

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-510486

(P2015-510486A)

(43) 公表日 平成27年4月9日(2015.4.9)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------------|-------------|
| C O 1 B 31/26 (2006.01) | C O 1 B 31/26 A | 4 D O 2 O |
| C 1 O G 50/00 (2006.01) | C 1 O G 50/00 | 4 G 1 4 6 |
| B O 1 J 29/40 (2006.01) | B O 1 J 29/40 M | 4 G 1 6 9 |
| B O 1 D 53/14 (2006.01) | B O 1 D 53/14 1 O 2 | 4 H 1 2 9 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-557717 (P2014-557717) | (71) 出願人 | 511136887 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年2月12日 (2013.2.12) | | ジーティーシー テクノロジー ユーエス |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成26年9月19日 (2014.9.19) | | , エルエルシー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2013/025706 | | アメリカ合衆国 テキサス 77077, |
| (87) 国際公開番号 | W02013/122916 | | ヒューストン, スイート 500, |
| (87) 国際公開日 | 平成25年8月22日 (2013.8.22) | | エス. デアリー アッシュフォード ロ |
| (31) 優先権主張番号 | 61/599,498 | | ード 1001 |
| (32) 優先日 | 平成24年2月16日 (2012.2.16) | (74) 代理人 | 100078282 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 山本 秀策 |
| (31) 優先権主張番号 | 13/760,291 | (74) 代理人 | 100113413 |
| (32) 優先日 | 平成25年2月6日 (2013.2.6) | | 弁理士 森下 夏樹 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100181674 |
| | | | 弁理士 飯田 貴敏 |
| | | (74) 代理人 | 100181641 |
| | | | 弁理士 石川 大輔 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化水素を二硫化炭素に変換する方法

(57) 【要約】

硫化水素を含有するガス流から二硫化炭素を形成する方法。低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流を、約250～約530の温度で、充分な臭素と接触させて、実質的に全ての前記硫化水素を二硫化炭素に変換し得る。気体流は、約0.001～約20mol%の硫化水素を含有し得る。臭素：硫化水素のモル比は約2：1であってよい。本発明は、一般に、アルカンおよび臭素との反応によってガス流から硫化水素を除去して二硫化炭素を形成する方法、ならびに、1つ以上の実施形態において、低分子量アルカンを高級炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物に変換する化学工程における生成物として二硫化炭素を形成することに関する。

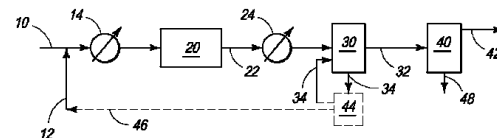


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流を、ある温度で、十分な臭素と接触させて、実質的に全ての前記硫化水素を二硫化炭素に変換する工程を含む方法。

【請求項 2】

前記気体流が約 0.001 ~ 約 20 mol % の硫化水素を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記温度が約 250 ~ 約 530 である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

臭素：硫化水素のモル比が約 2 : 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記硫化水素の二硫化炭素への変換の間に、臭化水素も形成される、請求項 1 に記載の方法であって、前記方法は、少なくとも一部の前記臭化水素を前記ガス流から除去する工程さらに含む方法。

【請求項 6】

前記除去する工程が、臭化水素を選択的に溶解させて臭化水素酸を形成するために、前記ガス流を水と接触させる工程を含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記除去する工程が、前記ガス流を水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、前記臭化水素が前記水酸化ナトリウムと反応して臭化ナトリウムを形成する工程を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記除去する工程が、前記ガス流を蒸留する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも一部の前記臭化水素を臭素に変換する工程をさらに含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

前記変換する工程が、前記少なくとも一部の前記臭化水素を酸素と反応させる工程を含む、請求項 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記変換する工程が、電気分解を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

臭化アルキル、二硫化炭素および臭化水素を形成するために、低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流を、ある温度で、臭素と接触させる工程、少なくとも一部の前記臭化アルキルを、好適な触媒、前記臭化水素および前記二硫化炭素の存在下に反応させて、高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物を形成する工程、を含む方法。

40

【請求項 13】

前記気体流が約 0.001 ~ 約 20 mol % の硫化水素を含有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記温度が約 250 ~ 約 600 である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも一部の前記臭化水素を、前記高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物から除去する工程をさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

50

前記除去する工程が、臭化水素を選択的に溶解させて臭化水素酸を形成するために、前記高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物を、水と接触させる工程を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記除去する工程が、前記高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物を水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、前記臭化水素が前記水酸化ナトリウムと反応して臭化ナトリウムを形成する工程を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

少なくとも一部の臭化水素を臭素に変換する工程をさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

10

【請求項 19】

前記変換する工程が、少なくとも一部の臭化水素を酸素と反応させる工程を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記変換する工程が、電気分解を含む、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明は、一般に、アルカンおよび臭素との反応によってガス流から硫化水素を除去して二硫化炭素を形成する方法、ならびに、1つ以上の実施形態において、低分子量アルカンを高級炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物に変換する化学工程における生成物として二硫化炭素を形成することに関する。

