

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5658676号  
(P5658676)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.	F 1			
B 0 1 D 53/14	(2006.01)	B 0 1 D	53/14	A
B 0 1 J 20/06	(2006.01)	B 0 1 J	20/06	C
B 0 1 J 20/08	(2006.01)	B 0 1 J	20/08	C
B 0 1 J 20/34	(2006.01)	B 0 1 J	20/34	F
B 0 1 J 23/06	(2006.01)	B 0 1 J	23/06	Z A B M

請求項の数 11 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-535578 (P2011-535578)	(73) 特許権者	514092227 ルーマス・テクノロジー・インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成21年9月14日 (2009.9.14)		アメリカ合衆国ニュージャージー州070 03-3096ブルームフィールド・プロ
(65) 公表番号	特表2012-508102 (P2012-508102A)		ードストリート1515
(43) 公表日	平成24年4月5日 (2012.4.5)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/056806	(72) 発明者	ブラウン, ロナルド・イー アメリカ合衆国オクラホマ州74004バ ートルズビルウエスト・ピーエルビー ーテイシー248
(87) 國際公開番号	W02010/053623		
(87) 國際公開日	平成22年5月14日 (2010.5.14)		
審査請求日	平成24年8月21日 (2012.8.21)		
(31) 優先権主張番号	61/113, 100		
(32) 優先日	平成20年11月10日 (2008.11.10)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	12/551, 190		
(32) 優先日	平成21年8月31日 (2009.8.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】汚染物除去用の複数の固定－流動床

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) 各々の反応器が汚染物を除去可能な第一の収着媒の内蔵流動床を含んでなる、並行操作される少なくとも2つの反応器を準備し、

(b) 該反応器の少なくとも1つの中で汚染物を負荷した流入ガス流を段階(a)の第一の収着媒と接触させ、それにより汚染物が枯渇した生成物ガス流および汚染物を負荷した収着媒を製造し、

(c) 反応器の少なくとも1つの中への該流入ガス流の流れを停止し、次に汚染物を負荷した収着媒の少なくとも一部を不活性パージガスと接触させ、それにより乾燥された汚染物を負荷した収着媒を製造し、

(d) 生じた汚染物を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生ガス流と接触させ、それにより再生された収着媒およびオフガス流を製造する段階を含んでなる、汚染物をガス流から除去する方法。

## 【請求項2】

(a) 各々の反応器が式M Z n O [式中、Mはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、タンクステン、銀、金、銅、白金、亜鉛、錫、ルテニウム、モリブデン、アンチモン、バナジウム、イリジウム、クロム、パラジウム、およびそれらの混合物よりなる群から選択される助触媒金属である]により特徴づけられる置換型固溶体金属酸化物および膨張真珠岩を含んでなる第一の収着媒の内蔵流動床を含んでなる、並行操作される少なくとも2つの反応器を準備し、

10

20

(b) 該反応器の少なくとも1つの中で汚染物を負荷した流入ガス流を段階(a)の第一の収着媒と接触させ、それにより汚染物が枯渇した生成物ガス流および汚染物を負荷した収着媒を製造し、

(c) 反応器の少なくとも1つの中への該流入ガス流の流れを停止し、次に該反応器内の汚染物を負荷した収着媒の少なくとも一部を不活性ガスと接触させ、それにより乾燥された汚染物を負荷した収着媒を製造し、ここで該接触は100-550の範囲内の温度および1.4-21kg/cm<sup>2</sup>·g(20-300psig)の範囲内の圧力において行われ、

(d) 段階(c)の反応器中への不活性ガスの流れを停止しそして段階(c)の乾燥された汚染物を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生ガスとの接触により再生条件下で再生し、それにより再生された収着媒およびSO<sub>2</sub>を含有するオフガスを製造し、ここで再生ガスとの該接触は250-800の範囲内の温度および1.4-21kg/cm<sup>2</sup>·g(20-300psig)の範囲内の圧力において行われ、そして

(e) 段階(d)の反応器中への再生ガスの流れを停止し、次に該反応器内の再生された収着媒を不活性ガスと接触させ、ここで該接触は285-455の範囲内の温度および21-56kg/cm<sup>2</sup>·g(300-800psig)の範囲内の圧力において行われ、

(f) 不活性ガスの流れを停止し、次に工程段階(b)~(f)を繰り返すことを含んでなる、汚染物をガス流から除去する方法。

【請求項3】

(a) 各々の反応器が式M<sub>z</sub>Zn<sub>(1-z)</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [式中、Mはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、タンクス滕、銀、金、銅、白金、亜鉛、錫、ルテニウム、モリブデン、アンチモン、バナジウム、イリジウム、クロム、パラジウム、およびそれらの混合物よりなる群から選択される助触媒金属である]により特徴づけられる第一の収着媒の内蔵流動床を含んでなる、並行操作される少なくとも2つの反応器を準備し、

(b) 吸着反応器の少なくとも1つの中で粒子を含まない硫黄化合物を含有する流入ガス流を段階(a)の収着媒と接触させ、それにより硫黄を負荷した収着媒および硫黄化合物が枯渇した生成物ガス流を製造し、ここで該接触は150-700の範囲内の温度および7-52.5kg/cm<sup>2</sup>·g(100-750psig)の範囲内の圧力において行われ、ここで硫黄を負荷した収着媒は6-27重量パーセントの範囲内の硫黄負荷量を有し、そしてここで生成物ガス流は50ppmvより少ない硫黄含有物質および20ppmvより少ないHClを含んでなり、

(c) 反応器の少なくとも1つの中への該流入ガス流の流れを周期的に停止し、次に硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を不活性ガスと接触させ、それにより乾燥された汚染物および乾燥された硫黄を負荷した収着媒を製造し、ここで該接触は285-455の範囲内の温度および21-56kg/cm<sup>2</sup>·g(300-800psig)の範囲内の圧力において行われ、

(d) 段階(c)の反応器中への不活性ガスの流れを停止し、次に段階(c)の乾燥された硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生ガスとの接触により再生条件下で再生し、それにより再生された収着媒およびSO<sub>2</sub>を含有するオフガスを製造し、ここで該再生ガスは1,000~80,000h<sup>-1</sup>の範囲内の最初の標準ガス毎時空間速度(SGHSV)を有し、ここで該接触は250-800の範囲内の温度および1.4-21kg/cm<sup>2</sup>·g(20-300psig)の範囲内の圧力において行われ、

(e) 段階(d)の反応器中への再生ガスの流れを停止し、次に該反応器内の再生された収着媒を不活性ガスと接触させ、ここで該接触は285-455の範囲内の温度および21-56kg/cm<sup>2</sup>·g(300-800psig)の範囲内の圧力において行われ、

(f) 不活性ガスの流れを停止し、次に工程段階(b)~(f)を繰り返すことを含んでなる、汚染物をガス流から除去する方法。

【請求項4】

10

20

30

40

50

段階 (d) の接触中に、反応器内の温度が 250 - 800 の間の範囲内にそして圧力が 1.4 - 21 kg / cm<sup>2</sup> · g (20 - 300 psig) の間の範囲内に保たれる、請求項 1 の方法。

【請求項 5】

該第一の収着媒が Zn およびニッケル、コバルト、鉄、マンガン、タンゲステン、銀、金、銅、白金、亜鉛、錫、ルテニウム、モリブデン、アンチモン、バナジウム、イリジウム、クロム、パラジウム、およびそれらの混合物よりなる群から選択される助触媒金属を含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 6】

第一の収着媒が式 M ZnO [式中、M はニッケル、コバルト、鉄、マンガン、タンゲステン、銀、金、銅、白金、亜鉛、錫、ルテニウム、モリブデン、アンチモン、バナジウム、イリジウム、クロム、パラジウム、およびそれらの混合物よりなる群から選択される助触媒金属である] により特徴づけられる置換型固溶体金属酸化物を含んでなり、再生された収着媒が 6 重量パーセントより少ない硫黄負荷量を有し、再生された収着媒が 20 重量パーセントより少ない再生段階中に生成された収着媒に有害な化合物を含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 7】

段階 (b) の該接触が硫黄化合物が枯渇した生成物ガス流および硫黄を負荷した収着媒を製造する、請求項 1 または 2 の方法。

【請求項 8】

段階 (b) の接触中に、反応器内の温度が 150 - 650 の間の範囲内にそして圧力が 7 - 52.5 kg / cm<sup>2</sup> · g (100 - 750 psig) の間の範囲内に保たれる、請求項 1、2 または 3 の方法。

