

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5048489号
(P5048489)

(45) 発行日 平成24年10月17日 (2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年7月27日 (2012.7.27)

(51) Int. Cl.	F I
C 1 O L 3/10 (2006.01)	C 1 O L 3/00 B
B O 1 D 53/02 (2006.01)	B O 1 D 53/02 Z
B O 1 J 23/85 (2006.01)	B O 1 J 23/85 M
B O 1 J 23/88 (2006.01)	B O 1 J 23/88 M

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-524342 (P2007-524342)	(73) 特許権者	390023685
(86) (22) 出願日	平成17年8月2日 (2005.8.2)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公表番号	特表2008-537554 (P2008-537554A)		・マーチャツピー・ペー・ウイ
(43) 公表日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		SHELL INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/053770		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開番号	W02006/013206		PPIJ BESLOTEN VENNO
(87) 国際公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)		OTSHAP
審査請求日	平成20年8月1日 (2008.8.1)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(31) 優先権主張番号	04254645.7		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(32) 優先日	平成16年8月2日 (2004.8.2)		30
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ガス又は不活性ガスを含むガス流からメルカプタンを除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1つ以上のメルカプタン吸着剤床を有するガス処理ユニットを出るガス流であって、メルカプタンと不活性ガス80%以上とを含み、CO₂の濃度が8容量%未満である第一ガス流を、水素化脱硫ユニット中で水素の存在下、水素化脱硫触媒と接触させて、不活性ガスを含み、メルカプタンを欠き、H₂Sに富む第二ガス流を得る工程、

(b) H₂S除去ユニット中で該第二ガス流からH₂Sを除去して、不活性ガスを含み、メルカプタンを欠く精製ガス流を得る工程、
を含む、不活性ガスとメルカプタンとを含むガス流からメルカプタンを除去する方法。

【請求項 2】

前記水素化脱硫触媒が、第V I I I族水素化金属、好ましくはコバルト又はニッケルと第V I B族水素化金属、好ましくはモリブデン又はタングステンとを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水素化脱硫触媒が、触媒支持体、好ましくは耐火性酸化物支持体、更に好ましくはアルミナ又はアルミナ?シリカを含む請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記水素化脱硫ユニットの操作温度が、100～500、好ましくは300～400、更に好ましくは320～380 の範囲である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記水素化脱硫ユニットの操作圧力が、10～100 bara、好ましくは20～80 baraの範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記H₂S除去ユニットが、H₂S吸着剤床、好ましくは耐火性吸着剤床、更に好ましくはZnO吸着剤床を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記H₂S吸着剤床が更にチタニアを含有する請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

H₂Sが前記H₂S除去ユニット中で、H₂Sの直接酸化を基本とする方法によりキレート性鉄化合物を用いて、除去される請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 9】

H₂Sが前記H₂S除去ユニット中で、バイオ脱硫により除去される請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

H₂Sが前記H₂S除去ユニット中で、洗浄溶剤として凍結メタノールを用いて、除去される請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、メルカプタンと共に不活性ガスを含むガス流から、メルカプタンを除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガス流、特に天然ガスからメルカプタンを除去することは、ますます厳しくなった環境的及び技術的要件の見地から重要である。新しいガス源中のメルカプタンの濃度範囲は、これまで知られている濃度範囲よりも実質的に高い可能性がある。このため、多くの工業プロセスにはメルカプタンの除去が採用されている。

【0005】

不活性ガス流は、例えばメルカプタン含有反応床のストリッピングに使用し、したがってメルカプタンの入った担体ガス流であってよい。このようなメルカプタン入りの不活性ガス流からメルカプタンを除去することは、不活性ガス流を再びストリッピングガスとして使用可能にするために必要である。

30

【0006】

当該技術分野ではメルカプタン吸着ユニットを出るメルカプタン入りの不活性ガス流からメルカプタンを除去するには、通常、このメルカプタン入りのガス流を酸ガス除去ユニット、一般には物理的吸収の化学を用いた酸ガス除去ユニットで処理して行っている。殆どの場合、酸ガス除去ユニットとしては、二酸化炭素や硫化水素のような汚染物の大量(bulk)除去にも使用されているユニットを使用するのが一層効果的であると考えられている。これらの方法は、一般に二酸化炭素及び/又は硫化水素を困難なく除去できるが、メルカプタンを効率的に除去できないという欠点がある。特に相当量、通常、40容量%以下のメルカプタンを含有するガス流からメルカプタンを除去するのは非常に困難である。酸ガス除去ユニットを使用した場合、このような流れからメルカプタンを1 ppm以下の低レベルまで除去するのは非常に困難である。物理的溶剤を用いて炭化水素流からメルカプタンを十分除去すると、著しい炭化水素の同時吸着が起こることが多く、その結果、プロセス流から炭化水素が損失する。

