

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5271708号
(P5271708)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.	F I
C07C 213/02 (2006.01)	C O 7 C 213/02 Z A B
B01J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/74 3 2 1 Z
B01J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 G
B01D 53/50 (2006.01)	B O 1 D 53/34 1 2 1 E
B01D 53/52 (2006.01)	B O 1 D 53/14 1 O 2
請求項の数 17 (全 21 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2008-526034 (P2008-526034)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月21日(2006.7.21)
 (65) 公表番号 特表2009-504644 (P2009-504644A)
 (43) 公表日 平成21年2月5日(2009.2.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/028686
 (87) 国際公開番号 W02007/021462
 (87) 国際公開日 平成19年2月22日(2007.2.22)
 審査請求日 平成21年4月15日(2009.4.15)
 (31) 優先権主張番号 60/706,614
 (32) 優先日 平成17年8月9日(2005.8.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023630
 エクソンモービル リサーチ アンド エ
 ンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND
 ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
 8801-0900, アナンデイル, ルー
 ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
 ー. ボックス 900
 (74) 代理人 100106596
 弁理士 河備 健二
 (72) 発明者 シスキン, マイケル
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
 7869, ランドルフ, ションガム ロー
 ド 56

最終頁に続く

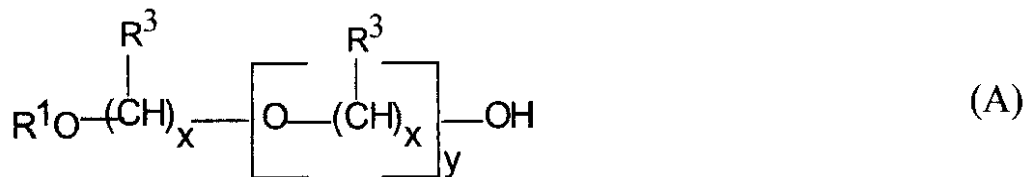
(54) 【発明の名称】 酸性ガス洗浄プロセスのためのアルキルアミノアルキルオキシ (アルコール) モノアルキルエーテル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(A):

【化1】



10

で表されるアルキルオキシアルコールを、

式(B):

【化2】

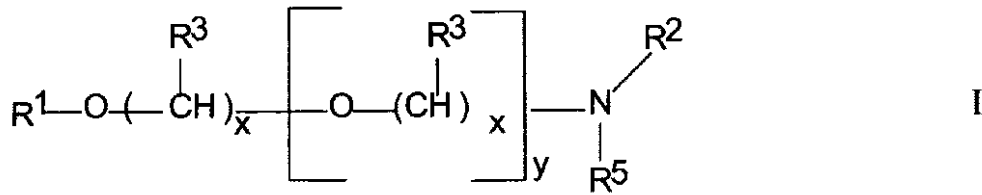


20

で表されるアルキルアミンと接触反応させることにより、

式 (I) :

【化 3】



10

で表される吸収剤物質を製造するための方法。

[但し、上記各式において、

x は、2 または 3 であり、

y は、1 または 2 であり、

R¹ は、C₁ ~ C₉ アルキルであり (C₃ ~ C₉ 分枝アルキルまたは C₅ ~ C₉ シクロアルキルを含む)、

R² は、C₃ ~ C₉ 分枝アルキルであり、その際、N は、R² の第二級または第三級炭素原子を介して R² に結合され、

R³ は、水素であり、

R⁵ は、水素である。]

20

【請求項 2】

前記各式において、

R¹ は、C₁ ~ C₄ アルキル、C₃ ~ C₄ 分枝アルキルであり、

R² は、C₃ ~ C₆ 分枝アルキルである

ことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

x が 2 であり、y が 1 であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

x が 2 であり、y が 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

R³ は水素であり、R² は C₄ - 第三級アルキルであり、その際、N は、R² の第三級炭素原子を介して R² に結合されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記アルキルオキシアルコールはメトキシトリエチレングリコールであり、前記アルキルアミンは t - ブチルアミンであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応は、担体上に触媒活性金属を含む金属充填触媒の存在下で行われ、

前記金属充填触媒は、BET 表面積 50 ~ 1200 m² / g を有することによって特徴付けられ、

前記担体は、微細孔容積 0.05 cm³ / g 超によって特徴付けられ、

前記金属充填触媒は、19.99 nm 以下の細孔に対して標準化された場合に、4.99 nm 以下の細孔が 30% 以上、および 5 ~ 19.99 nm の細孔が残り占める細孔サイズ分布を示すことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

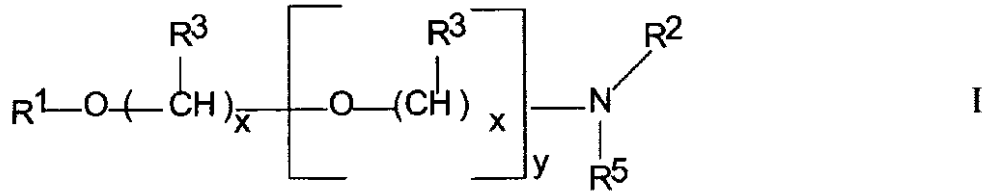
40

【請求項 8】

H₂S を、H₂S、CO₂ およびガス状の非酸性成分を含むガス状混合物から選択的に除去するための吸収剤であって、

前記吸収剤は、式 (I) :

【化4】



で表される物質を含むことを特徴とする吸収剤。

[但し、上記式において、

xは、2または3であり、

yは、1または2であり、

R¹は、C₁～C₉アルキルであり(C₃～C₉分枝アルキルまたはC₅～C₉シクロアルキルを含む)、

R²は、C₃～C₉分枝アルキルであり、その際、Nは、R²の第二級または第三級炭素原子を介してR²に結合され、

R³は、水素であり、

R⁵は、水素である。]

【請求項9】

R¹は、C₁～C₄アルキル、C₃～C₄分枝アルキルであり、

R²は、C₃～C₆分枝アルキルである

ことを特徴とする請求項8に記載の吸収剤。

【請求項10】

xが2であり、yが1であることを特徴とする請求項8に記載の吸収剤。

【請求項11】

xが2であり、yが2であることを特徴とする請求項8に記載の吸収剤。

【請求項12】

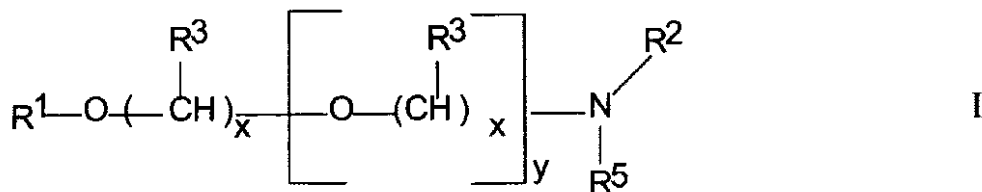
R³は、水素であり、R²はC₄-第三級アルキルであり、その際、Nは、R²の第三級炭素原子を介してR²に結合されることを特徴とする請求項8に記載の吸収剤。

【請求項13】

H₂Sを、H₂S、CO₂およびガス状の非酸性成分を含むガス状の混合物から、前記混合物を吸収剤と接触させることによって選択的に除去するための方法であって、

前記吸収剤は、式(I)：

【化5】



で表される物質を含むことを特徴とする方法。

[但し、上記式において、

xは、2または3であり、

yは、1または2であり、

R¹は、C₁～C₉アルキルであり(C₃～C₉分枝アルキルまたはC₅～C₉シクロアルキルを含む)、

R²は、C₃～C₉分枝アルキルであり、その際、Nは、R²の第二級または第三級炭素原子を介してR²に結合され、

R³は、水素であり、

10

20

30

40

50

R⁵ は、水素である。]

【請求項14】

R¹ は、C₁ ~ C₄ アルキル、C₃ ~ C₄ 分枝アルキルであり、

R² は、C₃ ~ C₆ 分枝アルキルである

ことを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】

xが2であり、yが1であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項16】

xが2であり、yが2であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項17】

R³ は、水素であり、R² はC₄ - 第三級アルキルであり、その際、Nは、R² の第三級炭素原子を介してR² に結合されることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸収剤組成物、ならびに一種以上のガス状酸性成分を、前記ガス状酸性成分とガス状の非酸性成分およびCO₂ - とを含む通常ガス状の混合物から、吸収剤組成物を用いて選択的に吸収するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

ガスおよび液体（酸性ガスを含む混合物など、これにはCO₂、H₂S、CS₂、HCN、COS、および酸素、ならびにC₁ ~ C₄ 炭化水素の硫黄誘導体が含まれる）を、アミン溶液で処理して、これらの酸性ガスを除去することは、当該技術分野で周知である。アミンは、通常、酸性ガスおよび液体に、アミンを含む水溶液として吸収塔内で接触し、アミン水溶液は、酸性流体に向流で接触する。