【請求項 9】

該反応器の少なくとも 1 つがいずれかの指示された時点で段階 (c) または段階 (d) のいずれかを受けながら、流入ガス流が並行操作されている 1 つもしくはそれ以上の他の反応器に同時に向けられる、請求項 1、2 または 3 の方法。

【請求項 10】

段階 (d) の再生ガスが 1,000 - 80,000 h<sup>-1</sup> の範囲内の最初の標準ガス毎時空間速度 (SGHSV) を有する、請求項 1 または 2 の方法。

【請求項 11】

段階 (b) の該生成物ガス流が 50 ppmv より少ない硫黄含有化合物および 20 ppmv より少ない HCl を含んでなる、請求項 1 または 2 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願へのクロス - リファレンス

本出願は 35U.S.C. § 119 (e) の下に 2008 年 11 月 10 日に出願された現在出願継続中の米国暫定特許出願第 61/113,100 号の優先権を主張し、それは引用することにより本発明の内容となる。

【0002】

開示の分野

この開示は一般的にはガス流からの汚染物除去に関する。ある種の態様では、この開示は並行操作される反応器の独特的の配置を利用する高い温度および圧力における再生可能な収着媒との接触により 1 種もしくはそれ以上の汚染物をガス流から除去する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

開示の背景

最近の数年間に、メタンおよび他の気相燃料はエネルギー源としてますます普及してき

10

20

30

40

50

た。この現象の一例は例えば石炭またはバイオマスの如きエネルギー源から発電するためのガス化方法の急速に増加しつつある使用である。しかしながら、より厳密な政府による規制がこれらのエネルギー源の使用から生ずるある種の汚染物質（例えば、硫黄種、酸ガス類、および他の環境関連化合物）の許容可能なレベルを制限していた。例えば燃料ガス、煙道ガスおよび廃ガスの如きガス流中の還元された硫黄ガス類（例えば  $H_2S$ 、 $CO_2$  および  $CS_2$ ）の存在に関連する別の問題は、これらのガス類が特に鋼タービンブレードに対して腐食性であることがある。従って、タービンを作動させるために使用される燃料ガス中の還元された硫黄ガス類の存在は重篤なブレード腐食を生ずる。このことにより燃料ガス製造業者がこれらの高められた基準に合う汚染物質放出を減ずるためのさらに有効な方法の開発を促進させてきた。

10

#### 【0004】

望まれざる成分を除去するためのガス流の既知の処置方法はガス流と物理的または化学的溶媒との接触を包含する。この目的のために使用される化学的溶媒の例はアミン類、例えばメチルジエタノールアミン（MEA）およびジエタノールアミン（DEA）、を包含する。しばしば、化学的溶媒の選択が問題となりうる。例えば、アミン類はガス流から硫化水素（ $H_2S$ ）を効果的に除去可能であるが、アミン類は一般的に他の望まれざる硫黄を含有する化合物、例えば、硫化カルボニル（ $CO_2$ ）、を吸収可能でない。その結果、ガス流を燃料として使用しうる前に追加的な工程段階（例えば、 $CO_2$  加水分解）を行わなければならない。 $H_2S$  を除去する他に、ほとんどのアミン類は二酸化炭素も除去し、それはその後の廃ガス処理装置に対する負担を高めうる。アミンをベースとする洗浄方法も例えば熱安定性塩類の生成、アミン類の分解の如き技術的問題を有しており、そしてその上に装置 - 集約性であるためかなりの資本投下を必要とする。

20

#### 【0005】

化学的溶媒を利用する硫黄を合成ガス流から除去するほとんどの方法は入来するガス流の  $38 \sim 0$  以下の範囲への過度の冷却を必要とする。硫黄化合物を含む合成ガスは一般的にガス化炉から少なくとも  $340$  の温度で出るため、全部の硫黄除去を行うために除かなければならない熱は  $300$  もしくはそれ以上になる。この熱除去量は時には高価な高合金冶金法で製造される大型で高価な熱交換装置を必要とする。吸収された汚染物をアミン溶媒から除去するために必要な大量の水蒸気へ水を転換することにより除去された熱を再捕獲するための追加の装置が要求される。全体として、この方法は配備および操作の両方に費用がかかる。

30

#### 【0006】

最近では、再生可能な固体収着媒を使用する改良された技術が汚染物を合成ガスから除去するためのさらに有効な手段として開発してきた。そのような再生可能な収着媒は典型的には金属酸化物成分（例えば、 $ZnO$ ）および助触媒金属成分（例えば、 $Ni$ ）を用いて製造される。約  $375$  の温度において硫黄を含有する合成ガスと接触する時に、再生可能な収着媒の助触媒金属および金属酸化物成分は共働して硫黄を炭化水素から除去しそして除去された硫黄を金属酸化物成分（例えば、 $ZnO$ ）から金属硫化物（例えば、 $ZnS$ ）への転化により収着媒の上 / 中に貯蔵する。生じた「硫黄を負荷した」収着媒を次に、硫黄を負荷した収着媒を酸素を含有する再生流と接触させることにより、再生しうる。

40

#### 【0007】

再生中に、硫黄を負荷した収着媒中の金属硫化物（例えば、 $ZnS$ ）を酸素を含有する再生流との反応によりその元の金属酸化物形態（例えば、 $ZnO$ ）に戻す。さらに、再生中に助触媒金属が酸化されて酸化された助触媒金属成分（例えば、 $NiO$ ）を製造する。再生後に、収着媒を水素を含有する合成ガス流と接触させることによりそれはさらなる脱硫のために再び還元される。酸化された助触媒金属成分は水素ガスにより還元され、それにより収着媒を金属酸化物成分（例えば、 $ZnO$ ）および減じられた原子価の助触媒成分（例えば、 $Ni$ ）を有する最適な硫黄を除去する状態に戻す。還元後に、還元された収着媒は再び合成ガス中の硫黄汚染物と反応する能力がある。

50

## 【0008】

伝統的に、炭化水素脱硫方法で使用される固体収着媒組成物は固定床用途において利用される集塊であった。従来の固定床は収着媒を固定することにより収着媒の摩擦速度を減じて最長の収着媒寿命を与えるという利点を有する。しかしながら、急速な詰まり現象が固定床収着媒の頻繁な再生を必要とし、そして必要な交代時間には費用がかかる。

## 【0009】

流動床は固定床と比べて、(1)それらが触媒床の絶えず続ける混合により反応熱をさらに効果的に分配させることができ、(2)不活性になり始める触媒をその場で容易に交換することができ、そして(3)触媒が全部の硫黄除去を最大にするための高い表面積を有する点で、有利である。連続的な再生を利用する典型的な流動床収着媒システムでは、硫黄を負荷した触媒の一部は絶えず別個の再生容器に移され、次に再生後に、主要反応器に戻される。このシステムは液体炭化水素原料からの硫黄汚染物除去のためには良好に作動する。しかしながら、典型的な合成ガス原料中の比較的高い硫黄レベル(1~2%)が触媒床に硫黄を急速に負荷させ、再生室への有意に高められた触媒循環速度を必要とする。一般的に、固体粒子が高速で移送される時には固体粒子の摩擦は高められる。それ故、容器中および容器間の固体粒子の希釈相移送を使用する脱硫装置は粒子の有意な摩擦を生じうる。脱硫装置中で使用される固体粒子が高レベルの摩擦に遭遇する時には、固体粒子を頻繁な間隔で交換しなければならず、それにより操作費用および装置の停止時間を増加させる。理論により拘束しようとは望まないが、この高められた摩擦の速度はある部分では、再循環する汚染物-除去装置が商業用合成ガス流からの有効な汚染物除去に必要な規模に拡大するために増加する吸着剤粒子間の圧力による。さらに、増加した収着媒循環速度は再生反応器能力(およびその結果としてのより大きい計画寸法)における必要な増加並びに減少する操作信頼性のために商業規模においては費用がかかりすぎることとなる。最後に、これらのシステムは収着媒上で比較的一定な温度および圧力を維持することの助けにならない。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

従って、汚染物をガス流から除去するためのより費用-効果的な方法に関する要望が存在する。ここに記述される発明は汚染物を合成ガス流から除去するための独特な方法を提供し、それはよりエネルギー-効果的にし、より複雑でなく、そしてその結果として、費用をより安くする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

## 態様の簡単な記述

本発明の1つの態様は、(a)吸着反応器中で硫黄を含有するガス流を最初の収着媒と接触させて、それにより硫黄が枯渇した生成物ガス流および硫黄を負荷した収着媒を製造し、最初の収着媒はZnおよび助触媒を含んでなり、(b)硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生反応器中で再生条件下で再生ガス流と接触させ、それにより再生された収着媒およびオフガス流を製造することを含んでなり、ここで段階(b)の接触は再生ガスを再生反応器内へ約100~約100,000h<sup>-1</sup>の範囲内の最初の標準ガス毎時空間速度(SGHSV)で導入することを包含し、ここで段階(b)の接触は再生ガスのSGHSVを最初のSGHSVより少なくとも1,000h<sup>-1</sup>高い最終的なSGHSVに高めることを包含する。

