

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4388819号
(P4388819)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 53/14 (2006.01)

B O 1 D 19/00 (2006.01)

B O 1 D 53/14 1 O 2

B O 1 D 53/14 1 O 3

B O 1 D 19/00 F

B O 1 D 19/00 J

B O 1 D 19/00 1 O 1

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-574312 (P2003-574312)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月4日(2003.3.4)
 (65) 公表番号 特表2005-523800 (P2005-523800A)
 (43) 公表日 平成17年8月11日(2005.8.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/002187
 (87) 国際公開番号 W02003/076049
 (87) 国際公開日 平成15年9月18日(2003.9.18)
 審査請求日 平成17年11月17日(2005.11.17)
 (31) 優先権主張番号 102 10 729.7
 (32) 優先日 平成14年3月12日(2002.3.12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体流の脱酸法及び該方法で使用する洗浄液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸性ガスを不純物として含有する流体流の脱酸法において、流体流を少なくとも1つの吸収工程において洗浄液と緊密に接触させ、その際、洗浄液は以下

a) 第3級脂肪族アルカノールアミン(アルカノールアミンA)、ここで、第3級脂肪族アルカノールアミンの少なくとも30質量%は3-ジメチルアミノ-1-プロパノールであるものとする、及び

b) 第2級脂肪族アミン(活性剤B)、ここで、第2級脂肪族アミンの少なくとも20質量%はピペラジンであるものとする

を含有する水溶液であり、

実質的に酸性ガスが除去された流体流と酸性ガスが負荷された洗浄液とを互いに分離し、その際、吸収工程を2バールか又はより高い圧力の全圧で実施することを特徴とする、酸性ガスを不純物として含有する流体流の脱酸法。

【請求項 2】

洗浄溶液に対するアルカノールアミンAの濃度が10～60質量%である、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

洗浄溶液に対する活性剤Bの濃度が0.1～50質量%である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

洗浄液をその後再生させ、その後、吸収工程へ再循環させる、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 5】

洗浄液を単段又は多段の減圧により再生させる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

減圧後に、洗浄液を不活性流体を用いてストリップングすることにより再生させる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

吸収工程を複数の連続した部分工程で実施し、その際、酸性－ガス－含有流体流を各部分工程で洗浄液のそれぞれの部分流に接触させる、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

洗浄液の部分流を、洗浄液の再生工程の連続するそれぞれの部分工程の後に取得し、従って洗浄液の部分流が酸性ガスの減少した負荷を有する、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

酸性ガスを不純物として含有する流体流の脱酸法において、流体流を少なくとも 1 つの吸収工程において洗浄液と緊密に接触させ、その際、洗浄液は以下

a) 第 3 級脂肪族アルカノールアミン（アルカノールアミン A）、ここで、第 3 級脂肪族アルカノールアミンの少なくとも 30 質量％は 3－ジメチルアミノ－1－プロパノールであるものとする、及び

b) 第 2 級脂肪族アミン（活性剤 B）、ここで、第 2 級脂肪族アミンの少なくとも 20 質量％はピペラジンであるものとするものとする

を含有する水溶液であり、

実質的に酸性ガスが除去された流体流と酸性ガスが負荷された洗浄液とを互いに分離することを特徴とする、酸性ガスを不純物として含有する流体流の脱酸法。

【0002】

本発明は、酸性ガスを不純物として含有する流体流の脱酸法、及び該方法で使用するための洗浄液又は吸収液に関する。

【0003】

化学工業における多数のプロセスにおいて、酸性ガス、例えば CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 又はメルカプタンを不純物として含有する流体流が発生する。かかる流体流は、例えばガス流（例えば天然ガス、重油もしくは重残渣からの合成ガス、精油所ガス又は有機材料、例えば石炭もしくは石油の部分酸化の際に生じる反応ガス）又は液体炭化水素流又は液化炭化水素流（例えば LPG（液化石油ガス）又は NGL（天然ガス液））であり得る。

【0004】

上記流体が輸送又は後加工され得る前には、流体の酸性ガス含量は明らかに低減されなければならない。 CO_2 は例えば天然ガスから除去されなければならない、それというのも、 CO_2 の高い濃度はガスの発熱量を減少させるからである。更に、 CO_2 は流体流中で度々飛沫同伴水と共同して導管及び取付部品上に腐食を招き得る。