20

【背景技術】

【0002】

化石燃料である天然ガスは、メタンおよび他の軽質アルカンから主に成り、世界中で大量に発見されている。他の化石燃料と比較した場合、天然ガスは、一般に、よりクリーンなエネルギー源である。例えば、原油は不純物、例えば重金属を一般に含有し、それらは天然ガスには一般に見られない。他の例として、燃焼天然ガスは、放出される熱エネルギー単位当たり、燃焼石炭よりかなり少ない二酸化炭素を発生させる。しかし、他の化石燃料に代わる天然ガスの使用に関して課題がある。天然ガスが発見されている多くの場所は人口の多い地域から離れており、従って、天然ガスのための有効なパイプライン構造および/または市場需要がない。天然ガスの低密度により、より人口の多い地域への気体状態での輸送は高コストである。従って、天然ガスを気体状態で輸送し得る距離には、現実的かつ経済的制約がある。

30

【0003】

液化天然ガス（「LNG」と呼ばれることが多い）を形成するための天然ガスの極低温液化は、天然ガスをより経済的に遠距離輸送するのに使用されることが多い。しかし、このLNG法は一般に高コストであり、LNGを扱うために、限られた再ガス化設備がごくわずかな国に存在するだけである。より高い密度および価値により、液体としてより経済的に輸送できる高分子量炭化水素に天然ガスを変換することによって、天然ガス、特に、人口の多い地域から離れた場所で生産されるストランデッド天然ガスの市場を、有意に拡大することができる。天然ガスを高分子量炭化水素に変換する多くの方法が開発されているが、これらの方法は、限られた商業的実行可能性により、広範囲に工業的に受け入れられていない。一般に、これらの方法は、それらの使用を制限する望ましくないエネルギーおよび/または炭素効率という課題を有する。

40

【0004】

さらに、硫化水素（ H_2S ）は、多くの天然ガス貯留槽、または他のガス源、例えば、ごみ処理場、下水処理場などからの有機廃棄物の嫌気性微生物学的分解から生じる「バイオガス」に見られる毒性かつ腐食性の汚染物質である。従って、硫化水素は、使用前にガ

50

ス流から除去する必要がある。硫化水素は毒性であるので、銅管および天然ガス燃焼機器に見られる他の金属を腐食させる可能性があり、ガス流に残っている場合は、燃焼して大気汚染物質である有害な硫黄酸化物 (SO_x) になり得る。ガスが化学品または燃料の製造工程、例えば「ガスからメタノール」、「ガスからアンモニア」または「ガスから液体」(フィッシャー・トロプシュ)法の供給原料として使用される場合、硫化水素は、ガス変換工程に使用される触媒を急速に失活または「被毒」させ得るので、除去しなければならない。

【0005】

硫化水素は一般に、水性アミンのような化学溶媒または商品名 *Selexol* で市販されているある種の方法に使用されるような物理溶媒を使用して、再循環および再生 H_2S 選択的溶媒法を用いて H_2S 汚染ガス流から先ず分離し得る。硫化水素は、クラウス法によって元素硫黄にさらに変換し得る。溶融硫黄は一般に、加熱された鉄道車両またはタンクローリで液体として輸送され、硫酸、硫酸アンモニウムまたは他の工業用化学物質、例えば二硫化炭素を製造するために使用される。

10

【0006】

二硫化炭素 (CS_2) は、レーヨン、セロファンならびに種々の他の工業用および農業用化学物質の製造に使用される貴重な化学中間体である。大部分の二硫化炭素 (CS_2) は、現在、メタンと元素硫黄との高温反応によって製造されており、大部分の該元素硫黄は原油の精製または天然ガスの処理に由来する H_2S から製造されている。このように、メタンおよび硫黄からの CS_2 の製造は間接的多段階法であり、多くの場合、別々の場所での硫化水素、硫黄およびメタン成分の分離、取扱いおよび処理を必要とする。

20

【0007】

従って、処理されているガス流の他の成分から硫化水素を分離することを必要とせずに、硫化水素を二硫化炭素に直接的に変換する方法が求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の概要

前記および他の目的を達成するため、および本発明の目的に従って、本明細書において具体的に示され広範囲に記載されているように、本発明の1つの実施形態は、低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流をある温度で十分な臭素と接触させて、実質的に全ての前記硫化水素を二硫化炭素に変換することを含む方法である。

30

【0009】

本発明の他の実施形態は、臭化アルキル、二硫化炭素および臭化水素を形成するために、低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流をある温度で臭素と接触させ、少なくとも一部の臭化アルキルを、好適な触媒、臭化水素および二硫化炭素の存在下に反応させて、高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物を形成することを含む方法である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の方法およびシステムの1つの実施形態のブロックフロー図である。

40

【0011】

【図2】図2は、本発明の方法およびシステムの他の実施形態のブロックフロー図である。

【0012】

【図3】図3は、本発明の方法およびシステムのさらに他の実施形態のブロックフロー図である。

【0013】

【図4】図4は、本発明の方法およびシステムのさらに他の実施形態のブロックフロー図

50

である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

発明の詳細な説明

本明細書に記載されている方法の供給原料として使用し得るガス流は、一般に、低分子量アルカンを含有する。本説明を通じて使用されている「低分子量アルカン」は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンまたはこれらの各アルカンの2つ以上の混合物を指す。低分子量アルカンは、任意の好適な源、例えば、低分子量アルカンを与える天然または合成の任意ガス源に由来し得る。本発明の方法に使用される低分子量アルカンの源の例は、下記を包含するが、それらに限定されない：天然ガス、炭層メタン、再ガス化された液化天然ガス、ガス水和物および/または包接化合物(cyclate)に由来するガス、有機物質またはバイオマスの嫌気性分解に由来するガス、タールサンドの処理に由来するガス、ならびに合成的に製造された天然ガスまたはアルカン。いくつかの実施形態において、これらの組合せが好適な場合もある。