30

## 【0012】

本発明のある種の態様では、(a)原料ガス流を吸着反応器内に導入し、原料ガス流は約10~約75容量パーセントの範囲内の一酸化炭素(CO)、約8~約50容量パーセントの範囲内の水素(H<sub>2</sub>)、約4~約40容量パーセントの範囲内の水(H<sub>2</sub>O)、および約0.001~約5容量パーセントの範囲内の硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含んでなり、(b)吸着反応器中で原料ガス流の少なくとも一部を最初の収着媒と接触させ、それにより

40

50

生成物ガス流および硫黄を負荷した収着媒を製造し、最初の収着媒は Z<sub>n</sub> および助触媒金属を含んでなり、(c) 硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を乾燥し、それにより乾燥された硫黄を負荷した収着媒を製造し、そして (d) 乾燥された硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生反応器中で再生条件下で再生して、それにより再生された収着媒およびオフガス流を製造することを含んでなり、再生された収着媒は約 20 容量パーセントより少ない段階 (d) の再生段階中に製造された収着媒に有害な化合物を含んでなる方法が提供される。

#### 【0013】

本発明のある種の態様では、(a) 炭素を含有する物質をガス化区域でガス化し、それにより流入ガス流を製造し、(b) 流入ガス流の少なくとも一部を吸着反応器内に導入し、吸着反応器は最初の収着媒を含有しており、最初の収着媒は Z<sub>n</sub>、膨張真珠岩、および助触媒金属を含んでなり、最初の収着媒の少なくとも一部は式  $M_z Z_n (1 - z) A_{12} O_4$  により特徴づけられる置換型固溶体および式  $M_A Z_n B$  により特徴づけられる置換型固溶体金属を含んでなり、M は助触媒金属成分でありそして A、B、および Z は約 0.01 ~ 約 0.99 の範囲内であり、(c) 硫黄を含有する化合物の少なくとも一部を吸着反応器中の原料ガス流から最初の収着媒で吸着し、それにより硫黄を負荷した収着媒および生成物ガス流を製造し、吸着は約 225 ~ 約 550 の範囲内の温度および約 250 ~ 約 575 ポンド / 平方インチ・ゲージ (psig) の範囲内の圧力において行われ、硫黄を負荷した収着媒は約 1 ~ 約 27 重量パーセントの範囲内の硫黄負荷量を有し、生成物ガス流は 50 ppmv より少ない硫黄を含有する化合物および 20 ppmv より少ない HCl を含有し、(d) 硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を乾燥区域で乾燥し、それにより乾燥された硫黄を負荷した収着媒を製造し、(e) 乾燥された硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生区域中で再生ガスとの接触により再生条件下で再生して、それにより再生された収着媒および SO<sub>2</sub> を含有するオフガスを製造し、再生ガスは約 1,000 ~ 約 80,000 h<sup>-1</sup> の範囲内の最初の標準ガス毎時空間速度 (SGHSV) を有し、再生は約 300 ~ 約 600 の範囲内の最初の温度において行われ、(f) 再生された収着媒の少なくとも一部を吸着反応器に戻し、吸着反応器に戻された再生された収着媒は式  $M_x Z_n Y O$  により特徴づけられる置換型固溶体金属酸化物を含んでなり、M は助触媒金属成分でありそして X および Y は約 0.01 ~ 約 0.99 の範囲内であり、再生された収着媒は 6 重量パーセントより少ない硫黄負荷量を有し、再生された収着媒は 20 重量パーセントより少ない段階 (e) の再生中に作成された収着媒に有害な化合物を含んでなり、そして (g) SO<sub>2</sub> を含有するオフガス流の少なくとも一部をクラウス装置に送ることを含んでなる方法が提供される。

#### 【0014】

本発明のある種の態様は、硫黄化合物を含有するガス流を最初の収着媒と 285 - 455 の間の温度範囲および 300 - 800 psig の間の圧力範囲内で、独立して操作される数個の吸着反応器の 1 つの中で、接触させ、それにより硫黄が枯渇した生成物流および硫黄を負荷した収着媒を製造し、該最初の収着媒は Z<sub>n</sub> および助触媒金属を含んでなり、そして該最初の収着媒を流動化された状態で各々の吸着反応器内に含有しておりそして最初の収着媒を再生するために 1 つもしくはそれ以上の吸着反応器を硫黄化合物を含有するガス流から独立して取り出し、そして該硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生ガス流と再生反応器中で接触させながら、再生反応容器内の温度を 450 - 565 の範囲内にそして圧力を 20 - 300 psig の範囲内に保ち、それにより再生された収着媒およびオフガス流を製造する段階を含んでなる、汚染物を炭化水素ガスから除去する方法を包含する。

#### 【0015】

本発明のある種の態様では、3 つの反応器の群が同時に並行操作され、1 つの反応器は吸着モードであるが、他の 2 つは吸着または再生モードのいずれかである。しかしながら、3 つの反応器の少なくとも 1 つはいずれかの指定された時間においては再生モードにある。本発明のさらに他の態様では、4 つの反応器の群が同時に並行操作され、1 つの反応

10

20

30

40

50

器は吸着モードであるが、他の3つは吸着または再生モードのいずれかである。しかしながら、4つの反応器の少なくとも1つはいずれかの指定された時間においては再生モードにある。

#### 【0016】

ここに記述された本発明のある種の態様は少なくとも2つの振動・タイプの反応器を含んでなり、各々は固定床および流動床反応器の両者の強みを独特的な配置で組み合わせた内蔵流動吸着媒床を有する。第一反応器中の吸着媒に汚染物が負荷されそして汚染物除去効率が低下したら、脱硫反応器に供給される合成ガスは第一のものと並行操作される1つ（もしくはそれ以上）の他の振動反応器に向けられながら、第一反応器は再生モードに転換される。高い温度および圧力条件を維持しながら吸着媒触媒は酸素（空気）の存在下で再生される。10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0017】

#### 図面の簡単な記述

本発明の利点は以下の記述の助けによりそして添付された図面を参照して当業者に自明となろう。

【図1】図1はこの開示の態様に従う汚染物除去システムの工程図であり、各々の反応器内に含有された吸着媒床上を循環する圧力および温度を最少にしながら2つの吸着／再生反応器が並行操作されて汚染物を流入ガス流から除去する。生じたきれいな生成物ガスは生成物ガス使用者に分配される一方で、吸着媒再生中に製造された汚染物を負荷したガスはオフガス使用者に分配される。20

【図2】図2は各々の反応器内に含有された吸着媒床上を循環する圧力および温度を最少にしながら汚染物を流入ガス流から除去するために並行操作される2つの吸着／再生反応器を使用するこの開示の態様に従う簡易化されたスキームである。

【図3】図3は図2に描写された電子調節システム167のさらに詳細な図面を与えるこの開示の態様のスキームである。

#### 【0018】

本発明は種々の改変および代替形態を可能にし、それらの具体的な態様は例として図面に示されている。図面は縮尺されていないかもしれない。図面およびそれらに添付された詳細な記述は発明の範囲を開示された特定の形態に限定する意図はなく、むしろ、その意図は添付された特許請求の範囲により規定されている本発明の精神および範囲内に入る全ての改変物、同等物および代替物を包括することである。30

#### 【0019】

#### 態様の詳細な記述

この開示は米国特許第7,182,918B2号明細書、米国特許第6,656,877B2号明細書、米国特許第6,878,669B2号明細書、および米国特許出願第11/862,013号明細書の特許の完全な開示に基づいており、それらの全ての開示事項は引用することにより本発明の内容となる。

#### 【0020】

この開示の汚染物除去システムは図1の工程図により示され、そして粒子を含まない流入ガス源27、少なくとも2つの並行操作される吸着／再生反応器31、35、生成物ガス使用者42、および再生オフガス使用者53を基本的に含んでなる。流動化された吸着媒は反応器の各々の内部に含有され、そして流入ガス27が反応器31または35に入るにつれて、それはこの吸着媒と接触し、それにより汚染物を負荷した吸着媒および汚染物が枯渇した生成物ガスを作成する。生成物ガス流は反応器31または35を出てそして生成物ガス使用者42に送られる。吸着媒に汚染物が負荷されそしてもはや汚染物を流入ガスから効果的に除去できなくなると、汚染物を負荷した吸着媒は再生ガス46との接触により再生される。再生モード中に反応器を出る生じたオフガス流はオフガス使用者53に送られながら、再生された吸着媒の少なくとも一部は引き続きさらなる吸着操作のために再使用される。例えば、吸着モードにおける第一反応器31は流入ガスを受容しそして汚4050

