

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6204465号
(P6204465)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 53/14 (2006.01)	BO1D 53/14 210
BO1D 53/78 (2006.01)	BO1D 53/14 220
BO1D 53/52 (2006.01)	BO1D 53/78 ZAB
C1OL 3/10 (2006.01)	BO1D 53/52 220
C1OG 29/20 (2006.01)	C1OL 3/10

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-520225 (P2015-520225)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年6月6日(2013.6.6)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2015-524350 (P2015-524350A)		エルシー
(43) 公表日	平成27年8月24日(2015.8.24)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/044467		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02014/004019		0
(87) 国際公開日	平成26年1月3日(2014.1.3)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成28年5月23日(2016.5.23)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/666, 332	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成24年6月29日(2012.6.29)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

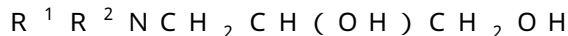
(54) 【発明の名称】 ガス混合物からの硫化水素の除去が促進された、ピペラジンを含む水性アルカノール吸収剤組成物、及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫化水素を含有するガス混合物から、硫化水素を含めた酸性ガスを除去するアルカノールアミン水溶液であって

(i) 式：



を有し、式中、 R^1 及び R^2 は独立に、メチル、エチル、プロピル、又はイソプロピル基を表すアミノ化合物と、

(ii) ピペラジンと、

を含み、前記アルカノールアミン水溶液が、8以下のpKaを有する酸、又は8以下のpKaを有する酸を水性溶媒中で形成することが可能な酸形成物質を含有せず、前記アミノ化合物(i)が、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオールである水溶液。

【請求項2】

請求項1に記載のアルカノールアミン水溶液であって、

(i) 前記アミノ化合物が、0.1~75重量パーセントの量で存在し、そして

(ii) 前記ピペラジンが、0.1~15重量パーセントの量で存在し、

重量パーセントが、前記アルカノールアミン水溶液の全重量を基準とする水溶液。

【請求項3】

請求項1に記載のアルカノールアミン水溶液であって、

(i) 前記アミノ化合物が、20～50重量パーセントの量で存在し、そして
(i i) 前記ピペラジンが、2～10重量パーセントの量で存在し、
重量パーセントが、前記アルカノールアミン水溶液の全重量を基準とする水溶液。

【請求項4】

さらに、

(i i i) 物理溶媒

を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のアルカノールアミン水溶液。

【請求項5】

前記物理溶媒(i i i)が、シクロテトラメチレンスルホン、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、N-ホルミルモルフォリン、N-アセチルモルフォリン、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はそれらの混合物からなる群から選択される、請求項4に記載のアルカノールアミン水溶液。

10

【請求項6】

ガス混合物から酸性ガスを除去する処理方法であって、前記ガス混合物を、請求項1～4のいずれか一項に記載のアルカノールアミン水溶液と接触させるステップを含む処理方法。

【請求項7】

前記アルカノールアミン水溶液を水蒸気ストリッピングするステップをさらに含み、酸性ガスの希薄なアルカノールアミン水溶液を形成して、前記接触させるステップで使用可能とする、請求項6に記載の処理方法。

20

【請求項8】

前記アルカノールアミン水溶液の温度が60 (140 ° F)以上である、請求項6に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピペラジン、及びアルカノールアミン、好ましくは3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオールの水溶液を含む組成物、並びに、前記水性組成物を用いて、 H_2S を含めた酸性ガスを、 H_2S を含有するガス混合物から除去する工程に関する。

30

【背景技術】

【0002】

天然ガス貯留層、石油、又は石炭に由来する流動する流れはしばしば、顕著な量の酸性ガス、例えば二酸化炭素(CO_2)、硫化水素(H_2S)、二酸化硫黄(SO_2)、二硫化炭素(CS_2)、シアン化水素(HCN)、硫化カルボニル(COS)、又はメルカプタンを、不純物として含有している。前記流動する流れは、ガス、液体、又はそれらの混合物、例えば、天然ガス、製油所ガス、シェールの熱分解から生じる炭化水素ガス、合成ガス等のガス、若しくは液化石油ガス(LPG)、及び液体天然ガス(NGL)等の液体であることがある。