10

【0015】

本発明の種々の実施形態において使用し得る臭素の好適な源は、下記を包含するが、それらに限定されない：元素臭素、臭素塩、臭化水素酸、金属臭化物塩など。組合せも好適であり得るが、当業者が認めるように、多くの源を使用することにより付加的な問題が生じ得る。本発明の方法およびシステムの特定の実施形態を、以下に説明する。方法に含まれる一次化学反応と考えられる反応の重要な態様を、それらの反応が起こると考えられるので詳しく記載するが、副反応が起こり得ることを理解すべきである。本明細書において何らかの特定の副反応の記載がないことは、その反応が起こらないことを意味すると考えるべきでない。逆に言えば、記載されているものが網羅的または限定的であると考えられるべきでない。さらに、本発明の方法のいくつかの態様を模式的に示す図面が提示されているが、これらの図面は、本発明の任意の特定方法を限定するものとみなすべきでない。

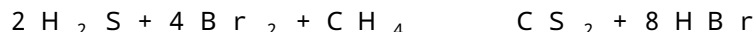
20

【0016】

本発明の方法およびシステムの特定実施形態のいくつかの態様を一般的に示すブロックフロー図が図1に示されており、該図は、ガス流からの低レベルの硫化水素の直接的除去、および販売、貯蔵またはさらなる処理のための硫化水素の二硫化炭素への変換のためのスタンドアロンプロセスを示す。メタンを含有し、他の低分子量アルカンおよび約0.001~約20.0mol%の硫化水素も含有し得るガス流を、好適なラインまたはコンジット10で運び、初めに、ライン12からの好適な源からの臭素と化合させ、熱交換器14において約250~約530の温度に加熱することができ、該熱交換器において、臭素が最初に液状で存在する場合、臭素を蒸発させる。混合物を、ライン10から臭素化反応器20に導入してもよい。低分子量アルカンおよび硫化水素を含有する気体流と臭素との反応からのどの反応生成物においても有意な元素硫黄が検出できないので、硫化水素は、低分子量アルカン、例えばメタンとの反応性より臭素との反応性が高いと考えられることを出願人は見出した。元素硫黄が反応機構における中間体として形成される場合、硫黄は、明らかに、メタンまたは臭化メチルと急速に反応する。実際の反応機構にかかわらず、全体的正味反応は以下のものであると考えられる：

30

40



H_2S が過剰のメタンの存在下に検出できないレベルに実質的に完全に除去され得るという事実によって立証されるように、硫化水素は、明らかに、メタンおよび他の低分子量アルカンとの反応性より臭素(Br_2)との反応性が高いと考えられる。

【0017】

主にメタンから成るアルカン流からの H_2S の除去のみに前記工程が使用される一般的な場合を考える場合、臭素化反応器20に導入される混合物における乾燥臭素蒸気：硫化水素のモル比は、好ましくは、約2:1の化学量論比に近いと考えられる。熱交換器14に加えてまたはその代わりに、臭素化反応器20は、約250~約530の範囲の反応開始温度に混合物を加熱することができる入口予熱ゾーン(図示せず)を有し得る。

50

【 0 0 1 8 】

二硫化炭素および臭化水素を含有する臭素化反応器 20 からの流出ガス流を、ライン 2 2 によって輸送し、熱交換器 24 によって約 50 ～ 約 120 の温度に冷却し、次に、HBr をガス流から除去する 1 つ以上の容器から成り得る臭化水素除去ユニット 30 に導入し得る。HBr は極性の容易にイオン化される化合物であるので、その除去はガス流の洗浄を含み得る。ガス流を水と接触させた場合、臭化水素が選択的に溶解して、臭化水素酸を形成し得る。ガス流を苛性アルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液と接触させた場合、臭化水素が水酸化ナトリウムと反応して、臭化ナトリウムを形成する。得られた HBr または NaBr は、HBr 変換ステージ 44 において空気によるかまたは化学的酸化または電気分解によって洗浄液流 34 から除去されて元素臭素を形成でき、これをライン 46 によってライン 12 の臭素に再循環でき、これをライン 10 のガス流と化合させ得る。

10

【 0 0 1 9 】

得られた二硫化炭素含有ガス流を、ライン 32 によって運び、分離ステージ 40 に導入して、ライン 48 によって二硫化炭素を除去し得る。二硫化炭素は、容易輸送可能かつ有用な工業用液体溶媒であり、または種々の化学的方法によってさらに処理してもよい。二硫化炭素は比較的高い分子量を有するので、二硫化炭素をガス流から除去する 1 つの方法は凝縮である。例えば、二硫化炭素の標準沸点は約 46 であり、従って、ガス流をこの温度より低く冷却することによって二硫化炭素が蒸気流から凝縮し、液体生成物として除去される。より高い圧力での操作は、ガス流からの二硫化炭素の凝縮の程度を増加させることができ、さらに、多段階ユニット操作、例えば還流吸収装置は、二硫化炭素除去効率を実質的に増加し得る。硫化水素および二硫化炭素を実質的に含有しない得られたガス流は、さらなる処理、貯蔵または販売のためにライン 42 によって輸送し得る。