【0005】

上記の流体流からの硫黄化合物の除去は、種々の理由から特に重要である。例えば、天然ガスの硫黄化合物の含量は適当な処理方法により直ちに天然ガス源において軽減されなければならない、それというのも、硫黄化合物も天然ガスにより度々飛沫同伴される水中で、腐食作用を有する酸を形成するからである。従って、導管内で天然ガスを輸送するためには、硫黄含有不純物の所定の限界値が遵守されなければならない。更に、多数の硫黄化合物は既に低濃度で悪臭を有し、かつとりわけ硫化水素（ H_2S ）は著しく有害である。

【0006】

従って、流体流、例えば炭化水素ガス、LPG又はNGLから酸性ガス成分を除去するための多数の方法が既に開発されている。最も広まっている方法の場合、酸性ガスを含有する流体混合物は、ガス洗浄又は液／液抽出で、有機溶剤又は有機溶剤の水溶液と接触される。

【0007】

上記ガス洗浄方法及び相応して上記方法で使用される洗浄溶液は、多数の特許文献の主題でもある。ここで原則的に、ガス洗浄のための2つの異なる種類の吸収剤又は溶剤を区別することができる。

【0008】

まず第一に、吸収の完了後に、溶解された酸性ガスが分子の形で存在する、いわゆる物理溶剤が使用される。典型的な物理溶剤は、シクロテトラメチレンスルホン（スルホラン）及び該化合物の誘導体、脂肪族酸アミド、NMP（N-メチルピロリドン）、N-アルキル化ピロリドン及び相応するピペリドン、メタノール及びポリエチレングリコールのジアルキルエーテル類の混合物（セレクソール（Selexol）（登録商標）、ユニオン・カーバイド社（Union Carbide, Danbury, Conn., USA））である。

【0009】

第二に、作用方法が化学反応に基づいている化学溶剤が使用され、この場合、吸収の完了後に、溶解された酸性ガスは化学化合物の形で存在する。例えば、工業的規模で最も頻繁に化学溶剤として使用されている、無機塩基の水溶液（例えばベンフィールドプロセスでの炭酸カリウム溶液）又は有機塩基の水溶液（例えばアルカノールアミン）の場合、酸性ガスが溶解する際に塩を形成する。溶剤は、より低圧への減圧又はストリッピングにより再生されることができ、その際、イオン性種は、反応して再度酸性ガスへ戻り、かつ／又は蒸気を用いてストリッピングされる。再生工程の後に溶液は再利用されることができる。炭化水素ガス流から酸性ガス不純物を除去する際に使用される有利なアルカノールアミンには、モノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン（DEA）、トリエタノールアミン（TEA）、ジエチルエタノールアミン（DEEA）、ジイソプロピルアミン（DIPA）、アミノエトキシエタノール（AEE）及びメチルジエタノールアミン（MDEA）が含まれる。

【0010】

第1級アルカノールアミン及び第2級アルカノールアミンは殊にガス洗浄に適しており、その際、清浄化されたガスは著しく低いCO₂含量（例えばCO₂ 10 ppm_v）を有していなければならない。第1級アルカノールアミンの窒素及び第2級アルカノールアミンの窒素は、直接二酸化炭素と反応して可溶性のカルバメートを形成する。アミン水溶液中で、カルバメートは重炭酸塩と特徴的な平衡状態で存在する。アミン溶液を再生するために、工業的な使用においては度々二段の再生処理が用いられ、その際、負荷された溶剤は第一に1つ又は複数のフラッシュ塔中で減圧され、従って吸収されたCO₂の一部は溶液から蒸発する。残存した二酸化炭素及び場合により他の吸収された酸性ガスは、引き続き蒸気ストリッピングにより除去される。しかしながら、第1級アルカノールアミン及び第2級アルカノールアミンを含有する溶剤には、カルバメートを分解するために、第3級アミンの場合よりもより多量の蒸気及び相応する多量の熱エネルギーが必要であり；従って度々第3級アミンが使用される。

【0011】

欧州特許出願公開第0322924号明細書の記載から、第3級アルカノールアミン、殊にMDEAを含有するアミン水溶液をガス流の脱酸のために使用することは公知である。第1級アルカノールアミン及び第2級アルカノールアミンとは異なり、第3級アルカノールアミンは二酸化炭素とは直接反応しない。それというのも、アミンは完全に置換されているからである。むしろ、二酸化炭素は低速度の反応で第3級アルカノールアミン及び水と反応して重炭酸塩へ変化される。第3級アルカノールアミンと二酸化炭素との間に直接の結合は生じないため、アミン溶液は非常に経済的に再生されることができる。多くの

