の保持

R5：0.2秒間の再加圧

H9：0.1秒間の保持

R4：0.2秒間の再加圧

H10：0.1秒間の保持

R3：0.2秒間の再加圧

H11：0.1秒間の保持

R2：0.2秒間の再加圧

H12：0.1秒間の保持

R1：0.2秒間の再加圧

H13：0.1秒間の保持

FR：0.2秒間の再加圧

#### 【0119】

上述のステップに関する全サイクル時間は、9秒である。均圧化容器を用いると、均圧化ステップの持続時間は、種々の実施例と比較すると減少しており、したがって、全サイクル時間が減少している。その結果、吸着剤床の生産性が増大する。と言うのは、全サイクル時間の大部分が吸着に費やされるからである。したがって、連続供給物及び製品流に必要な吸着剤床が少ない。この実施例では、連続流のために必要な吸着剤床3つに過ぎない。と言うのは、各床は、時間の1/3の間吸着に費やされるからである。RC-PSAユニット910全体を図20に示されている同一のサイクルスケジュールで動作する4つの組をなす3つの床で作動させることができる。これらステップに関する調停的操作は、

10

20

30

40

50

図 19 について説明した調停的操作と同一であり、図 16 に H で示された保持ステップが追加されている。この形態では、任意所与の時点で 4 つの吸着剤床が吸着ステップで用いられる。均圧化容器が用いられているので、各吸着剤床は、別個独立に働き、互いに異なる吸着床に関するサイクルのタイミングは、吸着剤床相互間の均圧化を可能にするようには同期されない。吸着剤床の同期は、連続供給物及び製品流を提供する場合に必要なものに過ぎない。

#### 【0120】

この実施例において説明した RC - PSA システムの性能は、上述のパラメータを用いてサイクルのシミュレーションにより予測される。結果は、以下の表 5 に示されている。この実施例における特徴の組み合わせの結果として、99%を超える高い製品回収率を達成しながら 1.5% CO<sub>2</sub> 及び 1 ppm 未満の H<sub>2</sub>S を含む高純度製品流が得られる。真空再生と他の特徴、例えば回収バージ、メソ細孔充填材料及び均圧化タンクを組み合わせることによって、この実施例において説明した RC - PSA システムは、実施例 3 及び実施例 4 で説明した RC - PSA システムとほぼ同じ純度及び回収率を達成するが、生産率は、193 MSCFD まで増大し、吸着剤床の数は、大幅に減少している。その結果、酸性ガス除去施設のコスト及びサイズは、同一の製品純度が得られる従来型 PSA 又は他の技術のコスト及びサイズと比較して大幅に小さい。

#### 【0121】

#### 【表 5】

表5

|                             | 真空RCPSA |
|-----------------------------|---------|
| 販売ガス純度(%)                   | 98.4    |
| 販売ガス中のCO <sub>2</sub> (%)   | 1.5     |
| 販売ガス中のH <sub>2</sub> S(ppm) | 0.3     |
| 販売用ガス回収率(%)                 | 99.6    |
| スキッド供給物流量(MSCFD)            | 192.6   |
| #床                          | 12      |
| サイクル時間(s)                   | 9.0     |

#### 【0122】

この実施例における幾つの特徴により、RC - PSA システムについて非自明な結果の達成が可能である。上述したように、CO<sub>2</sub> 及び H<sub>2</sub>S は、この方法で極めて異なる程度に減少している。CO<sub>2</sub> は、12% から 1.5% に減少し、これは、8 倍の減少率である。H<sub>2</sub>S は、100 ppm から 1 ppm に減少しており、これは 100 倍の減少率である。この結果は、サイクルステップ及び流れ方向の適切な選択と共に複合床の使用により達成されている。供給物ガスからの H<sub>2</sub>S は、複合床の第 1 のセグメント中に吸着され、CO<sub>2</sub> は、第 1 のセグメント中では無視できるほど吸着されるが、複合床の第 2 のセグメント中では強力に吸着される。脱着ステップ中、第 2 のセグメントからの CO<sub>2</sub> は、複合床の第 1 のセグメントを超えて向流方向に流れる。第 2 のセグメントから脱着される CO<sub>2</sub> 中には H<sub>2</sub>S が実質的に存在しないので、このガス流は、第 1 のセグメントの分圧バージを提供し、その結果、吸着剤床の第 1 のセグメント中の H<sub>2</sub>S の量が極めて少なくなり、それにより実質的に H<sub>2</sub>S のない高純度製品ガスを次の吸着ステップで得ることができる。

。同じ結果は、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ 選択性吸着剤の混合物を含む複合床で得ることができる。しかしながら、 $\text{H}_2\text{S}$ を同程度まで減少させるのにセグメント化複合床と比較して、 $\text{H}_2\text{S}$ 選択性吸着剤と $\text{CO}_2$ 選択性吸着剤の大きな比が必要である。実施例5の場合、 $\text{H}_2\text{S}$ 選択性吸着剤と $\text{CO}_2$ 選択性吸着剤の比は、セグメント化複合床について1：9であり、製品中の $\text{H}_2\text{S}$ を1ppmまで減少させるために $\text{H}_2\text{S}$ 選択性吸着剤と $\text{CO}_2$ 選択性吸着剤が互いに混ぜ合わされた複合床については、2：8である。供給物ガスからの $\text{H}_2\text{S}$ は、実質的に、吸着剤床の自由端部の近くで $\text{H}_2\text{S}$ 選択性吸着剤により吸着される。供給物ガスからの $\text{CO}_2$ は、実質的に、 $\text{CO}_2$ 選択性吸着剤によって吸着され、 $\text{CO}_2$ フロントは、複合床中において $\text{H}_2\text{S}$ フロントを追い越す。脱着ステップ中、 $\text{CO}_2$ は、向流方向で脱着し、それにより、吸着剤床の自由端部の近くでの $\text{H}_2\text{S}$ の脱着のための分圧パージとなる。

10

#### 【0123】

また、複合吸着剤床の供給物側部と生産側部の両方からブローダウンを実施することができ、それによりブローダウン時間が短縮されると共に製品回収率及び純度が向上する。

#### 【0124】

RC-PSAシステムの別の最適化が性能を向上させるために想定できる。例えば、均圧化容器の容積を増大させ又は均圧化ステップの数を増大させることにより回収パージ圧力を減少させることができる。パージ圧力を可能な限り最低のレベルまで減少させることができ、その後、汚染物質の相当量の脱着が吸着剤床から起こる。パージ流の圧力を減少させると、所要の流量が減少する。と言うのは、パージ流の圧力を減少させると、一定の容積をパージステップで掃過しなければならないので、所要の流量が減少し、低い圧力の結果として、質量流量が少なくなる。低圧と低質量流量の組み合わせの結果として、関連の圧縮機器のコスト、サイズ及び電力消費量が大幅に減少する場合がある。

20

#### 【0125】

別の最適化は、全体的な酸性ガス圧縮電力消費量を最小限に抑えるよう選択された圧力レベルでの多数回のブローダウンステップの利用である。実施例1及び実施例2で説明したように、各ブローダウンステップのための絶対圧力は、酸性ガス圧縮機のための動作圧力比に一致するよう酸の比の状態にある。真空再生が行われる多数回のブローダウンステップの使用は、これにより真空圧縮段のサイズが減少するので特に有用である。この実施例では、酸性ガスの一部分だけを0.5bar-aで排出することができ、残部を1.5bar-a及び4.5bar-aで排出することができる。酸性ガス圧縮のための関連の電力消費量が減少し、真空圧縮機及び関連の管のサイズも又著しく減少する。

30

#### 【0126】

実施例3～実施例5は、高い製品回収率で高純度ガスを生じさせるよう多様な条件について使用できる。

#### 【0127】

1つ又は2つ以上の実施形態では、システムは、汚染物質が汚染物質しきい値を超えた場合、供給物流から酸性ガス( $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ )の1つ又は2つ以上の成分を除去するよう利用できる。例えば、350psig(2413kPag)よりも高い圧力状態の供給物流、例えば天然ガスの場合、供給物流は、汚染物質しきい値を超えて汚染物質を含む場合がある。汚染物質の実施例は、1～80mol%の $\text{CO}_2$ 及び1mol%未満の $\text{H}_2\text{S}$ 、好ましくは1mol%未満、好ましくは0.5mol%未満、更により好ましくは0.075mol%未満の $\text{H}_2\text{S}$ を含む場合がある。4mol%未満の $\text{CO}_2$ 及び10ppm未満の $\text{H}_2\text{S}$ 、好ましくは4ppm未満の $\text{H}_2\text{S}$ 、更により好ましくは1ppm未満の $\text{H}_2\text{S}$ を含む高純度製品ガスが製造される。分離中、90%を超え、好ましくは95%を超え、更により好ましくは97%を超える高いメタン回収率が得られる。

40

#### 【0128】

1つ又は2つ以上の実施形態では、システムは、高圧での供給物流から酸性ガス( $\text{CO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ )の1つ又は2つ以上の成分を除去するために利用できる。例えば、供給物圧力は、350psig(2413kPag)を超え、500psig(3447kPag)を超え又は600psigを超える圧力であるのが良い。他の例示のとしての供給物圧

50

力は、20 bar - aを超え、30 bar - aを超え又は40 bar - aを超える圧力を含む場合がある。

#### 【0129】

例示の炭化水素処理装置が図21及び図22に示されている。図21は、スイング吸着システム2100の平面図であり、図22は、スイング吸着システム2200の部分側面図であり、或る特定の吸着剤床組立体が分かりやすくするために省かれている。この装置は、14個の吸着剤床組立体を含むコンパクトなスイング吸着システム2100である。14個の吸着剤床組立体は、2つの層をなして積み重ねられており、頂部吸着剤床組立体2101～2107が図21に示されている。回転弁組立体2108が回転弁を備えた円筒形ハウジング内に同心状に収納されており、回転弁は、隣接の吸着剤床組立体に対して等距離を置いて位置決めされている。円筒形ハウジングは、更に、複数個のこのような吸着剤床組立体、導管及び弁を多段レベル配列状態で支持する手段として働いている。ガス状流が容器ヘッド上に設けられた中央回転弁と1つ又は2つ以上の往復動弁の両方により所与の吸着剤床中に移送される。ガス状流は、一定の導管を介して往復動弁か回転弁かのいずれかのポート相互間の双方向移動性を有する。次のガス状流の移送持続時間は、所定の吸着サイクルによって制限されると共に定められる。

#### 【0130】

図21及び図22に示されている装置の別の特徴は、往復動弁の作動機構体を協調させて回転弁それ自体上の幾つかの所定の物理的場所で往復動弁が開くか閉じるかのいずれかをするようにする方法に関する。この実施形態では、吸着サイクルに関し、それぞれの弁の開放ポートと閉鎖ポートとの間の正確な作動可能な協調を再現する确实且つ繰り返し可能な手段が提供される。この実施形態は、受け入れ場所として割り当てられた固定磁石と整列する送り渡し場所として割り当てられた移動磁石を用いる。磁石相互間の発生磁束信号は、指定された期間の間、所与の往復動弁の専用機械化駆動装置を作動させる。磁束信号を発生させたりその変化を読み取ったりする技術は、科学的にはホール効果として認識されている。図21及び図22に示されている炭化水素処理装置は、多種多様な形態で具体化できる。

#### 【0131】

考えられる別の一実施形態は、図23、図24A、図24B、図24C、図25、図26A、図26B及び図26Cに示されている。この実施形態では、14個の個々の吸着剤床組立体が2つのスキッド内に配置されるのが良く、スキッドの各々は、2つの列をなして配置された個々の吸着剤床組立体の7つを収容している。例示のスキッドの1つが図23に示されている。多数の往復動（又はポペット）面が各容器の頂部及び底部上に配置されていて、吸着剤床組立体の上下で管及びヘッダを介して互いに連結されている。