20

【 0 0 2 0 】

図 2 に示されている代替的实施形態において、方法は、ユニット 30 における臭化水素分離が蒸留によって行なわれる以外は、図 1 に示されている実施形態と実質的に同様である。硫化水素および二硫化炭素を実質的に含有しない得られたガス流は、さらなる処理、貯蔵または販売のためにライン 31 によってユニット 30 から除去でき、二硫化炭素はさらなる処理、貯蔵または販売のためにライン 33 によって除去し得る。臭化水素 (HBr) は、図 2 のブロックフロー図に示されているようにステージ 44 における化学的酸化によって元素臭素に変換でき、この場合、臭化水素はライン 35 によって HBr 変換ステージ 44 に導入でき、空気または酸素もライン 41 によって HBr 変換ステージ 44 に導入し得る。変換ステージ 44 において、元素臭素の形成が下記の一般的な全体的反応に従って起こると考えられる：

30



【 0 0 2 1 】

図 2 の実施形態において、二硫化炭素を残留ガス流から除去するための別個分離ステージ 40 の必要性をなくし得る。

【 0 0 2 2 】

残留酸化剤 (酸素または空気) および水はそれぞれライン 43 および 45 によってステージ 44 から除去でき、元素臭素 (Br_2) はライン 46 および 12 によって再循環させて、低分子量アルカンおよび約 0.001 ～ 約 20.0 mol % の硫化水素を含有するライン 10 の供給ガス流と混合し得る。

40

【 0 0 2 3 】

ユニット 44 における臭化水素変換は電気分解によって行なわれ、図 3 に示されているように、1 つ以上の膜型電解槽 44 を使用し得る。この実施形態において、希薄臭化水素水溶液を、臭化水素除去ユニットとして機能する 1 つ以上の吸収カラム 30 の上部近くに導入し、臭素化反応器 20 からの二硫化炭素および臭化水素を含有する流出ガス流を、ライン 22 によって吸収カラム 30 の下部近くに導入し得る。二硫化炭素は分離相として凝縮し、臭化水素は希薄臭化水素水溶液に溶解させることができ、それによって濃 HBr 溶

50

液を形成し、該溶液はライン 34 によって沈降タンク 38 に輸送することができ、硫化水素および二硫化炭素を実質的に含有しない得られたガス流を、さらなる処理、貯蔵または販売のためにライン 42 によって吸収カラム 30 から除去し得る。当業者に明らかなように、必要に応じて、補給水をライン 37 によって吸収カラム 30 に添加し得る。

【0024】

沈降タンク 38 において、二硫化炭素が濃 HBr 溶液から分離し、さらなる処理、貯蔵または販売のためにライン 39 によって除去し得る。濃 HBr 溶液は、1 つ以上の電解槽 44 に輸送し得る。電解槽における膜または隔膜は、アノード側からカソード側への H^+ イオンの流動を可能にするが、アノード側からカソード側への Br^- イオンおよび Br_2 の流れを遅らせる。好ましくは、膜は、陽イオン交換膜またはプロトン交換膜、例えば、スルホン化テトラフルオロエチレンをベースとするフルオロポリマー-コポリマー（例えば、商品名 Nafion（登録商標）で販売）、または類似機能陽イオン交換膜であってよい。好ましくは、反応を駆動するために必要とされる電気化学的電位が最小限になるように、濃臭化水素酸溶液が約 48 wt% HBr またはその付近になるように溶液循環速度を調節し得る。得られる臭素豊富溶液はライン 34 によって 1 つ以上の電解槽から除去でき、好ましくは少なくとも約 70、より好ましくは約 90 に熱交換器 52 によって加熱され、次に、ライン 34 によって臭素 (Br_2) ストリッパーカラム 50 に運び得る。臭素ストリッパーカラムにおいて、低分子量アルカン（例えばメタン）および約 0.001 ~ 約 20.0 mol% の硫化水素を含有する入口ガス流 10 が蒸発し、 Br_2 を加熱溶液からストリップする。次に、ライン 36 を通って Br_2 ストリッパーから出るストリップされた溶液は、熱交換器 53 によって少なくとも 50、より好ましくは約 30 に冷却でき、それによって溶液中の微量臭素が HBr 吸収装置 30 において精製低分子量（例えばメタン）ガスに奪われない。