【0003】

40

酸性ガスを除去する様々な組成物及び工程が知られており、文献に記載されている。アミン水溶液を用いてガス混合物を処理し、これらの酸性ガスを除去することは、周知である。典型的には、アミン水溶液は、酸性ガスを含むガス混合物に、吸収塔において低温又は高圧で向流として接触する。アミン水溶液は一般に、アルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン(TEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、ジエタノールアミン(DEA)、モノエタノールアミン(MEA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、又は2-(2-アミノエトキシ)エタノール(時としてジグリコールアミン、又はDGAと称される)を含有する。いくつかの場合では、促進剤が、アルカノールアミン、例えばピペラジン、及びMDEAと組み合わせて使用され、このことは、米国特許第4,336,233号；同第4,997,630号；及び同第6,337,059号に開示さ

50

れており、これらの特許文献はすべて、その全体が参照により本明細書に援用される。代わりに欧州特許第0134948号には、酸を、選ばれたアルカリ性物質、例えばMDEAと混合して、酸性ガスの除去を促進させることが開示されている。

【0004】

三級アミン、例えば3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール(DMAPD)が、CO₂をガス混合物から除去するのに有効であることが示されており、米国特許第5,736,116号を見られたい。さらには、具体的な工程、例えば、ギルボートル(Girbotol)工程では、三級アミンが、H₂Sの除去において有効であることが示されているが、高温では能力低下を示しており、例えば、“Organic Amines - Girbotol Process”, Bottoms, R. R., The Science of Petroleum, volume 3, Oxford University Press, 1938, pp 1810 - 1815を見られたい。

10

【0005】

上の化合物は有効ではあるが、それぞれ、用途の普遍性が損なわれているという限界がある。特に、H₂Sを含めた酸性ガスをガス混合物から除去するアルカノールアミン、及び/又は、高温、例えば140°F以上で使用される場合に、商業的に実現可能な能力で効率的に酸性ガスを除去するアルカノールアミン水溶液を含む、水性組成物を有することが望ましい。

【0006】

従って、硫化水素を含めた酸性ガスをガス混合物から、好ましくは高い運転温度で除去するのに有効な水性吸収剤組成物、及び前記組成物を使用する方法の必要性が存在する。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、アルカノールアミン水溶液組成物、及び、前記アルカノールアミン水溶液組成物を用いて、硫化水素を含めた酸性ガスを、硫化水素を含有するガス混合物との接触を通じて除去する工程であり、好ましくはアルカノールアミン水溶液の温度は、140°F以上であり、前記組成物は、(i)好ましくは0.1~75重量パーセントの量の、一般式：



30

を有するアミノ化合物であって、式中、R¹及びR²は独立に、1~3個の炭素原子の低級アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、及びイソプロピル基を表し、さらに好ましいR¹及びR²基としては、メチル及びエチル基が挙げられ、特に好ましいアミノ化合物としては、R¹及びR²が両方ともメチル基である3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、及び、R¹及びR²が両方ともエチル基である3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオールが挙げられる、アミノ化合物と；(ii)好ましくは0.1~15重量パーセントの量のピペラジンと；さらに(iii)随意に、物理溶媒であって、好ましくはシクロテトラメチレンスルホン、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、N-ホルミルモルフォリン、N-アセチルモルフォリン、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はそれらの混合物から選択される物理溶媒と、を含み、ここで、重量パーセントはアルカノールアミン水溶液の全重量を基準とし、前記アルカノールアミン水溶液は、pKaが8以下の酸、又はpKaが8以下の酸を水性媒質中で発生することが可能な酸形成物質を含有しない。