染物をガス流から除去しながら、同時に、第二反応器 35 は加熱されそして加圧された不活性ガスと空気との混合物 46 を含んでなる再生ガスを利用する吸着媒再生モードにあって触媒を再生する。加圧された不活性ガス（例えば、N<sub>2</sub> または CO<sub>2</sub>）58 を用いるその後のページング段階が反応器内部の O<sub>2</sub> レベルを吸着モードに反応器を戻すのに安全なレベルまで低下させる。加圧されそして加熱された粒子を含まない流入ガス 27 の流入を再び続けることにより、第二反応器 35 は次に吸着モードに戻される。反応器 35 が吸着モードに戻されると、第一反応器 31 中の汚染物を負荷した吸着媒は第二反応器に関して以上で記述されたものと同じ工程に従い再生される。この汚染物除去方法およびシステムの重要な特徴は、吸着および再生モードの間の循環中に各々の反応器内部の圧力および温度循環が最少化されることである。これは吸着媒摩擦速度を有意に低下させ、そしてその結果として、汚染物除去の効率を高める。

10

#### 【0021】

図 2 は 2 つの吸着 / 再生反応器 93 および 97 を利用するこの開示の 1 つの態様のさらに詳細な図式的表示である。これらの反応器は並行操作され、そして各々の反応器は最初の吸着媒の流動床を含有する。ある種の態様では、電子調節システム 167 は数個の光度分析器 139、142、145 からの入力を用いて複数の反応器中で起きる吸着および再生工程を監視しうる。この入力に応じて、調節システムは電気信号を電気で作動させるソレノイド弁 147、149、151、153、155、157、159、161、163、165、166 に送り、それらが複数の反応器の内および外へのガスの流れを調節する。全体として、電子調節システムは各々の反応器に関する吸着モードおよび再生モードの間の循環を調節し、それにより循環中の吸着媒触媒床上の熱および圧力変動を最少化する。調節システムはここに記述されている吸着 / 再生工程における操作安全性も確保する。

20

#### 【0022】

本発明のある種の態様では、各々の個別反応器に関する吸着および再生段階の間の循環方法は以下に記述されている通りであり、ある種の記述されている部品は図 2 に描写されている。最初の始動工程は、例えば N<sub>2</sub> または CO<sub>2</sub> の如き加熱された不活性ガス 117 を使用する第一反応器 93 の加圧を含んでなる予備 - 吸着モードで始まる。ソレノイド弁 147 が開放されて反応器内部への不活性ガスの入来を可能にし、そして反応器内部に含有された流動吸着媒床が汚染物を流入ガス流から吸着するのに適する温度（285 ~ 455 の間）および圧力（300 ~ 800 psig）に達するまで加熱および加圧が続く。

30

#### 【0023】

吸着モードは不活性ガス弁 147 の閉鎖および粒子を含まない流入ガス弁 151 の開放で始まり、熱くそして加圧された流入ガスから第一反応器内部に含有された流動化された吸着媒により汚染物が吸着される。反応器流出弁 161 はその後に直ちに開放され、流出生成物ガスは生成物ガス使用者に向けられる。吸着モード中に、反応器中の温度は 285 ~ 455 の間の範囲内にそして圧力は 300 ~ 800 psig の間の範囲内に保たれる。反応器から下流に配置された光度分析器 139、142 が吸着媒に汚染物が負荷されていることを示すしきい指示値より高い生成物ガス中の汚染物のレベルにおける増加を示したら、予備 - 再生モードが始まる。ある種の態様では、他の指示変数、例えば予備 - 吸着モードにおける他の並行操作される反応器の能力、を使用して予備 - 再生モードを始める時機を決めそして吸着モードを始める準備をすることができる。

40

#### 【0024】

弁 147 を開放することにより予備 - 再生モードが始まり、高圧の加熱された不活性ガス 117 を反応器内部に入れながら、同時に弁 151 を閉鎖して汚染物を負荷した粒子を含まない流入ガス 101 の流入を減ずる。第一反応器内部への流入ガスの減じられた流れは直ちに第二反応器 97 に向けられ、それは高い圧力および温度において予備 - 吸着モードに保たれていた。この工程を流入ガスの全ての流れが第二反応器 97 に向けられるまで続けながら、第一反応器には次に不活性ガス 117 が 285 ~ 455 の範囲内の温度および 300 ~ 800 psig の間の圧力においてページされる。この段階は再生前の吸

50

着媒の乾燥も可能にする。

【0025】

反応器に不活性ガスが許容可能なレベルまでバージされると、バージガス入口弁147の閉鎖により予備-再生モードから再生モードへの転換が始まる。ある種の態様では、バージ弁を開放して過剰圧力165を放出させることができる。入口弁149が開放され、吸着剤の再生用の不活性ガスと空気との混合物の導入を可能にする。弁165が次に開放され、反応器からの流出ガスが再生された吸着剤から遊離されたSO<sub>2</sub>および他の汚染物のさらなる清浄化のためにオフガス使用者131に向けられる。この再生工程中に、反応器温度は455～565の間の範囲内の温度にそして圧力は20～300psiの間の範囲内に保たれる。

10

【0026】

下流にある再生分析器145から得られるデータが収着媒が許容可能な程度（オフガス中のSO<sub>2</sub>レベルの大きな落下により示される）まで再生されたことを示したら、空気/不活性ガス入口弁149を徐々に閉鎖しながらバージガス入口弁159を徐々に開放することにより反応器を次に予備-吸着モードに再び転換する。反応器からの流出物は次に残存汚染物処理工程であるガス化工程またはフレア（図示されていない）に向けられる。バージモード中に、反応器が吸着モードに戻されるような時間となるまで反応器は285～455の間の範囲内の温度および300～800psiの間の範囲内の圧力に保たれる。

20

【0027】

ある種の代替態様では、3つの反応器の群が同時に並行操作され、1つの反応器は吸着モードにあるが、他の2つは吸着または再生モードのいずれかにある。この開示の他の代替態様では、4つの反応器の群が同時に並行操作され、1つの反応器は吸着モードにあるが、他の3つは吸着または再生モードのいずれかにある。しかしながら、4つの反応器の少なくとも1つはいずれかの指定された時間においても再生モードにある。

【0028】

ある種の態様では、並行操作される複数の反応器に関する吸着および再生モードの間の循環は電子調節システム167により調節される。電子調節システムは、市販されている連続的な光度分析器139、142、145を含んでなりうる種々のインライン検知器からデータを受けるコンピュータープロセッサーを包含する。これらの分析器からのデータ入力はワイヤレス方式またはワイヤー接続133のいずれかにより伝達されそしてコンピューターで読み取り可能な媒体上で予めプログラムされた規定されたパラメーターに従い電子調節システムのコンピュータープロセッサーにより処理される。規定されたパラメーターはこの開示の方法に従っており、そしてコンピュータープロセッサーにより読み取り可能な指示設定を与える。これにより、電子調節システムが種々の検知器からのデータを予測値と容易に比較することを可能にし、次に各々の反応器への合成ガス、バージガス、および再生ガスの入来並びに汚染物が枯渇した生成物ガス、オフガス、および再生オフガスの流出を調節する電気的に作動される二重ブロックソレノイド弁147、149、151、153、155、157、159、161、163、165、166に信号を送ることにより応答させる。電子調節システム167は危険な操作状態も防止する。例えば、（光度分析器で測定される）酸素レベルが爆発限度より低い場合を除いて調節システムは特定吸着区域内への合成ガス供給の開始を止める。ある種の態様では、余分の分析器が利用され、複数の分析器からのデータが調節システムによって比較されて、弁が開放する前に安全な操作を確保する。

30

【0029】

ある種の態様において存在する電子調節システムのさらに詳細な表示は図3に示されている。ある種の態様では、電子調節システム167はプロセッサー169、システムメモリー174、およびシステムメモリー174を包含する種々のシステム部品をプロセッサー169に連結するシステム伝達バス177を包含する。システムメモリー174は読み取り専用メモリー（ROM）および/またはランダムアクセスメモリー（RAM）を含ん