#### 【0132】

個々の吸着剤床組立体が図24A～図24Cに示されている。図24Bの側面図に示されているように、種々の供給物管がガス状供給物流を吸着剤床組立体2402に送ることができ、製品流を底部管を介して取り出すことができる。供給物ガスが流入し、そして排出ガスが、図24Aの平面図で示されているように容器の頂部に設けられている管及び弁を通して出る。製品ガスが図24Cの底面図で示されているように容器の底部に設けられた弁及び管系の1つを通して吸着剤容器から出る。図24A～図24Cには他の均圧化及びバージ弁及び管も又記載されている。

#### 【0133】

先ず最初に、各吸着剤床組立体に所要の往復動弁を取り付け、次に図25に示されているスキッド2510に取り付けられた床支持構造体2501～2507内に配置する。7つの床吸着剤組立体をこれらのそれぞれの支持構造体2501～2507内にいったん配置すると、管及びヘッダを介して床組立体を相互に連結するのが良い。床支持構造体2501～2507は、床組立体と関連した管系の熱膨張又は熱収縮を見込んだ運動を可能にするよう構成されているのが良い。個々の床支持構造体2501～2507がスキッドベース2510に固定されているが、他の図で示されている吸着剤床組立体は、剛性的に取

り付けられることなく又は固定的に取り付けられることなく床支持構造体 2501～2507 中に収納されるのが良い。したがって、吸着剤床組立体全体は、管の熱膨張又は熱収縮を許容して管及び弁に加わる応力を最小限に抑えるよう床支持構造体内で自由に動くことができる。

#### 【0134】

図 26A～図 26C は、2つの床組立体の互いに異なる図を提供している。例えば、2つの相互に連結された床の平面図が図 26A に示され、2つの互いに連結された床組立体の底面図が図 26C に示され、支持構造体中の互いに連結された床組立体の側面図が図 26B に示されている。

#### 【0135】

連結状態の完全なスキッドに関する管、弁及びヘッダが図 27 に示されており、但し、管網状構造を示すために吸着剤床組立体又は支持構造体が省かれている。頂部管及びヘッダ 2701 がこの実施形態では、底部管及びヘッダ 2702 に対して示されている。管は、自立型であるよう設計されているのが良く、或いは、管網状構造をスキッド内で支持するよう追加の構造体を提供されるのが良い。

#### 【0136】

技術的思想

#### 【0137】

上記において提供された方法は、スイング吸着分離技術において有用である。非限定的なスイング吸着方法としては、圧力スイング吸着 (PSA)、真空圧力スイング吸着 (VPSA)、温度吸着スイング (TSA)、分圧スイング吸着 (PPSA)、迅速サイクル圧力スイング吸着 (RCPSA)、迅速サイクル熱的スイング吸着 (RCTSA)、迅速サイクル分圧スイング吸着 (RCPPSA) 並びにこれら方法、例えば圧力/温度スイング吸着の組み合わせが挙げられる。

#### 【0138】

PSA 方法は、ガスが圧力下にあるときに吸着性材料の細孔構造又は自由体積内に容易に吸着されるガスの減少を利用しており、即ち、ガス圧力が高ければ高いほど、容易に吸着されるガスの吸着量がそれだけ一層多くなる。圧力を減少させると、吸着状態の成分が解除され又は脱着される。

#### 【0139】

PSA 方法は、ガス混合物のガスを互いに分離するために使用できる。と言うのは、互いに異なるガスは、吸着剤のマクロ細孔を互いに異なる程度まで充填する傾向があるからである。ガス混合物、例えば天然ガスがメタンよりも二酸化炭素に対してより選択性を示すポリマー又は微孔質吸着剤を収容した容器中に圧力下で通された場合、二酸化炭素の少なくとも一部分は、吸着剤によって選択的に吸着可能であり、容器を出たガスは、メタンが富化された状態になることができる。吸着剤が二酸化炭素を吸着するその能力の終わりに達すると、吸着剤は、圧力を減少させることによって再生され、それにより吸着状態の二酸化炭素が放出される。次に、典型的には、吸着剤をバージして加圧し、すると、次の吸着サイクルのための準備ができています。

#### 【0140】

TSA 方法は、高温と比較すると低温のガスが吸着性材料の細孔構造内又は自由体積内に吸着されやすいという事実を利用しており、即ち、吸着剤の温度を上昇させると、吸着状態のガスが放出され、即ち、脱着される。吸着剤床の温度を周期的にスイングさせることにより、TSA 方法は、ガス混合物の成分の 1 つ又は 2 つ以上について選択的な吸着剤に用いられると、混合物中のガスを分離するために利用できる。

#### 【0141】

上述した吸着型反応速度論的分離方法、装置及びシステムは、炭化水素の開発及び製造、例えばガス及び油処理に有用である。特に、提供されている方法、装置及びシステムは、ガス混合物からの種々の標的ガスの迅速で大規模な且つ効率的な分離に有用である。

#### 【0142】

提供されている方法、装置、システムは、汚染物質及び重炭化水素、即ち少なくとも2つの炭素原子を含む炭化水素を除去することによって天然ガス製品を調製するために使用できる。提供されている方法、装置及びシステムは、ユーティリティに用いるためのガス状供給物流を調製するので有用であり、このようなユーティリティとしては、分離用途、例えば露点管理、スイートニング／汚染除去又は解毒、腐食保護／制御、脱水、発熱量、状態調節又は温湿度調整及び浄化又は精製が挙げられる。1つ又は2つ以上の分離用途を利用したユーティリティの例としては、燃料ガス、シールガス、雑用水、ブランケットガス、インストラメント (instrument) 及びコントロール (control) ガス、冷媒、不活性ガスの発生及び炭化水素回収が挙げられる。例示の「ノットツーイクスシード (not to exceed: N T E)」製品 (又は「標的」) ガス仕様は、(a) 2体積%  $\text{CO}_2$ 、4 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ 、(b) 50 ppm  $\text{CO}_2$ 、4 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  又は (c) 1.5体積%  $\text{CO}_2$ 、2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  を含む。

#### 【0143】

提供されている方法、装置及びシステムは、炭化水素流から酸性ガスを除去するために使用可能である。酸性ガス除去技術は、残存するガス可採鉱量を考慮すると高い濃度の酸性、即ち、サワーガス資源が示されているのでますます重要になっている。炭化水素供給物流は、酸性ガスの量に大きな幅があり、例えば、数 ppm 酸性ガスから90体積%酸性ガスまで様々である。例示のガス可採鉱量からの酸性ガス濃度の非限定的な例としては、少なくとも (a) 1体積%  $\text{H}_2\text{S}$ 、5体積%  $\text{CO}_2$ 、(b) 1体積%  $\text{H}_2\text{S}$ 、15体積%  $\text{CO}_2$ 、(c) 1体積%  $\text{H}_2\text{S}$ 、60体積%  $\text{CO}_2$ 、(d) 15体積%  $\text{H}_2\text{S}$ 、15体積%  $\text{CO}_2$  及び (e) 15体積%  $\text{H}_2\text{S}$ 、30体積%  $\text{CO}_2$  の濃度が挙げられる。

#### 【0144】

高い炭化水素回収率を維持しながら望ましい製品流を調製するために上記において提供された方法、装置及びシステムに以下の技術的思想A - Oの1つ又は2つ以上を利用することができる。

〔技術的思想A〕：1種類又は2種類以上の反応速度論的スイング吸着方法、例えば圧力スイング吸着 (P S A)、熱スイング吸着 (T S A)、か焼及び分圧スイング又は押し退けパージ吸着 (P P S A) 及びこれらの方法の組み合わせを利用すること、各スイング吸着方法を、例えば1つ又は2つ以上の迅速サイクル圧力スイング吸着 (R C - P S A) ユニット、1つ又は2つ以上の迅速サイクル温度スイング吸着 (R C - T S A) ユニット又は1つ又は2つ以上の迅速サイクル分圧スイング吸着 (R C - P P S A) ユニットを用いて迅速サイクルに利用することができ、例示の反応速度論スイング吸着方法は、米国特許出願公開第2008/0282892号明細書、同第2008/0282887号明細書、同第2008/0282886号明細書、同第2008/0282885号明細書及び同第2008/0282884号明細書に記載されており、これら米国特許出願公開の各々を参照し、その記載内容を本明細書の一部とする。

〔技術的思想B〕：2011年3月1日に出願された米国特許出願第61/447848号明細書に記載されているような新型サイクル及びパージを利用したR C - T S Aを用いて酸性ガスを除去すること。この米国特許出願を参照により引用し、その記載内容を本明細書の一部とする。

〔技術的思想C〕：米国特許出願公開第2008/0282892号明細書、同第2008/0282885号明細書、同第2008/0282886号明細書に記載されているように吸着剤中の捕捉メタンの量を減少させて全体的炭化水素回収率を増大させるためにメソ細孔充填材を使用すること。なお、これら米国特許出願公開の各々を参照により引用し、その記載内容全体を本明細書の一部とする。吸着剤チャネル壁内に存在する掃過できない (非掃過の) ボイド空間をメソ細孔及びマクロ細孔により占められる全容積によって定めることができる。メソ細孔は、I U P A Cによって20~500オングストロームサイズ範囲のサイズを持つ細孔であると定められる。マクロ細孔は、本明細書においては、500オングストロームを超え且つ1ミクロン未満のサイズを持つ細孔であると定義される。フローチャネルのサイズが1ミクロンを超えているので、これらフローチャネルは、マ

クロ細孔容積の一部とは見なされない。非掃過ボイド空間は、本明細書においては、直径が20オングストローム～10,000オングストローム（1ミクロン）の吸着剤中の細孔により占められる開放細孔容積を吸着剤構造体中の関連のメソ細孔及びマクロ細孔を含む吸着性材料により占められる接触器の全容積で除算して得られるものとして定義される。以下ひとまとめにメソ細孔と呼ぶ非掃過温度空間を減少させるには、粒子相互間のメソ細孔を充填して開放容積を減少させる一方で、吸着剤層中の迅速なガス輸送を可能にするのが良い。非掃過ボイド空間のこの充填は、迅速な脱着ステップ中に失われる所望の製品の量を許容レベルまで減少させると共に脱着後における高度の吸着剤床純度の達成を可能にする上で望ましい。このようなメソ細孔充填は、種々の仕方で達成できる。例えば、ポリマー充填材、例えばシリコンゴム又は固有の多孔度を有するポリマーを $H_2S$ 及び $CO_2$ の迅速拡散と共に利用するのが良い。変形例として、メソ細孔度及び／又はマクロ細孔度を有する合成炭素を用いてもボイド空間を充填することができる。さらに別の方法では、ボイド空間を小さなサイズの不活性固体で充填し又はボイド空間を所望のガスが迅速に拡散する補充可能な液体（例えば、水、溶剤又は油）をボイド空間に充填することである。好ましくは、接着剤床内のボイド空間を開放細孔容積の約40容量%（vol.%）以下、好ましくは30vol.%未満、より好ましくは20vol.%未満、更により好ましくは10vol.%未満、最も好ましくは約5vol.%以下に減少させる。

〔技術的思想D〕：高い選択性を提供すると共にメタン及び他の炭化水素、例えば米国特許出願公開第2008/0282887号明細書及び同第2009/0211441号明細書に記載されているゼオライトの1種類又は2種類以上の吸着（及び損失）を最小限に抑えるのに適した吸着性材料を選択すること。なお、これら米国特許出願公開の各々を参照により引用し、その記載内容を本明細書の一部とする。

