

(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2014-508040

(P2014-508040A)

(43) 公表日 平成26年4月3日(2014. 4. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/04 (2006.01)	B O 1 D 53/04 B	4 D O 1 2
C 1 O L 3/10 (2006.01)	C 1 O L 3/00 B	4 G O 6 6
B O 1 D 53/02 (2006.01)	B O 1 D 53/02 Z	
B O 1 J 20/22 (2006.01)	B O 1 D 53/04 F	
B O 1 J 20/34 (2006.01)	B O 1 D 53/04 G	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-556772 (P2013-556772)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月27日 (2012. 2. 27)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年10月4日 (2013. 10. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/026753
 (87) 国際公開番号 W02012/118744
 (87) 国際公開日 平成24年9月7日 (2012. 9. 7)
 (31) 優先権主張番号 61/447, 824
 (32) 優先日 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/447, 812
 (32) 優先日 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/447, 835
 (32) 優先日 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的な硫黄除去方法

(57) 【要約】

CO₂を含むガス混合物から硫化水素を選択的に分離するための循環的な方法が、H₂Sが塩基性の非プロトン性の窒素化合物によって収着され得るように、収着条件下で、ガス混合物を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させて、H₂Sを塩基性の化合物と反応させることによって、操作される。次に、収着されたH₂Sを含有する化合物を、H₂Sが脱着される脱着条件に供することができ、収着剤がサイクルの別の収着工程に使用できる状態になる。塩基性の窒素化合物は、多孔質の固体の収着剤、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライト、あるいはメソ多孔質および／またはマクロ多孔質の固体の酸化物などの固体酸化物上に担持され得る。本方法は、サイクルの収着部分と脱着部分との間で、好ましくは高速サイクル運転で、圧力スイング、温度スイング、分圧スイング、ページ置換、またはそれらの組合せを用いて操作され得る。

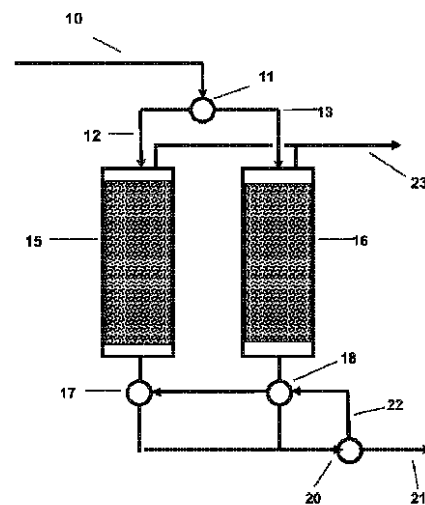


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CO₂ および H₂S を含む供給ガス混合物から H₂S を選択的に分離するための循環的な方法であって、

a) 収着条件下で、前記供給ガス混合物を、前記供給ガス混合物中の前記 H₂S の少なくとも一部と反応する塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

b) 前記 H₂S を前記収着剤中または前記収着剤上に収着させる工程と、

c) 前記収着剤を、前記収着された H₂S の少なくとも一部が脱着される脱着条件に供する工程と、

d) 前記供給ガス混合物よりも高いモル%の H₂S を含む H₂S 富化生成物流を回収する工程と

を含む方法。

【請求項 2】

前記塩基性の窒素化合物が第 3 級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミンおよび／またはメチルジエタノールアミン）、アミジン、グアニジン、ビグアニジンまたはそれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記塩基性の窒素化合物を多孔質の固体（例えば、MCM-41、MCM-48、SBA-1、SBA-2、SBA-3、SBA-15、KIT-1、KIT-5、KIT-6 およびそれらの組合せを含むシリカなどのメソ多孔質および／またはマクロ多孔質の固体の酸化物）上に担持させる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記塩基性の窒素化合物が化学反応によって前記多孔質の固体上にグラフトされている、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

(a) 前記脱着工程の全圧が、前記収着工程の全圧よりも低いこと、

(b) 前記脱着工程における H₂S の分圧が、前記収着工程における H₂S の分圧よりも低いこと、および

(c) 前記収着工程における圧力が、前記 H₂S に加えて CO₂ を前記ガス流から収着させるような圧力であること

のうちの 1 つ以上であるように、前記収着工程および前記脱着工程が異なる温度で行われ、かつ／または前記収着工程および前記脱着工程が異なる圧力で行われる、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記収着された H₂S の少なくとも一部が、非収着性の不活性なパージガスによって、および／または置換パージガスによって脱着される、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

脱着が、少なくとも 2 つの工程で各工程において異なる圧力の条件下で行われ、前記収着工程において収着された前記 CO₂ の大部分が前記第 1 の脱着工程において脱着され、前記収着工程において吸着された前記 H₂S の大部分が前記第 2 の脱着工程において脱着されるように、前記第 1 の脱着工程の圧力が前記第 2 の脱着工程の圧力よりも高い、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

1 分未満の合計サイクル時間で、前記収着条件と前記脱着条件との間において循環的に操作される、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記収着工程中の前記 CO₂ の分圧および前記 H₂S の分圧が約 1 バール未満である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記供給ガス混合物が 5 モル % 未満の水を含有する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記供給ガス混合物中よりも低い含量の H_2S を含む供給ガス生成物流を回収する工程をさらに含み、

(a) 前記供給ガス混合物が約 10 v p p m ～ 約 10,000 v p p m の H_2S を含有し、前記供給ガス生成物流が約 4 v p p m 未満の H_2S を含有し、かつ／または

(b) 前記供給ガス混合物が少なくとも 5 モル % の CO_2 を含有し、前記供給ガス生成物流が前記供給ガス混合物よりも最大でも 5 モル % 少ない CO_2 を含有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 12】

H_2S および CO_2 を含む天然ガス原料流から H_2S を選択的に分離するための循環的な方法であって、

(i) H_2S 収着条件下で、前記天然ガス原料流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

(ii) 前記 H_2S が前記収着剤によって吸着されるように、前記天然ガス原料流中の前記 H_2S の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

(iii) 天然ガス生成物流を回収する工程と、

(iv) 前記収着された H_2S を含有する前記収着剤を、前記収着剤中の前記 H_2S の少なくとも一部が前記収着剤から脱着される脱着条件に供する工程と、

20

(v) 前記天然ガス原料流よりも高いモル % の H_2S を含む H_2S 富化生成物流を回収する工程と、

(vi) 前記 H_2S 富化生成物流の少なくとも一部をクラスプラントに送る工程と、

(vii) 前記サイドストリーム中の前記 H_2S から硫黄を回収する工程であって、前記天然ガス生成物流が、前記天然ガス原料流よりもモル % で低い含量の H_2S を含み、任意選択的に、前記収着剤によって収着される CO_2 よりも高いモル % の H_2S が前記塩基性の化合物によって収着される工程とを含む方法。