場合、1つ又は複数の減圧工程を有するフラッシュ再生で十分である。場合による付加的な熱的再生には、実質的に、第1級アルカノールアミン又は第2級アルカノールアミンの溶液の場合よりもより少ないエネルギーが必要である。第3級アミンは殊に H_2S 及び CO_2 を含有するガス混合物から H_2S を選択的に除去するのに適している。

【0012】

しかしながら、第3級アルカノールアミン溶液の使用に関する欠点は、二酸化炭素の反応速度が低いため、洗浄工程が非常に長い滞留時間で実施されなければならない点にある。従って、必要とされる吸収塔及び再生塔は、第1級アルカノールアミン又は第2級アルカノールアミンが使用される場合の系と比較して非常に高い。従って、第3級アルカノールアミン水溶液中の二酸化炭素の吸収率を、活性剤又は促進剤と呼称される他の化合物を添加することにより高めることが試行された。

10

【0013】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第1542415号明細書では、物理的溶剤及び化学的溶剤の活性を、モノアルキルアルカノールアミンか又はモルホリン及びモルホリンの誘導体を添加することによって高めることが提案された。欧州特許出願公開第0160203号明細書には、モノエタノールアミンが活性剤として言及されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開第1904428号明細書には、MDEA溶液の吸収特性を改善するため、促進剤としてのモノメチルエタノールアミン(MMEA)の添加が記載されている。

【0014】

米国特許第4336233号明細書には、ガス流から CO_2 及び H_2S を除去するためにその時点で最も有効であった洗浄液が記載されている。これは、吸収促進剤又は活性剤としてのメチルジエタノールアミン(MDEA)及びピペラジンの水溶液である(aMDEA(商標登録)、BASF AG、Ludwigshafen)。上記刊行物に記載された洗浄液は、メチルジエタノールアミン(MDEA)を1.5~4.5mol/l含有し、かつピペラジンを0.05~0.8mol/l、有利に0.4mol/lまで含有する。MDEAを使用しながら行う CO_2 及び H_2S の除去は、更に本出願人の下記の特許明細書において詳細に記載されている：米国特許第4551158号明細書；米国特許第44553984号明細書；米国特許第4537753号明細書；米国特許第4999031号明細書；カナダ特許第1291321号明細書及びカナダ特許第1295810号明細書。

20

30

【0015】

国際特許出願公表第89/11327号明細書には、アミン水溶液からなり、第3級アミン及び少量のポリアミン、例えば脂肪族ジアミンを活性剤として含有する吸収液体又は洗浄液が開示されている。

【0016】

欧州特許出願公開第672446号明細書には、特にDMA Pをも含有してよい、酸性ガスを洗浄するための吸収液が記載されている。

【0017】

欧州特許出願公開第879631号明細書には、ガス流から二酸化炭素を除去するための方法が記載されている。洗浄溶液として、アミン成分として第二級アミンと第三級アミンとの組み合わせを含有する水性混合物が提案されている。表型の記載の形において、第二級アミンとして特にピペラジンも記載されており、アルカノールアミンとして特に3-ジメチルアミノ-1-プロパノール(DMA P)も記載されている。

40

【0018】

本発明の課題は、ガス洗浄による、酸性ガスを不純物として含有する流体流の改善された脱酸法を記載することであり、その際、酸性ガス、例えば CO_2 、 H_2S 、 COS 、 CS_2 又はメルカプタンを効果的に流体流から除去することができ、かつ酸性ガスに関する洗浄液の負荷可能性は、比較的高い全圧で(>2バール、有利に>5バール)、公知方法と比較して改善される。

【0019】

50

上記課題は、請求項1記載の方法により解決されることが判明した。

【0020】

従って本発明は、酸性ガス、例えば CO_2 、 H_2S 、 COS 、 CS_2 又はメルカプタンを不純物として含有する流体流の脱酸法であり、その際、少なくとも1つの吸収工程で、流体流を、水、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール(DMAP)及びピペラジンを含有する洗浄液と緊密に接触させる。酸性ガスを流体流から除去し、かつ洗浄液により吸収させる。その後、酸性ガスが実質的に除去された流体流と、酸性ガスが負荷された洗浄液とを相互に分離する。驚異的なことに、3-ジメチルアミノ-1-プロパノールを使用することにより、洗浄液の負荷可能性が公知の洗浄液と比較して著しく高まることが見出された。