【0003】

とりわけCO₂ およびH₂Sを含む酸性ガス混合物のアミン溶液による処理は、典型的には、実質量のCO₂ およびH₂Sの両者の同時除去をもたらす。例えば、「水性アミンプロセス」と一般に呼ばれる一つのこれらのプロセスにおいては、比較的濃厚なアミン溶液が用いられる。このプロセスの最近の改良は、（特許文献1）に記載される立体障害アミンの使用を含んで、CO₂ およびH₂Sなどの酸性ガスが、殆ど完全に除去される。このタイプのプロセスは、CO₂ および関連ガスの分圧が低い場合に、用いられてもよい。CO₂ の分圧が極めて高いか、および/または多くの酸性ガスが存在する（例えば、H₂S、COS、CH₃SH、およびCS₂）特定の適用に用いられる他のプロセスは、アミンを物理的吸収剤と組み合わせて用いることを含む。これは、一般に、「非水溶剤プロセス」と呼ばれる。このプロセスの改良は、立体障害アミンおよび有機溶剤を、物理的吸収剤として使用することを含む。（特許文献2）に記載されるものなどである。

【0004】

しばしば、しかし、CO₂ およびH₂Sの両者を含む酸性ガス混合物を処理して、H₂Sが、選択的に、混合物から除去され、それによりCO₂ の除去が、最小化されることが望ましい。H₂Sの選択的な除去は、分離された酸性ガス中の比較的高いH₂S/CO₂ 比をもたらす。これは、クラウス（Claus）プロセスを用いるH₂Sの元素硫黄への転化を簡単にする。

【0005】

水性第二級および第三級アミンと、CO₂ およびH₂Sとの典型的な反応は、次のように表されることができる。

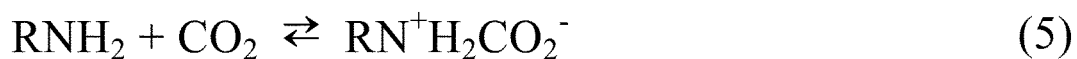
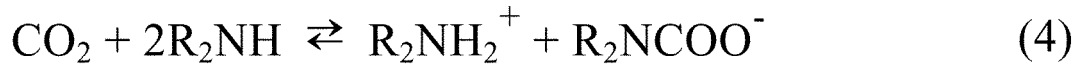
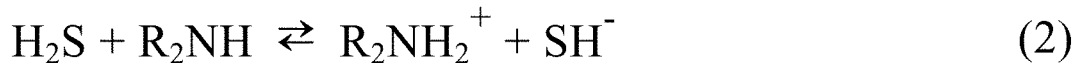
10

20

30

40

【化1】



10

20

ここで、各Rは、同じか、または異なってもよい有機基であり、ヒドロキシ基で置換されてもよい。上記反応は、可逆であり、CO₂およびH₂Sの両者の分圧は、したがって、上記反応が生じる程度を決定する点で重要である。

【0006】

選択的なH₂Sの除去は、多くのガス処理運転（シェール熱分解からの炭化水素ガス、製油所ガス、および低いH₂S/CO₂比を有する天然ガスの処理が含まれる）に適用可能であるものの、H₂Sの分圧が、CO₂のそれに比べて比較的低いガスの処理に、特に望ましい。何故なら、H₂Sを後者タイプのガスから吸収するアミンの容量が非常に低いからである。H₂Sの比較的低い分圧を有するガスの例には、石炭のガス化によって製造される合成ガス、硫黄プラントのテールガス、および低ジュール燃料ガス（重質残油が、低分子量の液体およびガスへ熱転化される製油所に見られる）が含まれる。

30

【0007】

第一級および第二級アミン（モノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン（DEA）、ジプロパノールアミン（DPA）、およびヒドロキシエトキシエチルアミン（DGA）など）の溶液が、H₂SおよびCO₂の両ガスを吸収することは知られるものの、それらは、CO₂を除外して、H₂Sを優先的に吸収するのに、特に十分であると示されていない。何故なら、アミンは、CO₂と容易に反応して、カルバメートが形成されるからである。これは、式5および6に示される。

【0008】

ジイソプロパノールアミン（DIIPA）は、それが、工業的に、単独でまたは物理的な溶剤（スルホランなど）と共に用いられていて、H₂Sが、H₂SおよびCO₂を含むガスから選択的に除去されるという点で、第二級アミノアルコールの中でも、比較的獨特である。しかし、接触時間は、比較的短時間に保持されて、CO₂反応の速度に比べて、H₂Sとアミンとのより早い反応が利用されなければならない。これは、上記の式2および4に示される。

40

【0009】

1950年には、（非特許文献1）に、t-アミン、メチルジエタノールアミン（MDEA）が、CO₂に勝るH₂S吸収の高い選択性程度を有することが示される。このより大きな選択性は、H₂Sの急速な化学反応に比較して、CO₂とt-アミンとの比較的遅い化学反応に起因した。MDEAの商業的な有用性は、しかし、H₂S充填量に対するそ

50

の制限された容量、および H_2S 含有量を、例えば石炭のガス化によって製造される合成ガス処理するのに必要である低圧におけるレベルへ低減するその限定された容量のために限定される。

【0010】

最近では、(特許文献3)(シェル)に、ジアルキルモノアルカノールアミン、および特にジエチルモノエタノールアミン(DEAE)が、 H_2S 除去に対して、MDEA溶液より高い選択性および容量を、より高い充填量レベルで有することが開示された。それにも係らず、DEAEでさえ、低い H_2S 充填量(工業的によく見られる)に対して極めて効果的でない。また、DEAEは、沸点161を有し、そのためにそれは、低沸点の比較的高揮発性のアミノアルコールとして特徴付けられる。殆どのガス洗浄条件下でのこれらの高揮発性は、大きな物質損失をもたらし、結果的に経済的な利点が損なわれる。

10

【0011】

(特許文献4)、(特許文献5)、および(特許文献6)には、 CO_2 の存在下における H_2S 選択的除去に対して、顕著な立体障害アミン化合物の使用が開示される。水性メチルジエタノールアミン(MDEA)に比べて、顕著な立体障害アミンは、高い H_2S 充填量で、はるかにより高い選択性をもたらす。

【0012】

(特許文献7)には、顕著な立体障害第二級アミノエーテルアルコールを選択的に調製するためのプロセスが開示される。これは、第一級アミノ化合物を、ポリアルケニルエーテルグリコールと、水素添加触媒の存在下に高温高压で反応させることによる。

20

【0013】

(特許文献8)には、ジアミノポリアルケニルエーテルを製造するための接触合成プロセスが開示される。これは、(a)一種以上の非環式または複素環式アミノ化合物を、(b)一種以上のポリアルケニルエーテルグリコールまたはポリアルケニルアミノエーテルアルコールと、水素添加触媒の存在下に高温高压で反応させることによる。

【0014】

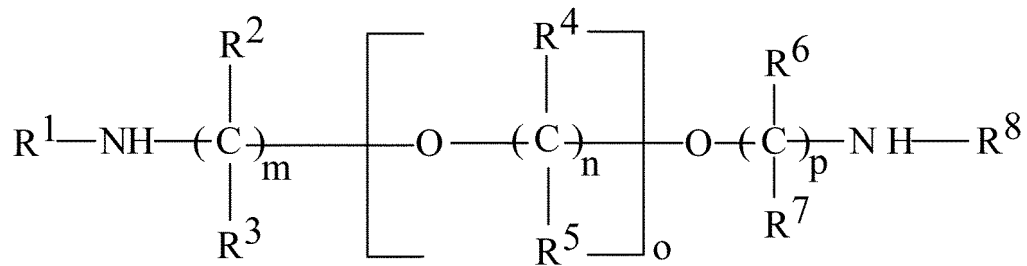
BTEEの組成は、(特許文献5)に開示されており、t-ブチルアミンおよびビス-(2-クロロエトキシ)-エタンから合成される。しかし、BTEE水溶液は、再生条件(約110)下で相分離を欠点として有する。EETBは、新規組成物として(特許文献9)に開示され、t-ブチルアミンおよびクロロエトキシエタノールから調製されることができる。水溶液のEETBは、 CO_2 の存在下に、 H_2S の選択的除去に用いられることができる。しかし、BTEE/EETB混合物は、 H_2S に対して、EETBより良好な選択性およびより高い容量を示す。混合物は、再生条件下で相分離を有しない。すなわち、この混合物は、BTEEの相分離の問題を克服する。BTEE/EETB混合物はまた、顕著な立体障害アミン(例えば、エトキシエタノール-t-ブチルアミン(EETB))で観察されるより高い H_2S 選択性を示す。これは、(特許文献4)および(特許文献6)に記載される。