【0025】

本発明の方法およびシステムの他の実施形態のいくつかの態様を一般的に示すブロックフロー図が図 4 に示されており、該図において、硫化水素を二硫化炭素に変換する本発明の方法を、ガスから燃料または化学物質への工程に組み込み得る。主にメタンを含有し、他の低分子量アルカンも含有してよく、約 0.001 ~ 20.0 mol% の硫化水素を含有するガス流を、約 1 バール ~ 約 75 バールの圧力で、ライン、パイプまたはコンジット 56 によって輸送または搬送し、臭素化反応器 60 に供給し得る。乾燥臭素蒸気をライン、パイプまたはコンジット 58 によって輸送または搬送でき、これも臭素化反応器 60 に供給し得る。ガス流および乾燥臭素蒸気は、図 2 に示されているように、臭素化反応器 60 に別々に導入してもよく、または当業者に明らかなように流入前に混合してもよい。存在する硫化水素を変換するために、第一量の臭素（好ましくは、存在する H_2S のモル比の 2 倍に等しい）を添加する。入口ガス流に存在するより高い反応性の硫化水素の存在下に、好ましい過剰メタン：臭素比を得るために、第二量の臭素も添加され、それによって反応器 60 に導入される混合物における低分子量メタン：乾燥臭素蒸気のモル比は約 2.5 : 1 を上回り、より好ましくは約 3 : 1 に等しい。反応器 60 は、混合物を約 250 ~ 約 530 の反応開始温度に加熱することができる入口予熱ゾーン（図示せず）を有してもよい。

【0026】

臭素化反応器 60 において、約 250 ~ 約 600 の温度、約 1 バール ~ 約 80 バール、より好ましくは約 1 バール ~ 約 30 バールの圧力で、低分子量アルカンを乾燥臭素蒸気と発熱反応させて、気体状臭化アルキルおよび臭化水素酸蒸気を生成し得る。本開示により当業者に明らかなように、臭素化反応器 60 における臭素化反応は、発熱性均一気相反応または不均一触媒反応であってよい。臭素化反応器 60 において使用し得る好適な触媒の非限定的な例は、下記を包含する：白金、パラジウム、または支持不定比 (non-stoichiometric) 金属オキシハロゲン化物、例えば FeO_xBr_y または FeO_xCl_y または支持金属オキシハロゲン化物、例えば、 $TaOF_3$ 、 $NbOF_3$ 、 $ZrOF_2$ 、 $SbOF_3$ （それらは Olahら、J. Am. Chem. Soc. 1985

10

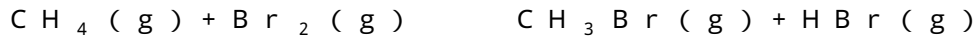
20

30

40

50

、107、7097-7105に記載されている)。操作温度範囲の上限は、臭素化反応の発熱的性質により供給混合物が加熱される反応開始温度範囲の上限より高くなり得ると考えられる。メタンの場合、臭化メチルの形成は、下記の一般的な全体的反応に従って起こると考えられる：

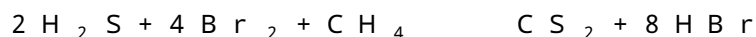


【0027】

均一気相臭素化反応のフリーラジカル機構により、ジ・プロモメタンおよびいくらかのトリ・プロモメタンおよび他の臭化アルキルも形成し得る。しかし、本発明の方法によるこの反応は、臭素化反応器60で使用されるアルカン：臭素比および温度および滞留時間により、臭化メチルへの比較的高度の選択性を伴って起こることが多い。例えば、メタンの臭素化の場合、約3：1のメタン：臭素比、約500の温度および約60秒の滞留時間が、モノハロゲン化臭化メチルへの選択性を平均約90%に増加させると考えられる。これらの条件において、いくらかのジプロモメタン、および検出限界に近い極少量のトリプロモメタンも臭素化反応において形成し得る。約2.6：1のより低いメタン：臭素比、約400のより低い温度、およびたった約5～10秒のより短い滞留時間を使用した場合、モノハロゲン化臭化メチルへの選択性は約65～75%の範囲に減少し得る。約2.5：1より有意に低いメタン：臭素比において、臭化メチルへの許容し得ない低選択性が生じ、さらに、望ましくないジ・プロモメタン、トリ・プロモメタンおよび炭素すすの有意な形成が観察される。高級アルカン、例えば、エタン、プロパンおよびブタンも臭素化でき、モノおよび多重臭素化化学種、例えば、臭化エチル、臭化プロピルおよび臭化ブチルを生じ得る。しかし、これらの高級アルカンは実質的にメタンより反応性であるので、これらはポリ臭素化され、メタンの有意な反応が起こる前にすすを形成し得る。従って、高級アルカンの臭素化はメタンの臭素化とは別に行なうべきである。

【0028】

図1に関して記載したように、硫化水素は、明らかに、メタンとの反応性より臭素との反応性が高く、従って、ガス流に存在するどの硫化水素も二硫化炭素に優先的に変換される。実際の反応機構にかかわらず、全体的正味反応は以下のものであると考えられる：



H_2S が過剰のメタンの存在下に検出できないレベルに実質的に完全に除去されるという事実によって立証されるように、 H_2S は、明らかに、メタンとの反応性より Br_2 との反応性が高い。