40

50

でなりうる。電子調節システム 167 はコンピューター読み取り可能媒体 182 をさらに包含することができ、それはコンピューター読み取り可能指示、データ構造、プログラムモジュール、データなどの貯蔵場所を与える。使用者（示されていない）は例えばキーボード 205、マウス 196 の如き入力装置を通して電子調節システム 167 中に命令および情報を入れることができる。ディスプレイ装置 209 は、情報をプロセッサー 169 中に入力するための他の装置、例えばタッチスクリーン、ライトペン、光線のグリッドなど、も包含しうる。ディスプレイ装置 209、例えばモニター、フラットパネルディスプレイなど、も出力用の調節システム 167 に連結される。1 つの態様ではモデルである伝達装置 221 は、ある種の態様では光度またはガルバニ分析器を含んでなる 1 個もしくはそれ以上の検知器 139、142、145 との伝達に備える。プロセッサー 169 を指示に応じてプログラムして他のコンピューターシステムと相互作用させて以下に記述される方法を行うことができる。指示はメモリー 174 および / またはコンピューター読み取り可能媒体 182 の中に貯蔵できる。プロセッサー 169 には、当業者に既知であるように、数個のコンピューター操作システムのいずれか 1 つを加えることができる。電子調節システム 167 は伝達装置 221 を利用して種々の検知器 139、142、145 からの入力を受けそして少なくとも 2 つの電気的に作動されるソレノイド弁 147、149、151、153、155、157、159、161、163、165、166 の操作を調節することができる。伝達装置 221 はある種の態様ではモデルを含んでなることができ、そして該検知器およびソレノイド弁と直接的にまたはコンピューターネットワークによるいずれかで伝達することができる。該ネットワークはインターネット、地域ネットワーク、広域ネットワークなどでありうる。

### 【0030】

本発明の好ましい態様は、ある部分では種々の要素の包含による、独特なそして予期せぬほど効率的な方法を含んでなる。しかしながら、これらの要素は単独では本発明を構成しないことを強調すべきである。むしろ、それらは収着媒摩擦並びに収着媒再生時間を最少化する高圧および高温環境の一様な維持を包含する発明の別の面の実施を促進する。本発明の他の要素、例えばその自動化された調節システム、もこの方法の全体的効率も高める。

### 【0031】

流入ガス源はガス流を製造しうるいずれかの源またはシステムを含んでなりうる。一般的に、原料流入ガス流は標準条件において約 0.8 より大きい、約 0.9 より大きい、または 0.95 より大きい、水蒸気画分を有しうる。1 つの態様では、原料流入ガス流は約 1 容量パーセントより少ない、約 0.5 容量パーセントより少ない、0.05 容量パーセントより少ない、または 100 万当たり 500 容量部 (ppm) より少ない  $C_6$  + 炭化水素物質を含んでなりうる。例えば、原料流入ガス源は天然ガス井、精製もしくは化学プラント工程流、またはいずれかの他の適当な源を含んでなりうる。1 つの態様は、(1) 収着媒へのより容易な接近性によって再使用のために固定収着媒床より効果的に再生される内蔵流動収着媒床を利用してあり、そして(2) 吸着および再生サイクルの両者において振動反応器内部の温度レベルを規定された範囲内に維持して、それにより吸着モードから再生モードへの間の循環時に触媒が炭素発火温度より下に冷却するのを防止し、そして(3) 再生中の圧力レベルを維持して再 - 吸着モード前に再加圧するために必要な時間を最少にする。

### 【0032】

本発明のある種の好ましい態様は汚染物を流入ガス流から除去する。より濃厚でない相移送システムと比べて滞在時間（濃厚相の流体床の逆混合）の理由から硫黄除去の効率はより高速の移送システム以上に増加する。実験は、石炭ガス化器からの合成ガスが流入物として使用される時には収着媒の連続的な移送および再生に基づく汚染物除去システムは生成物ガス中で ~ 10 ppm だけの硫黄を生成するようであることを示した。しかしながら、本発明のある種の態様は生成物ガス中で 1 - 2 ppm またはそれ以下の全てを除去するはずである。

10

20

30

40

50

## 【0033】

1つの態様では、粒子を含まない流入ガス源は固体をベースとした炭素を含有する物質、例えば、石炭または石油コーク、のガス化により原料ガス流を製造するために操作可能なガス化システムを含んでなりうる。典型的には、固体の炭素を含有する物質は水蒸気、酸素、空気、水素、二酸化炭素、またはそれらのいずれかの組み合わせを含んでなるガス化流との接触によりガス化されうる。1つの態様では、導管中の固体の炭素を含有する物質のスラリーを約530～約1950、約810～約1650、または950～1510の範囲内の温度および約150～約800psig、約250～約700psig、または300～600psigの圧力における該導管を通して入来する酸素を含有する流との接触によりガス化することができる。

10

## 【0034】

この設計は、(1)工程を実施するために必要な全体的な資本経費を減少させ、(2)吸着および再生モードの間の収着媒の循環中に起る温度および圧力変数の大きさを減ずることにより収着媒寿命を延ばし、そして(3)吸着中に高い温度および圧力を利用することにより特定量の収着媒に関する吸着工程の効率を最大にし、そして(4)固定収着媒床よりむしろ内蔵流動収着媒床を使用することにより収着媒の再生に必要な時間を最少にすることにより、汚染物除去工程の全体的効率を高める。

## 【0035】

導管を通ってガス源を出る原料ガス流は1種もしくはそれ以上の以下の化合物を含んでなりうる：一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、水素(H<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、プロパンおよび軽質炭化水素(C<sub>3</sub>+)、窒素(N<sub>2</sub>)など。さらに、原料ガス流は原料ガス流を燃料として利用する前に除去しなければならない1種もしくはそれ以上の望まれざる成分(すなわち、汚染物)を含んでなりうる。硫黄化合物、例えば、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、硫化カルボニル(COS)、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)、並びに有機硫黄化合物、例えばメルカプタン類および種々のチオフェン系化合物、が原料ガス流中で見られる普遍的な汚染物の数例である。原料ガス流中に典型的に存在する汚染物の他の例はアンモニア(NH<sub>3</sub>)、塩酸(HCl)、およびシアノ化水素(HCN)を包含しうるが、それらに限定されない。

20

## 【0036】

以下の表1は本発明の1つの態様に従う流入導管中の原料ガス流の組成をまとめている。  
。

30

## 【0037】

## 【表1】

表1			
成分	原料ガス流中の成分（合計流容量基準）		
	広い範囲	中間範囲	狭い範囲
H <sub>2</sub>	8 – 50 容量%	10 – 40 容量%	15 – 35 容量%
CO	10 – 75 容量%	15 – 60 容量%	25 – 50 容量%
CO <sub>2</sub>	1 – 40 容量%	5 – 30 容量%	7 – 20 容量%
H <sub>2</sub> O	4 – 40 容量%	8 – 30 容量%	10 – 25 容量%
H <sub>2</sub> S	0.001 – 5 容量%	0.1 – 2.5 容量%	0.5 – 2 容量%
CH <sub>4</sub>	0.05 – 10 容量%	0.1 – 7.5 容量%	0.5 – 5.0 容量%
COS	100 – 5,000 ppmv	200 – 2,500 ppmv	350 – 1,500 ppmv
HCl	50 – 2,000 ppmv	100 – 1,500 ppmv	250 – 1,000 ppmv
NH <sub>3</sub>	50 – 2,000 ppmv	100 – 1,500 ppmv	250 – 1,000 ppmv
その他（合計）	< 2.5 容量%	< 2.0 容量%	< 1 容量%

10

20

## 【0038】

図1に描寫されているように、導管中のガス源を出るガス流の少なくとも一部を数個の独立している吸着反応器の1つの中に送ることができ、そこで流は収着媒と接触して少なくとも1種の汚染物の少なくとも一部を入来する粒子を含まないガス流から除去することができる。1つの態様では、原料ガス流は吸着反応器に入る前に冷却されずそしてガス源を出る原料ガス流の温度の約200、約100、または50以内にある温度を有することができる。一般的に、収着区域に入来する原料ガス流は約150～約700、約250～約600、または350～450の範囲内の温度および約100～750 psig、約250～約600 psig、または350～450 psigの範囲内の圧力を有することができる。

30

## 【0039】

一般的に、吸着／再生器の中で使用される収着媒は充分な汚染物除去能力を有するいずれかの充分に再生可能な酸化亜鉛をベースとした収着媒組成物であります。硫黄汚染物を入来するガス流から除去するその能力により以下で記述されているが、本発明の収着媒は1種もしくはそれ以上の他の汚染物、例えば1種もしくはそれ以上の以上で挙げられた汚染物、を除去するのに有意な能力も有することを理解すべきである。