30

【0015】

(特許文献10)には、次式のジ第二級アミノエーテルの種類が教示される。

【化2】



10

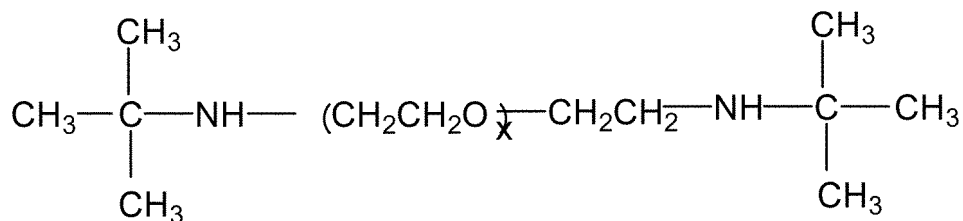
ここで、式中、 R^1 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素原子 1 ~ 8 個を有する第一級アルキル、炭素原子 2 ~ 8 個を有する第一級ヒドロキシアルキル、炭素原子 3 ~ 8 個を有する第二級アルキルおよび第二級ヒドロキシアルキル基、炭素原子 4 ~ 8 個を有する第三級アルキルおよび第三級ヒドロキシアルキル基からなる群から選択され、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、それぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルおよびヒドロキシアルキル基からなる群から選択され、但し、 R^2 、 R^3 、 R^6 、および R^7 は、 R^1 および R^8 が第一級アルキルまたはヒドロキシアルキル基である場合に、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、 R^2 または R^3 、ならびに R^6 および R^7 の少なくとも一種は、 R^1 および R^8 が、第二級アルキル基である場合に、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはヒドロキシアルキル基であり、 m 、 n 、および p は、正の整数 2 ~ 4 であり、 a は、0 または正の整数 1 ~ 10 のいずれかである。これらの化合物は、 H_2S を、 H_2S および CO_2 を含むガス混合物から選択的に除去するのに有用である。

20

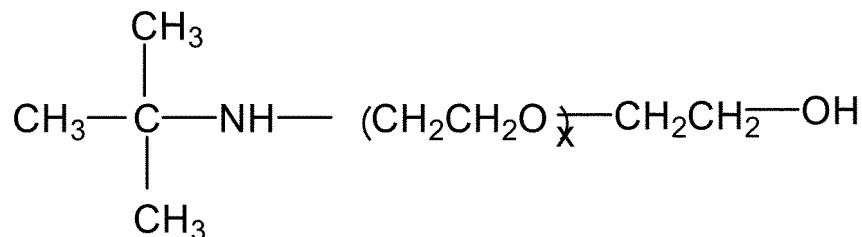
【0016】

(特許文献 11) には、次式を有する二種の顕著な立体障害アミンの混合物が教示される。

【化3】



30



40

x は、整数 2 ~ 6 であり、第一のアミン / 第二のアミンの重量比は、0.43 : 1 ~ 2.3 : 1 の範囲である。この混合物は、ポリアルケニルエーテルグリコール、 $HO-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_2-OH$ の接触 t -ブチルアミノ化によって、一工程の合成で調製されることができる。例えば、ビス(t -ブチルアミノエトキシ)エタン (BTE

50

E) およびエトキシエトキシエタノール - t - ブチルアミン (E E E T B) の混合物は、トリエチレングリコールの接触 t - ブチルアミノ化によって得られる。

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1】米国特許第 4 , 1 1 2 , 0 5 2 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 , 1 1 2 , 0 5 1 号明細書

【特許文献 3】英国特許第 2 , 0 1 7 , 5 2 4 A 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 , 4 0 5 , 5 8 1 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4 , 4 0 5 , 5 8 3 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4 , 4 0 5 , 5 8 5 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 4 , 4 8 7 , 9 6 7 号明細書

10

【特許文献 8】米国特許第 4 , 6 6 5 , 1 9 5 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 4 , 4 7 1 , 1 3 8 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 4 , 4 1 7 , 0 7 5 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 4 , 8 9 4 , 1 7 8 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 3 , 6 9 7 , 4 4 5 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 4 , 2 5 1 , 3 9 4 号明細書

【特許文献 14】米国特許第 4 , 2 5 1 , 6 7 2 号明細書

【特許文献 15】米国特許第 4 , 2 6 3 , 1 7 3 号明細書

【特許文献 16】米国特許第 4 , 2 6 3 , 2 2 5 号明細書

【特許文献 17】米国特許第 4 , 2 7 3 , 6 8 0 号明細書

20

【特許文献 18】米国特許第 4 , 2 7 3 , 9 3 9 号明細書

【特許文献 19】米国特許第 4 , 3 0 7 , 2 4 8 号明細書

【特許文献 20】米国特許第 4 , 3 1 8 , 8 2 9 号明細書

【特許文献 21】米国特許出願第 3 8 8 , 9 6 6 号明細書

【特許文献 22】米国特許出願第 3 8 8 , 9 6 7 号明細書

【特許文献 23】P C T / U S 2 0 0 5 / 0 0 3 0 6 2 号明細書 (米国特許第 7 , 4 4 2 , 8 4 0 号明細書)

【非特許文献 1】F r a z i e r および K o h l 著 (I n d . a n d E n g . C h e m . 、第 4 2 号、第 2 2 8 8 頁、1 9 5 0 年)

【発明の開示】

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明は、エンドキャップされた短鎖アルキルオキシグリコール (すなわち、短鎖アルキルオキシアルコールモノアルキルエーテル) または長鎖ポリアルキレングリコール (両者共、環化に耐性がある) の接触アルキルアミノ化によって製造される吸収剤、吸収剤自体、ならびに一種以上のガス状酸性成分 (例えば、 H_2S) を、前記ガス状酸性成分とガス状の非酸性成分および CO_2 とを含むガス状混合物から選択的に吸収するためのこれらの吸収剤の使用に関する。

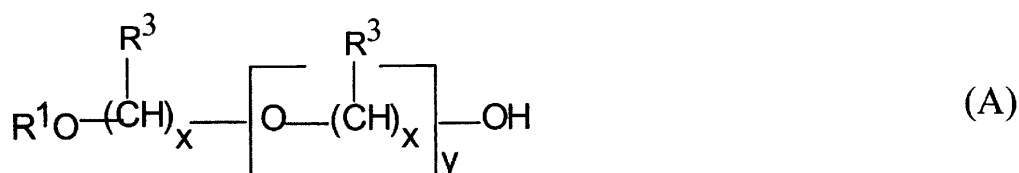
【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

40

アルキルアミンアルキルオキシ (アルコール) モノアルキルエーテルは、式

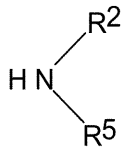
【化 4】



のアルキルオキシアルコールエーテルを、式

50

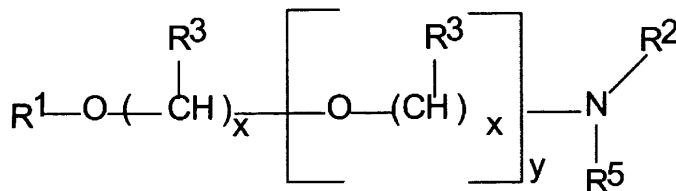
【化5】



(B)

のアルキルアミンと接触反応させることによって製造されて、式

【化6】



I

の生成物が得られる。

その際、

xは、2、3、または4であり、

yは、1、2、3、4、または5（好ましくは1または2）であり、

R¹は、C₁～C₉アルキル、C₃～C₉分枝アルキル、C₅～C₉シクロアルキル、C₆～C₁₀アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキル（好ましくは、C₁～C₄アルキル、C₃～C₄分枝アルキル、より好ましくはC₁～C₂アルキル）であり、そのために短鎖アルキルオキシエーテルは、エンドキャップされたアルキルオキシアルコールモノアルキルエーテルであり、環化に耐性があり、

R²は、C₃～C₉直鎖または分枝アルキル（好ましくはC₃～C₆直鎖または分枝アルキル、より好ましくはC₃～C₄直鎖または分枝アルキル）であり、好ましくはその際、Nは、第二級または第三級炭素原子（好ましくは第三級炭素原子、最も好ましくはt-ブチル基の第三級炭素原子）を介してR²に結合され、