【請求項 13】

30

(a) 前記天然ガス原料流が約 10 v p p m ～ 約 10,000 v p p m の H_2S を含有し、前記天然ガス生成物流が約 4 v p p m 未満の H_2S を含有し、かつ／または

(b) 前記天然ガス原料流が少なくとも 5 モル % の CO_2 を含有し、前記天然ガス生成物流が前記天然ガス原料流よりも最大でも 5 モル % 少ない CO_2 を含有する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

(a) 前記脱着工程の全圧が前記収着工程の全圧よりも低いこと、

(b) 前記脱着工程における H_2S の分圧が前記収着工程における H_2S の分圧よりも低いこと、および

(c) 前記収着工程における圧力が、前記 H_2S に加えて CO_2 を前記ガス流から収着させるような圧力であること

40

のうちの 1 つ以上であるように、前記収着工程および前記脱着工程が異なる温度で行われ、かつ／または前記収着工程および前記脱着工程が異なる圧力で行われる、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】

生産組成物に由来する H_2S および CO_2 を含む天然ガス原料流から H_2S および CO_2 を分離するための循環的な方法であって、

(i) H_2S 収着条件下で、前記天然ガス原料流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

(ii) 前記 H_2S および前記 CO_2 が前記収着剤によって吸着されるように、前記天

50

然ガス原料流中の前記 H_2S および前記 CO_2 の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

(iii) 天然ガス生成物流を回収する工程と、

(iv) 前記収着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 H_2S よりも高いモル%の CO_2 が脱着される第1の脱着条件に供する工程と、

(v) 前記天然ガス原料流よりも高いモル%の CO_2 を含む CO_2 富化生成物流を回収する工程と、

(vi) 前記収着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 CO_2 よりも高いモル%の H_2S が脱着される第2の脱着条件に供する工程と、

(vii) 前記天然ガス原料流よりも高いモル%の H_2S を含む H_2S 富化生成物流を回収する工程と、

(viii) CO_2 を含む前記サイドストリームを前記生産組成物中に再注入する工程であって、前記天然ガス生成物流が前記天然ガス原料流よりも低いモル%の H_2S および CO_2 を含む工程と

を含む方法。

【請求項16】

前記 H_2S 富化流の少なくとも一部をクラウドプラントに送る工程と、前記 H_2S 富化流から硫黄を回収する工程とをさらに含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

H_2S および CO_2 を含む供給ガス流から H_2S および CO_2 を分離して、 H_2S を含む第1の生成物ガス流と、 CO_2 を含み H_2S が減少した第2の生成物ガス流とを生成するための循環的な方法であって、

(i) H_2S 収着条件下で、前記供給ガス流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

(ii) 前記 H_2S および前記 CO_2 が前記収着剤によって吸着されるように、前記供給ガス流中の前記 H_2S および前記 CO_2 の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

(iii) 前記吸着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 H_2S よりも高いモル%の前記 CO_2 が脱着される CO_2 脱着条件に供する工程と、

(iv) 前記供給ガス流よりも高いモル%の CO_2 を含む CO_2 富化生成物流を回収する工程と、

(v) 前記吸着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 CO_2 よりも高いモル%の H_2S が脱着される H_2S 脱着条件に供する工程と、

(vi) 前記供給ガス流よりも高いモル%の H_2S を含む H_2S 富化生成物流を回収する工程と

を含む方法。

【請求項18】

前記 CO_2 富化生成物流が前記供給ガス流よりも低いモル%の H_2S を含み、かつ／または前記 H_2S 富化生成物流の少なくとも一部が、硫黄の回収のためにクラウドプラントに送られる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記供給ガス流が少なくとも合計で50モル%の H_2S および CO_2 を含み、前記供給ガス流が、生産組成物に由来する天然ガス流から H_2S および CO_2 を分離して得られる予め分離された汚染物質流であり、前記 CO_2 富化流が前記生産組成物中に再注入される、請求項18に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、混合ガス流から酸性硫黄含有ガスを選択的に除去するための方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

場合により50MPaもの高さの高圧で生成されることが多い、多くのガス田からの天然ガスは、ガスが市場まで輸送され得る前に様々な程度に除去される必要があるかなりのレベルの H_2O 、 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、メルカプタン類および／または重質炭化水素類を含有し得る。メタンを回収された成分として残すようにできる限り多くの酸性ガス H_2S および CO_2 が天然ガスから除去されるのが好ましい。この軽質成分の回収のわずかな増加が、プロセスの経済性を著しく向上させ、資源の好ましくない損失を防ぐのにも役立ち得る。有害な不純物が除去される場合、80体積%超、好ましくは90体積%超のメタンを回収するのが望ましい。天然ガス輸送パイプラインのための規格が、典型的に、 H_2S 含量を4vppm程度の低さに制限している一方、2～3パーセントというより緩い規格が、典型的に、 CO_2 については許容されているため、多くの場合、 H_2S の有効な除去が、 CO_2 除去より重要である。汚染物質除去方法が、これらの2種のガス間で非選択的であるかまたは CO_2 除去に有利である場合、処理は、不必要に厳密になり、処理コストが増大する。したがって、 CO_2 と比べて H_2S に対して選択的な天然ガス処理方法が、経済的に魅力的である。

10

【0003】

天然ガス処理は、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、または様々なゼオライトなどの固体の収着剤を用いて行われることが多い。十分に確立した圧力スイング吸着(PSA: pressure swing adsorption)法が、1960年代頃からこのように使用されてきた。PSA法では、固体の収着剤は、容器に収容され、汚染物質ガスを高圧で吸着し、収着剤の設計収着能が得られる場合、ガス流が、別の収着容器に切り替えられる一方、第1の容器における圧力は、吸着剤成分を脱着するように低下される。次に、容器がサイクルの収着部分に戻される前に、不活性(非反応性)ガス(as)または処理された生成ガスを用いたストリップング工程が続き得る。分圧スイングまたは置換ページ吸着(PPSA)、高速サイクル圧力スイング吸着(RCPSA)、二重床(または二重)PSA法、および高速サイクル分圧スイングまたは置換ページ吸着(RCPPSA)技術を含む従来のPSA(cPSA)法の変形例が開発されてきた。

20

【0004】

温度スイング吸着(TSA: temperature swing adsorption)は、収着された成分が、再生段階の容器への高温ガス、例えば、空気の流入によって典型的に得られる温度の上昇によって脱着される圧力スイング技術の代替となる。高速サイクル熱スイング吸着(RCTSA: rapid cycle thermal swing adsorption)は、典型的に、2分未満の短いサイクルを用いた従来のTSA法の変形例である。TSA法は、一般に、いくつかの技術供給業者から商業的に利用可能であるが、大規模な高速サイクルTSAユニットの従来技術は、あまり進んでいない。大規模な低速(約10時間)サイクルで内部加熱されたTSAが、厳密な脱水およびメルカプタン除去のための天然ガス処理に使用されてきた。内部加熱された熱スイング吸着法では、接触器を加熱するのに使用されるガスまたは流体は、吸着剤材料と直接接触する。したがって、再生中に接触器を加熱するのに使用されるガスまたは流体は、供給ガス(又はフィードガス)が吸着工程中に通過するのと同じ流路を通過し得る。外部加熱された熱スイング吸着法は、接触器を加熱し、冷却するガスが、供給ガスと接触する吸着剤と混合されないように、接触器を加熱し、冷却するのに使用されるガスまたは流体を搬送する別個の組の流路を有する接触器を用いる。