40

【0008】

本発明の一実施形態では、アミノ化合物(i)は、好ましくは3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、又は3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオールである。

【0009】

本発明の一実施形態では、工程はさらに、アルカノールアミン水溶液を水蒸気ストリッ

50

ピングするステップを含み、酸性ガスの希薄なアルカノールアミン水溶液を形成するようにして、これを前記接触ステップにおいて使用してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0010】

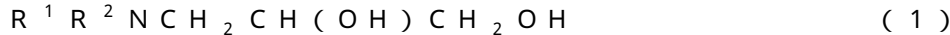
【図1】本発明の吸収工程のプロセスフロー概略図を例示する。

【図2】吸収剤の循環速度に対してプロットされた、清浄化されたガス混合物中の H_2S 濃度である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のアルカノールアミン水溶液は、アミノ化合物及びピペラジンを含む。本発明のアルカノールアミン水溶液中で有用なアミノ化合物は、一般式：



を有し、 R^1 及び R^2 は独立に、1～3個の炭素原子の低級アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、及びイソプロピル基を表す。さらに好ましい R^1 及び R^2 基としては、メチル及びエチル基が挙げられる。特に好ましいアミノ化合物としては、 R^1 及び R^2 が両方ともメチル基である3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、並びに、 R^1 及び R^2 が両方ともエチル基である3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオールが挙げられる。

【0012】

本発明のアルカノールアミン水溶液は、アルカノールアミンを、0.1重量パーセント以上、好ましくは5重量パーセント以上、より好ましくは10重量パーセント以上、さらに好ましくは20重量パーセント以上の量で含有し、重量パーセントは、溶液の全重量を基準にしている。本発明のアルカノールアミン水溶液は、アルカノールアミンを、75重量パーセント以下、好ましくは65重量パーセント以下、より好ましくは55重量パーセント以下、さらに好ましくは50重量パーセント以下の量で含み、重量パーセントは、溶液の全重量を基準にしている。

【0013】

本発明のアルカノールアミン水溶液は、ピペラジンを、0.1重量パーセント以上、好ましくは1重量パーセント以上、より好ましくは2重量パーセント以上の量で含有し、重量パーセントは、水溶液の全重量を基準にしている。本発明のアルカノールアミン水溶液は、ピペラジンを、20重量パーセント以下、好ましくは15重量パーセント以下、より好ましくは10重量パーセント以下、そしてさらに好ましくは8重量パーセント以下の量で含有し、重量パーセントは、溶液の全重量を基準にしている。

【0014】

本発明の水性吸収剤組成物は、随意に一つ又は複数の添加アミノ化合物を含有してもよい。好ましくは、添加アミノ化合物は、異なった、すなわち本明細書の上の式(1)により記述されない第2のアルカノールアミン、例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)アミン(トリエタノールアミン、TEA)；トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン(トリイソプロパノール)；トリブタノールアミン；ビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアミン(メチルジエタノールアミン、MDEA)；2-ジエチルアミノエタノール(ジエチルエタノールアミン、DEEA)；2-ジメチルアミノエタノール(ジメチルエタノールアミン、DMEA)；3-ジメチルアミノ-1-プロパノール；3-ジエチルアミノ-1-プロパノール；2-ジイソプロピルアミノエタノール(DIEA)；N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)メチルアミン(メチルジイソプロパノールアミン、MDIPA)；N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン(ジヒドロキシエチルピペラジン、DiHEP)；ジエタノールアミン(DEA)；2-(tert-ブチルアミノ)エタノール；2-(tert-ブチルアミノエトキシ)エタノール；又は2-アミノ-2-メチルプロパノール(AMP)、2-(2-アミノ-エトキシ)エタノールである。