酸性ガスの除去に好ましい吸着剤は、酸性ガスとの化学反応のための官能性の有無とは無関係にメソ細孔又はマクロ細孔材料から成る群から選択される。官能性のない材料の例としては、陽イオン性ゼオライト及びスタノシリケートが挙げられる。 $H_2S$ 及び $CO_2$ と化学的に反応する官能化物質は、炭化水素と比較して $H_2S$ 及び $CO_2$ について著しく増大した選択性を示す。さらに、これら官能化物質は、酸性ゼオライト上で生じる炭化水素との望ましくない反応を触媒しない。したがって、官能化メソ細孔吸着剤が望ましいと言え、この場合、炭化水素に対するこれらの親和性は、より小さな細孔の非官能化材料、例えばゼオライトと比較して一段と低下する。

変形例として、重炭化水素の吸着は、細孔の官能化吸着性材料を用いることによって反応速度論的に抑制でき、この場合、重炭化水素の拡散は、 $H_2S$ 及び $CO_2$ と比較して遅い。また、 $H_2S$ 及び $CO_2$ 選択性吸着剤の外面上の約4以上の炭素含有量を含む炭化水素（即ち、 $C_4+$ 炭化水素）の凝縮を減少させる注意が払われなければならない。

本明細書において用いるのに適した官能基の非限定的な例としては、一次、二次、三次及び他の非プロトジェニック塩基性基、例えばアミジン、グアニジン及びビグアニドが挙げられる。さらに、これら材料は、2つ又は3つ以上のタイプの官能基で官能化されるのが良い。さらに、これら材料は、2つ又は3つ以上の形式の官能基を有するよう官能化可能である。天然ガス流からの $H_2S$ 及び $CO_2$ の実質的に完全な除去を得るため、吸着性材料は、好ましくは、 $H_2S$ 及び $CO_2$ に対しては選択性であるが、メタンと重炭化水素（ $C_2+$ ）の両方については低い能力を有する。1つ又は2つ以上の実施形態では、シリカを主成分とする又は他の支持体上に支持されたアミンを用いることが好ましく、その理由は、アミンが酸性ガス種について強力な吸着等温線を有するからである。アミンは又、このような種について高い能力を有し、これらの高い吸着熱の結果として、アミンは、比較的強い温度応答を有する（即ち、十分に加熱されると、アミンは、 $H_2S$ 及び $CO_2$ を容易に脱着して、かくして、過度の温度スイングなしで使用することができる）。25℃～70℃範囲で吸着を行い、90℃～140℃範囲で脱着を行う吸着剤が好ましい。 $CO_2$ 及び $H_2S$ 除去について互いに異なる吸着剤と必要とするシステムでは、標的種に適した吸着剤を含む層状床が望ましいと言える。

天然ガスからの $CO_2$ 除去の場合、或る特定の実施形態では、メタンよりも $CO_2$ につい

て反応速度論的選択性を示す8リング型ゼオライト材料の特定の等級を備えた吸着剤が処方される場合がある。この等級の8リング型ゼオライト材料の反応速度論的選択性により、メタンの輸送を阻止しながら $\text{CO}_2$ をゼオライト結晶中に迅速に透過（拡散）させることができ、その結果、 $\text{CO}_2$ を $\text{CO}_2$ とメタンの混合物から選択的に分離することが可能である。天然ガスからの $\text{CO}_2$ の除去の場合、この特定等級の8リング型ゼオライト材料は、約2～約1000、好ましくは約10～500、より好ましくは約50～約300の $\text{Si}/\text{Al}$ 比を有する。注目されるべきこととして、本明細書で用いられる“ $\text{Si}/\text{Al}$ ”という用語は、ゼオライト構造のシリカとアルミナのモル比として定義される。本発明で用いるのに適した好ましい等級の8リング型ゼオライトにより、 $\text{CO}_2$ は、8リング型窓を  
10 通って内部細孔構造に接近することができ、その結果、 $\text{CO}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比（即ち、 $\text{DCO}_2/\text{DCH}_4$ ）が10を超え、好ましくは約50以上、より好ましくは約100以上、更により好ましくは200を超えるようにする。

多くの場合、窒素も又、窒素含有ガスからの精製メタン製品の高い回収率を得るためには天然ガス又は油の産出と関連したガス（随伴ガス）から除去されなければならない。メタンからの窒素分離のための相当な平衡又は反応速度論的選択性を備えた極めて少ないモレキュラーシーブ溶剤が存在する。天然ガスからの $\text{N}_2$ 分離のためには、反応速度論的選択性を示す等級の8リング型ゼオライト材料を備えた吸着剤が処方することも好ましい。この等級の8リング型ゼオライト材料の反応速度論的選択性により、メタンの輸送を阻止しながら $\text{N}_2$ をゼオライト結晶中に迅速に透過（拡散）させることができ、その結果、 $\text{N}_2$ を  
20  $\text{N}_2$ とメタンの混合物から選択的に分離することが可能である。天然ガスからの $\text{N}_2$ の除去の場合、この特定等級の8リング型ゼオライト材料は、約2～約1000、好ましくは約10～500、より好ましくは約50～約300の $\text{Si}/\text{Al}$ 比を有する。本発明で用いるのに適した好ましい等級の8リング型ゼオライトにより、 $\text{N}_2$ は、8リング型窓を  
40 通って内部細孔構造に接近することができ、その結果、 $\text{N}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比（即ち、 $\text{DN}_2/\text{DCH}_4$ ）が5を超え、好ましくは約20以上、より好ましくは約50以上、更により好ましくは100を超えるようにする。天然ガスからの $\text{N}_2$ の除去中におけるスイング吸着プロセスにおける耐ファウリング性は、この等級の8リング型ゼオライト材料により提供される別の利点である。

好ましい実施形態では、 $\text{H}_2\text{S}$ は、マクロ細孔、メソ細孔又はミクロ細孔固体上に支持された塩基性非プロトジェニック窒素化合物を含む非水性溶剤と共に選択的に除去される。非プロトジェニック窒素化合物は、供給物ガス混合物中の $\text{H}_2\text{S}$ の少なくとも一部分と選択的に反応する。適切な多孔質固体支持体の例としては、活性炭又は固体酸化物（混合酸化物を含む）、例えば、アルミナ、シリカ-アルミナ又は酸性若しくは非酸性ゼオライトが挙げられる。塩基性非プロトジェニック窒素化合物は、単に支持体材料上に物理的に収着される（例えば、塩基それ自体又は置換基が収着剤種を支持体上に固定するために支持体材料との反応のための部位を提供する前駆体若しくは誘導体との化学反応によって支持体材料との含浸又は結合若しくは支持体材料へのグラフティングによって）。しかしながら、結合は、効果的な固相収着材料には不要である。表面反応性基、例えばゼオライト及びM41Sシリカ酸化物上に見受けられるシラノール基を含む支持体材料は、化合物、  
30 例えばトリメトキシシリルプロピルジメチルアミン中のシロキサン基と反応することができる。非プロトジェニック窒素化合物は、水の不存在下では $\text{CO}_2$ との化学吸着反応には至らない。ただし、このような非プロトジェニック窒素化合物は、 $\text{H}_2\text{S}$ との反応を行う。この化学反応性の差を用いて $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{CO}_2$ を分離する。多様な塩基性窒素含有化合物を基本的な収着剤として用いることができる。所望ならば、このような化合物の組み合わせを用いても良い。 $\text{H}_2\text{S}$ 吸着に対する所望の選択性の要件は、窒素性基が非プロトジェニックであり、即ち、プロトン供与体として作用することができないということにある。したがって、窒素性基は、第一アミン又は第二アミン中の酸性の解離可能な水素原子、例えば窒素を含まない。化合物全体が非プロトン性であることが必要ではなく、化合物中の窒素含有基が非プロトジェニックであることだけが必要である。非プロトジェニック窒素種は、  
40  $\text{H}^+$ （プロトン）を表すことができず、これは、水の存在下における $\text{CO}_2$ 化学吸着反応  
50

のための道筋としてのカルバマートの生成のための要件であり、これら非プロトジェニック窒素種は、主要な反応条件下において非求核性である。適当な窒素化合物としては、第三アミン、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン (TEA)、メチルジエタノールアミン (MDEA)、N-メチルジエタノールアミン ( $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ )、NNN'-N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン並びに環式、多環式及び非環式構造を持つ非プロトジェニック窒素性塩基、例えばイミン、ヘテロ複素環式、イミン及びアミン、アミジン(カルボックスアミジン)、例えばジメチルアミジン、グアニジン、トリアザビシクロデセン、イミダゾリン及びピリミジンが挙げられる。低級アルキルが好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル、N-メチルテトラヒドロピリミジン(MTHP)、1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]-undec-7-ene(DBU)、1,5,7-トリアゾビシクロ[4.4.0]dec-5-ene(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアゾビシクロ[4.4.0]dec-5-ene(MTBD)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]non-5-ene(DBN)、化学式( $\text{R}^1\text{R}^2\text{N})(\text{R}^3\text{R}^4\text{N})\text{C}=\text{N}-\text{R}^5$ の置換グアニジン(この式において、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は、好ましくは低級アルキル( $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ )であり、 $\text{R}^5$ は、好ましくはH又は低級アルキル( $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ )、例えば1,1,3,3-テトラメチルグアニジン及びビグアニドも又利用できる。これら化合物、例えば高級アルキル、シクロアルキル、アリル、アルケニル及び置換アルキル及び他の構造上の他の置換基も又利用できる。

$\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  を天然ガス流から除去することができる別の等級の材料は、陽イオン性ゼオライトである。 $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  に関するこれら材料の選択性は、構成組織構造、陽イオンの選択及び Si/Al 比で決まる。好ましい実施形態では、陽イオン物質の Si/Al 比は、1~50、より好ましくは1~10である。陽イオン性ゼオライトの例としては、ゼオライトとは、4A、5A 及びファウジャサイト(Y及びX)が挙げられる。供給物流を脱水した後に  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  を選択的に除去するこれら材料を用いることが好ましい。

本明細書において説明する実施形態で用いられる好ましい選択的吸着性材料の他の非限定的な例としては、微孔質材料、例えばゼオライト、ALPO、SAPO、MOF(金属有機構成組織)、ZIF(ゼオライト系イミダゾレート構成組織、例えばZIF-7、ZIF-9、ZIF-8、ZIF-11等)及び炭素並びにメソ細孔材料、例えばアミン官能化MCM材料、SBA、KIT材料が挙げられる。天然ガス流中に一般的に見受けられる酸性ガス、例えば $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  の場合、例えば陽イオン性ゼオライト、アミン官能化メソ細孔材料、スタノシリケート、炭素のような吸着剤も又好ましい。

〔技術的思想E〕: 1つ又は2つ以上のRC-PSAユニットを多数のステップで中間圧力まで減圧し、その結果、酸性ガス排出物を高い平均圧力で捕捉することができるようにし、それにより酸性ガス注入に必要な圧縮度が減少し、中間減圧段階に関する圧力レベルを酸性ガス圧縮機の段間圧力に一致させると、圧縮システム全体を最適化することができる。

〔技術的思想F〕: 排出流又は再循環流を用いて処理及び炭化水素損失を最小限に抑えること、例えば、再注入又はガス抜きに代えて燃料ガスとして1つ又は2つ以上のRC-PSAユニットからの排出流を用いること。

〔技術的思想G〕: 単一の床内に多数の吸着性材料を用いて微量の第1の汚染物質、例えば $\text{H}_2\text{S}$  を除去し、その後、第2の汚染物質、例えば $\text{CO}_2$  を除去し、このようなセグメント化床は、パージ流量が最小であるRC-PSAユニットを用いてppmレベルまでの活発な酸性ガス除去をもたらすことができる。