30

40

【0005】

同様の汚染物質を含有する他のガス流が、様々な工業的方法、特に、石油精製、および石油化学方法において見られる。石油精製の際、例えば、水素化脱硫方法は、プロセス中に水素の循環流から形成される硫化水素を除去する分離方法を用いる。従来、アミンスクラバが、水溶液の形態の、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DE

50

A)、トリエタノールアミン (TEA)、メチルジエタノールアミン (MDEA)、およびジイソプロピルアミン (DIPA) などの液体アミン収着剤を用いて、この目的のために使用される。

【0006】

従来、硫化水素スクラビングに使用されるものなどの液体の収着剤系が、別個の収着および再生容器を用いて密閉サイクルで動作し、これらの容器を通して、液体の収着剤が、収着ー再生ループ中で連続的に循環され、収着ー再生ループでは、収着は、典型的に、汚染物質の収着のために最適化された温度で行われ、再生は、再生塔において、通常、より高い温度の蒸気によるストリッピングによって行われる。不活性ガスストリッピングも、収着された汚染物質種を除去するのに有用である可能性がある。

10

【0007】

アミン種による CO_2 の捕捉が、第1級および第2級アミンのためのカルバミン酸塩の形成によって、さらに、水が存在する場合はアンモニウムの重炭酸塩の形成によって行われる。第3級アミンが、存在する水とともに用いられる場合、プロトン移動を必要とするカルバミン酸塩の形成は起こり得ず、反応は、 H_2O が存在する必要がある一連の反応における重炭酸塩の形成に限られる。水がない場合、第3級および他の非プロトン性塩基性窒素種は、重炭酸塩の形成が可能でないため、 CO_2 と反応しない。硫化水素 (H_2S) は、ブレンステッド酸であり、それは、水の存在下および非存在下で、 H_2S からアミン種へのプロトンの移動による単純な酸/塩基反応によって第3級または非プロトン性アミン、アミジン、グアニジン、およびビグアニドを含む全ての十分に塩基性のアミン種と反応して、硫化アンモニウム (第3級アミンの場合、三置換硫化アンモニウム塩) を可逆的に形成する。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

(発明の要旨)

ここで、本発明者らは、 CO_2 および場合により CO_2 、 SO_2 を含む他の酸性ガス、ならびに N_2 、メルカプタン類および/または重質炭化水素類などの他のガス状成分を含むガス混合物からの硫化水素の選択的な収着 (又は吸着) のための循環的な方法 (又はサイクリックプロセス (cyclic process)) を考案した。この方法は、非水性系における第3級および他の非プロトン性のルイス塩基と H_2S との選択的な反応を用いる。

30

【0009】

本発明によれば、 CO_2 を含むガス混合物から硫化水素を選択的に分離するための方法は、 H_2S が非プロトン性の窒素化合物によって収着されるように、収着条件下で、ガス混合物を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤 (又は吸着剤) と接触させて、 H_2S をこの塩基性の化合物と反応させる工程を含む。次に、収着された H_2S を含有する化合物を、 H_2S が脱着 (又は脱離) される脱着条件に供することができ、収着剤がサイクル中の別の収着工程に使用できる状態になる。

【0010】

塩基性の非プロトン性の窒素化合物は、ガス精製およびガス分離方法に従来から使用されているものなどの多孔質の固体の収着剤、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、および/または酸性または非酸性ゼオライトなどの固体の酸化物 (混合酸化物を含む) 上に担持され得るのが有利である。高い表面積を有するメソ多孔質およびマクロ多孔質の材料が好ましい。

40

【0011】

本方法は、サイクルの収着部分と脱着部分との間の圧力スイングおよび/または温度スイングで操作され得る。本発明の方法は、分圧スイングまたは置換パージ吸着 (PPSA)、二重床 (または二重) PSA (高速サイクル PSA (RCPSA)、高速サイクル分圧スイングまたは置換パージ吸着 (RCPPSA) 技術などの高速サイクルの変形例 (又

50

はバリエーション)が好ましい)、および熱スイング法(高速サイクル温度スイング吸着(RCTSA)が好ましい)などの変形例(又はバリエーション)で操作されるのに適している。

【0012】

本方法は、 H_2S および CO_2 が主成分である流れ(又はストリーム)、例えば、これらの2種の汚染物質(又はコンタミネント)が天然ガス流から予備分離工程において除去された非選択的な分離方法から得られる流れ(又はストリーム)から H_2S を選択的に分離するのに特に有用である。この種の予備分離された流れは、典型的に、 H_2S および CO_2 を合わせて、少なくとも50モル%、例えば少なくとも80モル%あるいは少なくとも90モル%含有するであろう。また、これは、 H_2S および CO_2 を、その両方を含む天然ガス流から個々に分離するのに使用されてもよい。 H_2S および CO_2 を除去するための単一工程の分離では、流入ガス流は、 H_2S が減少された生成物天然ガス流および H_2S を含有するサイドストリーム(side stream)を生成するように、 CO_2 に優先して H_2S を収着するように処理されてもよく、このサイドストリームは、例えば、硫黄の回収のためにクラウス(Claus)プラントに送られ得る。流入流が、かなりの量の CO_2 (これは除去され、次に、(例えば、圧力維持のために生産組成物(producing formation)へと再注入するために)使用される)を含有する天然ガス流である場合、本方法の優先的な脱着特性を用いて、 H_2S が減少した生成物流および H_2S の含量が減少した CO_2 再注入流を形成することができ、これが、上記の生産組成物におけるこの汚染物質の蓄積の可能性を有する再注入のために使用され得る。この場合、流入する天然ガス流は、 H_2S および CO_2 の両方のレベルが低下した生成物天然ガス流を生成するように H_2S および CO_2 の両方が収着されるように塩基性窒素吸着剤で処理され得る。次に、収着された H_2S および CO_2 を含有する塩基性の窒素化合物に、2段階の脱着を行うことができ、この2段階の脱着において、この2種の汚染物質に対して塩基性の窒素化合物の吸着特性の差異が効果的に用いられる。脱着の第1の工程において、 H_2S ほど強く結合されていない CO_2 が、優先的に脱着されて、脱着された CO_2 を含むサイドストリームが形成され得る。 H_2S は、吸着剤により強く結合されているため、選択される条件下で、この段階で吸着剤に結合されたままであり得る。次に、 H_2S をまだ含有する吸着剤は、条件が H_2S 脱着に有利であるように選択される第2の脱着工程に送られ得る。次に、この工程において脱着される H_2S が、クラウスプラントに送られ得る一方、この脱着された CO_2 を含有する他のサイドストリームが、生産組成物に再注入され得る。