【0015】

好ましい添加アミノ化合物は、一つ又は複数の三級アミノ基を含む。

【0016】

好ましくは、添加アミノ化合物は、一つ又は複数の立体障害アミノ基を有する。1 - ヒドロキシエチル - 4 - ピリジニルピペラジン (pyridinyl piperazine) 化合物、及び一つ又は複数の立体障害アミノ基を有するアミンを含む水性吸収組成物は、 H_2S の除去に特に好適である。

【0017】

もし存在するのであれば、アルカノールアミン水溶液中の随意のアミノ化合物の量は、溶液の全重量に基づき、0.1重量パーセント以上、好ましくは1重量パーセント以上、より好ましくは5重量パーセント以上の範囲にあってもよい。もし存在するのであれば、アルカノールアミン水溶液中の随意のアミノ化合物の量は、溶液の全重量に基づき、75重量パーセント以下、好ましくは50重量パーセント以下、より好ましく25重量パーセント以下の範囲にあってもよい。

10

【0018】

処理すべきガスと接触させるアルカノールアミン水溶液の温度は、 $120^{\circ}F$ 以上、好ましくは $130^{\circ}F$ 以上、より好ましくは $140^{\circ}F$ 以上、そしてさらに好ましくは $150^{\circ}F$ 以上である。

【0019】

アミノ化合物及びピペラジンに加えて、アルカノールアミン水溶液は、周知のとおり実施される流動処理で使用される、一つ又は複数のその他の化合物を含んでもよい。随意に提供される例示化合物は、以下の一つ又は複数を含んでもよく、それらは：消泡剤；物理溶媒、例えば、グリコール並びにモノ - 及びジ - エーテル、又はそれらのエステル、脂肪酸アミド、N - アルキル化ピロリドン、スルホン、スルホキシド等；抗酸化剤；腐食防止剤；膜形成物質；キレート剤、例えば金属；pH調整剤、例えばアルカリ化合物；等であるが、これらに限定はされない。これらの随意の成分の量は、決定的に重要というわけではないが、既知の実施に従った有効量で提供され得る。

20

【0020】

アミノ化合物、ピペラジン、及び、流動処理に使用される一つ又は複数の随意のその他の化合物に加え、アルカノールアミン水溶液は、物理溶媒を含んでもよい。好ましくは、シクロテトラメチレンスルホン (SULFOLANEの商標で購入可能)、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル (SELEXOLの商標でダウケミカル社 (Dow Chemical Company) から購入可能)、及びトリエチレングリコールモノメチルエーテル (ダウケミカル社から購入可能な、TGME、又はMETHOXYTRIGLYCOL)、1, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 (1H) - ピリミジノン、N - ホルミルモルフォリン、N - アセチルモルフォリン、又はそれらの混合物等の溶媒である。

30

【0021】

もし存在するのであれば、アルカノールアミン水溶液中の物理溶媒の量は、溶液の全重量を基準にして、1重量パーセント以上、好ましくは5重量パーセント以上、より好ましくは10重量パーセント以上の量で存在してもよい。もし存在するのであれば、アルカノールアミン水溶液中の物理溶媒の量は、溶液の全重量を基準にして、75重量パーセント以下、好ましくは65重量パーセント以下、より好ましくは50重量パーセント以下の量で存在してもよい。

40

【0022】

本発明のアルカノールアミン水溶液は、酸又は酸形成物質を含有せず、除外される酸又は酸形成物質は好ましくは、 pK_a が8以下、好ましくは7以下、より好ましくは6以下であるあらゆる有機又は無機酸を含む強酸を特徴とするものである。除外される酸の例には、リン酸、リン含有酸、塩酸、硫酸、亜硫酸、亜硝酸、ピロリン酸、テルル酸等が挙げられる。また、有機酸、例えば酢酸、ギ酸、アジピン酸、安息香酸、n - 酪酸、クロロ酢酸、クエン酸、グルタル酸、乳酸、マロン酸、シュウ酸、o - フタル酸、コハク酸、o - トルイル酸等が、本発明のアルカノールアミン水溶液から除外される。加えて、水との接