40

【0007】

不活性ガスからのメルカプタンの除去方法は、当該技術分野で知られ、一般に物理的吸収、固体床吸着及び/又は化学反応に基づいている。

物理的吸着法は、多くの場合、メルカプタンを低濃度まで除去することが困難であると

50

いう欠点を有する。一般に大型反応器では、所望の低濃度を達成する必要がある。

【0008】

固体床吸着法は、限定量の望ましくない化合物を吸着できただけで、再生が比較的厄介であるという欠点を有する。特に大型の固体床は、再生に比較的多くの時間がかかる上、不釣り合いに大量の再生ガスを必要とする。例えば、US 4,311,680には、酸化鉄固定床を用い、過酸化水素との反応により吸収剤を再生する、硫化水素及びメルカプタンの除去方法が記載されている。このような方法は、大量の吸収剤を必要とする上、再生に費用がかかり、骨が折れる。

【0009】

化学的方法は、一般に二酸化炭素及び/又は硫化水素を余り困難なく除去できる。しかし、この方法は、メルカプタンを効果的に除去できないし、また多くの場合、大量の廃棄物を生じるという欠点がある。例えばEP 229,587には、ガス流をアルカリ水溶液で処理する方法が記載されている。この方法の欠点は、メルカプタンの除去に大量のアルカリ性化学薬品を消費することである。

【特許文献1】USP 4,311,680

【特許文献2】EP 229,587

【特許文献3】WO 92/10270

【非特許文献1】A.L.Kohl及びF.C.Riesenfeld, 1974, Gas Purification, 第2版, Gulf Publishing Co. Houston

【非特許文献2】R.N.Maddox, 1974, Gas and Liquid Sweetening, Cambell Petroleum Series

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、当該技術分野では、メルカプタンと共に天然ガス又は不活性ガスを含むガス流からメルカプタンを除去する簡単で効率的な方法が、なお要求されている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的のため、本発明は、

(a) メルカプタンと、周期表のヘリウム族、窒素及び炭化水素質ガスから選ばれたガス80%以上とを含み、CO₂の濃度が8容量%未満である第一ガス流を水素の存在下、水素化脱硫触媒と接触させて、不活性ガスを含み、メルカプタンを欠き、H₂Sに富む第二ガス流を得る工程、

(b) H₂S除去ユニット中で該第二ガス流からH₂Sを除去して、不活性ガスを含み、メルカプタンを欠く精製ガス流を得る工程、
を含む、不活性ガスとメルカプタンとを含むガス流からメルカプタンを除去する方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明方法は、メルカプタンと共に天然ガス又は不活性ガスを含む第一ガス流からメルカプタンを、通常、5容量ppm未満、更には1容量ppm未満まで除去できる。

【0013】

更に本方法は、メルカプタン及びH₂Sの合計濃度が1容量ppm未満の精製ガス流を製造できる。

本発明方法は、吸着剤床中のメルカプタン吸着剤の再生に使用したメルカプタン入り第一ガス流からメルカプタンを除去する比較的簡単かつ効果的な方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

ここでメルカプタン(RSH)とは、脂肪族メルカプタン、特にC₁~C₆メルカプタ

10

20

30

40

50

ン、更に特に $C_1 \sim C_4$ メルカプタン、芳香族メルカプタン、特にフェニルメルカプタン、又は脂肪族メルカプタンと芳香族メルカプタンとの混合物をいう。

【0015】

本発明は第一ガス流から、特にメチルメルカプタン（ $R = \text{メチル}$ ）、エチルメルカプタン（ $R = \text{エチル}$ ）、 n -及びイソ-プロピルメルカプタン（ $R = n$ -メチル及びイソプロピル）及びブチルメルカプタン（ $n = \text{ブチル}$ ）異性体を除去する方法である。