〔技術的思想H〕: 供給物圧縮を用い、その後1つ又は2つ以上のRC-PSAユニットを用いて所望の製品純度を達成する。

〔技術的思想I〕: 酸性ガス汚染物質、例えばメルカプタン、 $\text{CO}_2$  及びBTExを同時に除去し、これを達成するために選択プロセス及び材料を用いる。

〔技術的思想J〕: 気-固接触器用に構造化吸着剤を用いて従来型充填層と比較した場合に圧力降下を最小限に抑える。

〔技術的思想K〕：吸着性材料のキネティクスに基づいてサイクル時間及びサイクリステップを選択する。

〔技術的思想L〕：機器のうちでとりわけ直列の2つのRC-PSAユニットを用いるプロセス及び装置を用い、この場合、第1のRC-PSAユニットは、供給物流を所望の製品純度まで浄化し、第2のRC-PSAユニットは、第1のユニットからの排出物を浄化してメタンを捕捉して高い炭化水素回収率を維持し、この直列設計の利用により、メソ細孔充填材の必要性を減少させることができる。

〔技術的思想M〕：平行チャネル接触器を用いる（この場合、気-固接触は、比較的小径の吸着剤内張りチャネル内で起こる。接触器のこの構造により、ガス膜抵抗及び高い気-固連絡を最小限にすることにより迅速な吸着キネティクスという利点をもたらす。

極めて迅速な気体-吸着剤キネティクスを提供することが好ましく、即ち、標的種（例えば、標的ガス）が吸着剤壁に接触するよう拡散する距離は、短く、好ましくは1000ミクロン未満、より好ましくは200ミクロン未満、最も好ましくは100ミクロン未満に保たれる。望ましい吸着剤キネティクスは、床圧力降下を許容可能な値に制限しながら、平行チャネル接触器を利用することによって実現でき、この場合、供給物及びパージガスは、吸着性材料の有効厚さに合わせて内張りされた複数本の極めて細い（1000～30ミクロン直径）の開放チャネルに閉じ込められる。

「有効の厚さ」という表現は、大抵の用途に関して約500ミクロン～5ミクロンであることを意味する。層状ガス流の最も限定的な場合、極めて細いチャネルは、微量の種に関する最大拡散距離をチャネルの直径の半分（1/2）以下に制限する。所望の種の濃度が気相においてゼロに近い吸着フロントの前縁のところで所望の種を吸着する場合であっても、急峻な吸着フロントをこのような小径平行チャネル構造化吸着床形態の使用により維持することができる。このような形態は、多数の独立した平行チャネルの形態をしていても良く、螺旋巻き設計を用いることによって達成できる極めて幅が広く且つ極めて短いチャネルの形態をしていても良い。

〔技術的思想N〕：吸着が低い温度で起こり、脱着が高い温度で起こることができるよう空着剤床構造体を迅速に加熱したり冷却したりする手段。この場合、吸着ステップは、高圧で起こり、高温脱着ステップは、オプションとして、吸着スイング能力を高めるために減圧状態で起こる。吸着剤特性に応じて、外部温度制御方式か内部温度制御方式かのいずれかに適した床アーキテクチャを用いることが望ましい場合がある。

「内部温度制御」という表現は、ガス状供給物流に利用される同一の吸着剤内張りチャネルを通して循環させることができる気体又は液体の、好ましくは液体の加熱及び冷却用流体媒体の使用を意味している。内部温度制御では、吸着性材料が温度制御流体の悪影響を受けないことが必要であると共に温度制御流体が加熱ステップ後、先に吸着された種（ $H_2S$ 及び $CO_2$ ）から容易に分離されることが必要である。さらに、内部温度制御に関し、ガス状供給物吸着ステップの実施中、構造化床中の平行チャネルの各々前後の圧力降下は、好ましくは、温度制御流体の各チャネル（又は螺旋巻き設計例の場合では単一のチャネル）を浄化するのに十分高い。加うるに、内部流体流れ温度設計は、好ましくは、温度制御流体を強力に吸着しない吸着剤を利用し、その結果、 $H_2S$ 及び $CO_2$ は、有益には、温度制御流体が存在している場合であっても吸着できるようになる。

このような吸着剤の非限定的な例としては、アミン官能化マイクロ細孔及びメソ細孔吸着剤が挙げられる。このような系の非限定的な例は、加熱及び冷却のための高温及び低温水（加圧液又は加熱のための水蒸気として用いられる）の使用により水安定化支持体上での支持アミンの使用である。液体としての水が吸着ステップ中、吸着剤壁内に残される場合があるが、吸着剤壁の厚さが小さく（1000ミクロン未満、好ましくは200ミクロン未満、最も好ましくは100ミクロン未満）に保たれる場合、 $H_2S$ 及び $CO_2$ は、1分未満、より好ましくは10秒未満のタイムスケールで液体としての水を通して拡散して支持アミンによって吸着なることが可能である。脱着ステップ後、上流又は当業者に知られている他の方法を用いて $H_2S$ 及び $CO_2$ を容易に分離することができる。

「外部温度制御」という表現は、加熱及び冷却用の流体のガスを運ぶ吸着剤チャネルに

接触しないよう保たれる吸着剤床構造体を意味する。このような構造体は、多管式（プレートアンドチューブ形）熱交換器、平板式（プレートアンドフレーム形）熱交換器若しくは外周部若しくは内周部に流体不透過性バリア層を備えた中空ファイバ又は任意他の適当な構造体に似ていると言える。迅速加熱及び冷却を得るためには、熱が温度制御流体から吸着剤層に拡散する距離は、最小限に、理想的には、10,000ミクロン未満、より好ましくは1000ミクロン未満、最も好ましくは200ミクロン未満に保たれるべきである。

このような外部温度制御床設計の非限定的な例は、外周部に流体不透過性バリア層を備えた中空ファイバの使用であり、この場合、中空ファイバは、ポリマー吸着剤と支持アミン吸着剤の混合マトリックス系で構成される。供給物ガスは、多孔質ファイバの内周部を10  
通って流れて低温で吸着剤によって吸着され、他方、低温制御流体は、ファイバの外周部上をこれに沿って流れる。脱着は、高温制御流体を好ましくはファイバ外周部上でこれに沿って向流状態で流し、かくして吸着剤を加熱することによって達成される。サイクルは、高温制御流体と低温流体と交換して吸着剤を収容したファイバを所望の吸着温度に戻すことによって完了する。

好ましい実施形態では、システム中の熱流量は、温度制御流体中の急峻な温度勾配が加熱及び冷却中に形成されてシステムの顕熱を吸着剤床構造体内で回収することができるようにするようなものである。このような非限定的な中空ファイバの例に関し、有用なファイバ外径寸法は、20,000ミクロン未満、好ましくは2000ミクロン未満、最も好ましくは1000ミクロン未満である。有用な中空ファイバ内径（供給物ガスチャネル）20  
は、適切には所望の吸着及び脱着サイクル時間、供給物吸着種濃度及びこれら種に関する吸着剤層スイング能力に基づき、10,000ミクロン未満、好ましくは1000ミクロン未満、最も好ましくは500ミクロン未満である。

1つ又は2つ以上の実施形態では、吸着剤床中の非吸着熱質量体と吸着剤の比をできるだけ低く保つことが有利である。この比は、好ましくは、20未満、より好ましくは10未満、最も好ましくは5未満である。このように、各サイクル中でスイングされるシステムの顕熱を最小限に保つことができる。

〔技術的思想O〕：実質的に $H_2S$ 又は $CO_2$ のないクリーンガスの全供給量の約0.01～5体積%の比較的低い流量がパージガスとして利用される。このようなガス（即ち、「クリーンガス」）の非限定的な例としては、プロセスの脱着ステップの少なくとも一部分30  
中、供給物の方向とは逆の方向に平行なチャネル中を通して流れる状態で維持されるメタン及び窒素が挙げられる。このクリーンガスの流量は、脱着中の $H_2S$ 及び $CO_2$ の自然な拡散に打ち勝って吸着チャネルの製品側端部を実質的にクリーンな状態に維持するのに十分であることが好ましい。即ち、パージ流は、脱着中の $CO_2$ 及び $H_2S$ をチャネル及び／又は細孔から掃過するのに十分な流量を有するべきである。次の各吸着サイクル時に製品流中への標的種、例えば $H_2S$ 又は $CO_2$ の漏出が生じないようにするのは、脱着中におけるこの向流パージ流である。クリーンパージの別の利点又は目的は、吸着剤床のフローチャネル内の汚染物質の分圧を減少させることによって汚染物質の脱着を助けることにある。分圧のこの減少は、汚染物質を吸着剤床から駆動するのに利用できる。

本発明の実施のための好ましいサイクル及び床設計は、吸着剤チャネルの製品側端部（40  
即ち、供給物ガスが流入する端部と反対側の端部）が吸着状態の $H_2S$ 及び $CO_2$ の低い又は理想的には本質的にゼロの濃度を有することである。このように、上述した適当な構造化チャネルを用いると、 $H_2S$ 及び $CO_2$ は、供給物ガス流から熾烈に除去される。床の下流側端部は、サイクル中の脱着ステップ、より好ましくは全ての加熱及び冷却ステップ中、実質的に $H_2S$ 及び $CO_2$ のない低い流量のクリーン流体を供給物方向に対して向流の方向に維持することによって上述したようにクリーンに維持できる。さらに、吸着ステップ中、サイクルの吸着部分は、 $H_2S$ 及び $CO_2$ が付いた吸着剤の前進吸着フロントがチャネルの端部に達しない時間に制限すること、即ち、吸着を $H_2S$ 及び／又は $CO_2$ の漏出に先立って止めて吸着剤チャネルの実質的にクリーンな区分が実質的に標的種のないままであるようにすることが好ましい。ほどほどに急峻な吸着フロントを用いると、これにより吸50

着剤の50体積%以上、より好ましくは75体積%以上、最も好ましくは85体積%以上を利用することができる。

【0145】

本明細書において提供されている方法、装置及びシステムは、大型ガス処理施設、例えば1日当たり500万標準立方フィート（1フィートは、0.3048m）（MSCFD）の天然ガス、15MSCFDを超える天然ガス、25MSCFDを超える天然ガス、50MSCFDを超える天然ガス、100MSCFDを超える天然ガス、500MSCFDを超える天然ガス又は1日当たり10億標準立方フィート（BSCFD）を超える天然ガス若しくは2BSCFDを超える天然ガスを処理する施設で有用である。

【0146】

従来の技術と比較して、提供されている方法、装置及びシステムは、低い設備投資、低い経常費、低い物理的スペースしか必要とせず、それにより沖合及び遠隔場所、例えば北極圏での具体化が可能である。提供される方法、装置及びシステムは、従来技術と比較して高い炭化水素回収率を提供しながら以下の利点を提供する。

【0147】

追加の実施態様が以下の実施態様A～Mに提供されている。

〔実施態様A〕：1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法であって、

a) メタン及びCO<sub>2</sub>を含む天然ガス流をCO<sub>2</sub>の吸着に選択性を示す吸着性材料で構成された吸着剤床の供給物入力端部中に導入することによって天然ガス流に吸着ステップを施すステップを含み、吸着剤床は、供給物入力端部及び製品出力端部を有し、吸着剤床は、第1の圧力及び第1の温度で稼働され、CO<sub>2</sub>の少なくとも一部分は、吸着剤床によって吸着され、メタンが富化されると共にCO<sub>2</sub>が減少したガス状製品が吸着剤床の製品出力端部から出る、方法。