【0013】

さらに、以下の文献が、本出願に関するものとして、およびそれらの関連する開示内容のために、全体が参照により本明細書に援用される：それぞれ2011年3月1日出願された、米国仮特許出願第61/447,806号明細書、同第61/447,812号明細書、同第61/447,824号明細書、同第61/447,835号明細書、同第61/447,848号明細書、同第61/447,869号明細書、および同第61/447,877号明細書、ならびにそれらに対する優先権を主張して出願された7つの米国非仮特許出願。さらに、以下の文献が、本出願に関するものとして、およびそれらの関連する開示内容のために、全体が参照により本明細書に援用される：それぞれ2011年3月1日出願された、米国仮特許出願第61/448,117号明細書、同第61/448,120号明細書、同第61/448,121号明細書、同第61/448,123号明細書、および同第61/448,125号明細書、2012年2月3日出願された同第61/594,824号明細書、およびこれと同日に出願されたRobert F. Tammeraraによる「Apparatus and Systems having a Rotary Valve Assembly and Swing Adsorption Processes Related Thereto」という発明の名称の出願、ならびにそれらに対する優先権を主張する任意のPCT出願および米国非仮特許出願。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】非水性、固体、非プロトン性の塩基性窒素吸着剤系を用いるガス分離ユニットの高度に簡略化された概略図である。

【図2】MCM-48上に担持されるグアニジン塩基についての H_2S および CO_2 吸着等温線を示す。

【図3】第3級アミノ基で官能化されたKIT-6上の H_2S および CO_2 の吸着等温線を示す。

【図4】第3級アミノ基で官能化されたSBA-15上の H_2S および CO_2 吸着等温線を示す。

【図5】実施例6の H_2S 破過（ブレイクスルー）実験についての吸着および脱着サイクルを示す。

【図6】実施例6の H_2S 破過（ブレイクスルー）実験についての吸着および脱着サイクルを示す。

【図7】実施例7の破過（ブレイクスルー）実験についての吸着および脱着サイクルを示す。

【図8】実施例7の破過（ブレイクスルー）実験についての吸着および脱着サイクルを示す。

【図9】水なしで行われる実施例7の吸着サイクルと比較した際の、 H_2S が水の存在下で吸着される実施例8の破過（ブレイクスルー）実験についての吸着サイクルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

（実施形態の詳細な説明）

方法（又はプロセス）の構成

水性、固体、非プロトン性の塩基性窒素吸着剤系を用いて、圧力スイング吸着モードで動作する天然ガス精製ユニットの高度に簡略化された概略図が、図1に示される。圧縮機、加熱器、冷却器、減圧弁、および動力回収タービンなどの付属機器は、典型的に従来どおりであるため、図示されていない。 H_2S および CO_2 、ならびに場合により、 N_2 、 SO_2 、メルカプタン、および重質炭化水素（ C_{3+} ）などの他の汚染物質を含有する流入天然ガス流が、管路10を通して精製ユニットに入り、マニホールド弁11へと移動することができ、ここで、天然ガス流は、2つの分岐管路12、13のうちの1つに送達され、分岐路は、次に、流入ガス流を、制御されたサイクルにしたがって、2つの吸着容器15、16のうちの1つに送る。吸着容器は、固体吸着剤材料の固定床を含むことができ、その少なくとも一部が、後述されるように、 H_2S に対して選択的である。吸着床は、それに加えてまたはその代わりに、他の種に対して選択性を有する材料を含有し得る。好ましい一実施形態において、床は、 H_2S 選択的吸着剤を含有する初期部分および CO_2 選択的吸着剤を含有する最終部分に分割され得る。それに加えてまたはその代わりに、床は、平行流路接触器として構成され得る。好ましい床構造の例としては、以下に限定はされないが、全て参照により本明細書に援用される、米国特許第7,959,720号明細書、同第7,938,886号明細書、同第7,731,782号明細書、および同第7,947,120号明細書に提供されるものが挙げられる。サイクルの吸着段階において床中の吸着剤材料の床に通した後、精製されたガスは、2つの分岐管路のうちの1つを通してそれぞれの容器を出ることができ、排気マニホールド弁17または18へと、そしてそこからマニホールド弁20へと移動することができる。精製されたガスは、管路21を通してユニットを出ることができ、一方、一部は、吸着された汚染物質 H_2S が特定の容器中の吸着段階の終了時に2つの吸着容器15、16のうちの1つ中の吸着剤材料からパージされる場合、反対方向に管路22を通してパージ流として再利用され得る。PSA運転において、床は、パージの前、および／またはTSA運転中に減圧され得るのが有利であり、床は、パージの前に加熱され得るのが有利である。脱着された汚染物質を含有するパージガスが、管路23を介して容器から排気され、濃縮された汚染物質が回収され、処理され得る。

10

20

30

40

50

【0016】

P S Aモードでの運転では、流入ガスは、サイクル制御装置によって制御される一定時間にわたって、および／または汚染物質の破過（ブレイクスルー）が容器中の流れ制御装置によって示されるまで、収着材料の所定の床にわたって通され得る。この時点で、マニホールド弁は、収着段階になっている容器中へのおよび容器から出るガスの流れを停止し、それを、新たにパージされる材料を含む他の容器に向け直すように動作され得る。次に、マニホールド弁は、収着された汚染物質が収着材料から排気管路23中へと選択的に放出され得るように、収着に使用される容器中の圧力の低下を可能にするように制御され得る。脱着は、弁20を通る管路22を介して入れられる、リサイクル生成物および／またはN₂などの不活性ガスを含むガス流でパージすることによって、好ましくは、圧力低下段階の終わり頃／終了時に補助されてもよい。パージ流は、収着される汚染物質のストリッピングを容易にするのに必要な場合、加熱されてもよい。

10

【0017】

本方法の選択性には、典型的に、非水性の収着剤を用いた運転が有利に働くため、系の含水量を比較的低いレベルに維持するのが好ましいことがある。しかしながら、これは、比較的低いレベルの、流入ガス流中の水、例えば、全流入ガス流のモル組成を基準にして、5モル%未満、好ましくは2モル%未満または0.1モル%未満（1000ppm未満）の水と整合しない。しかしながら、ガス流からの水が、収着剤に蓄積する傾向がある場合、例えば、ガストリッピング、乾燥器への通過、加熱、および／または減圧下での蒸発によって、水の除去のために収着剤の後流を除去するのが望ましいことがある。本明細書の実施形態は、それに加えてまたはその代わりに、供給ガスを本明細書に記載される吸着剤系に曝す前に、系への流入供給ガスを乾燥させて、それから水の一部を、乾燥器、沈降分離装置（precipitator）、凝縮器、デミスタ（demister）、コアレッサ（coalescer）、および／または乾燥剤によって除去することを含み得る。