R⁵は、水素またはC₁～C₉アルキル（好ましくは水素またはC₁～C₄アルキル、より好ましくは水素またはC₁～C₂アルキル、最も好ましくは水素）であり、

R³は、HまたはC₁～C₅アルキルである。

【0020】

短鎖アルキルオキシグリコールをエンドキャップすることによって、反応体は、接触アルキルアミノ化工程において環化に耐性があるアルキルオキシアルコールモノアルキルエーテルである。

【0021】

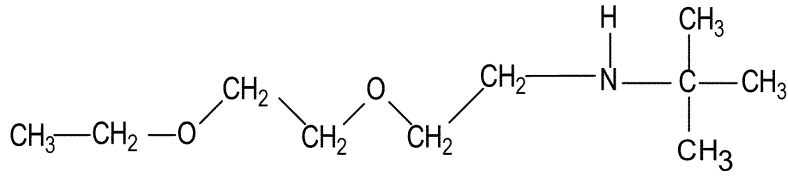
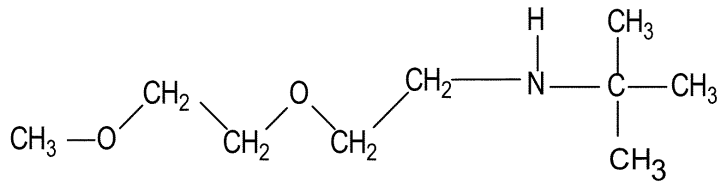
望ましい生成物には、例として、かつ限定することなく、次のものが含まれる。

10

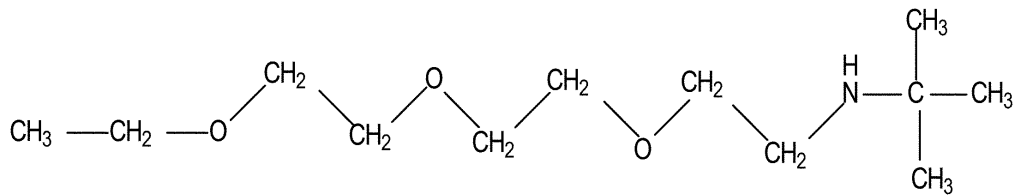
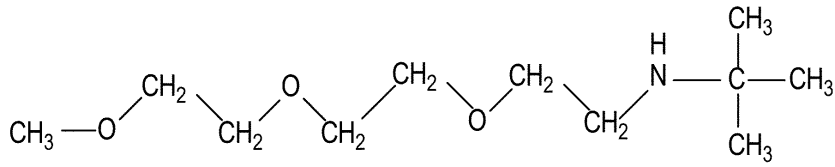
20

30

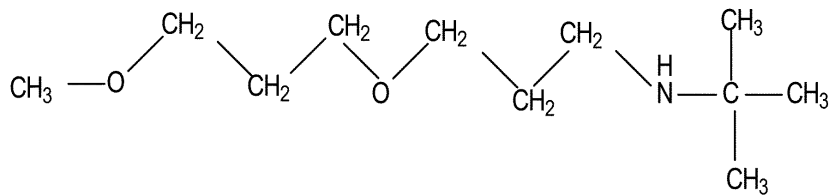
【化 1 2】



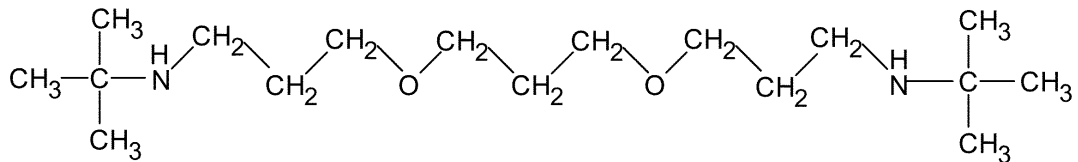
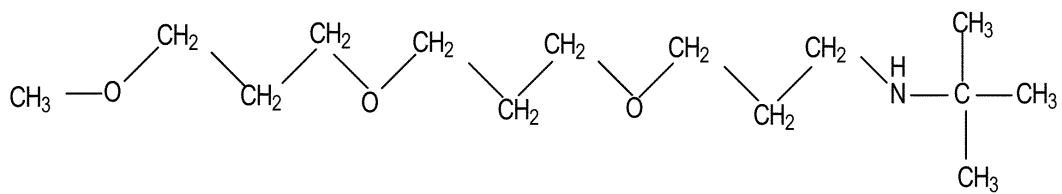
10



20

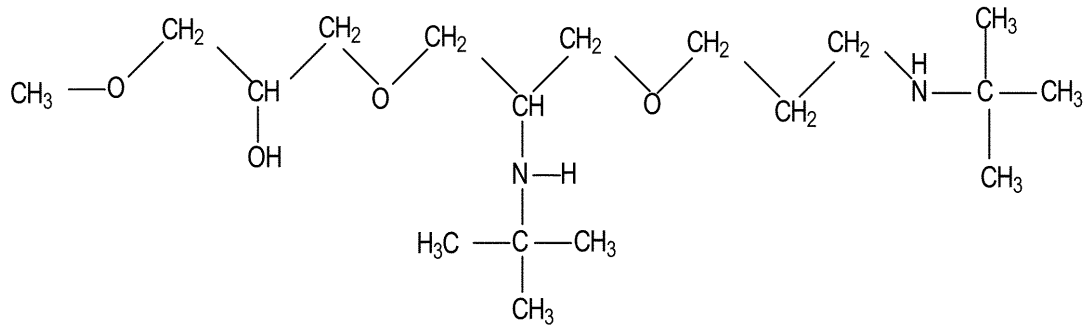


30

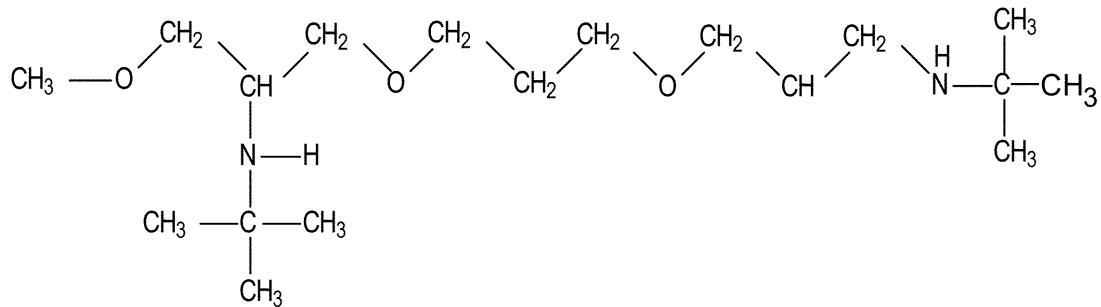


40

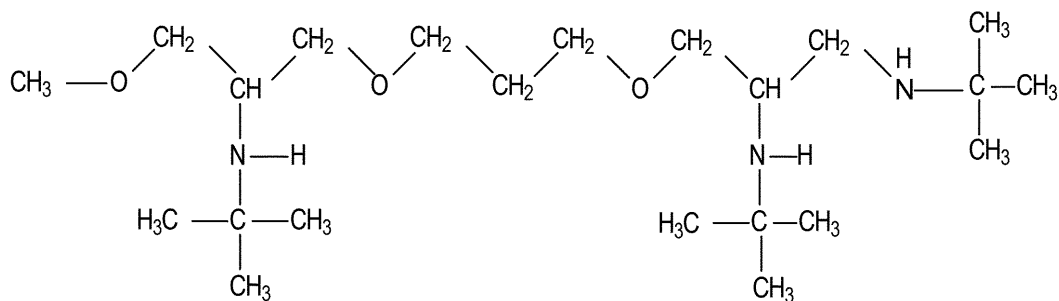
【化 1 3】



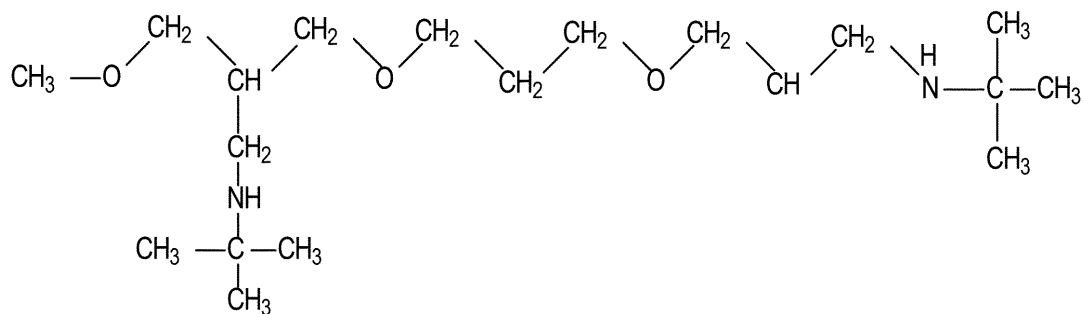
10



20



30



40

【 0 0 2 2】

本明細書の一工程合成の接触アミノ化プロセスは、水素圧力下に、温度約 160 ~ 約 425、好ましくは約 180 ~ 約 400、最も好ましくは約 190 ~ 約 250で行われる。反応器内の圧力は、約 50 ~ 約 3000 psig、好ましくは約 100 ~ 約 1000 psig、最も好ましくは約 150 ~ 約 750 psig の範囲であつてもよい。