10

【0021】

従って本発明は、2バール以上の全圧で酸性ガスを含有する流体流から酸性ガスを除去するために、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール及びピペラジンを含有する洗浄水溶液を使用するための最も一般的な形に関する。

【0022】

本発明は、殊に本発明の方法における使用に適当な、水、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール及びピペラジンを含有する吸収液又は洗浄液にも関する。

【0023】

洗浄溶液中に存在する全ての第3級脂肪族アルカノールアミンの濃度の合計は、有利に10~60質量%の範囲内である、有利に、アルカノールアミンの濃度は、20~60質量%、殊に有利に30~60質量%である。洗浄溶液中に存在する全ての活性剤Bの濃度は、有利に0.1~50質量%、有利に0.1~40質量%、殊に有利に0.1~30質量%である。

20

【0024】

アルカノールアミンAのDMAPの割合は、有利に30~100質量%、殊に有利に50~100質量%である。極めて殊に有利に、専らDMAPがアルカノールアミンAとして使用される。

【0025】

活性剤Bのピペラジンの割合は、有利に20~100質量%、殊に有利に40~100質量%である。極めて殊に有利に、専らピペラジンが活性剤Bとして使用される。

30

【0026】

前記数字は、すぐに使用可能な洗浄液に関する。本発明の洗浄液は通常は濃縮液として製造され、使用者によって水を添加されることにより最終濃度に希釈される。

【0027】

洗浄溶液中にDMAPの他に存在してもよいアルカノールアミンAは、通例の、ガス洗浄又はLPG洗浄で認められたアルカノールアミンであってよく、このアルカノールアミンは例えば国際特許出願公表第89/11327号明細書に記載されている。殊に有利に、全ての場合においてトリエタノールアミン(TEA)及びメチルジエタノールアミン(MDEA)が使用される。MDEAの使用は、殊に炭化水素ガス、例えば天然ガスのアミン洗浄のために好ましく、一方、TEAの使用はLPG洗浄の際に有利であり得る。従って例えば、米国特許第5877386号明細書には、TEA含有アミン溶液がLPG中で低い溶解性を有しており、このことが洗浄工程中でのアミン損失を低減させることが記載されている。

40

【0028】

洗浄溶液中にDMAPの他に存在してもよい活性剤Bは、例えば3-メチルアミノ-1-プロピルアミン又はホモピペラジンであってよい。

【0029】

本発明の洗浄液は、酸性ガスのために、少量の物理的吸収剤又は物理的溶剤、例えばスルホラン、脂肪酸酸アミド、N-メチルピロリドン又はメタノールを含有してもよく、前記の量は洗浄溶液に対して20%以下である。

50

【0030】

本発明の洗浄溶液は、ガス流から H_2S を実質的に除去することも可能にする。またCOS及びメルカプタンも少なくとも部分的に除去することができる。

【0031】

本発明による方法は、慣用的にガス洗浄又はLPG洗浄において使用される洗浄装置を用いて実施されることができる。吸収ゾーン中で流体流と洗浄液との緊密な接触を保証する適当な洗浄装置は、例えばランダム充填体もしくは構造化充填体を含む充填塔、棚段塔、半径流式スクラバ、ジェットスクラバ、ベンチュリスクラバ及び回転式噴霧スクラバであり、有利にはランダム充填体もしくは構造化充填体を含む充填塔及び棚段塔である。

【0032】

吸収塔中では、洗浄液は典型的には塔頂で $40\sim70^\circ C$ 、及び塔底で $50\sim100^\circ C$ の温度を有する。塔中の全圧は一般的に $1\sim120$ バールである。有利に、本発明の方法は、吸収工程において、 2 バールもしくはそれより高い圧力で、有利に 5 バールもしくはそれより高い圧力で、殊に有利に $10\sim100$ バールで実施される。

【0033】

本発明による方法は、 1 つ又は複数の連続した部分工程で実施されることができる。複数の連続した部分工程で実施される場合、酸性ガス成分を含有する流体流は、各部分工程中で洗浄液のそれぞれの部分流と緊密に接触される。例えば、吸収ゾーンの種々の箇所では吸収剤の部分流を供給することができ、その際、例えば吸収塔を使用した場合には、通常は、供給された洗浄液の温度は、連続する部分工程中で塔底から塔頂に向かって低下する。