【0029】

臭化アルキル、二硫化炭素、臭化水素および任意の未反応低分子量アルカンを含む流出物を、ライン64によって臭素化反応器60から引きあげ得る。この流出物を、合成反応器70に流す前に、当業者に明らかなように、任意の好適な手段、例えば熱交換器(図示せず)によって部分的に冷却し得る。流出物が部分的に冷却される温度は、合成反応器70において臭化アルキルを高分子量炭化水素に変換することが所望される場合は約150～約420であり、合成反応器70において臭化アルキルをオレフィンに変換することが所望される場合は約150～約450である。合成反応器70は、オレフィン、高分子量炭化水素またはそれらの混合物を含む生成物を形成するために、アルキル単位をオリゴマー化すると考えられる。合成反応器70において、臭化アルキルは、約150～約450の温度範囲および約1～80バールの圧力において、好適な触媒上で発熱反応して、所望生成物(例えば、オレフィンおよび高分子量炭化水素)を生じ得る。この反応の間に存在する二硫化炭素は、有意な反応を受けないか、または合成反応器において使用される触媒の堆積または「被毒」を生じると考えられる。

【0030】

合成反応器70において使用される触媒は、炭化水素を生成するために臭素化アルカンの変換を触媒するのに好適な種々の物質のいずれかであってよい。特定の実施形態において、合成反応器70は触媒の固定床33を有し得る。ある種の状況において、特に、より大規模な用途において、合成触媒の流動床または移動床も使用してよく、それらはいくつ

10

20

30

40

50

かの利点、例えばコークスの一定除去および生成物組成に対する安定した選択性を有し得る。好適な触媒の例は、酸性イオン交換体であるという共通の機能を有し、かつ合成結晶性アルミノシリケートオキシド骨格も有するかなり広範囲な物質を包含する。特定の実施形態において、結晶性アルミノシリケートオキシド骨格中のアルミニウムの部分は、マグネシウム、ホウ素、ガリウムおよび/またはチタンで置換されていてもよい。特定の実施形態において、結晶性アルミノシリケートオキシド骨格におけるケイ素の部分は、リンで任意に置換されていてもよい。結晶性アルミノシリケート触媒は、一般に、結晶性アルミノシリケートオキシド骨格構造内に有意なアニオン電荷を有し、それは、例えばH、Li、Na、KまたはCsの群、またはMg、Ca、SrまたはBaの群から選択される元素のカチオンによって平衡化し得る。ゼオライト触媒は一般にナトリウム型で得られるが、プロトン性または水素型（水酸化アンモニウムとのイオン交換、次に、か焼することによる）が好ましく、または混合プロトン性/ナトリウム型も使用し得る。ゼオライトは、他のアルカリ金属カチオン、例えばLi、KまたはCs、アルカリ土類金属カチオン、例えばMg、Ca、SrまたはBa、または遷移金属カチオン、例えばNi、Mn、V、Wとのイオン交換によるか、または酸での処理によって修飾し得る。そのような化学処理および次のイオン交換は、電荷平衡化カウンターイオンに取って代わることができるが、さらにオキシド骨格中のイオンにも部分的に取って代わることができ、その結果、脱アルミニウム、またはオキシド骨格の結晶作製および構造の他の修飾も生じる。結晶性アルミノシリケートまたは置換結晶性アルミノシリケートは、微孔性またはメソ多孔性結晶性アルミノシリケートを包含し得るが、特定の実施形態において、合成微孔性結晶性ゼオライトも包含でき、例えば、ZSM-5のようなMFI構造であることができる。さらに、結晶性アルミノシリケートまたは置換結晶性アルミノシリケートは、特定の実施形態において、次に、Mg、Ca、SrまたはBa塩の水溶液で含浸し、か焼し、次に酸溶液で洗浄し得る。特定の実施形態において、合成微孔性ゼオライトを、ハロゲン化物塩、例えば臭化物塩、例えばMgBr₂であってよい塩の水溶液で含浸し、か焼し、次に酸洗浄せず、Mgが触媒上に添加剤として残り得る。任意に、結晶性アルミノシリケートまたは置換結晶性アルミノシリケートは、約0.1～約1重量%のPt、約0.1～5重量%のPd、または約0.1～約5重量%のNiを金属状態でさらに含有し得る。そのような物質は主に初めは結晶性であるが、いくつかの結晶性触媒は、初期のイオン交換または含浸または化学的脱アルミニウム処理によるか、または反応条件における操作によって、または再生の間に、いくらかの脱アルミニウム、結晶化度の減少またはそれらの両方を受けることがあり、従って、有意な非晶質性も有することがあり、それでもなお有意な、場合によっては向上した活性、および減少したコークスへの選択性を保持し得ることに注目すべきである。

10

20

30

40

50

【0031】

合成反応器70において使用される特定の触媒は、例えば、所望される特定の炭化水素生成物に依存する。例えば、C₃、C₄およびC₅、ガソリン範囲芳香族化合物およびより重質な炭化水素フラクションを主に有する炭化水素生成物が所望される場合、ZSM-5ゼオライト触媒を使用し得る。オレフィンおよびC₅、生成物の混合物を含有する炭化水素生成物を製造することが所望される場合、X型またはY型ゼオライト触媒またはSAPOゼオライト触媒を使用し得る。好適なゼオライトの例は、X型、例えば10-X、またはY型ゼオライトを包含するが、異なる細孔径および酸性度を有する他のゼオライトを本発明の実施形態に使用し得る。