【 0 0 2 3】

用いられる反応器には、アミノ化プロセスを行うのに必要な圧力に耐えることができるいかなる適切な槽も含まれてもよい。好ましくは、アミノ化においては、反応体は、並流または向流のいずれかで、触媒の固定床を送られる。本明細書で用いるのに適切な他の反応器には、移動床反応器および連続攪拌反応器が含まれる。例えば、連続攪拌反応器にお

50

いては、触媒は循環され、反応体および反応生成物は、制御された速度で反応槽を通過して送られる。

【0024】

本明細書のアミノ化プロセスに用いられる水素添加触媒には、既知の水素添加触媒のいかなるものも含まれてもよい。例示の水素添加触媒には、白金、パラジウム、および他の貴金属（ルテニウム、ロジウム、オスミウム、およびイリジウムなど）（炭素、シリカ、アルミナ、または他の耐火性酸化物などの不活性担体上に沈積される）、ラネーニッケル、珪藻土上ニッケル、不活性担体上ニッケル、もしくは塊状のニッケル、ニッケル-コバルトまたはニッケル-コバルト-銅（アルミナまたは珪藻土担体を有するシリケートおよび/またはアルミニウム塩と共沈される）が含まれる。好ましい触媒には、共沈ニッケル、ニッケル-コバルト、およびニッケル-コバルト-銅（シリカ、アルミナ、またはそれらの混合物上に担持される）が含まれる。また、好ましくは、アルミナ上に担持された白金である。さらにより好ましくは、増大されたニッケル濃度を有する触媒（ニッケル約40重量%～70重量%）である。好ましい触媒には、塊状金属共沈水素添加触媒（（特許文献12）、（特許文献13）、（特許文献14）、（特許文献15）、（特許文献16）、（特許文献17）、（特許文献18）、（特許文献19）、（特許文献20）に記載される）、およびアルミニウムおよびシリカを含む金属共沈触媒（（特許文献21）および（特許文献22）に開示され、請求される）が含まれる。この開示は、参照により本明細書に援用される。触媒は、水素などのリラクタントによって、アミノ化反応に用いる前に、還元または活性化されることが好ましい。この還元または活性化は、典型的には、水素を、温度175～約400、好ましくは200～約350で触媒に送ることによって行われる。

10

20

【0025】

水素添加触媒の濃度は、接触的に効果的であるが、その量は、一般に、反応体供給量の重量を基準として、約0.1～約10重量%の範囲であろう。通常の予処理条件および水素添加触媒の取扱いは、水素添加触媒技術における当業者に知られるように、実施されるべきである。本明細書で用いられるアミノ化合物/ポリアルケニルエーテルグリコールのモル比は、1.2:1～4:1の範囲である。

【0026】

本発明の目的のために、不活性溶剤が、反応媒体中に含まれることが望ましくてもよい。好ましくは、溶剤は、環式または線形エーテル、もしくは炭化水素を含む化合物などの溶剤であり、ここに反応体は溶解するであろう。溶剤は、比較的分子量のものであるべきであって、反応生成物からのその除去が容易にされる。溶剤の量は、様々であってもよいが、一般に、用いられる反応体の重量を基準として、約10～50重量%、好ましくは15～30重量%の範囲であろう。好ましい溶剤には、テトラヒドロフラン、エチレングリコールのジメチルエーテル、およびトルエンが含まれる。

30

【0027】

触媒の還元は、水素の存在下に工程を行いながら、現場で行われてもよい。

【0028】

反応が完了すると、反応生成物の混合物は、好都合に、既知の技術（溶剤蒸発、揮発性成分の蒸発、蒸留など）によって回収されることができる。

40

【0029】

好ましい合成は、（特許文献23）に記載される触媒を用いる。その際、触媒は、触媒活性金属を担体上に含み、金属充填触媒は、BET表面積約50～約1200 m²/gを有することによって特徴付けられ、担体は、微細孔容積約0.05 cm³/g超によって特徴付けられ、金属充填触媒は、19.99 nm以下の細孔に対して標準化された場合に、4.99 nm以下の細孔が約30%以上、および5～19.99 nmの細孔が残りを占める細孔サイズ分布を示す。プロセスは、初期水素圧（室温）0～300 psig、温度約150～約350、全反応器圧（運転温度）50～1500 psig、反応時間0.5～24時間、および式Bの反応体/式（A）の反応体のモル比2:1～5:1、好ま

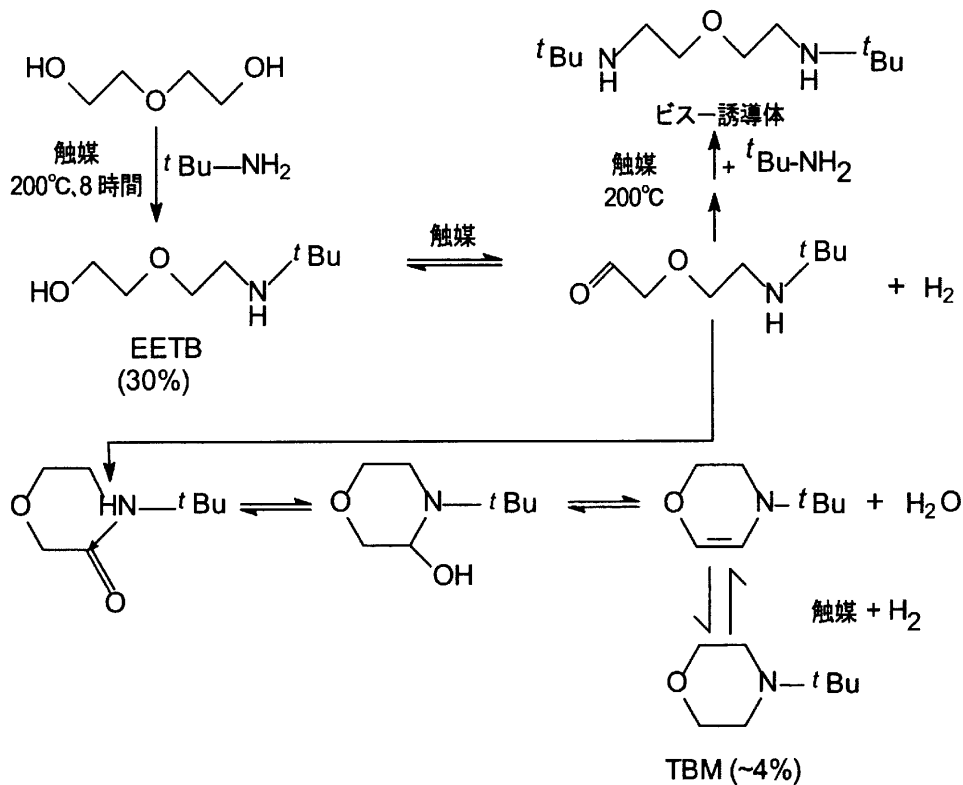
50

しくは2 : 1 ~ 4 : 1、より好ましくは2 : 1 ~ 3 : 1を用いる。好ましくは、触媒金属はニッケルであり、触媒は、全還元触媒を基準として、還元金属約2.5 ~ 約80%で含む。

【0030】

アルキルアミノアルキルオキシアルキルエーテルの利点は、その合成が、エトキシエタノール-t-ブチルアミン(EETB)のそれより効果的であることである。何故なら、望ましくない副生成物は、例えば、ジエチレングリコール(DEG)から出発するエトキシエタノール-t-ブチルアミン(EETB)の合成に対して、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルから出発する場合には形成されないからである。触媒の存在下でのDEGおよびt-ブチルアミンからのEETBの合成においては、DEGの第一のヒドロキシル基のt-ブチルアミノ化の後に、第二のヒドロキシル基のアルデヒドへの脱水素が、シッフ塩基/アゾメチンの形成を伴う急速な環化をもたらす。これは、望ましくない副生成物であるt-ブチルモルホリン(TBM)、および少量のビス誘導体(ジ-t-ブチルアミノエチルエーテル)へ水素添加される。これは、以下に概略される。