〔実施態様B〕：汚染物質は、酸性ガスである、実施態様A記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様C〕：汚染物質は、CO<sub>2</sub>である、実施態様A記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様D〕：吸着性物質は、多孔質であり、有効量の非吸着剤メソ細孔充填材料を含む、実施態様A～Dのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様E〕：吸着ステップは、約60秒以下、約50秒以下、約40秒以下、約30秒以下、約20秒以下、約10秒以下、約5秒以下の期間にわたって実施される、実施態様A～Dのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様F〕：

b) 吸着剤床への天然ガス流の導入を停止させ、その後吸着剤床の製品出力端部から標的種を漏出させるステップを更に含み、

c) 吸着剤床に連続して1回～10回の均圧化ステップを施すステップを更に含み、吸着剤床の圧力は、連続したステップの各々により所定量だけ減少し、

d) CO<sub>2</sub>が富化された高圧ガス状流を吸着剤床中に導いて吸着剤床から炭化水素を除去するステップを更に含み、

e) パージ後の吸着剤床に多数回の連続したブローダウンステップを施すステップを更に含み、吸着剤床の圧力は、連続したブローダウンステップの各々により所定量ずつ減少し、

f) 吸着剤床に連続した1回～10回の均圧化ステップを施すステップを更に含み、吸着剤床の圧力は、連続したステップの各々により所定量ずつ増大し、

g) 供給物を用いて吸着剤床を供給物圧まで再加圧するステップを更に含む、実施態様A～Eのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様G〕：ステップ（c）の1回又は2回以上の均圧化ステップは、2回～20回のステップ、2回～15回のステップ、2回～10回のステップ又は2回～5回のステップであり、圧力を連続した各ステップで所定の量ずつ減少させる、実施態様F記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様H〕：1回又は2回以上のブローダウンスステップは、2回～20回のステップ、2回～15回のステップ、2回～10回のステップ又は2回～5回のステップであり、圧力を連続した各ステップで所定の量ずつ減少させる、実施態様F又はG記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様I〕：ステップ（f）の1回又は2回以上の均圧化ステップは、2回～20回のステップ、2回～15回のステップ、2回～10回のステップ又は2回～5回のステップであり、圧力を連続した各ステップで所定の量ずつ減少させる、実施態様F～Hのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様J〕：少なくとも500万、少なくとも1500万、少なくとも2500万、少なくとも5000万、少なくとも1億、少なくとも5億、少なくとも10億又は少なくとも20億SCFD（1日当たりの標準立法フィート）の天然ガスを回収するステップを更に含む、実施態様A～Iのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様K〕：1回又は2回以上の追加のステップは、圧力スイング吸着（PSA）、熱スイング吸着（TSA）、か焼及び分圧スイング又は押し退けパージ吸着（PPSA）及びこれらの方法の組み合わせから成る群から選択された反応速度論的スイング吸着方法を利用する、実施態様A～Jのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様L〕：1つ又は2つ以上のスイング吸着方法は、迅速サイクルを利用する、実施態様K記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

〔実施態様M〕：ガス状供給物流は、（a）所望の露点、（b）所望の解毒レベル、（c）所望の腐食保護組成、（d）所望の脱水レベル、（e）所望のガス発熱量、（f）所望精製レベル又は（g）これらの組み合わせを達成するように処理される、実施態様A～Lのうちいずれかに記載の1種類又は2種類以上の汚染物質を天然ガス流から除去するスイング吸着方法。

#### 【0148】

追加の実施態様は、以下の段落2～54に記載されている。

2. ガス状供給物流から汚染物質を除去する周期的圧力吸着方法であって、この方法は、a) ガス状供給物流を供給物圧力で吸着剤床中に1秒を超え且つ60秒未満の吸着時間間隔にわたって通してガス状供給物流から1種類又は2種類以上の汚染物質を分離して製品流を形成するステップを含み、b) ガス状供給物流の流れを中断させるステップを含み、c) 複数回の減圧ステップを実施するステップを含み、各減圧ステップは、吸着剤床内の圧力を減圧初期圧力から減圧最終圧力に減少させ、d) パージ流を吸着剤床中を通して吸着剤床から炭化水素を除去するステップを含み、e) パージされた吸着剤床に1回又は2回以上のブローダウンスステップを施すステップを含み、各ブローダウンスステップは、吸着剤床内の圧力をブローダウン初期圧力からブローダウン最終圧力に減少させ、f) 複数回の再加圧ステップを実施するステップを含み、各再加圧ステップは、スイング吸着容器内の圧力を再加圧初期圧力から再加圧最終圧力に増大させ、g) 少なくとも1回の追加のサイクルに関してステップa)～ステップf)を繰り返し実施するステップを含む、周期的スイング吸着方法。

3. 供給物流は、供給物流の全体積を基準として1体積パーセントを超える炭化水素を含む炭化水素含有流である、段落2記載の周期的スイング吸着方法。

4. 供給物流は、炭化水素及びCO<sub>2</sub>を含み、CO<sub>2</sub>は、1～80mol%であり、炭化水素は、20～99mol%である、段落2又は3記載の周期的スイング吸着方法。

5. 吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストロームを超え且つ1ミクロン未満の細孔内において30容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、段落2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

6. 吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストロームを超え且つ1ミクロン未満の細孔内において20容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、段落2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

7. 吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が20オングストロームを超え且つ1ミクロン未満の細孔内において10容積%未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、段落2～4のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

8. 吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ に対して選択性を示す第1の吸着性材料及び $\text{H}_2\text{S}$ に対して選択性を示す第2の吸着性材料を含む、段落2～5のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

9. 吸着時間間隔は、2秒を超え且つ50秒未満である、段落2～8のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

10. 吸着時間間隔は、2秒を超え且つ10秒未満である、段落2～8のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

11. パージ流は、50molパーセント未満のメタンを含む、段落2～10のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

12. 吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比が10を超える吸着性材料を含む、段落2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

13. 吸着剤床は、 $\text{CO}_2$ とメタンの単一成分拡散係数の比が100を超える吸着性材料を含む、段落2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

14. 吸着剤床は、複数本のチャンネルが貫通して形成された構造化接触器を含む、段落2～11のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

15. 供給物圧力は、350psigを超える、段落2～14のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

16. 供給物圧力は、500psigを超える、段落2～14のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

17. この方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の90%を超える量を回収する、段落2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

18. この方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の95%を超える量を回収する、段落2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

19. この方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の97%を超える量を回収する、段落2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

20. 減圧ステップの各々は、吸着剤床中の供給物流の一部分を均圧化タンクに移し、次に再加圧ステップの1つの実施中、一部分の少なくとも何分の一かを均圧化タンクから吸着剤床に移すステップを含む、段落2～19のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

21. 1回又は2回以上のブローダウンステップの実施後であってステップa)～f)の繰り返しに先立って、第2のパージを吸着剤床中に通すステップを更に含む、段落2～16のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

22. ガス状供給物流は、汚染物質しきい値を超える1種類又は2種類以上の汚染物質を含み、1種類又は2種類以上の汚染物質は、1～80molパーセント $\text{CO}_2$ 、1molパーセント未満の $\text{H}_2\text{S}$ 及びこれらの任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、汚染物質しきい値は、10ppm(100万当たりの部)未満の $\text{H}_2\text{S}$ 、4molパーセント未満の $\text{CO}_2$ 及びこれら任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、製品流は、汚染物質しきい値未満の汚染物質を含む、段落2～21のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方

10

20

30

40

50

法。

23. ガス状供給物流から汚染物質を除去する周期的圧力スイング吸着方法であって、方法は、

所望の製品及び汚染物質しきい値を超える1種類又は2種類以上の汚染物質を含むガス状供給物流を導入するステップを含み、1種類又は2種類以上の汚染物質は、1～80molパーセントCO<sub>2</sub>、1molパーセント未満のH<sub>2</sub>S及びこれらの任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、汚染物質しきい値は、10ppm（百万当たりの部）未満のH<sub>2</sub>S、4molパーセント未満のCO<sub>2</sub>及びこれら任意の組み合わせの1つ又は2つを含み、

ガス状供給物流に1秒超え且つ60秒未満の吸着時間間隔の間、吸着剤内で圧力スイング吸着方法を施してガス状供給物流から1種類又は2種類以上の汚染物質を分離して製品流を生じさせるステップを含み、圧力スイング吸着方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の90%を超える量を回収し、

吸着剤床から汚染物質しきい値を下回る汚染物質を含む製品流を導き出すステップを含む、周期的圧力スイング吸着方法。

24. 吸着剤床は、1種類又は2種類以上の吸着性材料を含み、各吸着性材料は、1種類又は2種類以上の汚染物質の互いに異なる各々をそれぞれ標的にするよう構成されている、段落23記載の周期的圧力スイング吸着方法。

25. 圧力吸着方法は、

a) ガス状供給物流を供給物圧力で吸着剤床中に通すステップを含み、

b) ガス状供給物流の流れを中断させるステップを含み、

c) 複数回の減圧ステップを実施するステップを含み、各減圧ステップは、スイング吸着容器内の圧力を減圧初期圧力から減圧最終圧力に減少させ、

d) 複数回の再加圧ステップを実施するステップを含み、各再加圧ステップは、スイング吸着容器内の圧力を再加圧初期圧力から再加圧最終圧力に増大させ、

g) 少なくとも1回の追加のサイクルに関してステップa)～ステップd)を繰り返し実施するステップを含む、段落23又は24記載の周期的圧力スイング吸着方法。

26. スイング吸着方法は、ステップc)とステップd)との間に、パージ流を吸着剤床中に通して所望の製品を1種類又は2種類以上の汚染物質と一緒に吸着剤床からパージする別のステップを含む、段落25記載の周期的圧力スイング吸着方法。

27. 追加のパージ流は、パージ流の全体積を基準として80体積%を超えるCO<sub>2</sub>を含む、段落26記載の周期的圧力スイング吸着方法。

28. 追加のパージ流は、パージ流の全体積を基準として80体積%を超えるN<sub>2</sub>を含む、段落26記載の周期的圧力スイング吸着方法。

29. スイング吸着方法は、ステップc)とステップd)との間に、複数回のブローダウンステップを実施して排気物流を生じさせる別のステップを含み、各ブローダウンステップは、吸着剤床に作用する圧力をブローダウン初期圧力からブローダウン最終圧力に減少させる、段落24又は28記載の周期的圧力スイング吸着方法。

30. 追加のパージ流は、追加のパージ流の全体積を基準として80体積%を超えるCO<sub>2</sub>を含む、段落29記載の周期的圧力スイング吸着方法。

31. 追加のパージ流は、追加のパージ流の全体積を基準として80体積%を超えるN<sub>2</sub>を含む、段落29記載の周期的圧力スイング吸着方法。

32. 複数回のブローダウンステップを実施するステップは、複数回のブローダウンステップの1つの実施中、排気物流を第1の方向に流すステップ及び複数回のブローダウンステップの別の1つの実施中、排気物流を第2の方向に流すステップを含む、段落29～31のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

33. 複数回のブローダウンステップを実施するステップは、複数回のブローダウンステップの少なくとも1つの実施中、排気物流を第1の方向及び第2の方向に流すステップを含む、段落29～31のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

34. ステップa)～ステップd)のサイクルは、約20秒未満の時間間隔で実施される

10

20

30

40

50

、段落 23～33 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

35. 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の吸着中における圧力は、350 psig (2413 kPag) を超える、段落 23～34 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

36. 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の吸着中における圧力は、500 psig (3447 kPag) を超える、段落 23～34 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

37. ガス状供給物流に圧力スイング吸着方法を施すステップは、ワンパスプロセスである、段落 23～36 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