50

触時に酸を形成することが可能な酸形成物質は、本発明のアルカノールアミン水溶液中に存在することができない。

【0023】

本明細書に記載の本発明は、石油化学製品の、及びエネルギーの産業に多大な応用があるものである。例えば、本発明は、石油精製所における、流動する流れ、ガス、液体、又は混合物の処理、酸性ガスの処理、石炭水蒸気ガスの処理、有害なスタック排気の処理、ランドフィールドガス (land field gasses) の処理、及び人間の安全性に対して有害な排気を取り扱う一連の新規装置に使用することができる。

【0024】

本発明の工程により処理されることになる流動する流れは、酸性のガス混合物を含有し、このガス混合物は H_2S を含み、その他のガス、例えば CO_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 H_2 、 CO 、 H_2O 、 COS 、 HCN 、 NH_3 、 O_2 、メルカプタン等を含んでいてもよい。しばしばそのようなガス混合物は、燃焼ガス、製油所ガス、都市ガス、天然ガス、合成ガス、排ガス、水性ガス、プロパン、プロピレン、重質炭化水素ガス等に見い出される。本明細書のアルカノールアミン水溶液が特に有効なのは、流動する流れが、例えば、シェール油蒸留ガス、石炭から得られた、若しくは、空気/水蒸気若しくは酸素/水蒸気熱転換を用いて重質残油をさらに低分子量の液体及びガスにする重質油のガス化から得られた、又は硫黄プラント排ガスの浄化運転において得られたガス混合物である場合である。

【0025】

本発明の工程は、好ましくは、 H_2S 及び CO_2 を含むガスの流れから H_2S 及び CO_2 を、随意に一つ又は複数のその他の酸性ガス不純物、例えば、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 H_2 、 CO 、 H_2O 、 COS 、 HCN 、 NH_3 、 O_2 、及び/又はメルカプタンの存在下で除去するのに使用する。さらには、本発明は、 H_2S 、 CO_2 、並びに N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 H_2 、 CO 、 H_2O 、 COS 、 HCN 、 NH_3 、 O_2 、及び/又はメルカプタンの一つ又は複数を、 H_2S 、 CO_2 、並びに SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 、及び/又はメルカプタンの一つ又は複数を含有するガスの流れから除去するのに使用してもよい。

【0026】

本発明の吸収ステップは概して、流動する流れ、好ましくはガス混合物を、アルカノールアミン水溶液と、任意の好適な、例えば、代表的な吸収工程の接触容器中で接触させることを含んでおり、参照により本明細書においてその全体が援用される、米国特許第 5,736,115 号、及び第 6,337,059 号を見られたい。そのような工程において、 H_2S 、及び/又は、酸性ガスが除去されるもとなるその他の不純物を含有する流動する流れを、アルカノールアミン水溶液と、従来手段、例えば環若しくはふるい板を備えた塔若しくは容器、又は気泡反応器等を用いて、緊密に接触させてもよい。

【0027】

本発明を実施する典型的な様式では、吸収ステップは、流動する流れを吸収塔の下部に供給する一方、新鮮なアルカノールアミン水溶液を、塔の上部領域に供給することによって実行される。流動する流れは、 H_2S 、及びもし存在するなら CO_2 を大部分除かれて、塔の上部から出現し (これは時として、処理された、又は浄化されたガスと称される)、充填されたアルカノールアミン水溶液は、吸収された H_2S 及び CO_2 を含有し、塔の底又はその近傍から脱する。好ましくは、吸収ステップの最中の吸収剤組成物の吸入口での温度は、 $120^\circ F \sim 210^\circ F$ 、そしてより好ましくは $140^\circ F \sim 200^\circ F$ の範囲にある。圧力は、広範囲に変化してもよく；許容できる圧力は、吸収器中、単位平方インチあたり $5 \sim 2,000$ ポンド (psi)、好ましくは $20 \sim 1,500$ psi、そして最も好ましくは $25 \sim 1,000$ psi である。接触は、 H_2S が好ましくは溶液によって吸収されるような条件下で生じる。吸収条件、及び装置の設計は、吸収器でのアルカノールアミン水溶液の滞留時間を最小限にして CO_2 の捕捉を低減させると同時に、水性吸収剤組成物を伴う流動する流れが十分な滞留時間を維持し、最大限の量の H_2S ガスを