【0032】

触媒の他に、合成反応器70が操作される温度は、所望される特定生成物への反応の選択性および変換を決定する重要なパラメータである。例えば、X型またはY型ゼオライト触媒が使用され、オレフィンの製造が所望される場合、合成反応器70を約250～500の範囲内の温度で操作することが望ましいと考えられる。または、約250～420の少し低い温度範囲で操作されるZSM-5ゼオライト触媒を含む実施形態において、合成反応器における環化反応は、C₇、フラクションが主に置換芳香族化合物および主にC₃～C₅、範囲の軽質アルカンを含有するように起こる。意外にも、ごく少ないエ

タンまたは $C_2 \sim C_3$ オレフィン成分が生成物に見出される。

【0033】

ZSM-5 触媒上で、約 100 ~ 約 2500 hr⁻¹ の範囲の GHSV において、400 に近づく温度上昇において反応する臭化メチルを含有するガス混合物の例において、臭化メチル変換は 90% 以上に増加するが、 C_5+ 炭化水素への選択性は減少し、より軽質な工程生成物、特にプロパンへの選択性は増加する。550 を超える温度において、臭化メチルのメタンおよび炭素質コークスへの高変換が生じ得ると考えられる。約 350 ~ 420 の範囲の好ましい操作温度において、反応の副生成物として、より少ない量のコークスが、操作中に経時的に、触媒上に蓄積し得る。コークスの蓄積は、反応条件および供給ガスの組成に依存して何百時間にもおよぶ時間にわたって、触媒活性の減少を生じ得るので問題となり得る。約 400 を超えるより高い反応温度、特に約 420 より高い温度は、メタンの形成に関係し、臭化アルキルの熱分解およびカーボンまたはコークスの形成、従って触媒の失活速度の増加を助長すると考えられる。反対に、範囲の下端の温度、特に約 350 より低い温度も、触媒からのより重質な生成物の脱離速度の減少により、失活の一因となり得る。従って、合成反応器 70 において、約 350 ~ 約 450 の範囲、好ましくは約 375 ~ 約 420 の範囲の操作温度が、パス当たりのより高い変換に対するより低い炭素質コークス形成または触媒上の重質生成物蓄積（これは必要とされる触媒量、リサイクルレートおよび機器寸法を最小限にする）によって、所望される C_5+ 炭化水素への選択性の増加とより低い失活速度とのバランスをとる。

10

【0034】

いくつかの実施形態において、触媒がインサイチュで定期的に再生され得る。触媒再生の 1 つの好適な方法において、反応器 70 を通常のプロセスフローから分離し、それを約 1 ~ 約 5 パールの範囲の圧力、約 400 ~ 約 650 の範囲の高温で、不活性ガスによってパージする。これは、実行可能である限り、触媒に吸着された未反応臭化アルキルおよびより重質な炭化水素生成物を除去すべきである。任意に、次に、約 1 パール ~ 約 30 パールの範囲の圧力、約 400 ~ 約 650 の範囲の高温において、反応器 70 に空気または不活性ガス希釈空気または酸素を添加することによって触媒を酸化してもよい。二酸化炭素、一酸化炭素および残留空気または不活性ガスは、再生時間中に反応器 70 から排出し得る。

20

【0035】

いくつかの実施形態において、流動床または移動床反応器システムを、固定床合成反応器の代わりに使用し得る。そのような実施形態において、触媒再生は、当業者に明らかなように、分離再生反応器において継続的または断続的に行なうことができる。

30

【0036】

合成反応器 70 からの流出物（これは、二硫化炭素、未反応低分子量アルカン、臭化水素およびオレフィン、高分子量炭化水素またはそれらの混合物を含有する）を、ライン 72 によって合成反応器 70 から引きあげ、生成物分離ユニット 80 に輸送し得る。ユニット 80 は、下記のような任意の好適な臭化水素除去法を使用することができる：水性洗浄液流の使用、または天然ガスまたは精油所ガス流を処理してオレフィンおよび高分子量炭化水素のような生成物を回収するために使用される脱水および液体回収法、例えば、固体床乾燥剤吸着、それに続く冷却凝縮、極低温膨張、または吸収油もしくは本発明の方法に使用し得る他の溶媒の循環。未反応アルカンは、ライン 82 によって臭素化反応器 60 に再循環させることができ、 C_3+ 炭化水素生成物および二硫化炭素は、それぞれライン 84 および 86 によって、さらなる処理、貯蔵または販売のために輸送される。

40

【0037】

生成物分離ユニット 80 からの流出洗浄液流（これは、一般に、HBr を溶解させるために水を使用した場合は臭化水素酸であり、ガス流を苛性アルカリ溶液と接触させた場合は水酸化ナトリウム水溶液である）は、ライン 88 によって臭素回収ユニット 90 に輸送される。HBr または NaBr は、臭素回収ユニット 90 において、空気または化学的酸化または電気分解によって、流出洗浄液流から除去されて、元素臭素を形成し、これをラ

50

イン 58 によって臭素化反応器 60 に再循環し得る。

【0038】

本発明の方法を、臭素化および合成段階を含む「ガスから燃料」法に組み込まれたものとして前記に説明し図 4 に示したが、硫化水素を二硫化炭素に変換することが望ましいと考えられる他の化学的方法（「ガスからメタノール」、「ガスからアンモニア」および「ガスから液体」（フィッシャー・トロプシュ）法を包含するがそれらに限定されない）に本発明の方法を組み込み得ることが、本説明により当業者に明らかである。