38. ガス状供給物流に圧力スイング吸着方法を施すステップは、圧力スイング吸着容器を通して 1 種類又は 2 種類以上の汚染物質を再循環させるステップを含む、段落 23～37 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

39. 圧力スイング吸着ユニットは、2 種類又は 3 種類以上の吸着性材料を含み、各吸着性材料は、1 種類又は 2 種類以上の汚染物質の互いに異なる各々をそれぞれ標的にするよう構成されている、段落 23～38 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

40. サイクルについてステップ d) に先立つ圧力は、0.25 bar - a～10 bar - a である、段落 23～39 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

41. 吸着剤床は、層の状態に形成された吸着性材料を含む、段落 23～40 のうちいずれかに記載の周期的圧力スイング吸着方法。

42. この方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の 95% を超える量を回収する、段落 23～41 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

43. この方法は、製品流中の所望の製品の量をガス状供給物流中の所望の製品の量で除算して得られる比に基づいて所望の製品の 97% を超える量を回収する、段落 23～41 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

44. サイクル中のステップの全てを完了させるのに要する全サイクル時間は、30 秒未満である、段落 23～43 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

45. サイクル中のステップの全てを完了させるのに要する全サイクル時間は、15 秒未満である、段落 23～43 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

46. 汚染物質しきい値は、4 ppm 未満の  $H_2S$  を含む、段落 23～45 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

47. 汚染物質しきい値は、2 mol パーセント未満の  $CO_2$  を含む、段落 23～45 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

48. 吸着剤床は、 $CO_2$  とメタンの単一成分拡散係数の比が 10 を超える吸着性材料を含む、段落 23～47 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

49. 吸着剤床は、 $CO_2$  とメタンの単一成分拡散係数の比が 100 を超える吸着性材料を含む、段落 23～47 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。50. 吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が 20 オングストロームを超え且つ 1 ミクロン未満の細孔内において 30 容積% 未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、段落 23～49 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

51. 吸着剤床は、吸着剤粒子相互間の非掃過ボイド空間を直径が 20 オングストロームを超え且つ 1 ミクロン未満の細孔内において 20 容積% 未満に減少させるメソ細孔充填材を含む吸着性材料を含む、段落 23～49 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

52. ガス状供給物流をブローダウンステップ及び減圧ステップの 1 つ又は 2 つ以上から第 2 の RC - PSA システムの吸着剤床中を通してガス状供給物流から炭化水素を除去するステップを更に含む、段落 23～51 のうちいずれかに記載の周期的スイング吸着方法。

53. 吸着剤床は、複数本のチャンネルが貫通して形成された構造化接触器を含む、段落 2

10

20

30

40

50

3～51のうちいずれかーに記載の周期的スイング吸着方法。

54．減圧ステップの各々は、吸着剤床中の供給物流の一部分を均圧化タンクに移し、次に再加圧ステップの1つの実施中、一部分の少なくとも何分の一かを均圧化タンクから吸着剤床に移すステップを含む、段落23～53のうちいずれかーに記載の周期的スイング吸着方法。

【0149】

開示した発明の原理を利用することができる多くの考えられる実施形態を考慮して、例示の実施形態は、本発明の好ましい実施例であるに過ぎず、本発明の範囲を限定するものと解されてはならないことは認識されるべきである。