【化15】



【0031】

ニッケル触媒を用いるEETBの合成においては、転化は、TBM形成に伴う不経済性の理由で、約30%に限定される。(特許文献23)のニッケル触媒が用いられる場合には、TBMへの転化は低減され、EETB製造は約60%に達する。

【0032】

式Aの物質から出発することによって、望ましくない環化副生成物TBMは、形成されることができず、ビス誘導体もまた形成されることができない。したがって、所望の生成物への90%+転化は、ほんの30~60%の生成物収率に達するために先に用いられた8時間に対して、6時間で達成されることができる。さらに、式Aの物質から出発する場合には、所望の生成物を望ましくない副生成物から回収するのに必要とされるこれまで用いられた蒸留/浄化の手順を行うことは必要とされない。

【0033】

上記される吸収剤は、ガス状酸性成分(例えば、H₂S)の除去に高い選択性を示し、

10

20

30

40

50

再生後でさえ、その高い選択性および充填容量を保持する。

【0034】

吸収剤は、一種以上のガス状酸性成分（例えば、 H_2S ）を、これらのガス状酸性成分（例えば、 H_2S ）ならびにガス状非酸性成分および CO_2 を含む通常ガス状の混合物から、選択的に吸収するのに用いられる。これは、

（a）前記通常ガス状の混合物を、ガス状酸性成分（例えば、 H_2S ）を前記混合物から選択的に吸収することができるものとして特徴付けられる吸収剤溶液と接触させる工程、

（b）少なくとも部分的に、ガス状酸性成分（例えば、 H_2S ）を含む前記吸収剤溶液を再生する工程、および

（c）再生された溶液をリサイクルして、ガス状酸性成分（例えば、 H_2S ）が、工程（a）におけるように接触させることによって選択的に吸収される工程を含む。

好ましくは、再生工程は、加熱およびストリッピング、より好ましくはスチームを用いる加熱およびストリッピングによって行われる。

【0035】

本明細書で用いられる用語「吸収剤溶液」には、限定されることなく、アミノ化合物が、水、物理的吸収剤、またはそれらの混合物から選択される溶剤に溶解される溶液が含まれる。物理的吸収剤である溶剤（化学的吸収剤であるアミノ化合物と相対する）は、例えば、（特許文献2）（その全開示は、参照により本明細書に援用される）に記載され、これには、例えば、脂肪族酸アミド、N-アルキル化ピロリドン、スルホン、スルホキシド、グリコール、ならびにそれらのモノおよびジエテルが含まれる。本明細書で好ましい物理的吸収剤は、スルホンであり、最も詳しくはスルホランである。好ましい液体媒体は、水を含む。

【0036】

吸収剤溶液は、主に、用いられる特定のアミノ化合物および用いられる溶剤系によって、通常、アミノ化合物約0.1~6モル/全溶液リットル、好ましくは1~4モル/リットルの濃度を有する。溶剤系が、水および物理的吸収剤の混合物である場合は、用いられる物理的吸収剤の典型的な有効量は、主に、用いられるアミノ化合物のタイプによって、0.1~5モル/全溶液リットル、好ましくは0.5~3モル/リットルで異なってもよい。用いられる特定の化合物に対するアミノ化合物の濃度の依存関係は、アミノ化合物の濃度を増大することが、吸収剤溶液の塩基性を減少してもよく、それにより H_2S 除去に対するその選択性に悪影響を及ぼすことから、重要である。特に、アミノ化合物が、最大濃度レベルを、上記に示される範囲内に決定するであろう特定の水性限界を有する場合には、重要である。したがって、各特定のアミノ化合物にふさわしい適切な濃度レベルが維持されて、満足な結果が確実にされることが重要である。

【0037】

本発明の溶液には、選択的ガス除去プロセスで典型的に用いられる種々の添加剤が含まれてもよい。例えば、消泡剤、酸化防止剤、腐食防止剤などである。これらの添加剤の量は、典型的には、それらが効果的である範囲にあらう。すなわち、有効量である。

【0038】

また、本明細書に記載されるアミノ化合物は、他のアミノ化合物と、混合物として混合されてもよい。個々のアミノ化合物の割合は、幅広く異なってもよい。例えば、本明細書に記載されるアミノ化合物1~99重量%である。

【0039】

H_2S の除去に対する本明細書のアミノ化合物の有効性を決定する際に、最終的に重要である三つの特徴は、「選択性」、「充填量」、および「容量」である。本明細書を通して用いられる用語「選択性」は、次のモル比分率として定義される。

10

20

30

40

【数 1】

液相中の(H₂Sのモル/CO₂のモル)気相中の(H₂Sのモル/CO₂のモル)

この分率が高いほど、ガス混合物中のH₂Sに対する吸収剤溶液の選択性は大きい。

【0040】

用語「充填量」とは、吸収剤溶液に、物理的に溶解され、かつ化学的に結合されるH₂SおよびCO₂の濃度を意味する。これは、ガスのモル/アミンのモルで表される。最良のアミノ化合物は、良好な選択性を、比較的高い充填量レベルまで示すものである。本発明を実施する際に用いられるアミノ化合物は、典型的には、実質的に10以上の「選択性」を、「充填量」0.1モルで有する。好ましくは、実質的に10以上の「選択性」を、(H₂SおよびCO₂の0.2モル以上)/(アミノ化合物のモル)の充填量で有する。

10

【0041】

「容量」は、(吸収工程の最後における吸収剤溶液中に充填されたH₂Sのモル) - (脱離工程の最後における吸収剤溶液中に充填されたH₂Sのモル)として定義される。高い容量は、循環されるべきアミン溶液の量を低減し、より少ない熱またはスチームを、再生中に用いることを可能にする。

【0042】

本明細書の酸性ガス混合物には、必ずH₂Sが含まれ、任意に、他のガス(CO₂、N₂、CH₄、H₂、CO、H₂O、COS、HCN、C₂H₄、NH₃など)が含まれてもよい。しばしば、これらのガス混合物は、燃焼ガス、精油所ガス、都市ガス、天然ガス、シingas、水性ガス、プロパン、プロピレン、重質炭化水素ガス等の中に見出される。本明細書の吸収剤溶液は、ガス状混合物が、例えば、シェール油レトルト、石炭液化またはガス化、重質油のスチーム、空気/スチーム、または酸素/スチームによるガス化、重質残油のより低分子量の液体およびガスへの熱転化(例えば、フルードコーカー、フレキシコーカー、またはディレードコーカー)から、もしくは硫黄プラントのテールガス浄化運転で得られるガスである場合に、特に効果的である。

20

【0043】

本発明の吸収工程には、一般に、通常ガス状のストリームを、吸収剤溶液と、いかなる適切な接触槽にもおいて接触させる工程が含まれる。これらのプロセスにおいては、H₂SおよびCO₂を含む通常ガス状の混合物(そこから、H₂Sが選択的に除去されるものである)は、吸収剤溶液と、従来手段(例えば、環または篩板を充填された塔または槽、または気泡反応器など)を用いて密接に接触されてもよい。他の酸性ガス状成分はまた、CO₂と比べて優先的に除去されるであろう。

30

【0044】

本発明を実施する典型的な方式においては、吸収工程は、通常ガス状の混合物を吸収塔のより下部に供給し、一方新規吸収剤溶液は、塔の上部領域に供給されることによって行われる。H₂Sを十分に取り除いたガス状混合物は、塔の上部から出て、充填された吸収剤溶液(選択的に吸収されたH₂Sを含む)は、塔を、その底部近く、またはそこで出る。好ましくは、吸収工程における吸収剤溶液の入口温度は、約20 ~ 約100、より好ましくは30 ~ 約60の範囲にある。圧力は、幅広く異なってもよく、許容可能な圧力は、吸収装置において、5 ~ 2000 psia、好ましくは20 ~ 1500 psia、最も好ましくは25 ~ 1000 psiaである。接触は、H₂Sが、溶液によって選択的に吸収される条件下で生じる。吸収の条件および装置は、吸収装置における液体の滞留時間を最小にして、CO₂の捕捉が低減され、一方同時に、液体によるガス混合物の十分な滞留時間を保持して、最大量のH₂Sガスが吸収されるように設計される。H₂S除去の所定程度を得るために循環されるのに必要とされる液体の量は、アミノ化合物の化学構造および塩基性、ならびに原料ガス中のH₂Sの分圧によるであろう。低い分圧を有するガス混合物(熱転化プロセスに見られるものなど)は、同じ吸収条件下で、より高い分圧