【0034】

酸性ガス成分が負荷された洗浄液及び清浄化されたガスは相互に分離され、かつ吸収ゾーンから導出される。その後、洗浄液は再生されることができ、かつ引き続き減少された負荷で吸収ゾーン中に返送されることができる。典型的には、再生する際には、負荷された洗浄液の減圧が、吸収ゾーン中で支配的である高圧からより低圧へ実施される。減圧は例えば絞り弁を用いて行われることができる。補足的又はこれとは別に、洗浄液は減圧タービンを経て導かれることができ、前記タービンにより、発電機が駆動され、かつ電気エネルギーを取得することができる。このようにして減圧の間に洗浄液から取り出されたエネルギーは、例えば洗浄液の循環中での液体ポンプの駆動にも使用されることができる。

【0035】

洗浄液を再生する間に、例えば減圧塔中で、例えば垂直かもしくは水平のフラッシュ容器の中か又は内蔵物を備えた向流塔中で、酸性ガス成分を放出することができる。複数の減圧塔が連続して接続されてよく、その中では異なる圧力で再生される。例えば、洗浄液は第一に前減圧塔中で高圧で、例えば、吸収ゾーン中の酸性ガス成分の分圧より約 1.5 バール高い圧力で再生され、かつ引き続き主減圧塔中で低圧で、例えば $1\sim2$ バール（絶対）で再生されることができる。多段減圧工程場合、第一の減圧塔中では有利に不活性ガス、例えば清浄化されるべきガスの吸収された成分が放出され、かつ次の減圧塔中では酸性ガス成分が放出される。

【0036】

有利には場合により設けられた不活性流体を用いたストリッピングを用いて、再生の間に他の酸性ガスが洗浄液から除去されることができる。このために、洗浄液及びストリッピング剤、有利に窒素又は水蒸気が好ましい高温の不活性ガスは、向流で、ランダム充填体、構造化充填体及び棚板を備えた脱着塔に導通される。好ましくは、ストリッピングの間の圧力は $1\sim3$ バール（絶対）であり、かつ温度は $90\sim130^\circ C$ である。

【0037】

酸性ガス成分を含有する洗浄液の負荷が各部分工程毎に低下する、複数の連続した部分工程での洗浄液の再生は、例えば米国特許第 4336233 号明細書に記載されている。純粋な減圧循環を用いる粗洗浄をストリッピングなしに行い、その際、負荷された洗浄液は減圧タービンを経て減圧され、かつ段階的に前減圧塔及び主減圧塔中で再生される。前

10

20

30

40

50

記変法は、とりわけ、洗浄すべき酸性ガスが高い分圧を有する場合及び清浄化ガスの純度に低い要求のみが課される場合に使用される。

【0038】

本発明による方法の他の有利な実施態様では、洗浄工程及び吸収工程の連続した部分工程において使用される洗浄液の部分流が、再生工程の連続した部分工程を経て得ることができ、かつ酸性ガス成分の低下した負荷を有する。この場合、酸性ガス成分を含有する供給ガス又はLPGを、引き続き減圧塔中の部分再生の後でかつストリッピングの前に得られる洗浄液の第一の部分流、及びストリッピングの後に得られる洗浄液の第二の部分流と緊密に接触させる方法が好ましい。

【0039】

例えば、米国特許第4336233号明細書中に記載されているように、吸収工程は、粗洗浄及び高度洗浄の2つの部分工程で実施することができ、かつ再生工程は、工程毎に減圧タービン、前減圧塔及び主減圧塔中での減圧により、及び引き続くストリッピングにより実施することができる。この場合、粗洗浄のための洗浄液の部分流は主減圧塔に、かつ高度洗浄のための部分流はストリッピングに由来することができる。

【0040】

再生された吸収剤は通常、吸収ゾーンに供給される前に熱交換器に導通され、洗浄操作に必要な温度にされる。例えば、ストリッピング塔を去る再生された洗浄液から熱が取り出され、かつこの熱はなおも酸性ガス成分を含有する洗浄液にストリッピング塔への侵入前に供給されることができる。