第一ガス流中に存在するメルカプタンの濃度及び種類は変化でき、第一ガス流の起原である供給源に依存する。

【0016】

第一ガス流中のメルカプタンの濃度は、第一ガス流の全容量に対し、通常、2容量ppm～40容量%、好ましくは10容量ppm～1容量%、更に好ましくは50容量ppm～0.5容量%の範囲である。

第一ガス流は、天然ガス又は不活性ガスとメルカプタンとを含むいかなるガス天然ガス流でもよい。

【0017】

ここで不活性ガスとは、工程(a)で使用される水素化脱硫触媒と接触した時、無視し得る化学反応を起こすか、化学反応を起こさないいかなるガスでもよい。このような不活性ガスの例は、周期表のヘリウム族、窒素及び例えばストリッピングガスとして使用される炭化水素質ガスから選ばれたガスである。不活性ガスは、周期表のヘリウム群から選ばれたガス、窒素及び例えばストリッピングガスとして使用される炭化水素質ガスを好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上含有する。合成ガスは、水素化脱硫触媒と反応する可能性があるので、不活性ガスではない。したがって、不活性ガスは合成ガスを含むし。

【0018】

硫黄汚染物の量及び種類は変化し得る。普通の硫黄汚染物は、 H_2S 、メルカプタン及びCOSである。

【0019】

本発明方法は、ガス処理ユニットから出る第一ガス流からメルカプタンを除去するのに特に好適である。

ここでガス処理ユニットとは、原料ガス流から硫黄汚染物を除去するユニットをいう。

【0020】

一実施態様では、ガス処理ユニットは、1種以上のメルカプタン吸着剤床（以下、メルカプタン吸着ユニットという）を有する。この実施態様では第一ガス流は、メルカプタン吸着ユニットを出るメルカプタンが入っている。好適には不活性ガスは、窒素を80%以上含有するか炭化水素質ガスを80%以上含有する。

【0021】

当該技術分野では、好適なメルカプタン吸着材料が知られ、シリカ、シリカゲル、アルミナ又はアルミナ-シリカをベースとする材料が挙げられる。

メルカプタン吸着床にはモレキュラーシーブを使用することが好ましい。平均細孔径が5以上のモレキュラーシーブが好ましい。

【0022】

通常、メルカプタン吸着ユニットのプロセスからは、メルカプタンを実質的に含まないガス流と、今度、メルカプタンの入ったメルカプタン-吸着剤床が生じる。メルカプタンを実質的に含まないガス流は、メルカプタン-吸着剤床を出て、更に例えばLNGユニットで液化処理できるし、或いは更に接触又は非接触法に使用できる。

【0023】

メルカプタン吸着剤によるメルカプタンの吸着性は、メルカプタン入り床を高温又は減圧で不活性ガス流と接触させれば回復できる。これにより、メルカプタンは、メルカプタン-吸着剤床から不活性ガス流に移行する。メルカプタンの不活性ガスへの移行により、メルカプタン入り不活性ガス流が生じ、このガス流は第一ガス流となる。本発明の目的に

10

20

30

40

50

は、不活性ガス流としては、炭化水素質流、特にメルカプタン - 吸着ユニットを出る精製炭化水素質流を用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明方法は、メルカプタン入り不活性ガス流からメルカプタンを低レベルに除去でき、これにより厄介が高価な方法を必要とすることなく、低レベル、通常、5 容量 p p m 未満、更には 1 容量 p p m 未満の精製ガス流を製造できる。

【 0 0 2 5 】

本発明の他の一実施態様では第一ガス流は、いわゆる酸ガス除去ユニットを出るガス流である。ここで酸ガス除去ユニットとは、酸ガス除去方法を適用するガス処理ユニットのことをいう。酸ガスの除去は、一般に化学的又は物理的溶剤をベースとする配合物を用い、原料ガス流、一般には天然ガス流から大部分の H_2S 及び一部の RSH を該溶剤に除去して行われる。その結果、酸ガス成分、中でも H_2S 及び RSH の入った溶剤が生じる。酸ガスの除去は、通常、酸ガス入り吸収性液の再生工程も含む連続法として行われる。酸ガス入り吸収性液は、通常、比較的低压及び高温でこれら汚染物の少なくとも一部を再生ガス流に移行させて、再生される。再生の結果、メルカプタンに富むガス流が得られる。こうして発生したガス流は、第一ガス流として使用できる。通常、こうして発生した第一ガス流は、 H_2S を 10 容量 p p m 以下含有する。