10

20

30

40

50

吸収するようになされる。低分圧の流動する流れ、例えば熱転換工程を受けたものは、同一吸収条件下で、より高分圧の流動する流れ、例えばシェール油蒸留ガスよりも、必要なアルカノールアミン水溶液が少ない。

【 0 0 2 8 】

工程の H_2S 除去段階の典型的な手順は、 H_2S 及び CO_2 を含有するガス混合物を、カラム中でアミノ化合物のアルカノールアミン水溶液と向流接触させることにより、 H_2S を吸収させること含み、カラムの有する複数のトレイは、少なくとも $120^\circ F$ の温度、そして少なくとも毎秒 0.3 フィートのガス速度 (ft/sec 、 「 活 性 な 」、すなわち通気させたトレイ表面を基準とする) であり、ガスの運転圧に依存して、前記トレイカラムの有する接触トレイは、 20 個未満であり、例えば、 $4 \sim 16$ 個のトレイを使用する

10

【 0 0 2 9 】

流動する流れをアルカノールアミン水溶液に接触させた後には、この溶液は、 H_2S で飽和又は部分飽和しており、溶液を、少なくとも部分的に再生して、吸収器に戻して再循環させるようにしてもよい。吸収と同時に、再生が単一液相中で生じてもよい。再生、すなわちアルカノールアミン水溶液からの酸性ガスの脱着は、加熱、膨脹、不活性流体を用いたストリッピング、又はそれらの組み合わせの従来手段、例えば溶液の圧力を減少させる、若しくは吸収された H_2S の引火点にまで温度を増加させることにより、又は、溶液を、吸収ステップで使用されるのと類似した構造の容器に、容器の上部から通過させ、不活性ガス、例えば空気若しくは窒素、又は好ましくは蒸気を容器内で上方向に通過させる

20

【 0 0 3 0 】

好ましい再生技術では、 H_2S を多量に含んだアルカノールアミン水溶液を再生器に送り、吸収された成分を、溶液の沸騰により生成した水蒸気によりストリップする。フラッシュドラム及びストリッピング器中の圧力は通常、 $1 psi \sim 50 psi$ 、好ましくは $15 psi \sim 30 psi$ であり、そして温度は、典型的には $120^\circ F \sim 340^\circ F$ 、好ましくは $170^\circ F \sim 250^\circ F$ の範囲である。ストリッピング器及びフラッシュ温度は、もちろん、ストリッピング器の圧力に依存することになり；従って $15 psi \sim 30 psi$ というストリッピング器の圧力で、温度は脱着の最中には $170^\circ F \sim 250^\circ F$ であろう。再生されることになる溶液の加熱に作用を及ぼすには、低圧水蒸気を用いて間接加熱する手段によるのが、非常に適切である。しかしながら、水蒸気の直接注入を使用することも可能である。得られた、硫化水素の希薄なアルカノールアミン水溶液を使用して、 H_2S を含むガス混合物に接触させてもよい。

30

【 0 0 3 1 】

好ましくは、清浄なガスは、 $10 ppm$ 以下の H_2S を含有し、これは、いくつかの環境規制に合致しており、より好ましくは $4 ppm$ 以下の H_2S を含有し、これは、典型的なパイプラインの仕様に合致している。

40

【 0 0 3 2 】

好ましい本発明の実施形態は、本発明の方法を連続的に、すなわち、連続工程として実行することを含む。しかしながら、方法は、バッチ処理として、又は半連続的に実行してもよい。使用される工程のタイプの選択は、条件、使用設備、気体の流れのタイプと量、及び当業者には明らかなその他の要因により、本明細書の開示に基づき決定すべきである。