30

## 【0040】

本発明の1つの態様では、吸着区域中で使用される収着媒は亜鉛および助触媒金属成分を含んでなりうる。助触媒金属成分はニッケル、コバルト、鉄、マンガン、タンゲステン、銀、金、銅、白金、亜鉛、錫、ルテニウム、モリブデン、アンチモン、バナジウム、イリジウム、クロム、パラジウム、およびそれらの混合物よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の助触媒金属を含んでなりうる。1つの態様では助触媒金属成分の少なくとも一部は減じられた原子価状態で存在する。助触媒金属成分の原子価減少は、収着媒を水素を含有する流、例えば合成ガス、と接触させることにより得られうる。

40

## 【0041】

本発明の1つの態様では、減じられた原子価の助触媒金属成分は式： $M_A Z n_B$ により特徴づけられる置換型固溶体金属を含んでなるか、それから構成されるか、またはそれから本質的に構成されることができ、Mは助触媒金属でありそしてAおよびBは各々が約0.01～約0.99の範囲内の数値である。置換型固溶体金属に関する以上の式において

50

、Aは約0.70～約0.98または0.85～0.95の範囲内であることができそしてBは約0.03～約0.30または0.05～0.15の範囲内であることができる。1つの態様では、A+B=1である。

【0042】

置換型固溶体は、結晶構造中の溶媒金属原子を溶質金属で直接置換することにより製造される合金の従属群である。例えば、置換型固溶体金属 $M_A Zn_B$ は溶媒助触媒金属原子を置換する溶質亜鉛金属原子により製造されることが信じられる。置換型固溶体金属の製造に好ましい3つの基本的基準がある：(1) 2つの元素の原子半径が互いの15パーセント以内であり、(2) 2つの純相の結晶構造が同一であり、そして(3) 2つの成分の電気陰性度が同様である。ここで記述される収着媒中で使用される助触媒金属（元素状金属または金属酸化物）および亜鉛（元素状金属または金属酸化物）は典型的には上記の3つの基準の少なくとも2つに合致する。例えば、助触媒金属がニッケルである時には、第一および第三基準は合致するが、第二は合致しない。ニッケルおよび亜鉛金属の原子半径は互いに10パーセント以内でありそして電気陰性度は同様である。しかしながら、酸化ニッケル(NiO)は好ましくは立方体結晶構造を形成するが、酸化亜鉛(ZnO)は六方晶形構造を好む。ニッケル亜鉛固溶体は酸化ニッケルの立方体構造を保有する。酸化亜鉛を立方体構造にすることはそのエネルギーを増加させ、それが酸化ニッケル構造中に溶解しうる亜鉛の量を制限する。この化学量論的調節は還元中に製造される92:8ニッケル亜鉛固溶体(Ni<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>)において顕微鏡的にそして収着媒の反復再生において顕微鏡的に証明される。

10

20

【0043】

亜鉛および助触媒金属の他に、使用される収着媒は多孔度増進剤(PE)およびアルミニン酸塩をさらに含んでなりうる。アルミニン酸塩は式： $M_z Zn_{(1-z)} Al_2 O_4$ により特徴づけられる助触媒金属-アルミニン酸亜鉛置換型固溶体をさらに含んでなることができ、ここでMは助触媒金属でありそしてzは0.01～0.99の範囲内である。多孔度増進剤は、使用される時には、収着媒の大孔度を最終的に増加させるいづれかの化合物でありうる。1つの態様では、多孔度増進剤は真珠岩を含んでなりうる。本発明における使用に適する収着媒およびこれらの収着媒の製造方法の例は米国特許第6,429,170号明細書および第7,241,929号明細書に詳細に記述されており、それらの内容は引用することにより本発明の内容となる。

30

【0044】

以下の表2は本発明の態様に従う吸着/再生反応器中で使用される収着媒の組成を示しており、ここで収着媒の還元は吸着工程の開始直前にまたはそれと同時に行われる。

【0045】

【表2】

範囲	還元された収着媒組成(重量%)			
	ZnO	$M_A Zn_B$	PE	$M_z Zn_{(1-z)} Al_2 O_4$
広い	10-90	5-80	2-50	2-50
中間	20-60	10-60	5-30	5-30
狭い	30-40	30-40	10-20	10-20

40

【0046】

吸着モードに入る前に収着媒が還元されない代替態様では、助触媒金属成分は式 $M_x Zn_y O$ により特徴づけられる置換型固溶体金属酸化物を含んでなることができ、ここでMは助触媒金属でありそしてXおよびYは約0.01～約0.99の範囲内である。1つの態様では、Xは約0.5～約0.9、約0.6～約0.8、または0.65～0.75の範囲内であることができ、そしてYは約0.10～約0.5、約0.2～約0.4、または0.25～0.35の範囲内であることができる。一般的に、X+Y=1である。

50

## 【0047】

以下の表3は、反応器が吸着モードに入る前に収着媒が還元されない態様に従う、図1における吸着反応器の少なくとも1つで使用される還元されない収着媒の組成を示す。

## 【0048】

## 【表3】

範囲	還元されない収着媒組成 (重量%)			
	ZnO	M <sub>X</sub> Zn <sub>Y</sub> O	PE	M <sub>Z</sub> Zn <sub>(1-Z)</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
広い	10-90	5-70	2-50	2-50
中間	20-70	10-60	5-30	5-30
狭い	35-45	25-35	10-20	10-20

## 【0049】

上記のように、還元されない収着媒組成物が吸着反応器の1つの中で水素を含有する気体と接触する時に、収着媒の還元が反応器中で起きうる。従って、吸着反応器中で原料ガス流と接触した最初の収着媒は還元された収着媒(表2)と還元されない収着媒(表3)との混合物でありうる。

## 【0050】

一般的に、入来する粒子を含まない流入ガス流は吸着反応器中で約150～約650、約225～約550、または325～475の範囲内の温度および約100～約750psig、約250～575psig、または350～450psigの範囲内の圧力において最初の収着媒と接触しうる。原料ガス流中の硫黄を含有する化合物(および/または他の汚染物)の少なくとも一部は収着媒により吸着され、それにより硫黄が枯渇した生成物ガス流および硫黄を負荷した収着媒を作成しうる。1つの態様では、収着区域の1つの中の硫黄-除去効率は約85パーセントより多い、約90パーセントより多い、約95パーセントより多い、約98パーセントより多い、または約99パーセントより多いことがありうる。

## 【0051】

図1に描寫されているように、汚染物が枯渇した生成物ガス流の少なくとも一部は出口導管を通って吸着反応器から出ることができる。1つの態様では、生成物ガス流は約50ppmvより少ない、約20ppmvより少ない、約10ppmvより少ない、約5ppmvより少ない、または1ppmvより少ないH<sub>2</sub>Sを含んでなりうる。さらに、生成物ガス流は約20ppmvより少ない、約10ppmvより少ない、約5ppmvより少ない、または2ppmvより少ないHC1および/またはCOSを含んでなりうる。これは従来の硫黄除去収着媒とは対照的であり、後者は硫黄を含有する化合物、例えばH<sub>2</sub>SおよびCOS、を他の汚染物、例えばHC1、と同時に効果的に除去することはしばしば不可能である。

## 【0052】

図1に示されているように、汚染物が枯渇した生成物ガス流を次に生成物ガス使用者に送ることができる。生成物ガス使用者は汚染物が枯渇した生成物ガス流のいずれかの工業用、商業用、または住宅用の使用を含んでなりうる。1つの態様では、生成物ガス使用者は水蒸気および電気を同時製造するために使用される装置の中に配置される工業用ガスタービンを含んでなりうる。

## 【0053】

本発明のある種の態様では、硫黄を負荷した収着媒は約1～約27、約3～約26、約5～約25、または10～20、重量パーセントの範囲内の硫黄負荷量を有することができる。約100～約550、約150～約500、または200～475の範囲内の温度を有する不活性ガスページ流を収着媒の中に通して少なくとも15分間の期間、または約30分間～約100時間、約45分間～約36時間、もしくは1時間～12時間の

範囲内の期間にわたり流すことにより、硫黄を負荷した収着媒の少なくとも一部を再生前に乾燥することができる。この加熱された不活性バージガスは再生区域に 20 p s i g ~ 300 p s i g の範囲内の圧力において、好ましくは収着媒上を循環する圧力の影響並びに再生後および再入来吸着モード前に要する再・加圧時間を最少にするこの範囲内の圧力において、入来する。バージ段階後に、生じた乾燥された硫黄を負荷した収着媒は次に再生される。