20

【0018】

収着剤

本発明の方法に使用される収着剤は、塩基性の非プロトン性の窒素化合物であり得る。この種の化合物は、典型的に、上述のとおり、水なしでは、CO₂との化学吸着反応に入らないが、それらは、典型的に、H₂Sとの反応を行う。この化学反応性の差異を用いて、収着されたH₂SとCO₂とを選択的に区別することができる。収着剤は、液体形態でおよび／または多孔質の固体担体上で使用され得る。

30

【0019】

多種多様な塩基性窒素含有化合物が、重要な収着剤として使用されてもよい。必要に応じて、このような化合物の組合せが使用されてもよい。H₂S吸着についての所望の選択性の要件は、含窒素基が非プロトン性である（すなわち、プロトン供与体として働くことができない）ことである。したがって、このような含窒素基は、酸性の、解離性の水素原子を含有し得ず（第1級または第2級アミンなど）、これは、水なしでのCO₂化学吸着反応のための経路としてのカルバメートの形成のための必要条件である。化合物全体が非プロトン性である必要はなく（その可能性はあるが）、化合物中の窒素含有基のみが非プロトン性であることが必要とされる。非プロトン性窒素種はまた、典型的に、一般的な反応条件下で非求核性である。好適な窒素化合物としては、必ずしも以下に限定はされないが、トリエチルアミン、トリエタノールアミン（TEA）、メチルジエタノールアミン（MDEA）、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミンなどの第3級アミン、ならびにイミン、複素環イミンおよびアミン、ジメチルアミジンなどのアミジン（カルボキシアミジン（carboxamide））、グアニジン、トリアザピシクロデセン、イミダゾリン、およびピリミジンなどの、環状、多環状、および非環状構造を有する非プロトン性含窒素塩基が挙げられる。それに加えてまたはその代わりに使用され得る他の化合物としては、N, N-ジ（低級アルキル）カルボキシアミジン（ここで、低級アルキルは、好ましくはC₁～C₆アルキルである）、N-メチルテト

40

50

ラヒドロピリミジン (MTHP)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセー 7-エン (DBU)、1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー 5-エン (TBD)、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー 5-エン (MTBD)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー 5-エン (DBN)、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジンおよびビグアニドなどの式 ($R^1 R^2 N$) ($R^3 R^4 N$) $C=N-R^5$ の置換グアニジン (ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、好ましくは低級アルキル ($C_1 \sim C_6$) であり、 R^5 が、好ましくは H または低級アルキル ($C_1 \sim C_6$) である)、ならびにそれらの組合せが挙げられる。高級アルキル、シクロアルキル、アリール、アルケニル、および置換アルキルならびに他の構造などのこれらの化合物上の他の置換基も使用されてもよい。

10

【0020】

いくつかの実施形態において、より高塩基性の非プロトン性の窒素化合物が、 H_2S 収着に有利な塩基性条件を維持することが可能であるため、好ましいことがある。このため、少なくとも 9.0 の pK_a (水溶液中 25°C で測定または予測されるかまたは別の溶媒中で測定され、水溶液での値 (aqueous value) に換算される酸解離定数) を有する塩基が好ましいことがあるが、少なくとも 10.0、少なくとも 12.0、または少なくとも 13.0 のより高い値が、 H_2S の向上した/最適な化学吸着に望ましいことがある。塩基の pK_a 値の十分な予測を行う有用な手段は、Advanced Chemistry Development, Inc. (110 Yonge Street, Toronto, Ontario, Canada M5C 1T4) から入手可能な ACD/PhysChem Suite (pK_a を含む基本的な物理化学的特性の予測のための一連のソフトウェアツール) によって提供され得る。(ジメチルスルホキシド中の) 限られた数の化合物の例示的な pK_a 値が、Bordwell のオンライン pK_a データベース、<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm> (に見られる)。

20

【0021】

固相収着剤

本方法は、液相における塩基性収着剤を用いて操作されてもよいが、好ましくは、塩基性収着剤が多孔質の固体担体上に担持される吸着法として操作され得るかまたはそのような吸着法を含み得る。固相収着剤を用いて操作するために、塩基性の窒素化合物は、(大抵がそうであるように) 液体である場合、好ましくは比較的高い表面積の多孔質の固体担体または担体材料上に担持され得る。塩基性の化合物が固体である場合、それは、溶液を形成するように溶解されてもよく、次に、この溶液は、担体材料を含浸するのに使用され得る。この種の担体は、水素添加、水素化処理、水素化脱ろうなどの接触法における触媒として使用されることが多い。一般的な担体材料としては、炭素 (活性炭) および/またはアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、マグネシア、およびゼオライトを含む、金属および半金属の多孔質の固体の酸化物および混合酸化物、ならびにそれらの組合せが挙げられる。それに加えてまたはその代わりに、多孔質の固体ポリマー材料が、収着反応が行われる環境に抵抗性がある限り好適であり得る。ガス流の成分が、比較的小さい分子寸法を有する傾向があるため、担体の最小細孔径自体が、著しい制限要因にはなり得ないが、塩基性の窒素化合物が含浸される場合、小さい細孔径および中間の細孔径のゼオライト (ゼオライト 4A、エリオン沸石、ZSM-5、ZSM-11 など) の細孔系への入口が、(嵩高な) アミン成分によって閉塞されることがあり; このため、特に比較的大きい分子寸法の塩基を有する、より小さい細孔の材料が好ましくないことがある。しかしながら、12員環系を有する大きい細孔径のゼオライト (ZSM-4、ゼオライト X などのフォージャサイトおよび Y、REY、および USY などを含むゼオライト Y の変形例など) が、用いられる塩基性の窒素化合物の寸法によっては好適であり得る。細孔の一部が、塩基性成分を受け入れ、また、ガス流の成分への十分な到達を可能にするのに十分に大きい開口を有することになるため、異なる細孔径の範囲を有するアモルファスの多孔質の固体が、本明細書の実施形態に用いられてもよい。酸性度の高い反応部位を含有する担体が、より高

30

40

50

活性のゼオライトと同様に、窒素化合物との反応時のファウリング反応の影響をより受けやすい傾向があり得るため、いくつかの実施形態において、一般に、酸性度の低い担体より好ましくないことがある。