40

50

を有するガス（シェール油レトルトガスなど）より多くの液体を必要とするであろう。

【 0 0 4 5 】

本プロセスの選択的 H_2S 除去段階に対する典型的な手順は、 H_2S を選択的に吸収する工程を含む。これは、 H_2S および CO_2 を含むガス状混合物を、アミノ化合物の溶液と、複数のトレーを含むカラム中で、低温（例えば、45 未満）かつガス速度少なくとも約 $0.3 \text{ ft} / \text{秒}$ （「活性」または空気混和トレー表面を基準とする）で向流接触させることによる。ガスの運転圧力によっては、前記トレーカラムは、20 個未満の接触トレーを有し、例えば 4 ~ 16 トレーが典型的に用いられる。

【 0 0 4 6 】

通常ガス状の混合物と吸収剤溶液（ H_2S で飽和、または部分的に飽和される）との接触の後、溶液は、少なくとも部分的に再生されてもよく、そのためにそれは、吸収装置へ戻してリサイクルされてもよい。吸収と同様に、再生は、単一の液相で生じてもよい。吸収剤溶液の再生または脱離は、従来手段（吸収された H_2S が急激に気化する点まで溶液の減圧または温度上昇すること、もしくは溶液を、吸収工程で用いられるものと類似の構造の槽に、槽の上部でバイパスさせ、空気または窒素などの不活性ガス（好ましくはスチーム）を、槽を通して上方へ送ることなど）によって達成されてもよい。再生工程における溶液の温度は、約 $50 \sim 170$ 、好ましくは約 $80 \sim 120$ の範囲であるべきであり、再生時の溶液の圧力は、約 $0.5 \sim 100 \text{ psia}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ psia}$ の範囲であるべきである。吸収剤溶液は、 H_2S ガスの少なくとも一部分が浄化された後、吸収槽に戻してリサイクルされてもよい。メイクアップ吸収剤は、必要に応じて添加されてもよい。

【 0 0 4 7 】

好ましい再生技術においては、 H_2S - リッチ溶液は、再生装置へ送られ、そこで吸収された成分は、溶液をリボILINGすることによって生成されるスチームによってストリッピングされる。フラッシュドラムおよびストリッパーにおける圧力は、通常、 $1 \sim 50 \text{ psia}$ 、好ましくは $15 \sim 30 \text{ psia}$ であり、温度は、典型的には、約 $50 \sim 170$ 、好ましくは約 $80 \sim 120$ の範囲にある。ストリッパーおよびフラッシュの温度は、当然ながら、ストリッパーの圧力によるであろう。したがって、ストリッパーの圧力約 $15 \sim 30 \text{ psia}$ で、温度は、脱離中には、約 $80 \sim 120$ であろう。再生されるように溶液を加熱することは、低圧スチームを用いる間接的な加熱によって、極めて適切に行われてもよい。しかし、スチームの直接注入を用いることもまた可能である。

【 0 0 4 8 】

本明細書の全プロセスを実施するための一実施形態においては、図 1 に示されるように、浄化されるべきガス混合物は、ライン 1 を通って、気 - 液向流接触カラム 2 の低部に導入される。前記接触カラムは、下部区域 3 および上部区域 4 を有する。上部および下部区域は、所望により、一つまたは複数の充填床によって区分されてもよい。上に記載される吸収剤溶液は、パイプ 5 を通ってカラムの上部部分に導入される。カラムの底部へ流れる溶液は、向流して流れるガスと出会い、 H_2S を優先的に溶解する。殆どの H_2S を除去されたガスは、パイプ 6 を通って、最終的な使用のために出る。主に H_2S およびいくらかの CO_2 を含む溶液は、カラムの底部部分の方向へ流れ、そこからそれは、パイプ 7 を通って排出される。溶液は、次いで、任意のポンプ 8 を経て、パイプ 7 に配置される任意の熱交換器および冷却器 9 を通って圧送される。これは、再生装置 12 からの高温溶液が、省エネルギーのために、吸収装置カラム 2 からのより低温の溶液と熱交換することを可能とする。溶液は、パイプ 7 を経て、ライン 13 に排出するライン（図示せず）を備えたフラッシュドラム 10 へ入り、次いでパイプ 11 によって、再生装置 12 の上部部分に導入される。これは、いくつかのプレートを装備し、溶液中に運ばれた H_2S および CO_2 ガスの脱離を行う。この酸性ガスは、パイプ 13 を通って、凝縮装置 14 に送られ、そこでガスからの水およびアミン溶液の冷却および凝縮が生じる。ガスは、次いで、分離装置 15 に入り、そこでさらに、凝縮が行われる。凝縮された溶液は、パイプ 16 を通って、

再生装置 12 の上部部分へ戻される。凝縮から残ったガス (H_2S およびいくらかの CO_2 を含む) は、最終的な廃棄のために、パイプ 17 を通って (例えば、煙突または焼却炉、もしくはクラウス (Claus) 装置、またはストレットフォード (Stretford) 転化装置 (図示せず) などの H_2S を硫黄に転化する装置へ) 除去される。

【0049】

溶液は、再生装置 12 を通って下方へ流れながら、それが含む殆どのガスを遊離され、パイプ 18 を通って再生装置の底部で出て、リボイラー 19 へ移送される。外部熱源 (例えば、パイプ 20 を通って注入されるスチーム、凝縮液は第二のパイプ (図示せず) を通って出る) を備えたりボイラー 19 は、この溶液 (主に水) の一部分を気化して、さらなる H_2S が、そこから追出される。追出された H_2S およびスチームは、パイプ 21 を経て再生装置 12 の低部へ戻され、パイプ 13 を通って出て、ガス処理の凝縮段に入る。リボイラー 19 に残存する溶液は、パイプ 22 を通って抜出されて、熱交換器 9 で冷却され、ポンプ 23 (圧力が十分に高い場合には任意である) の作動により、パイプ 5 を通って吸収剤カラム 2 に導入される。

10

【0050】

典型的には、重質残油の熱転化の装置からの処理されるべきガス状ストリーム (H_2S : CO_2 のモル比 1 : 10 を有する)、またはルルギ石炭ガス (H_2S : CO_2 モル比 1 : 10 未満を有する) は、本発明のプロセスによる処理後に、 H_2S : CO_2 のモル比約 1 : 1 を有する酸性ガスを得るであろう。本明細書のプロセスは、他の H_2S 選択的除去プロセスと組み合わせて用いられてもよい。しかし、アミノ化合物は、それ自体、 H_2S の優先的な吸収に極めて有用であることから、本発明のプロセスそれ自体で行うことが好ましい。

20

【0051】

実験手順

1. 吸収試験を、35 で、吸収剤の 0.15 M 水溶液に対して、窒素 : 二酸化炭素 : 硫化水素 = 89 : 10 : 1 の試験ガス混合物を用いて 2 時間行った。
2. 脱離を、85 で、試験ガス混合物と同じ流速で N_2 を 2 時間流して運転した。

【0052】

表および図面の凡例

DEG = ジエチレングリコール
 TEG = トリエチレングリコール
 DEGM = ジエチレングリコールモノメチルエーテル
 TEGM = トリエチレングリコールモノメチルエーテル
 DEGE = ジエチレングリコールモノエチルエーテル
 TBM = t - ブチルモルホリン
 TBA = t - ブチルアミン
 EETB = エトキシエタノール - t - ブチルアミン
 MEETB = メトキシ EETB
 EETTB = エトキシ EETB
 BEETB = ブチルオキシ EETB
 MEETTB = メトキシ TEGTB
 TEGTB = トリエチレングリコール - t - ブチルアミン
 ビス - SE = ビス - t - ブチルアミノ DEG
 ビス - TEGTB = ビス - t - ブチルアミノ TEG

30

40

【0053】

吸収 / 再生の例

【0054】

【表 1】

吸収試験結果の要約

化合物	分子量	選択性	充填量 (%)	容量 (%)	選択性-再吸収
EETB (米国特許第4,405,585号明細書)	161.24	15.4	16.3	60	13.3
ビス-SE (米国特許第4,405,583号明細書)	216.36	16.7	28.2	80	25.2
MEETB	175	56.01	21.57	67.4	59.6
EEETB	189.30	75.4	13.1	89.3	86.7
BEETB	217.35	90.2	16.8	92.5	197.6
MEEETB	219.32	64.4	24.2	98.4	69.7
TEGTB(32.2%) : [ビス-TEGTB](67.4%) (米国特許第4,894,178号明細書)	205.26/ 260.42	128.2	45.4	82.6	231.2
TBA-NH-(CH ₂) ₂ -HN-TBA	172.31	26.2	9.8	46	20.2

選択性 = 溶液中の(H₂S/CO₂) /原料ガス中の(H₂S/CO₂)