#### 【 0 0 5 4 】

本発明のある種の態様では、再生モードは硫黄（または他の吸着された汚染物）の少なくとも一部を硫黄を負荷した収着媒から再生ガス流との接触により再生条件下で除去しうる再生工程を使用することができる。1つの態様では、反応器に再生モードにおいて入来する再生ガス流は酸素を含有するガス流、例えば、空気（例えば、約 21 容量パーセントの酸素）、を含んでなりうる。他の態様では、再生ガス流は不活性ガス環境中に少割合の空気（または O<sub>2</sub>）を含んでなることができ、ここで不活性ガスは、例えば、N<sub>2</sub> または CO<sub>2</sub>、を含んでなりうる。他の態様では、再生ガス流は少なくとも約 50、少なくとも約 75、少なくとも約 85、または少なくとも 90、容量パーセントの酸素を含んでなる酸素に富んだガス流でありうる。さらに他の態様では、再生ガス流は実質的に純粋な酸素流を含んでなりうる。

#### 【 0 0 5 5 】

本発明のある種の態様では、使用される再生工程は段階的再生工程でありうる。一般的に、段階的再生工程は最初の値からの少なくとも 1 つの再生変数を 2 回もしくはそれ以上の増分調節（すなわち、段階）で最終値に調節することを包含する。調節可能な再生変数は温度、圧力、および再生ガス流速を包含するが、それらに限定されない。1つの態様では、再生区域中の温度は最初の温度より少なくとも約 75、少なくとも 100、または少なくとも 150 高い合計量で高めることができ、それらは約 250 ~ 約 650、約 350 ~ 約 600、または 400 ~ 575、の範囲内でありうる。他の態様では、再生ガス流速を調節して収着媒と接触する再生ガスの標準ガス毎時空間速度（SGHSV）を最初の SGHSV 値より収着媒の容量当たり毎時少なくとも約 1,000、少なくとも約 2,500、少なくとも約 5,000、または少なくとも 10,000 容量（v/v/h または h-1）高いガスである合計量で高めることができ、それらは約 100 ~ 約 1,000,000 h-1、約 1,000 ~ 約 80,000 h-1、または 10,000 ~ 50,000 h-1 の範囲内でありうる。

#### 【 0 0 5 6 】

本発明のある種の態様では、増分調節規模（すなわち、増分段階規模）は所望する全体的变化の大きさの約 2 ~ 約 50、約 5 ~ 約 40、または 10 ~ 30、パーセント（すなわち、最終的および最初の値の間の差異）の範囲内でありうる。例えば、約 150 の全温度変化が所望される場合には、増分段階規模は約 3 ~ 約 75、約 7.5 ~ 約 60、または 15 ~ 45 の範囲内でありうる。他の態様では、増分段階規模の大きさは最初の変数値の約 2 ~ 約 50 %、約 5 ~ 約 40 %、または 10 ~ 30 % の範囲内でありうる。例えば、最初の再生温度が 250 である場合には、増分段階規模は約 5 ~ 約 125、約 12.5 ~ 約 100、または 25 ~ 75 の範囲内でありうる。一般的に、連続する増分段階は同じ増分段階規模を有することができ、或いは、1 つもしくはそれ以上の増分段階規模はその前のもしくはその後の段階の増分段階規模より多いかまたは少ないことがある。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明の 1 つの態様では、1 つもしくは複数の再生変数のその後の調節を予め決められた時間間隔で行うことができる。例えば、約 1 分間 ~ 約 45 分間、約 2 分間 ~ 約 30 分間、または 5 ~ 20 分間の範囲内の時間間隔後に調節を行うことができる。他の態様では、1 つもしくはそれ以上の「指示計」変数の 1 つもしくは複数の値に基づき調節を行うことができる。指示計変数は収着媒再生の進行を決めるために監視されているシステム中の変数である。指示計変数の例は収着媒の炭素または硫黄負荷量、再生収着媒床温度、再生区

10

20

30

40

50

域温度特徴（すなわち、発熱）、およびオフガス流組成を包含するが、それらに限定されない。1つの態様では、オフガス流中の二酸化硫黄（S O<sub>2</sub>）濃度は再生ガスの流速および/または再生温度を増分調節する時機を決めるためにガス分析器により監視されている。

#### 【0058】

少なくとも1つの再生終点に到達するまで再生工程を再生区域中で行うことができる。1つの態様では、再生終点は1つもしくはそれ以上の調節された再生変数に関する所望値の到達でありうる。例えば、温度が約300～約800、約350～約750、もしくは400～700の範囲内の最終値に到達するかまたはSGHSVが約1,100～約110,000h<sup>-1</sup>、約5,000～約85,000h<sup>-1</sup>もしくは25,000～60,000h<sup>-1</sup>の範囲内の最終値に到達まで再生工程を行うことができる。他の態様では、予め決められた数の変数調節後に再生工程を終了させることができる。例えば、少なくとも1または約2～約8もしくは3～5の範囲内の増分調節を行うのに充分な時間にわたり再生工程を行うことができる。さらに他の態様では、選択された指示計変数の最終値が到達されるまで再生工程を行うことができる。例えば、再生反応器を出るオフガス中のS O<sub>2</sub>の濃度が約1容量パーセントより少ない、約0.5容量パーセントより少ない、約0.1容量パーセントより少ない、または500ppmvより少ない値に減衰するまで再生工程を行うことができる。選択される特定の終点にかかわらず、再生工程の合計期間は約100時間以内、または約30分間～約48時間、約45分間～約24時間、もしくは1.5～12.5時間の範囲内でありうる。

10

20

#### 【0059】

1つの態様では、上記の再生工程は少なくとも約75パーセント、少なくとも約85パーセント、少なくとも約90パーセント、少なくとも約95パーセント、少なくとも約98パーセント、または少なくとも99パーセントの収着媒に関する再生効率を有することができる。再生された収着媒は、約10重量パーセントより少ない、または約0.05～約6重量パーセントもしくは0.1～4重量パーセントの範囲内である硫黄負荷量を有することができる。

#### 【0060】

一般的に、上記の収着媒の少なくとも一部の再生は1種もしくはそれ以上の収着媒に有害な化合物の生成をもたらしうる。収着媒に有害な化合物は、収着媒が入来するガス流から収着区域中で硫黄を吸着する能力に悪影響を与える収着媒の中にまたは上に吸着されたいすれかの化合物でありうる。収着媒に有害な化合物の例はオキシ硫酸亜鉛および珪酸亜鉛を包含しうるが、それらに限定されない。本発明の1つの態様では、再生区域中で上記の再生工程にかけられた再生された収着媒は従来の再生工程にかけられた従来の収着媒と比べて予期された量より少ない収着媒に有害な化合物を含んでなりうる。例えば、出口導管を通って再生区域を出る再生された収着媒は約20重量パーセントより少ない収着媒に有害な化合物または0～約15重量パーセントもしくは0～約10重量パーセントもしくは0～約5重量パーセントの範囲内の収着媒に有害な化合物を含んでなりうる。

30

#### 【0061】

再び図1を参照すると、再生モードにおいて反応器を出るオフガス流を引き続きオフガス使用者に送ることができる。オフガス使用者はオフガス流を処理しうるいすれかの装置、例えば、クラウス硫黄処理装置、を含んでなりうる。本発明の1つの態様では、出口導管を通って再生区域を出るオフガス流は少なくとも約5、少なくとも約10、少なくとも約20、または少なくとも25、容量パーセントのS O<sub>2</sub>を含んでなりうる。1つの態様では、オフガス流は導管を通って吸着区域に入来する原料ガス流中より少ないH<sub>2</sub>Sを含んでなる。他の態様では、オフガス流は実質的にH<sub>2</sub>Sを含んでないこともありうる。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0062】

以下の実施例は当業者に本発明の実施および使用法を教示するために本発明の1つの態様を説明することを意図しておりそして何らかの方法で本発明の範囲を限定する意図はな

50

い。

【実施例 1】

【0063】

還元されないZn - 助触媒金属収着媒(ケンタッキー州、ルーアビルのサド - ヘミー・インコーポレーテッド(Sud-Chemie Inc.)から市販されているSZorb TM Generation IV 収着媒)を粉碎しそしてふるいにかけて100+ / 200 - メッシュ寸法の粒子を得た。15グラムの粉碎された収着媒を45グラムのアランダムと一緒にしそして生じた混合物を反応容器の下流にある固定床に充填した。以下の表5に組成がまとめられている原料ガス流を反応容器の中に通しそして420 の温度および408 psig の圧力において収着媒混合物と接触させた。

10

【0064】

【表4】

表5：原料気体組成			
成分	量(容量%)	成分	量(容量%)
CO	38.6	N <sub>2</sub>	1.3
H <sub>2</sub>	25.6	Ar	0.9
CO <sub>2</sub>	14.6	COS	0.2
H <sub>2</sub> O	15.7	HCl	0.02
CH <sub>4</sub>	1.7	NH <sub>3</sub>	0.07
H <sub>2</sub> S	1.2	HCN	0.01