【0022】

好ましい種類の固体酸化物担体としては、MCM-41（六方晶系）、MCM-48（立方晶系）を含む、M41Sシリーズのシリカ化合物などのメソ多孔質および／またはマクロ多孔質シリカ材料、ならびにSBA-1、SBA-2、SBA-3、およびSBA-15などの他のメソ多孔質材料、ならびにKIT-1、KIT-5、およびKIT-6などのKITシリーズのメソ多孔質材料が挙げられる。マクロ多孔質シリカおよびDavisil（登録商標）製品、例えば、Davisil 634（登録商標）（約6 nmの細孔径、約480 m²/gの細孔体積）、Davisil 635（登録商標）（約6 nm、約480 m²/g）、および／またはDavisil 644（登録商標）（約15 nm、約300 m²/g）として入手可能な市販のマクロ多孔質シリカなどの他の酸化物担体が好適であり得る。IUPACの定義によれば、メソ多孔質材料は、約2 nm～約50 nmの細孔径を有するものであり、マクロ多孔質材料は、約50 nmを超える細孔径を有するものである。IUPACによれば、メソ多孔質材料は、メソ構造中で無秩序であるかまたは秩序があり得る。好ましいメソ多孔質およびマクロ多孔質担体材料は、塩基化合物による処理の前に、少なくとも300 m²/g、例えば、少なくとも500 m²/gのBET表面積を特徴とし得る。M41S材料およびその合成は、それらの説明について言及された、米国特許第5,102,643号明細書、同第5,057,296号明細書、同第5,098,684号明細書、および同第5,108,725号明細書を含むいくつかのMobilの特許、ならびに「The Discovery of ExxonMobil's M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves」、Kresgeら、Studies in Surface Science and Catalysis, 148, Ed. Terasaki, Elsevier bV 2004の文献において記載されている。SBA-15は、「Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores」、Dongyuan Zhaoら（1998）、Science 279（279）に記載されている。KIT-1は、米国特許第5,958,368号明細書に記載され、KITシリーズの他のメンバーは、公知である（例えば、Nanoscale Res Lett., 2009 November, 4（11）：1303-1308におけるKIT-6を参照されたい）。

【0023】

以下に示されるように、担体上への異なる吸着剤分子の使用によってH₂S/CO₂選択性を制御する可能性に加えて；材料のH₂S/CO₂選択性は、多孔質担体構造の慎重な選択によって調整可能であり、吸着剤の選択性を調整する可能性がかなりある。

【0024】

塩基性の窒素化合物は、単に、担体材料上に物理的に収着されてもよい（例えば、含浸によってあるいは塩基自体または前駆体または誘導体との化学反応によって担体材料と結合されるかまたはグラフトされ、その際、収着剤種を担体上に固定するために、置換基が担体材料との反応のための部位を提供する）。しかしながら、典型的に、結合は、有効な固相収着剤材料に必要とされない。反応性の表面基（ゼオライトおよびM41Sシリカ酸化物に見られるシラノール基など）を含有する担体材料は、典型的に、トリメトキシシリルプロピルジメチルアミンなどの化合物中のシロキサン基と反応することが可能である。より揮発性の高い吸着種を担体上に固定する代替的な方法は、まず、これらの種を担体の細孔中に浸透させ、次に、反応を通してそれらを所定の位置で架橋させることによって行うことができ、この反応は、所定の収着条件下で収着種を不揮発性にするために収着反応に参与する塩基性窒素基に参与しない。グラフトまたは結合方法が、技術文献において公知である。塩基収着剤の分子寸法は、担体材料の細孔寸法に応じて選択され得るのが有

利であり、これは、嵩高な塩基／前駆体／誘導体が、限られた寸法の細孔に入ることができないことがあるためである。塩基と担体との好適な組合せは、必要な場合、実験的手段によって決定され得る。

【0025】

固相収着剤は、通常、好適な容器に含まれる固定床中で操作され、各床が収着と脱着との間で切り替えられるユニットとしての2つ以上の床を用いて従来の循環的な方法で操作され、任意選択で、図1に関して簡単に上述のとおり、サイクルの収着部分に再度入る前にパージする。パージは、精製されたガス混合物の流れ、すなわち、 H_2S が収着プロセスにおいて除去されたガスの流れを用いて行われ得る。温度スイングモードで操作される場合、冷却工程が、脱着工程と次の吸収工程との間のいくつかの時点で介入するであろう。あるいは、移動床または流動床系が使用されてもよく；回転ホイール床が、高速サイクル収着系に特に有用である。本発明の収着剤を用いるとき、全てのこれらの系が、その従来の方法で操作され得る。

【0026】

液相収着剤

収着プロセスが、そのまままたは非水性の溶液中のいずれかで、液体形態における収着剤を用いて操作される場合、液体は、典型的に、環状アミンスクラビングプロセスでの慣例どおりに、（例えば、1つの容器中の）収着領域と（例えば、別個の容器中の）脱着または再生領域との間の閉ループ内で循環され得る。本方法は、圧力スイングおよび／または温度スイングに基づいて操作され得る。圧力スイングでは、収着工程中の H_2S の分圧は、典型的に、脱着工程におけるその分圧より高いことがあり、収着圧力は、典型的に、ガス流の供給源に応じて選択される。例えば、最大で約50 MPa gの圧力で生産組成物から出ることがある天然ガス流では、圧力は、通常、必要な場合、処理設備および規格のパイプライン圧力に合わせて、典型的に、パイプライン規格に応じて、約1 MPa g～約10 MPa gの範囲の値まで低下されるであろう。脱着工程における圧力は、例えば、 H_2S がクラウスプラントに搬送される場合、脱着のための約1～2バールの低さの典型的な天然ガス圧力で、 H_2S の十分な脱着を達成するように選択され得るが、例えば、 H_2S が生産組成物中に再注入される場合などの圧縮コストを削減／最小限に抑えるために、より高い脱着圧力が好ましいことがある。

【0027】

本発明の方法における収着剤として有用な塩基性の窒素化合物の多くは、典型的に、液体であり得、一般に、液相操作における収着剤材料としてそのまま使用されてもよい。必要であるかまたは望ましい場合、例えば、沈殿物の形成を防ぐために、収着種は、溶媒中に捕捉され得る。所要の非水性条件を維持し、 H_2S を収着するための選択性を保つために、水は、当然ながら、溶媒として除外される。好ましい溶媒としては、一般に、重炭酸塩種の形成および CO_2 またはガス流中の他の種（ SO_2 など）の化学吸着の程度を軽減し／防ぐように、それ自体が非プロトン性であり、かつ処理ユニットの設備に対して腐食性でないものが挙げられる。トルエン、DMSO（ジメチルスルホキシド）、スルホラン（テトラメチレンスルホン）、DMF（N，N-ジメチルホルムアミド）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）、アセトニトリル、HMPA（ヘキサメチルリン酸アミド）、THF（テトラヒドロフラン）、メチルエチルケトン（MEK）などのケトン、酢酸エチルおよび酢酸アミルなどのエステル、1，2-ジクロロベンゼン（ODCB）などのハロカーボン、およびそれらの組合せなどの溶媒が、好適であることが分かっている。好ましくは、溶媒は、プロセス中の溶媒損失を減少させるために、少なくとも65℃、例えば、少なくとも70℃の沸点を有し得る。それに加えてまたはその代わりに、例えば、脱着／再生が比較的高い温度で行われる場合、より高い相対的沸点を有する溶媒が、温度スイング運転に望ましいであろう（例えば、少なくとも100℃のTSA温度では、溶媒は、典型的に、少なくとも100℃、例えば、110℃超の沸点を有するべきである）。より高い沸点の溶媒の使用により、本来なら溶媒蒸発で消費されるであろう有益なエネルギーを節約することができる。