【 0 0 3 3 】

実施例

50

実施例 1 ~ 9 は、アルカノールアミン、脱イオン化した水、及び随意に第 2 のアミンを含むアミン吸収剤水溶液であり、量は、吸収剤組成物の全重量を基準にした重量部である。4.2 パーセントの H_2S 、16 パーセントの CO_2 、及び 79.8 パーセントの N_2 を含有する合成混合物を含み、ここでパーセントは体積パーセントであり、このガスの流れを、パイロット規模の吸収器の中で処理して、 H_2S 及び CO_2 を除去する。各アミン吸収剤水溶液については、ガスの流れは三つの異なった流動速度で処理する。実施例 1 ~ 9 に関する、組成物、工程パラメータ、及び残留する H_2S 及び CO_2 のレベルを、表 1 に列挙する。表 1 では：

「DGA」は、アクロスオーガニクス社 (Acros Organics) から購入可能な、98% の 2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール；

「MDEA」は、ダウケミカル社から購入可能な、98% のメチルジエタノールアミン；そして

「DMAPD」は、AKサイエンティフィック社 (AK Scientific) から購入可能な、98% の 3 - ジメチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール；

「ピペラジン (Piperazine)」は、アルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical) から購入可能な、99% のピペラジンである。

【0034】

アミン吸収剤水溶液は、パイロット規模の吸収器、図 1 に、供給ライン 5 を通じて、気液向流の充填床を備えた吸収カラム 2 の上部に導入する。ガスの流れを、供給ライン 1 を通じてカラム 2 の下部に、毎分 10 リットルのガス流動速度で導入する。吸収器の圧力を、238 psia に調節する。清浄なガス（すなわち、 H_2S 及び CO_2 の量が減少したものを）、吸収器 2 の頂部からライン 3 を通じて排出し、残留した H_2S 及び CO_2 のレベルをガスクロマトグラフィー (GC) 分析により測定する。 H_2S 及び CO_2 の流れとともに充填されたアミン水溶液は、吸収器の下部に向かって流れ、ライン 4 を通じて脱出する。

【0035】

ライン 4 中の水性アミンは、レベル制御バルブ 8 により圧力が減少し、ライン 7 を通じて熱交換器 9 に流れ、ここで、充填された水溶液が加熱される。高温で豊富な溶液は、ライン 10 を通じて再生器 12 の上部に入る。再生器 12 は、 H_2S 及び CO_2 ガスの脱着に影響を及ぼす不規則充填物を備えている。再生器の圧力を 17 psia に設定する。ガスは、ライン 13 を通じて濃縮器 14 に受け渡され、ここで、残留したあらゆる水及びアミンの冷却と濃縮が生じる。ガスは、分離器 15 に入り、ここで、濃縮された液体は気相から分離される。濃縮された水溶液は、ポンプ 22 を通じてライン 16 を通じて再生器 12 の上部に送られる。濃縮から残ったガスは、ライン 17 を通じて除去され、最終的に収集及び / 又は廃棄される。再生された水溶液は、再生器 12、及び密に結合した再沸器 18 を通じて下方に流れる。再沸器 18 は、電気加熱器を備えており、水溶液の一部を蒸発させて、あらゆる残留ガスを追い出す。気体は、再沸器から上昇し、再生器 12 に戻され、ここで、落下する液体と混じり合った後、ライン 13 を通じて脱出し、工程の濃縮段階に入る。再沸器 18 からの再生された水溶液は、ライン 19 から脱出し、熱交換器 20 中で冷却され、その後、ポンプ 21 を通じ供給ライン 5 を通じて吸収器 2 に送り返される。