【 0 0 2 6 】

酸ガスの除去に使用される溶剤は、当該技術分野で知られ、化学的溶剤、物理的溶剤又はそれらの混合物が挙げられる。化学的溶剤と物理的溶剤との混合物は、二酸化炭素を含む原料ガス流に特に好適である。これらの混合物は、高压、特に 20 ~ 90 バラで非常によく達成できる。全混合物に対し物理的溶剤を 15 ~ 35 重量%、アミンを 40 ~ 55 重量%含有する混合物を使用するのが好ましい。化学的又は物理的溶剤を用いる酸ガス法は、例えば A . L . K o h l 及び F . C . R i e s e n f e l d , 1974 , Gas P u r i f i c a t i o n , 第 2 版 , G u l f P u b l i s h i n g C o . H o u s t o n 及び R . N . M a d d o x , 1974 , Gas and Liquid Sweetening , C a m b e l l P e t r o l e u m S e r i e s に記載されている。

【 0 0 2 7 】

本発明方法では、第一ガス流は、1 つ以上の水素化脱硫触媒床を有する水素化脱硫ユニットに入る。比較的簡単な操作及び保守が可能なことから、水素化脱硫固定床が好ましい。

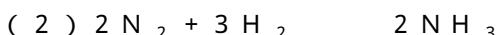
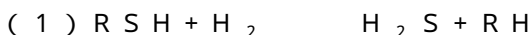
【 0 0 2 8 】

通常、水素化脱硫ユニットの操作温度は、100 ~ 500 、好ましくは 300 ~ 400 、更に好ましくは 320 ~ 380 の範囲である。

通常、水素化脱硫ユニットの操作圧力は、10 ~ 100 バラ、好ましくは 20 ~ 80 バラの範囲である。

【 0 0 2 9 】

水素化脱硫ユニットでは、メルカプタン (RSH) は、反応 (1) により接触的に H_2S に転化する。更に、窒素が存在すると、窒素は反応 (2) により NH_3 に転化する。



R はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル及びブチルの群から選ばれたアルキル基である。

【 0 0 3 0 】

通常、 RSH の最適転化を確保するため、化学量論的に若干過剰の H_2 が使用される。 H_2 対 RSH 比は、通常、1.01 : 1.0 ~ 1.3 : 1.0、好ましくは 1.05 : 1.0 ~ 1.2 : 1.0 の範囲である。水素化脱硫ユニットを出るガス流は、 H_2S が豊富である。こうして得られた H_2S に富むガス流は、工程 (b) で第二ガス流として直接使用してよい。或いは、水素化脱硫ユニットを出るガス流は、水素豊富なガス流及び H_2S に富むガス流を得るため、分離器に送られ、 H_2S に富むガス流は工程 (b) で第二ガス

10

20

30

40

50

流として使用される。これにより連続法が可能で、また第二炭化水素質ガス流中の H_2 含有量が最小化する。更に比較的高価な H_2 が浪費されない。

【 0 0 3 1 】

水素化脱硫触媒としては、当該技術分野で公知のものがいずれも使用できる。通常、水素化脱硫触媒は、第ⅤⅠⅠⅠ族及び第ⅤⅠⅡ族水素化金属、例えばコバルト - モリブデン、ニッケル - モリブデン又はニッケル - タングステン、及び任意に支持体、例えばアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア又はそれらの混合物を含有する。アルミナ又はシリカ - アルミナが好ましい。これらの水素化脱硫触媒は、メルカプタンから H_2S への転化に高活性を示すことが見いだされた。水素化金属としてはコバルト及びモリブデン又はタン

10

【 0 0 3 2 】

水素化脱硫触媒と接触する際、第一ガス流中に存在する他の汚染物が反応可能であることは理解されよう。例えば CO_2 は、水素化脱硫ユニット中で COS に転化できる。したがって、第一ガス流中の CO_2 濃度は、全第一ガス流に対し、8容量%未満、好ましくは3容量%未満である。第一ガス流中の CO_2 濃度は、全第一ガス流に対し、好適には0.005 ~ 8容量%、好ましくは0.01 ~ 3容量%の範囲である。こりにより、第二ガス流中の COS 量は許容可能となる。 CO_2 が存在しなければ、 COS の形成は最小化する。