10

20

30

40

50

【0028】

本明細書の所定の溶媒の沸点が、以下の表に示される。

【0029】

【表1】

	沸点(℃)
トルエン	約 110.6
スルホラン	約 285
DMSO	約 189
DMF	約 153
MEK	約 80
アセトニトリル	約 81
THF	約 66
ODCB	約 180.5

10

【0030】

任意選択で、酸化防止剤、腐食防止剤などの原料を用いて吸収剤溶液が配合されたら、それを本方法に用いることができる。

【0031】

液相収着剤を用いて動作する場合、本方法は、流体連通された系中で、収着カラムと脱着（再生）カラムとの間の閉ループ中で循環する液体収着媒体を含む2つの容器のユニット中で行われ得る。収着カラムは、カラムの反対側の端部で入る液体収着媒体の反対に流れる流れを通過する流入ガスの流れを用いて、向流流れモードで操作され得るのが有利である。次に、収着された汚染物質を含有する媒体が、例えば、圧力の低下および／または温度の上昇によって、収着された汚染物質の脱着に有利なように選択された条件下で脱着／再生カラムに送られ得る。非反応性のガス（例えば、 N_2 および／または軽質炭化水素）などのストリップング媒体が、脱着を容易にするために注入され得る。好ましくは、これらの実施形態において、収着媒体は、脱着カラム中で1つの方向で送られ、脱着された汚染物質は、カラムの一端から取り出され得る。次に、再生された収着媒体は、カラムの該当する一端から取り出され、流入ガスを用いた反復される収着段階のために、収着カラムの適切な端部へと再循環され得る。

20

30

【0032】

方法（又はプロセス）の操作

所定の吸着剤材料の相対的吸着特性によってだけでなく、より高い圧力でより感知可能になる液体系および固体系の両方における CO_2 の物理的吸着によっても、 H_2S 収着のための見掛けの選択性は、典型的に、 CO_2 および H_2S 汚染物質の両方を含有する系中である程度まで低下され得；一般に、 H_2S および CO_2 の両方の分圧が低いほど、 H_2S に対する選択性への傾向が高くなり得る。グアニジン塩基収着剤1，5，7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンでは、例えば、 H_2S に対する見掛けの選択性は、約1気圧で約2.2であり、約0.2バールで約5である。見掛けの選択性は、担体への競合吸着に対する選択性および H_2S 選択的な官能化部位において極めて選択的な（少なくとも1，000の）吸着との組合せである。 H_2S 選択的な官能部位の例としては、第3級アミンおよび他の非プロトン性ルイス酸塩基が挙げられる。好ましい実施形態において、官能化部位 H_2S 選択性は、1，000超、例えば10，000超あるいは100，000超であり得る。この極めて大きい部位特異的な選択性は、吸着剤に1つ以上の独自の特性を与えることができ、そのうちの1つは、比較的高い CO_2 濃度で、流れ中の微量のレベルの H_2S を除去するための能力を含み得る（これは、理論によって拘束されるものではないが、 H_2S 選択的部位についての競合の実質的な欠如によるものと考えられる）。いくつかの実施形態において、 H_2S 選択的な官能化吸着剤は、少なくとも5モル%の CO_2 （例えば、5モル%～50モル%以下、5モル%～40モル%、5モル%～3

40

50

0 モル %、5 モル %～25 モル %、5 モル %～20 モル %、5 モル %～15 モル %、5 モル %～10 モル %、10 モル %～50 モル %以下、10 モル %～40 モル %、10 モル %～30 モル %、10 モル %～25 モル %、10 モル %～20 モル %、10 モル %～15 モル %、15 モル %～50 モル %以下、15 モル %～40 モル %、15 モル %～30 モル %、15 モル %～25 モル %、15 モル %～20 モル %、20 モル %～50 モル %以下、20 モル %～40 モル %、20 モル %～30 モル %、20 モル %～25 モル %、25 モル %～50 モル %以下、25 モル %～40 モル %、または25 モル %～30 モル %) および6 vppm～10, 000 vppmの H_2S (例えば、8 vppm～10, 000 vppm、10 vppm～10, 000 vppm、15 vppm～10, 000 vppm、20 vppm～10, 000 vppm、30 vppm～10, 000 vppm、50 vppm～10, 000 vppm、100 vppm～10, 000 vppm、6 vppm～5000 vppm、8 vppm～5000 vppm、10 vppm～5000 vppm、15 vppm～5000 vppm、20 vppm～5000 vppm、30 vppm～5000 vppm、50 vppm～5000 vppm、100 vppm～5000 vppm、6 vppm～2000 vppm、8 vppm～2000 vppm、10 vppm～2000 vppm、15 vppm～2000 vppm、20 vppm～2000 vppm、30 vppm～2000 vppm、50 vppm～2000 vppm、100 vppm～2000 vppm、6 vppm～1000 vppm、8 vppm～1000 vppm、10 vppm～1000 vppm、15 vppm～1000 vppm、20 vppm～1000 vppm、30 vppm～1000 vppm、50 vppm～1000 vppm、または100 vppm～1000 vppm) を含有する天然ガス原料から4 vppm以下の H_2S を含む生成物を生成するために、スイング吸着法において使用され得る。それに加えてまたはその代わりに、 H_2S 選択的な官能化吸着剤は、6 vppm～10, 000 vppmの H_2S (例えば、8 vppm～10, 000 vppm、10 vppm～10, 000 vppm、15 vppm～10, 000 vppm、20 vppm～10, 000 vppm、30 vppm～10, 000 vppm、50 vppm～10, 000 vppm、100 vppm～10, 000 vppm、6 vppm～5000 vppm、8 vppm～5000 vppm、10 vppm～5000 vppm、15 vppm～5000 vppm、20 vppm～5000 vppm、30 vppm～5000 vppm、50 vppm～5000 vppm、100 vppm～5000 vppm、6 vppm～2000 vppm、8 vppm～2000 vppm、10 vppm～2000 vppm、15 vppm～2000 vppm、20 vppm～2000 vppm、30 vppm～2000 vppm、50 vppm～2000 vppm、100 vppm～2000 vppm、6 vppm～1000 vppm、8 vppm～1000 vppm、10 vppm～1000 vppm、15 vppm～1000 vppm、20 vppm～1000 vppm、30 vppm～1000 vppm、50 vppm～1000 vppm、または100 vppm～1000 vppm) を含有する天然ガス原料から4 vppm以下の H_2S を含む生成物を生成するために、スイング吸着法において使用され得る一方、天然ガス原料中の5モル%未満のメタン (例えば、典型的に、 H_2S より少ないメタン、ただし、いずれの場合も、4 ppm～4.5モル%の CO_2 、4 ppm～4モル%、4 ppm～3.5モル%、4 ppm～3モル%、4 ppm～2.5モル%、4 ppm～2モル%、4 ppm～1.5モル%、4 ppm～1モル%、4 ppm～0.5モル%、4 ppm～1000 ppm、4 ppm～500 ppm、4 ppm～300 ppm、4 ppm～200 ppm、4 ppm～100 ppm、10 ppm～4.5モル%、10 ppm～4モル%、10 ppm～3.5モル%、10 ppm～3モル%、10 ppm～2.5モル%、10 ppm～2モル%、10 ppm～1.5モル%、10 ppm～1モル%、10 ppm～0.5モル%、10 ppm～1000 ppm、10 ppm～500 ppm、10 ppm～300 ppm、10 ppm～200 ppm、10 ppm～100 ppm、50 ppm～4.5モル%の CO_2 、50 ppm～4モル%、50 ppm～3.5モル%、50 ppm～3モル%、50 ppm～2.5モル%、50 ppm～2モル%、50 ppm～1.5モル%、50 ppm～1モル%、50 ppm～0.5モル%