【0041】

本発明による方法は、ガス洗浄及び引き続く洗浄液の再生に使用される典型的な装置構成を用いて実施されることができ、これらの装置構成は、例えば米国特許第4336233号明細書では単段又は二段の洗浄工程として記載されており、かつ殊に詳細には、欧州特許出願公開第0322924号明細書には、減圧工程及びストリッピング工程を有する単段の洗浄工程として記載されている。上記の双方の刊行物は、この場合参考のために明示的に挙げられたものである。

【0042】

本発明による方法は、以下で、添付された図に関連して詳説される。

【0043】

図1は、本発明による方法を単段の洗浄工程で実施するための好ましいプラントを表す図であり、この後に、減圧を用いた洗浄液の再生及びストリッピング塔が続く；

図2は、 CO_2 10体積%を含有するガスと平衡の本発明の洗浄液の相対 CO_2 負荷と全圧との関数に関する線図を示す；

図3は、 H_2S 5体積%を含有するガスと平衡の本発明の洗浄液の相対 H_2S 負荷と全圧との関数に関する線図を示す；

図1に関連して言えば、本発明による方法を実施するための好ましい装置が示されており、この装置は例えば CO_2 及び他の酸性ガスを含有する天然ガス流から、酸性ガスを除去するために使用される。

【0044】

例えば、天然ガスを価値のある生成物として含有してよく、更に酸性ガス、例えば H_2S 、 CO_2 及びCOSを含んでよい流体混合物は、供給管10を経て吸収塔11中に導かれる。吸収塔への侵入前には、（示されていないが）例えば液滴を粗製ガスから除去する分離装置が設けられていてもよい。吸収塔11は吸収ゾーン12を有しており、この吸収ゾーン12中では酸性の粗製ガスと酸性ガスの欠乏した洗浄液との緊密な接触が保証されており、この酸性ガスの欠乏した洗浄液は供給管13を経て吸収塔11の塔頂領域へ到達し、かつ処理されるべきガスに対して向流で導かれる。吸収領域12は、例えば棚板、例えば網目板又は泡鐘段又は構造化充填体により実現されることができる。典型的には、20～34個の棚板が使用される。洗浄液の易揮発性成分の損失を低減する目的で、吸収塔11の塔頂領域には逆洗棚板14が配置されていてよい。例えば泡鐘段として形成された

10

20

30

40

50

逆洗棚板 14 には、凝縮管 15 を介して水が供給され、この水により処理されたガスが導かれる。

【0045】

酸性ガス成分が実質的に除去された天然ガス流は、塔頂出口 16 を経て吸収塔 11 を去る。導管 16 中には、殊に塔 11 中に逆洗棚板が設けられていない場合、飛沫同伴される洗浄液をガス流から除去する（示されていない）分離器が設置されていてよい。

【0046】

ここに記載された単段の吸収装置の代わりに二段の変法も使用されることができ、これは例えば米国特許第 4336233 号明細書の図 2 に示されている。

【0047】

酸性ガスを含む洗浄液は導管 17 を経て吸収塔 11 を去り、かつ場合によって設けられた減圧タービン 18 及び導管 19 を経て第一の減圧塔 20 の塔頂範囲へ到達する。減圧塔 20 中では、洗浄液の圧力が急激に低下され、その結果清浄化されるべきガスのより軽い成分が洗浄液から蒸発することができる。上記成分は燃焼されるかもしくは吸収塔 11 中に返送されることができる。洗浄液は第一の減圧塔 20 を導管 21 を経て塔底から去り、一方では清浄化されるべきガスの蒸発された成分は導管 22 を経て減圧塔 20 の塔頂から取り出される。