充填量 = H₂Sモル/化合物のモル

$$\text{容量} = \frac{\text{(溶液によって吸収されたH}_2\text{Sモル)} - \text{(溶液から脱離後のH}_2\text{Sモル)}}{\text{(溶液によって吸収されたH}_2\text{Sモル)}}$$

【0055】

表からわかるように、メチル、エチル、およびブチル置換ジエチレンおよびトリエチレングリコール-t-ブチルアミンは、文献のEETBおよびビス-誘導体と比較してより高い選択性程度を有し、再生後にも、文献のEETBおよびビス-誘導体と少なくとも同等の、および殆どの場合には、それより優れた容量および優れた選択性を有する。

【0056】

合成例

a. t-ブチルアミン(TBA) 109.9gを、モノメトキシジエチレングリコール 91.2gと、窒素下にオートクレーブ中室温で組み合わせた(モル比2:1)。(特許文献23)に記載される要件を満足する新規ニッケル充填触媒0.503g(0.25重量%)を用い、オートクレーブへ加えた。触媒は、ニッケル64%を含み、還元率0.35を有した(特許文献23)の実施例1(b))。出発水素圧(室温)は、100psiであった。三回の別個の運転を、1800rpmで攪拌しながら、200、220、および225で行い、試料を時間毎に採取した。結果を図2に示す。これは、収率が、温度の上昇と共に向上したことを示す。生成物の収率が、少なくとも約80%に達した際に(未反応t-ブチルアミンを考慮に入れて調整された)、反応器からの流出物は、精製または分離なしに、H₂Sの吸収反応で用いられることができ、生成物は、実質的に、望ましくない副生物を含まない。

【0057】

b. t-ブチルアミン(TBA)を、上記の実施例(a)の手順を用いて、別々に、モノメトキシジエチレングリコール、モノエトキシジエチレングリコール、モノプロトキシジエチレングリコール、およびモノメトキシトリエチレングリコールの部分と反応させた(モル比2:1)。各場合において、生成物の収率(未反応TBAを考慮に入れて調整さ

10

20

30

40

50

れた)は、5~7時間で、収率90%以上を達成した。これを図3に示す。この生成レベルを達成することによって、別個の時間を要する精製工程の必要性が、省略される。

【0058】

c. t-ブチルアミンを、実施例(a)の触媒0.25重量%により225で、個々に、トリエチレングリコールおよびモノメトキシトリエチレングリコールと反応させた(モル比2:1)。5時間後、モノメトキシトリエチレングリコール-t-ブチルアミンの収率約95%が得られた。同じ5時間に亘って、トリエチレングリコールからの生成物の収率は、トリエチレングリコール-t-ブチルアミン約55%、およびビス-(t-ブチルアミノ)トリエチレングリコール10~12%であった(全収率約65~67%に対する)。しかし、時間がたち、トリエチレングリコールを用いる運転の期間が長くなると(例えば、22時間)、トリエチレングリコール-t-ブチルアミンの収率は、それが、ビス-(t-ブチルアミノ)トリエチレングリコールに転化され、その収率が、収率約63%へ増大(組み合わせ収率約95%以上に対する)するにつれて減少した(図4)。

10

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】H₂Sを、H₂SおよびCO₂を含むガス状ストリームから選択的に除去するための吸収-再生装置を示す概略流れ図である。

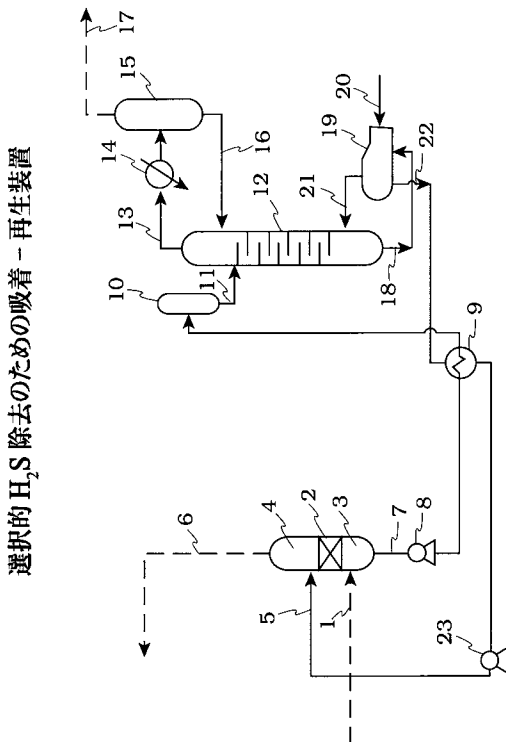
【図2】メトキシエトキシエタノール-t-ブチルアミンをt-ブチルアミンおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルから合成する際の、温度の効果を示す。

20

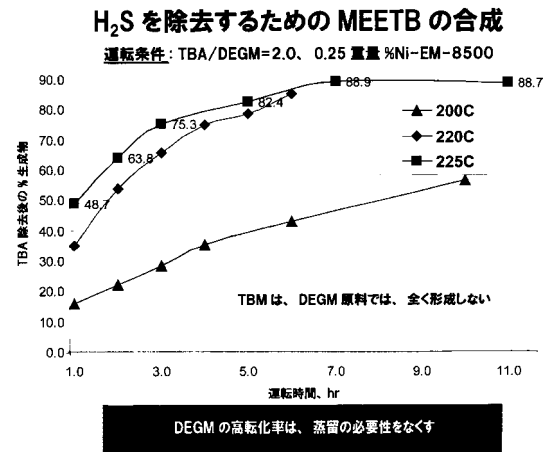
【図3】メチル、エチル、およびブチル-キャップドジエチレングリコール、ならびにモノ-メチルキャップドトリエチレングリコールと、t-ブチルアミンとの接触反応(225)からの生成物の製造レベルを比較する。

【図4】トリエチレングリコール、およびモノ-メチルキャップドトリエチレングリコールと、t-ブチルアミンとの接触反応(225)からの生成物の製造レベルを比較する。

【図1】



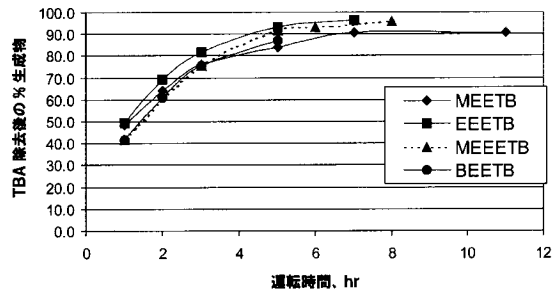
【図2】



【 図 3 】

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(モノエチル)、
および(モノブチル)、ならびにトリエチレン
グリコールモノメチルエーテル原料の比較

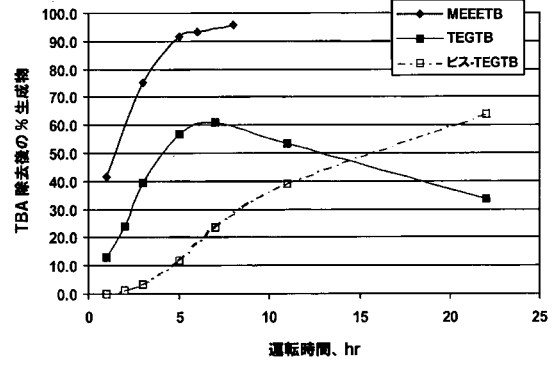
運転条件: 225℃/0.25重量%EM-8500 触媒



【 図 4 】

トリエチレングリコール:トリエチレングリコール
モノメチルエーテル原料

運転条件: 225℃/0.25重量%EM-Ni-8500



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
B 0 1 D 53/77	(2006.01)	C 0 7 C 217/08	
B 0 1 D 53/14	(2006.01)	C 0 9 K 3/00	S
C 0 7 C 217/08	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 9 K 3/00	(2006.01)		
C 0 7 B 61/00	(2006.01)		

(72)発明者 モゼレスキー, エドムンド, ジョン
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 8 3 0, キャリフォン, ホフマン ドライブ 2 8

(72)発明者 フェディッチ, ロバート, ベイジル
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 8 5 3, ロング バレー, ドレイクスタウン ロード
 2 4 5

(72)発明者 ワン, フランク, チェン - ユ
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 8 8 0 1, アナンデイル, ケンブリッジ ドライブ 9

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 米国特許第04417075 (US, A)
 特開昭47-002861 (JP, A)
 特開昭56-043246 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 1 3 / 0 2
 C 0 7 C 2 1 7 / 0 8
 C 0 9 K 3 / 0 0
 B 0 1 D 5 3 / 1 4
 B 0 1 D 5 3 / 5 0
 B 0 1 D 5 3 / 5 2
 B 0 1 D 5 3 / 7 7
 CA/REGISTRY (STN)