【図1】

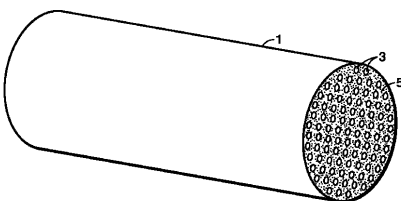


FIG. 1

【図2】

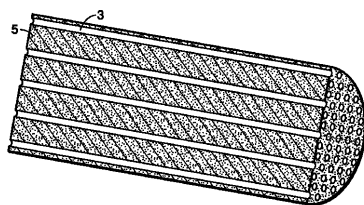


FIG. 2

【図3】

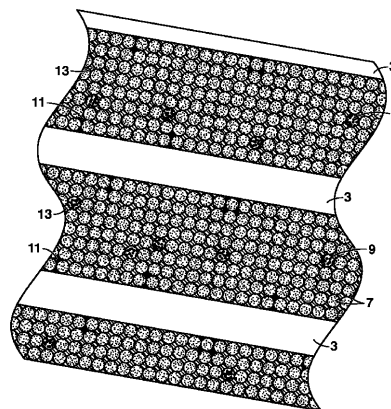


FIG. 3

【図 4】

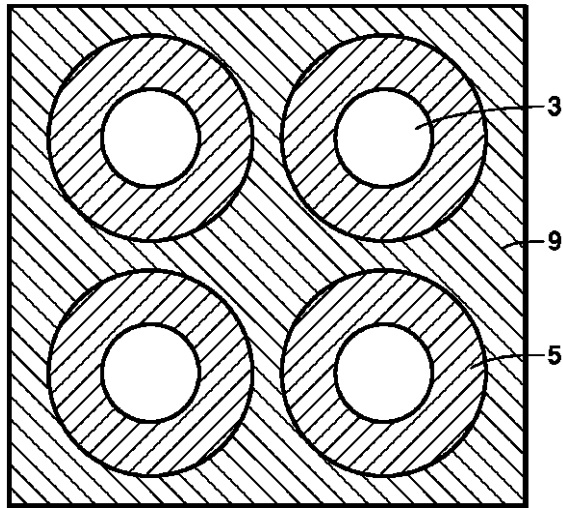


FIG. 4

【図 5】

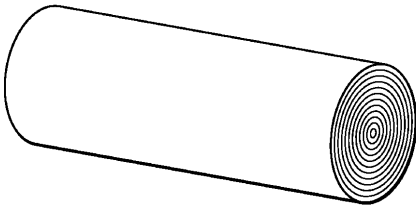


FIG. 5

【図 8】

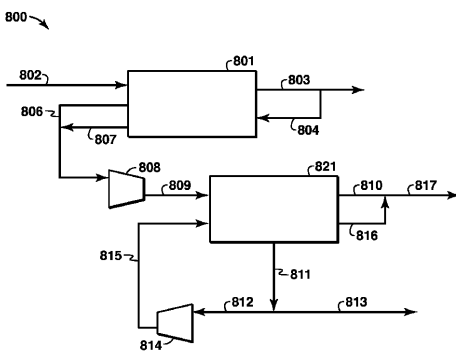


FIG. 8

【図 9】

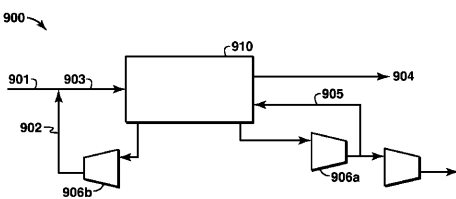


FIG. 9

【図 6】

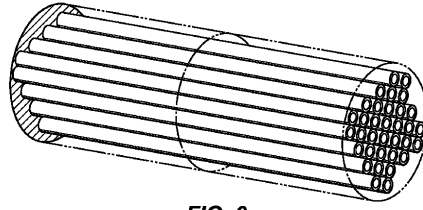


FIG. 6

【図 7】

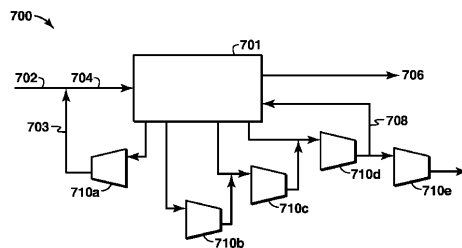


FIG. 7

【図 10】

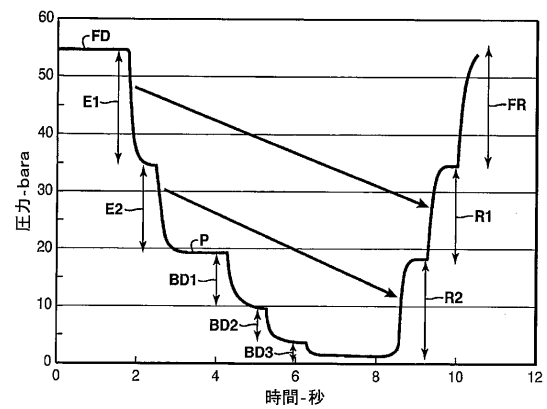


FIG. 10

【図 11 A】

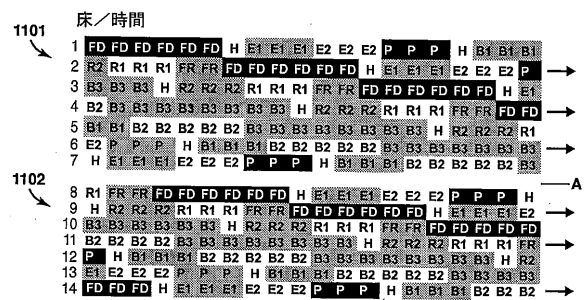


FIG. 11A

【 図 1 1 B 】

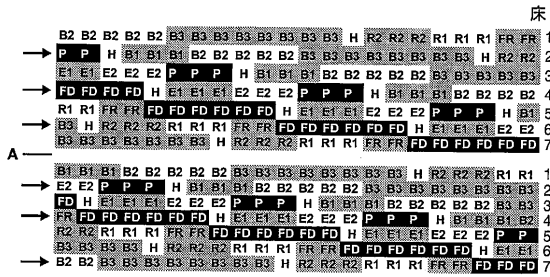


**FIG. 11B**

【 図 1 2 A 】

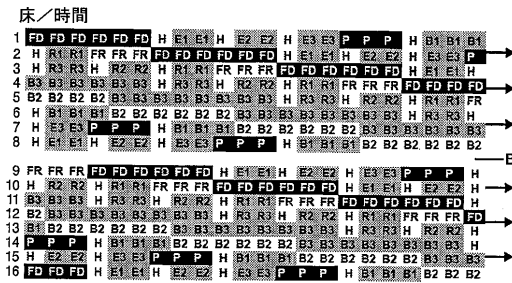


**FIG. 12A**

【 ㊦ 1 2 B 】

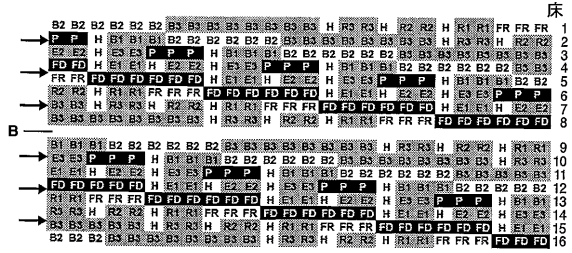


**FIG. 12B**

【図 1 3 A】

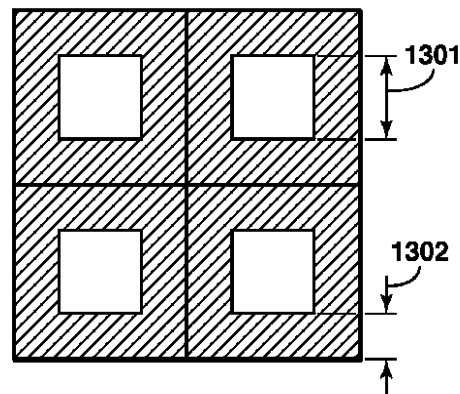


**FIG. 13A**

【図 1 3 B】

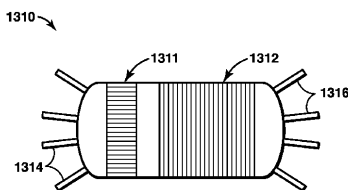


**FIG. 13B**

【図 14 A】

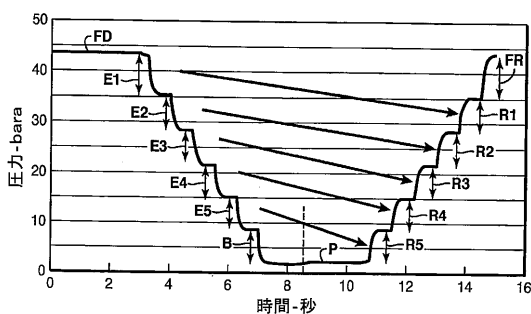


**FIG. 14A**

【図 1 4 B】

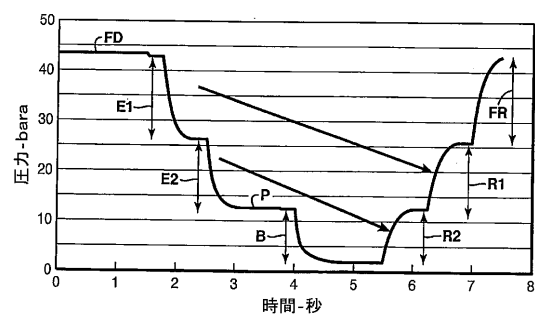


**FIG. 14B**

【図 15 A】

| 時間(s) | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.25 | 1.50 | 1.75 | 2.00 | 2.25 | 2.50 | 2.75 | 3.00 | 3.25 | 3.50 | 3.75 | 4.00 | 4.25 | 4.50 | 4.75 | 5.00 | 5.25 | 5.50 | 5.75 | 6.00 | 6.25 | 6.50 | 6.75 | 7.00 | 7.25 | 7.50 |    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| 床     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 1     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 2     | H    | R3   | R3   | H    | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4   | R4 |
| 3     | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P  |
| 4     | H    | E5   | E5   | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B  |
| 5     | H    | E1   | E1   | H    | E2   | E2   | H    | E3   | E3   | H    | E4   | E4   | H    | E5   | E5   | H    | E6   | E6   | H    | E7   | E7   | H    | E8   | E8   | H    | E9   | E9   | H    | E10  | E10  | H  |
| 6     | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B  |
| 7     | H    | E3   | E3   | H    | E4   | E4   | H    | E5   | E5   | H    | E6   | E6   | H    | E7   | E7   | H    | E8   | E8   | H    | E9   | E9   | H    | E10  | E10  | H    | E11  | E11  | H    | E12  | E12  | H  |
| 8     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 9     | H    | R5   | R5   | H    | R6   | R6   | H    | R7   | R7   | H    | R8   | R8   | H    | R9   | R9   | H    | R10  | R10  | H    | R11  | R11  | H    | R12  | R12  | H    | R13  | R13  | H    | R14  | R14  | H  |
| 10    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | R3   | R3   | H    | R4   | R4   | H    | R5   | R5   | H    | R6   | R6   | H    | R7   | R7   | H    | R8   | R8   | H    | R9   | R9   | H    | R10  | R10  | H  |

FIG. 15A

【図 16】

| 時間(s) | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.25 | 1.50 | 1.75 | 2.00 | 2.25 | 2.50 | 2.75 | 3.00 | 3.25 | 3.50 | 3.75 | 4.00 | 4.25 | 4.50 | 4.75 | 5.00 | 5.25 | 5.50 | 5.75 | 6.00 | 6.25 | 6.50 | 6.75 | 7.00 | 7.25 | 7.50 |    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| 床     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | E1   | H    | E2   | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | R3   | R3   | H  |
| 1     | FD   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | E2   | E2   | H    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H  |
| 2     | B    | B    | B    | P    | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | E1   | E2   | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | H  |
| 3     | H    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | E1   | E1   | H    | E2   | E2 |
| 4     | H    | E1   | H    | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | R2   | R2   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 5     | H    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 6     | H    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | E1   | H    | E2   | H    | P    | P    | P    | P  |
| 7     | H    | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 8     | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | H    | E2   | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD |
| 9     | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | H    | E2   | H    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | H    | R1   | R1   | H    | R2   | R2   | H    | R2   | R2 |
| 10    | H    | R1   | H    | R2   | R2   | H    | FR   | FR   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | H    | E1   | H    | E2   | E2   | H    | P    | P    | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B  |

FIG. 16

【図 15 B】

| 時間(s) | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.25 | 1.50 | 1.75 | 2.00 | 2.25 | 2.50 | 2.75 | 3.00 | 3.25 | 3.50 | 3.75 | 4.00 | 4.25 | 4.50 | 4.75 | 5.00 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 床     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   |
| 1     | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    |
| 2     | H    | E3   | H    | E4   | H    | E5   | H    | E6   | H    | E7   | H    | E8   | H    | E9   | H    | E10  | H    | E11  | H    | E12  |
| 3     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   |
| 4     | H    | R5   | H    | R6   | H    | R7   | H    | R8   | H    | R9   | H    | R10  | H    | R11  | H    | R12  | H    | R13  | H    | R14  |
| 5     | H    | R1   | H    | R2   | H    | R3   | H    | R4   | H    | R5   | H    | R6   | H    | R7   | H    | R8   | H    | R9   | H    | R10  |
| 6     | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   | FD   |
| 7     | H    | R3   | H    | R4   | H    | R5   | H    | R6   | H    | R7   | H    | R8   | H    | R9   | H    | R10  | H    | R11  | H    | R12  |
| 8     | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    | P    |
| 9     | H    | E5   | H    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    | B    |
| 10    | H    | E1   | H    | E2   | H    | E3   | H    | E4   | H    | E5   | H    | E6   | H    | E7   | H    | E8   | H    | E9   | H    | E10  |

FIG. 15B

【図 17】

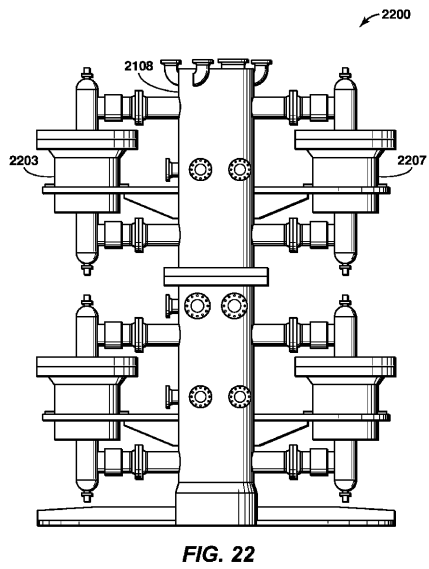
|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|
| 床  | 1  | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD |
| 2  | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD |
| 3  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B  | B   | B   | B  | B   | B   | B  | B   | B   | B  | B   | B   | B  | B   | B   | B  | B   | B   | B  |
| 4  | H  | E1 | E1 | H  | E2 | E2 | H  | E3 | E3 | H  | E4 | E4 | H  | E5  | E5  | H  | E6  | E6  | H  | E7  | E7  | H  | E8  | E8  | H  | E9  | E9  | H  | E10 | E10 | H  |
| 5  | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD |
| 6  | H  | R6 | R6 | H  | R7 | R7 | H  | R8 | R8 | H  | R9 | R9 | H  | R10 | R10 | H  | R11 | R11 | H  | R12 | R12 | H  | R13 | R13 | H  | R14 | R14 | H  | R15 | R15 | H  |
| 7  | B  | B  | B  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  |
| 8  | H  | E1 | E1 | H  | E2 | E2 | H  | E3 | E3 | H  | E4 | E4 | H  | E5  | E5  | H  | E6  | E6  | H  | E7  | E7  | H  | E8  | E8  | H  | E9  | E9  | H  | E10 | E10 | H  |
| 9  | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD |
| 10 | H  | R6 | R6 | H  | R7 | R7 | H  | R8 | R8 | H  | R9 | R9 | H  | R10 | R10 | H  | R11 | R11 | H  | R12 | R12 | H  | R13 | R13 | H  | R14 | R14 | H  | R15 | R15 | H  |
| 11 | B  | B  | B  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  |
| 12 | H  | E1 | E1 | H  | E2 | E2 | H  | E3 | E3 | H  | E4 | E4 | H  | E5  | E5  | H  | E6  | E6  | H  | E7  | E7  | H  | E8  | E8  | H  | E9  | E9  | H  | E10 | E10 | H  |
| 13 | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD | FD  | FD  | FD |
| 14 | H  | R6 | R6 | H  | R7 | R7 | H  | R8 | R8 | H  | R9 | R9 | H  | R10 | R10 | H  | R11 | R11 | H  | R12 | R12 | H  | R13 | R13 | H  | R14 | R14 | H  | R15 | R15 | H  |
| 15 | B  | B  | B  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  | P   | P   | P  |
| 16 | H  | E1 | E1 | H  | E2 | E2 | H  | E3 | E3 | H  | E4 | E4 | H  | E5  | E5  | H  | E6  | E6  | H  | E7  | E7  | H  | E8  | E8  | H  | E9  | E9  | H  | E10 | E10 | H  |

FIG. 17

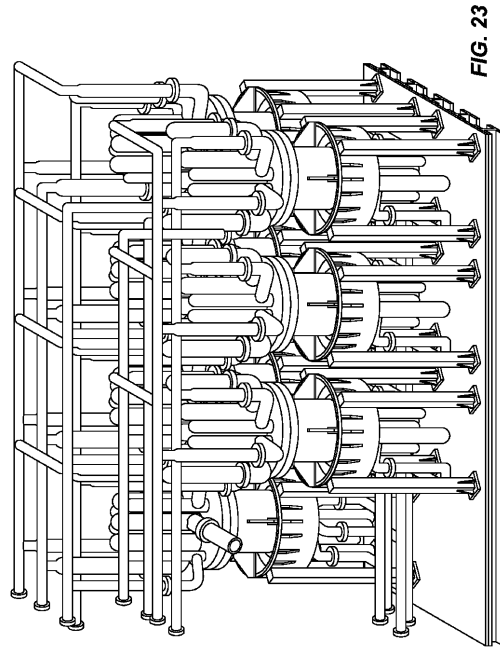
| 符号 | 供給物    |
|----|--------|
| FD | 供給物    |
| H  | 保持     |
| B  | フローダウン |
| E  | 均圧化    |
| P  | 製品     |
| R  | 再加圧    |
| FR | 供給物再加圧 |