【0036】

水性アミン吸収剤の流動速度を、精製されたガスのライン 3 における H_2S の量が劇的な増加を示すところまで、ゆっくりと下げて調整することにより測定する。

【0037】

実施例 1 ~ 9 についての結果を、図 2 に示すプロット中でグラフ表示する。 H_2S レベルは、体積の 100 万分率 (ppmv) であり、毎分立方センチメートル (cc/min) でのアミン流動速度に対して、プロットしてある。

【0038】

10

20

30

40

【表 1】

実施例	1*	2*	3*	4	5	6	7	8	9
吸収剤組成									
DGA	50	50	50						
DMAPD				41.3	41.3	41.3			
MDEA							41.3	41.3	41.3
ピペラジン (Piperazine)				8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75
水	50	50	50	50	50	50	50	50	50
吸収剤流量、cc/min	36	28.4	30	26.7	23.7	25	32.5	29.9	24.8
排出口でのGCガス分析									
CO ₂ 、ppmv	150	590	112	31	350	45	40	35	6000
H ₂ S、ppmv	0.2	470	16	2.5	21	2.5	5	2	316
希薄な溶液の温度、° F	152	152	152	152	152	152	152	152	152
吸入口での温度、° F	128	128	128	128	128	128	128	128	128

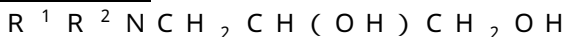
*本発明の実施例ではない

(態 様)

(態 様 1)

硫化水素を含有するガス混合物から、硫化水素を含めた酸性ガスを除去するアルカノールアミン水溶液であって

(i) 式：



を有し、式中、R¹ 及び R² は独立に、メチル、エチル、プロピル、又はイソプロピル基を表すアミノ化合物と、

(i i) ピペラジンと、

を含み、前記アルカノールアミン水溶液が、8以下のpKaを有する酸、又は8以下のpKaを有する酸を水性溶媒中で形成することが可能な酸形成物質を含有しない水溶液。

(態 様 2)

態様1に記載のアルカノールアミン水溶液であって、

(i) 前記アミノ化合物が、0.1~75重量パーセントの量で存在し、そして

(i i) 前記ピペラジンが、0.1~15重量パーセントの量で存在し、

重量パーセントが、前記アルカノールアミン水溶液の全重量を基準とする水溶液。

(態 様 3)

前記アミノ化合物 (i) が、3 - (ジメチルアミノ) - 1, 2 - プロパンジオール、又は3 - (ジエチルアミノ) - 1, 2 - プロパンジオールである、態様1に記載のアルカノールアミン水溶液。

(態 様 4)

さらに、

(i i i) 物理溶媒

を含む、態様1に記載のアルカノールアミン水溶液。

(態 様 5)

前記物理溶媒 (i i i) が、シクロテトラメチレンスルホン、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル、1, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 (1 H) - ピリミジノン、N - ホルミルモルフォリン、N - アセチルモルフォリン、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はそれらの混合物からなる群から選択される、態様4に記載のアルカノールアミン水溶液。

(態 様 6)

ガス混合物から酸性ガスを除去する処理方法であって、前記ガス混合物を、態様1~3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 1 0 G 29/20

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 クリストフ・アール・ラロシュ

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ザット・ウェイ 514 アパートメント 1524

(72)発明者 ヘラルド・パディラ

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ペパーミント 228

(72)発明者 ティモシー・ディー・ハルノン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ストロベリー 112

審査官 佐々木 典子

(56)参考文献 特表2002-519171(JP,A)

特表2007-533431(JP,A)

特開平09-150029(JP,A)

欧州特許出願公開第02283911(EP,A1)

米国特許第04894178(US,A)

米国特許第06436174(US,B1)

欧州特許出願公開第01091796(EP,A1)

韓国登録特許第10-0572286(KR,B1)

中国特許出願公開第1307498(CN,A)

米国特許出願公開第2007/0077188(US,A1)

欧州特許出願公開第01682638(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01D 53/14-53/18

B01D 53/34-53/85

CAplus/REGISTRY(STN)