【 0 0 3 3 】

20

工程(a)では、メルカプタンを欠き、 H_2S に富む第二ガス流が得られる。通常、第二ガス流中のメルカプタンの量は、10容量ppm未満、好適には1容量ppb ~ 10容量ppmの範囲、好ましくは5容量ppb ~ 5容量ppmの範囲である。通常、第二ガス流中の H_2S の量は、100容量ppb ~ 40容量%の範囲である。

第二ガス流は H_2S 除去ユニットに送られる。好適な H_2S 除去ユニットとしては、このガス流から効果的に H_2S を除去する手段を備えた反応器又は接触器がある。

【 0 0 3 4 】

第二ガス流から H_2S を除去するには、種々の方法が行なえる。 H_2S に対する好ましい方法として、以下の4つの方法がある。(i)吸着剤床を用いる方法、(ii)直接酸化する方法、(iii)生物的脱硫を用いる方法及び(iv)凍結メタノールを用いる方法。

30

【 0 0 3 5 】

方法(i)では H_2S は、1つ以上の H_2S 吸着剤床、例えば1つ以上の耐火性吸着剤床を用いた H_2S 除去ユニット中で除去される。好適な固体吸着剤は、Ag、Sn、Mo及びZnの群から選ばれた1種以上の金属、金属の酸化物又はそれらの組合わせを含む。好ましい固体吸着剤は、良好な性能からZnOである。

【 0 0 3 6 】

H_2S 吸着剤は、例えば表面積、細孔容積及び細孔径を増大させるため、無機支持材料上に担持してよい。アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、炭素、炭化珪素及び珪藻土の群から選ばれた無機耐火性支持材料を用いることが好ましい。1種の支持材料でも異なる支持材料の混合物でも使用できる。

40

【 0 0 3 7 】

第一ガス流が、相当量、通常、第一ガス流に対し約5 ~ 8容量%の範囲の CO_2 を含有する場合、 H_2S 吸着剤とチタニアとの混合床を用いると有利である。前述のように、水素化脱硫触媒は CO_2 を COS に転化でき、第二ガス流中に相当量の COS を生じる。 COS の存在は望ましくない。 H_2S 吸着剤とチタニアとの混合床は COS 及び CO_2 を除去できることが見いだされた。この混合床は、例えば H_2S 吸着剤とチタニアとの混合物を含む床又は H_2S 吸着剤とチタニアとの交互の層を有する床であってよい。

【 0 0 3 8 】

耐火性酸化物 H_2S 吸着剤を用いる場合、 H_2S は、一般に70 ~ 260、好ましく

50

は 140 ~ 240 の範囲の温度で第二ガス流から除去される。H₂S の除去に耐火性酸化物 H₂S 吸着剤を用いる利点は、第二ガス流を若干冷却するだけで済むことである。

【0039】

方法 (i i) では H₂S は、H₂S の直接酸化を基本とする方法により H₂S 除去ユニット中で除去される。例えば第二ガス流に対し、キレート性鉄化合物を用いて酸化還元法を行って、H₂S を元素状硫黄に直接酸化した後、空気酸化により第二鉄イオンを再生する。この方法は、S u l F e r o x 法として知られている。

【0040】

方法 (i i i) では H₂S は、H₂S 除去ユニット中で、第二ガス流のガスをアルカリ化合物で洗浄して (s c r u b)、H₂S を R S⁻ に転化し、次いで生物剤として硫化物酸化性細菌を用いて R S⁻ を酸化する組合せ工程により除去される。この方法は、バイオ脱硫として当該技術分野で知られている (例えば W O 9 2 / 1 0 2 7 0 参照)。

10

【0041】

方法 (i v) では H₂S は、H₂S 除去ユニット中で H₂S を除去するため、洗浄溶剤として冷凍メタノールを用いて除去される。冷凍メタノールを用いると、0.1 容量 p p m レベルの H₂S が達成できる。

【0042】

工程 (b) で得られた精製ガス流は、更に公知の方法で処理できる。例えば精製ガス流に対し、接触的又は非接触的燃焼を行って、発電、発熱又は出力したり、或いは化学反応用又は住宅用に使用できる。第一ガス流が天然ガスを含む場合、精製ガス流は、液化天然ガス (L N G) にも転化できる。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 アンデルス・カールソン
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 ギャスベルト・ヤン・ヴァン・ヘーリンゲン
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 5 5 9 7 4 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 3 2 9 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 4 7 9 5 5 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C10L 3/00