【0048】

記載された例では、洗浄液はその後第二の減圧塔 23 へ到達し、この第二の減圧塔は例えば低圧塔（即ち、いわゆる低圧フラッシュ）として形成されていてよい。難揮発性酸性ガスは、場合により設けられた逆洗棚段 24 を通過した後、導管 25 を経て蒸発する。第二の減圧塔 23 の塔頂には、塔頂分配器か、又は洗浄液の飛沫同伴される小液滴を減圧塔に再循環させる凝縮器 26 を備えた熱交換器が設けられていてもよい。凝縮器 26 は、バイパス導管 27 により架橋されていてよい。洗浄液は導管 28 を経て第二の減圧塔 23 を去り、かつポンプ 29 を経て熱交換器 30 によりポンプ輸送され、この熱交換器は、吸収塔 11 へ再循環される再生された洗浄液から熱を吸収する。その後、洗浄液はストリッピング塔 32 の塔頂領域へ到達し、このストリッピング塔中では洗浄液がガス流、例えば水蒸気に対して向流で導かれる。ストリッピング塔 32 中では、残存した酸性ガス成分が洗浄液から除去される。洗浄液は導管 33 を経てストリッピング塔 32 の塔底領域を去り、一方でストリッピングされた酸性ガス成分は、導管 34 を経て第二の減圧塔 23 の塔底領域へ再循環される。導管 33 を経て流出した洗浄液は分離器 35 に到達し、この分離器では洗浄液の一部が導管 36 を経てリボイラー 38 へ搬送され、この場合このリボイラー 38 は液体を加熱し、これを蒸気として導管 39 を経てストリッピング管へ再循環させる。洗浄液の別の一部は分離器 35 から導管 37 を経てポンプ 40 に到達し、このポンプ 40 は、移動路 41 により略示されているように、減圧タービン 18 に接続されている。減圧タービンは、ポンプ 40 の駆動に不可欠なエネルギーの一部を供給する。導管 42 を経て、再生された、酸性ガスの欠乏した洗浄液は熱交換器 30 へ到達し、この熱交換器 30 は導管 28 を経てストリッピング塔 32 中へ導かれる洗浄液へ熱を移動する。その後、再生された洗浄液は導管 43 及び 13 を経て吸収塔 11 へ再循環され、この吸収塔 11 は新たに酸性ガスを吸収することができる。吸収塔への侵入の前に、洗浄液を必要な流入温度に冷却する、他の熱交換器 44 が設けられていてよい。また、洗浄液が吸収塔 11 中へ侵入する前にこの洗浄液を清浄化するために、フィルター及び別の清浄化装置（図示されていない）が設けられていてよい。

【0049】

必要な供給速度が、単独で、再生された洗浄液により維持されることができない場合には、導管 43、13 の範囲で新たな洗浄液のための供給管（図示されていない）が設けられてもよい。

【0050】

流入する洗浄液の量は、ポンプの性能により、並びに弁及び絞り装置（図示されていない）により調整されることができる。

10

20

30

40

50

【0051】

以下に、比較例に関して本発明の利点を詳説する。

【実施例】

【0052】

実施例：

1. CO_2 平衡濃度

相平衡モデル（ピッツァーモデル(Pitzer-Modell)；Kenneth S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 第2版, CRC-Press, 1991, 第3章, Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation; モデルパラメータを相平衡測定に適合させた）を用いて算出した。ピペラジン5質量%、DMA P 35質量%及び水60質量%を含有する水性吸収剤をベースとして使用した。図2には、 CO_2 10体積%を含有するガスとの平衡における、前記吸収剤の相対的な CO_2 濃度（図中では”相対的 CO_2 溶解度”と示されている）が、全圧との関数として示されている。本発明による洗浄液の CO_2 濃度は、DMA P 40質量%及び水60質量%を含有する比較洗浄液の、全圧1バールでの CO_2 平衡濃度と関連している。2バールを上回る全圧で、本発明による洗浄液はより高い CO_2 溶解度を有しており、これは最も高く示されている全圧での比較値の1.7倍を上回る。

10

【0053】

2. H_2S 平衡濃度

H_2S 平衡濃度を実施例1に従って CO_2 平衡濃度と同様に測定した。

20

【0054】

ピペラジン5質量%、DMA P 35質量%及び水60質量%を含有する水性吸収剤をベースとして使用した。

【0055】

図3には、 H_2S 5体積%を含有するガスとの平衡における、本発明による洗浄液の相対的な H_2S 濃度（”相対的 H_2S 溶解度”）が、全圧との関数として示されている。この濃度は、DMA P 40質量%及び水60質量%を含有する比較洗浄液の、全圧1バールでの H_2S 平衡濃度と関連している。2バールを上回る圧力で、本発明による洗浄液はより高い H_2S 溶解度を有しており、これは最も高く報告されている全圧で、比較値の約1.8倍に達する。

30

【0056】

2. 同時の CO_2 ／ H_2S 濃度

濃度を実施例1に従って CO_2 の濃度と同様に測定した。

【0057】

第1表には、異なる全圧で異なる酸性ガス濃度を有する2種のガスに関して、ピペラジン5質量%、MDEA 35質量%及び水60質量%を含有する洗浄溶液の平衡濃度に対して、ピペラジン5質量%、DMA P 35質量%及び水60質量%を含有する本発明による洗浄液の平衡濃度が示されている。