【0065】

反応容器から出る生成物ガス流中の硫黄化合物(すなわち、H<sub>2</sub>S および COS)の濃度をオンライン硫黄分析器(マサチューセッツ州、ロウェルのガルバニック・アプライド・サイエンス・USA・インコーポレーテッド(Galvanic Applied Sciences USA, Inc.)から入手可能なモデル902D2)を用いて連続的に監視しながら、残存化合物の濃度をオンライン質量分析計(英国、チェシャー州、ノースウィッ奇のユーロピアン・スペクトロメトリー・システムズ・リミテッド(Europan Spectrometry Systems, Ltd.)から市販されているEcoSyst<sup>TM</sup>)で測定した。反応容器から出るガス流中の硫黄化合物の濃度が0.1容量パーセント(すなわち、1000 ppmv)を超えた時に1.5時間後に硫黄の「漏出」が起きた。漏出が観察されたら、反応容器への原料ガスの流れを停止しそして収着媒床全体にわたり種々の位置からの数個の硫黄を負荷した収着媒の試料をその後の分析用に取り出した。硫黄を負荷した収着媒は、X線蛍光(XRF)分析により測定して、25.9重量パーセントの平均硫黄負荷量を有していた。

20

【0066】

反応容器中に残存する硫黄を負荷した収着媒に400 の温度および100 mL / 分の流速を有する窒素流をバージして収着媒を再生前に乾燥した。1時間後に、100 mL / 分の流速を有する空気流を400 の最初の温度を有していた収着媒床に導入することにより再生を開始した。再生温度(30 - 50 の増分)および空気流速(100 - 250 mL / 分の増分)の両者を調節して反応容器を出るオフガス流中の二酸化硫黄の妥当な一定濃度を維持した。SO<sub>2</sub> レベルが実質的に減衰した時に、再生工程を停止しそして床全体にわたり種々の位置において数個の再生された収着媒の試料を採取した。その後のXRF分析は再生された収着媒が3.52重量パーセントの平均硫黄負荷量を有しておりそしてXRD分析はオキシ硫酸亜鉛および珪酸亜鉛(すなわち、収着媒に有害な化合物)の平均合計量が10.1パーセントであることを示した。

30

【実施例 2】

【0067】

40

50

硫黄化合物を含むオフガス精製ガス原料から汚染物を除去するために複数の振動 - タイプ反応器を利用して試験を行った。これらの反応器は（流動でなく）固定床中でペレットまたはビーズ - タイプ性質の触媒を利用した。パイロット規模試験は、工程が作動したことおよび化学性が安定していたことを確認した。しかしながら、反応器内部の触媒の固定床はサイクル間の再生のために長い時間を要した。

【0068】

数値範囲

この記述は発明に関するある種のパラメーターを定量化するために数値範囲を使用する。数値範囲が与えられる時にはそのような範囲は範囲の下方値を詳述するだけの権利限度および範囲の上方値を詳述するだけの権利限度の文字による補助を与えると解釈することを理解すべきである。例えば、10～100の開示された数値範囲は「10より大きい」（上限の拘束なし）を詳述する権利および「100より小さい」（下限の拘束なし）を詳述する権利に関する文字による補助を与える。

10

【0069】

定義

ここで使用される際には、用語「指示計変数」は収着媒再生の進行度を測定するために監視される変数をさす。

【0070】

ここで使用される際には、用語「減じられた原子価の助触媒金属成分」は助触媒金属成分のその通常の酸化された状態での原子価より少ない原子価を有する助触媒金属成分をさす。

20

【0071】

ここで使用される際には、用語「再生条件」は吸着された硫黄の少なくとも一部を硫黄を負荷した収着媒から除去するために必要な条件をさす。

【0072】

ここで使用される際には、用語「再生効率」は再生区域が1種もしくはそれ以上の吸着された化合物を入来する収着媒から除去する能力をさす。再生効率は、百分率として表示されて、以下の式：（硫黄を負荷した収着媒の硫黄負荷量 × 再生区域に入る硫黄を負荷した収着媒の質量） - （再生された収着媒の硫黄負荷量 × 再生区域を出る再生された収着媒の質量） / （硫黄を負荷した収着媒の硫黄負荷量 × 再生区域に入る硫黄を負荷した収着媒の質量）に従い表示することができる。

30

【0073】

ここで使用される際には、用語「収着する」または「収着」は物理的および／または化学的な吸着および／または吸収のいずれかのタイプまたは組み合わせをさす。

【0074】

ここで使用される際には、用語「収着媒に有害な化合物」は収着媒が硫黄または他の汚染物を流体流から除去する能力に悪影響を与える収着媒の中にまたは上に吸着された化合物をさす。

【0075】

ここで使用される際には、用語「標準条件」は1気圧の圧力および15.5の温度をさす。

40

【0076】

ここで使用される際には、用語「標準ガス毎時空間速度」または「SGHSV」は標準条件において測定されるガス流のガス毎時空間速度をさす。

【0077】

ここで使用される際には、用語「硫黄負荷量」は収着媒上に吸着された硫黄の平均重量パーセントをさす。

【0078】

ここで使用される際には、用語「硫黄除去効率」は収着媒が硫黄化合物または他の汚染物を入来する流体流から除去する能力をさす。硫黄除去効率は、百分率として表示されて

50

、以下の式：（流体流中の収着区域に入る硫黄化合物の質量流速 - 流体流中の収着区域を出る硫黄化合物の質量流速） / （流体流中の収着区域に入る硫黄化合物の質量流速）により計算することができる。

【 0 0 7 9 】

この開示の目的のためには、用語「合成ガス（s y n g a s）」は合成気体または合成性気体と同義語であり、用語「ガス」はメタン、天然ガス、並びにガソリンまたはいずれかの他の液体炭化水素燃料と同義語である。

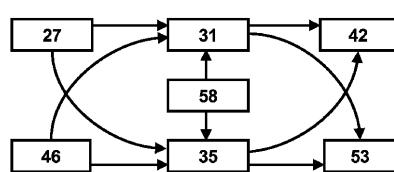
【 0 0 8 0 】

本発明の種々の面の他の改変および代替態様はこの記述に鑑みて当業者に自明であろう。従って、この記述は説明用だけのものとみなすべきでありそして当業者が本発明を一般的な実施方法を教示する目的のためのものである。ここに示されそして記述される発明の形態は態様例とみなすべきであることを理解すべきである。発明のこの記述の補助により当業者には全て自明であるように、ここに説明されそして記述されたものに関する構成要素および物質は置換することができ、部品および工程は逆にすることができる、そして発明のある種の特徴は独立して利用することができる。ここに記述されている構成要素においては、以下の特許請求の範囲に記述されている発明の精神および範囲から逸脱せずに、変更を行うことができる。

10

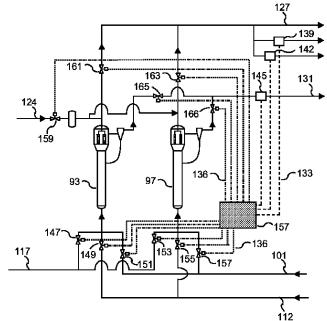
【 図 1 】

FIG. 1



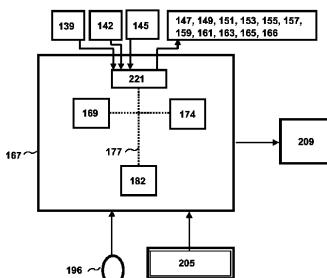
【 図 2 】

FIG. 2:



【 図 3 】

FIG. 3:



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 10 K 1/26 (2006.01) C 10 K 1/26  
C 10 K 1/20 (2006.01) C 10 K 1/20

(72)発明者 フアーナルド, ダニエル・ティ  
アメリカ合衆国テキサス州77252-2197ヒューストン・ピーオーボックス2197・ノー  
スディリーアシユフォード600

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開平02-075320 (JP, A)  
特表2011-512243 (JP, A)  
特表2005-522536 (JP, A)  
特開昭55-044363 (JP, A)  
特開昭51-138703 (JP, A)  
特開昭59-084855 (JP, A)  
特開昭49-094578 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 D 53 / 02 - 53 / 12  
B 01 D 53 / 14 - 53 / 18  
B 01 D 53 / 34 - 53 / 96  
B 01 J 8 / 00 - 8 / 24  
B 01 J 20 / 00 - 20 / 34  
B 01 J 21 / 00 - 38 / 74  
C 10 K 1 / 00 - 3 / 06