【0039】

本発明の方法の特定の実施形態が本明細書に記載されている。該方法に含まれる主要化学反応であると考えられる重要な態様を、それらが起こると考えられるので詳しく記載したが、副反応が起こり得ることを理解すべきである。本明細書に任意の特定副反応の記載がないことは、その反応が起こらないことを意味するものと考えべきでない。逆に言えば、記載されているものが網羅的または限定的であると考えべきでない。さらに、本発明の方法のいくつかの態様を模式的に示す図面が提示されているが、これらの図面は、本発明の何らかの特定方法を限定するものとみなすべきでない。

【0040】

本明細書に使用されている「高分子量炭化水素」という用語は、 C_{30} 鎖およびより長い炭化水素鎖を有する炭化水素を意味する。いくつかの実施形態において、高分子量炭化水素を直接的に製品（例えば、LPG、自動車燃料など）として使用し得る。他の例において、高分子量炭化水素流を、さらなる処理のための、中間生成物として、または供給原料として使用し得る。他の例において、高分子量炭化水素をさらに処理して、例えば、ガソリングレード燃料、ディーゼルグレード燃料、および燃料添加剤を製造し得る。いくつかの実施形態において、本発明の方法によって得られる高分子量炭化水素を、下記のものとして直接的に使用することができる：実質的芳香族含有量を有する自動車ガソリン燃料として、燃料混合原料として、またはさらなる処理のための供給原料として、例えば、ポリスチレンまたは関連ポリマーのような芳香族ポリマーを製造する工程の芳香族供給原料として、またはポリオレフィンを製造する工程のオレフィン供給材料として。本明細書において使用されている「オレフィン」という用語は、2～6 個の炭素原子および少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素を意味する。オレフィン、所望であれば、さらに処理することができる。例えば、いくつかの例において、本発明の方法によって製造されたオレフィンを、重合反応（例えば、メタロセン触媒を使用する反応）においてさらに反応させて、プラスチックまたは合成潤滑剤のような多くの最終製品に有用となり得るポリ（オレフィン）を製造し得る。

【0041】

高分子量炭化水素、オレフィンまたはそれらの混合物の最終用途は、下記の方法のオリゴマー化部分で使用される特定の触媒、ならびに工程に使用される操作パラメータに依存し得る。他の用途は、本開示により当業者に明らかである。

【0042】

いくつかの実施形態において、本発明は、供給ガス流を、好適な臭素源からの臭素と反応させて、臭化アルキルを製造することを含む。本明細書において使用されている「臭化アルキル」という用語は、モノ-、ジ-およびトリ-臭素化アルカン、およびそれらの組合せを意味する。次に、オレフィン、高分子量炭化水素またはそれらの混合物を形成するために、これらの臭化アルキルを好適な触媒上で反応させることができる。

【0043】

従って、本発明は、前記の目的および利点ならびにそれらに伴うものを達成するために十分に適合される。本明細書の教示により当業者に明らかな、異なっているが同等の方法で、本発明を改変し実施し得るので、先に開示した特定の実施形態は例示するものにすぎない。個々の実施形態について記載したが、本発明は、それらの全ての実施形態の全ての組合せを包含する。さらに、下記の特許請求の範囲に記載されている以外は、本明細書に示されている構成または設計の詳細は何ら限定されるものではない。従って、先に開示し

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 13/25706

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C07C 2/86; C25B 1/24; C07B 39/00 (2013.01) USPC - 585/709 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC - 585/709 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - all classes; NPL (key word limited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase; Google Scholar; DialogWeb Search Terms: "Carbon disulfide", production, methane, bromine, H2S, CS2, "hydrogen sulfide", WAYCULIS w2 John, TURNER w2 William, produc*, conver* | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 2,809,930 A (Miller) 15 October 1957 (15.10.1957); col 1, ln 55-70 | 1-20 |
| A | US 5,433,828 A (van Velzen et al.) 18 July 1995 (18.07.1995); abstract; col. 2, ln 17-33 | 1-20 |
| A | US 2009/0247796 A1 (Waycuilis) 01 October 2009 (01.10.2009); abstract | 1-20 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 28 March 2013 (28.03.2013) | | Date of mailing of the international search report 23 APR 2013 |
| Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201 | | Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 ウェイキューリス, ジョン ジェイ.

アメリカ合衆国 テキサス 77429, サイプレス, クウェイル ファームズ ロード 1
4902

(72)発明者 ターナー, ウィリアム ジェイ.

アメリカ合衆国 テキサス 77586, シーブルック, ゴールデンデール ドライブ 12
23

F ターム(参考) 4D020 AA10 BA01 BA08 BA23 BB03 BC03 BC05

4G146 AA26 BA12 BA48 BC02 BC08 BC18 BC22 BC32A BC33A BC42

CA01 CA06 CA11 CA15 CA16 CA20

4G169 AA02 BA07A CB81 DA06 ZA03A ZA04A ZA11A ZA41A

4H129 AA03 BA20 BB06 BC41 CA02 DA13 KA04 KB02 KC14Y KC16Y

KC17Y KC21Y NA20 NA22 NA23 NA26 NA27 NA46