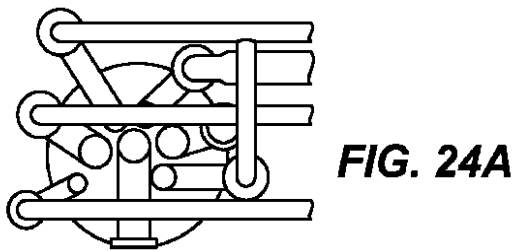
【図 2 2】



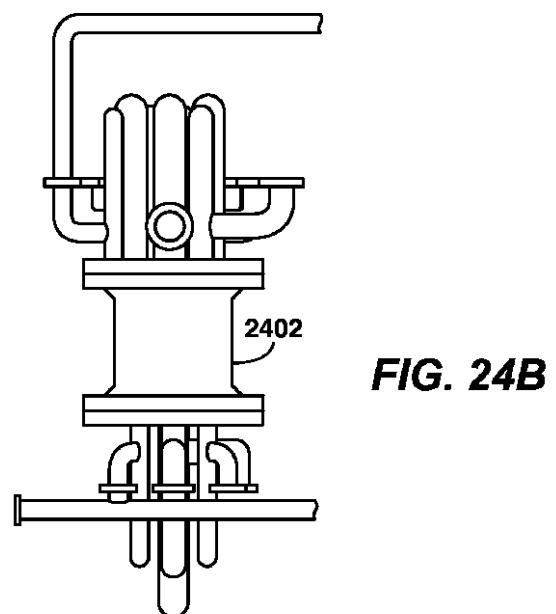
【図 2 3】



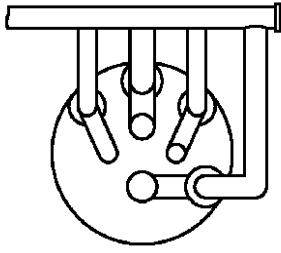
【図 2 4 A】



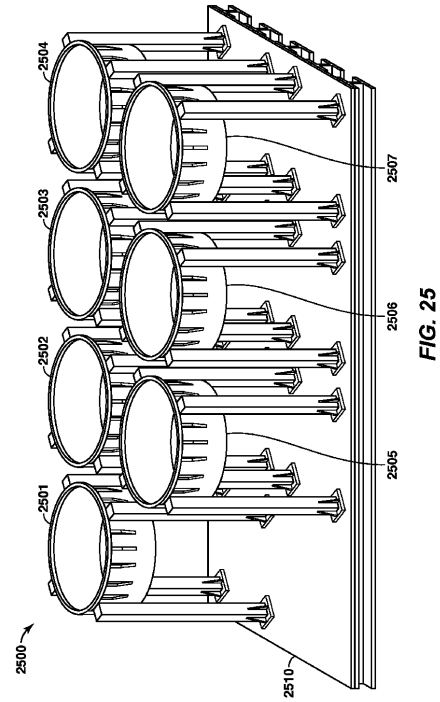
【図 2 4 B】



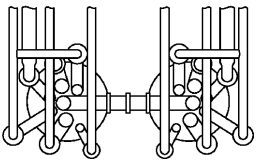
【図 24 C】

**FIG. 24C**

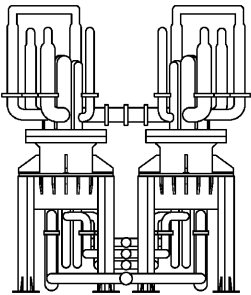
【図 25】

**FIG. 25**

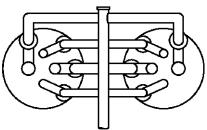
【図 26 A】

**FIG. 26A**

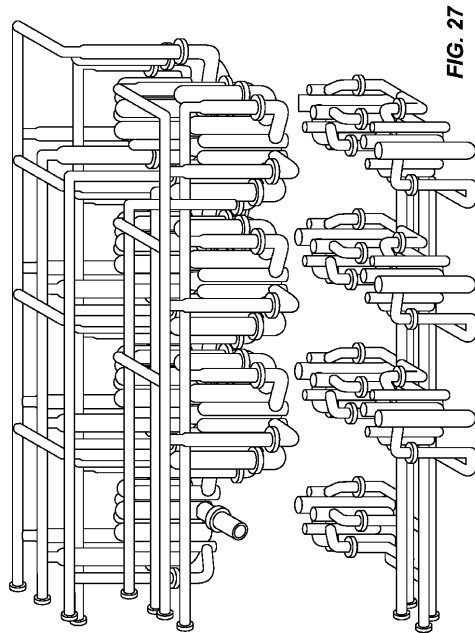
【図 26 B】

**FIG. 26B**

【図 26 C】

**FIG. 26C**

【図 27】

**FIG. 27**

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/26801

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(8) - B01D 53/047; B01D 53/26 (2012.01)<br>USPC - 95/41; 95/51<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC(8)- B01D 53/047; B01D 53/26 (2012.01);<br>USPC- 95/41; 95/51<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>USPC- 95/113; 96/125;<br>Patents and NPL (classification, keyword; search terms below)<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>PubWest (US Pat, PgPub, EPO, JPO), GoogleScholar (PL, NPL), FreePatentsOnline (US Pat, PgPub, EPO, JPO, WIPO, NPL);<br>search terms: swing, pressure, adsorb, adsorption, methane, carbon, dioxide, hydrogen, sulfide, purge, blow, down, equilibize, repressurise, contaminate, mesopore                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                 | Relevant to claim No.                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2010/123598 A1 (NORTHROP et al.) 28 October 2010 (28.10.2010), Figs. 1, 8A; para [0056], [0109], [0115], [0121], [0125], [0137], [0147], [0154], [0166], [0177] | 23, 24<br>25-31                                                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 6,210,466 B1 (WHYSALL et al.) 03 April 2001 (03.04.2001), Fig. 2; col 2, ln 28-53; col 4, ln 7-47; col 5, ln 6-17; col 6, ln 9-67                               | 1-4, 25-31                                                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2006/0236882 A1 (GOLDEN et al.) 26 October 2006 (26.10.2006), para [0010]-[0018], [0032], [0040]-[0045]                                                         | 2-4                                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2008/0282892 A1 (DECKMAN et al.) 20 November 2008 (20.11.2008), para [0014]-[0022], [0040]-[0046], [0052]-[0054], [0058], [0063], [0066], [0075]                | 1                                                                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 5,174,796 A (DAVIS et al.) 29 December 1992 (29.12.1992), Figs. 2, 3; col 4, ln 50-64; col 8, ln 22-39; col 11, ln 27-39                                        | 1                                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 7,763,098 B2 (ALIZADEH-KHIAVI et al.) 27 Jul 2010 (27.07.2010), entire document                                                                                 | 1-4, 23-31                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 7,404,846 B2 (GOLDEN et al.) 29 Jul 2008 (29.07.2008), entire document                                                                                          | 1-4, 23-31                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 7,637,989 B2 (BONG) 29 Dec 2009 (29.12.2009), entire document                                                                                                   | 1-4, 23-31                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2008/0282885 A1 (DECKMAN et al.) 20 November 2008 (20.11.2008), entire document                                                                                 | 1-4, 23-31                                                                                 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"I" 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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                    |                                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br>17 July 2012 (17.07.2012)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                    | Date of mailing of the international search report<br><b>03 AUG 2012</b>                   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-3201                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                    | Authorized officer:<br>Lee W. Young<br>PCT Helpdesk: 571-272-4300<br>PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 12/26801

**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.: 5-22, 32-54  
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:

– Please see Extra 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.:
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/US 12/26801

Continued from Box No. III, Observations where unity of invention is lacking:

-Continued from 1. (ii):

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: claim 1 directed to a swing adsorption process for removing CO<sub>2</sub> from natural gas streams, which process comprising:

- a) subjecting a natural gas stream comprising methane and CO<sub>2</sub> to an adsorption step by introducing it into the feed input end of an adsorbent bed comprised of an adsorbent material selective for adsorbing CO<sub>2</sub>, which adsorbent bed having a feed input end and a product output end and which adsorbent bed is operated at a first pressure and at a first temperature wherein at least a portion of said CO<sub>2</sub> is adsorbed by the adsorbent bed and wherein a gaseous product rich in methane and depleted in CO<sub>2</sub> exits the product output end of said adsorbent bed, wherein said adsorbent material is porous and contains an effective amount of non-adsorbent mesopore filler material, and wherein the adsorption step is performed for a period of less than 10 seconds;
- b) stopping the introduction of said natural gas stream to said adsorbent bed before breakthrough of said target species from the product output end of said adsorbent bed;
- c) subjecting said adsorption bed to successive 1 to 10 equalization steps wherein the pressure of said bed is reduced by a predetermined amount with each successive step;
- d) conducting a high pressure gaseous stream rich in CO<sub>2</sub> through said adsorbent bed to remove hydrocarbons from the bed;
- e) subjecting the purged adsorbent bed to multiple successive blow-down steps wherein the pressure of the bed is reduced by a predetermined amount with each successive blow-down step;
- f) subjecting said adsorption bed to successive 1 to 10 equalization steps wherein the pressure of said bed is increased by a predetermined amount with each successive step; and
- g) repressurizing said adsorbent bed to feed pressure using feed.

Group II: claims 2-4 directed to a cyclical swing adsorption process for removing contaminants from a gaseous feed stream, the process comprising:

- a) passing a gaseous feed stream at a feed pressure through an adsorbent bed for an adsorption time interval greater than 1 second and less than 60 seconds to separate one or more contaminants from the gaseous feed stream to form a product stream;
- b) interrupting the flow of the gaseous feed stream;
- c) performing a plurality of depressurization steps, wherein each depressurization step reduces the pressure within the adsorbent bed from a depressurization initial pressure to a depressurization final pressure;
- d) passing a purge stream into the adsorbent bed to remove hydrocarbons from the adsorbent bed;
- e) subjecting the purged adsorbent bed to one or more blow-down steps, wherein each blowdown step reduces the pressure within the adsorbent bed from a blow-down initial pressure to a blow-down final pressure;
- f) performing a plurality of re-pressurization steps, wherein each re-pressurization step increases the pressure within the swing adsorption vessel from re-pressurization initial pressure to a re-pressurization final pressure; and
- g) repeating the steps a) to f) for at least one additional cycle.

Group III: claims 23-28 directed to a cyclical pressure swing adsorption process for removing contaminant from a gaseous feed stream, the process comprising:

introducing a gaseous feed stream comprising a desired product and one or more contaminants above a contaminant threshold, wherein the one or more contaminants comprise one or more of 1 to 80 mole percent CO<sub>2</sub>, less than 1 mole percent H<sub>2</sub>S, and any combination thereof, and wherein the contaminant threshold comprises one or more of less than 10 parts per million H<sub>2</sub>S; less than 4 mole percent CO<sub>2</sub>, and any combination thereof;

subjecting the gaseous feed stream to a pressure swing adsorption process within an adsorbent for an adsorption time interval greater than 1 second and less than 60 seconds to separate the one or more contaminants from the gaseous feed stream to form a product stream, wherein the pressure swing adsorption process recovers greater than 90% of the desired product based on a ratio of the desired product in the product stream divided by the desired product in the gaseous feed stream;

conducting away from the adsorbent bed a product stream having contaminants below the contaminant threshold.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding technical features for the following reasons:

Groups II and III do not include the natural gas, the non-adsorbent mesopore filler material, and wherein the adsorption step is performed for a period of less than 10 seconds of group I.

Groups I and II do not include the H<sub>2</sub>S nor the recovering greater than 90% of the desired product of group III.

The common features of a cyclic swing adsorption process with the adsorption cycle less than 60 seconds, the equalization, purge, blowdown and repressurizing steps are taught by US 2006/0236862 A1 to Golden et al. (para [0010]-[0018]; [0045]). The common feature of carbon dioxide of groups I and III is also taught by Golden (para [0011]; [0032]); therefore the common feature is not an improvement over the prior art.

None of these technical features are common to the other groups, nor do they correspond to a special technical feature in the other groups. Therefore, unity of invention is lacking.

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

(74)代理人 100095898

弁理士 松下 満

(74)代理人 100098475

弁理士 倉澤 伊知郎

(72)発明者 デックマン ハリー ダブリュー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08809 クリントン ウッズ エッジ コート 2

(72)発明者 ジョンソン ロバート エイ

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19067 ヤードリー オックスフォード バレー ロー  
ド 1466

(72)発明者 アンダーソン トーマス エヌ

アメリカ合衆国 テキサス州 77025 ヒューストン ロッチデイル ストリート 3317

(72)発明者 ケリー ブルース ティー

アメリカ合衆国 テキサス州 77365 ポーター ドライバー フォレスト ドライヴ 19  
818

(72)発明者 ラヴィコヴィッチ ピーター アイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08540 プリンストン エクセター コート 15

Fターム(参考) 4D012 BA01 CA03 CA07 CA20 CB01 CB02 CB14 CB16 CD07 CE01

CE03 CF01 CF05 CG01 CG05 CJ01 CJ02 CJ04 CJ06