【0058】

見て取れるように、 CO_2 濃度及び H_2S 濃度のどちらも上昇している。

40

【0059】

【表 1】

第 1 表

全圧 / バール	CO ₂ 含量 / 体積 %	H ₂ S 含量 / 体積 %	相対的 CO ₂ 濃度 / %	相対的 H ₂ S 濃度 / %
8	15	5	182	152
15	5	5	188	161

10

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】本発明による方法を単段の洗浄工程で実施するための好ましいプラントを表す概略図。

【0061】

【図 2】CO₂ 10 体積%を含有するガスと平衡の本発明の洗浄液の相対 CO₂ 負荷と全圧との関数に関する線図。

【0062】

【図 3】H₂S 5 体積%を含有するガスと平衡の本発明の洗浄液の相対 H₂S 負荷と全圧との関数に関する線図。

20

【符号の説明】

【0063】

- 10 供給管
- 11 吸収塔
- 12 吸収ゾーン
- 13 供給管
- 14 逆洗棚板
- 15 凝縮管
- 16 導管
- 17 導管
- 18 減圧タービン
- 19 導管
- 20 第一の減圧塔
- 21 導管
- 22 導管
- 23 第二の減圧塔
- 24 逆洗棚板
- 25 導管
- 26 凝縮器
- 27 バイパス導管
- 28 導管
- 29 ポンプ
- 30 熱交換器
- 32 ストリッピング塔
- 33 導管
- 34 導管
- 35 分離器
- 36 導管
- 37 導管
- 38 リボイラー

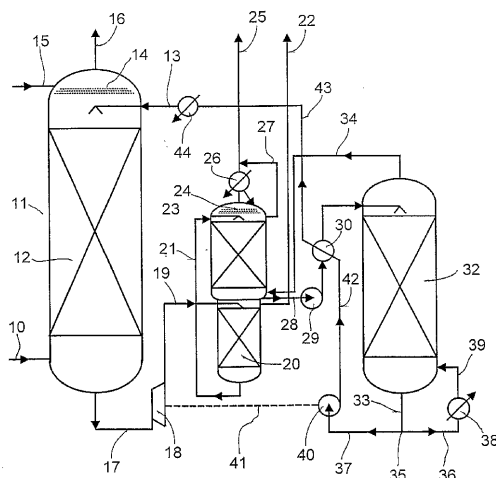
30

40

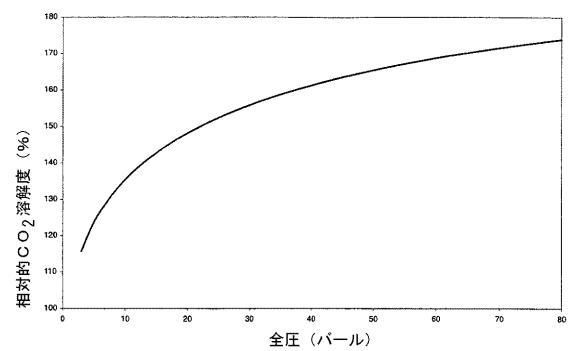
50

- 3 9 導管
- 4 0 ポンプ
- 4 1 移動路
- 4 2 導管
- 4 3 導管
- 4 4 熱交換器

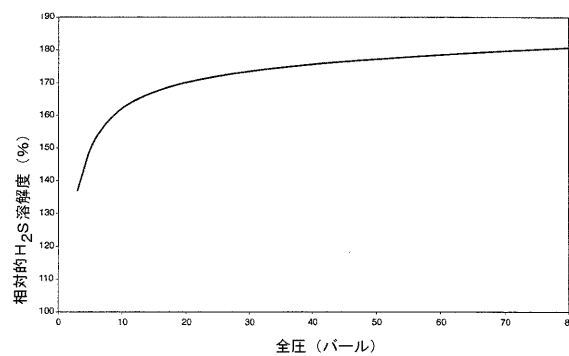
【図 1】
FIG.1



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ノルベルト アスプリオン

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュヴァルツヴァルトシュトラッセ 25

(72)発明者 クリストフ グロースマン

アメリカ合衆国 テキサス ザ ウッドランズ メープル グレード 295

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開平08-103630 (JP, A)

特開平08-252430 (JP, A)

特開平08-257354 (JP, A)

特開平08-257355 (JP, A)

国際公開第01/005488 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D53/14

B01D19/00