、50ppm～1000ppm、50ppm～500ppm、50ppm～300ppm、50ppm～200ppm、または50ppm～100ppm)が、H₂S富化廃油(汚染物質)流へと失われる。

【0033】

CO₂と比べて比較的高いH₂S選択性を達成するために、脱着は、一連の2つの工程で行われてもよく、2つの工程のうち、第1の工程の脱着条件は、担体上に物理吸着されたCO₂の放出に有利であり、第2の工程の脱着条件は、官能化部位で化学吸着されたH₂Sの放出に有利である。圧力スイング操作において、これは、(液体プロセスのための別個の容器中の)CO₂分圧が、CO₂の物理吸着に不利になるほど十分低く低下され、それによって、CO₂富化流を放出するような全体的な圧力の低下の後、さらなる圧力スイングがH₂S富化流を放出するのに使用される第2の工程が続くことを意味するであろう。このように、H₂S選択性を低下させる可能性があり得るCO₂の物理吸着は、回避され得、比較的高い圧力条件下でCO₂の存在下でH₂Sの高度に選択的な除去が可能になる。

10

【0034】

本方法は、使用の際、方法変形例に適した従来の操作手順にしたがって操作され得る。本方法は、従来のPSA(cPSA)またはTSA法、パージ脱着(吸着されない、窒素などの不活性ガスによるパージ)、置換パージ(競合的に吸着される種による置換)として、あるいはこれらの方法変形例の組合せとして操作され得る。それは、分圧スイングまたは置換パージ吸着(PPSA)、高速サイクル圧力スイング吸着(RCPSA)、二重床(または二重)PSA法、高速サイクル分圧スイング、置換パージ吸着(RCPPSA)技術、または高速サイクル熱スイング吸着(RCTSA)(これらの高速サイクル変形例は固相収着剤系を用いる)を含む高速サイクル変形例(完全な収着/脱着サイクルのためのサイクル時間は、約2分未満、例えば、約1分未満)のうちの1つとして操作され得る。条件の選択は、多くの場合、条件(例えば、流入ガス流の圧力および流量、汚染物質の割合および種類、および流出物生成物流のための所望の圧力)によって決まり、最も適切な条件は、経験的に選択される。

20

【0035】

上記の吸着動的分離方法、装置、およびシステムは、ガスおよび油の処理などの、炭化水素の開発および生成に有用である。特に、提供される方法、装置、およびシステムは、ガス混合物からの様々な標的ガスの高速で大規模で効率的な分離に有用であり得る。

30

【0036】

提供される方法、装置、およびシステムは、汚染物質を除去することによって天然ガス生成物を調製するのに使用されてもよい。提供される方法、装置、およびシステムは、露点の制御、スウィートニング/汚染除去(detoxification)、腐食防止/制御、脱水、発熱量(heating value)、調整処理(conditioning)、および精製などの分離用途を含む実用を使用するためのガス状の原料流を調製するのに有用であり得る。1つ以上の分離用途を用いる実用の例には、燃料ガス、シールガス(seal gas)、非飲用水、ブランケットガス、計測器用(instrument)および制御ガスの生成、冷媒、不活性ガス、および炭化水素の回収が含まれ得る。例示的な「上限の(not to exceed)」生成物(または「標的」)酸性ガス除去規格には以下が含まれ得る：(a)2体積%のCO₂、4ppmのH₂S；(b)50ppmのCO₂、4ppmのH₂S；または(c)1.5体積%のCO₂、2ppmのH₂S。

40

【0037】

提供される方法、装置、およびシステムは、炭化水素流から酸性ガスを除去するのに使用されてもよい。酸性ガス除去技術は、残りのガス埋蔵量がより高い割合の酸性(acid(sour))ガス資源を示すにつれてますます重要になってきた。炭化水素原料流は、数百万分率～90体積%などの酸性ガスの量で幅広く変動し得る。例示的なガス埋蔵量からの酸性ガス濃度の非限定的な例には、少なくとも以下の濃度が含まれ得る：(a)1

50

体積%の H_2S 、5体積%の CO_2 ；(b) 1体積%の H_2S 、15体積%の CO_2 ；(c) 1体積%の H_2S 、60体積%の CO_2 ；(d) 15体積%の H_2S 、15体積%の CO_2 ；または(e) 15体積%の H_2S 、30体積%の CO_2 。

【0038】

以下のうちの1つ以上が、比較的高い炭化水素回収率を維持しながら、望ましい生成物流を調製するために、本明細書において提供される方法、装置、およびシステムとともに用いられ得る：

(a) 圧力スイング吸着(PSA)、熱スイング吸着(TSA)、および分圧スイングまたは置換パージ吸着(PPSA)などの1つ以上の動的スイング吸着法を、これらの方法の組合せを含めて使用すること；各スイング吸着法は、例えば、1つ以上の高速サイクル圧力スイング吸着(RC-PDS)ユニットを用いて、1つ以上の高速サイクル温度スイング吸着(RC-TSA)ユニットまたは1つ以上の高速サイクル分圧スイング吸着(RC-PPSA)ユニットとともに、高速サイクルで用いられてもよく；例示的な動的なスイング吸着法は、それぞれ全体が参照により本明細書に援用される米国特許出願公開第2008/0282892号明細書、同第2008/0282887号明細書、同第2008/0282886号明細書、同第2008/0282885号明細書、および同第2008/0282884号明細書に記載されており；

(b) とともに全体が参照により本明細書に援用される、2011年3月1日出願された米国仮特許出願第61/447,858号明細書、ならびにそれに対する優先権を主張する米国特許出願代理人整理番号2011EM060-US2に記載されるような先進サイクルおよびパージを用いたRC-TSAによって酸性ガスを除去すること；

(c) それぞれ全体が参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第2008/0282892号明細書、同第2008/0282885号明細書、および同第2008/0282886号明細書に記載されるように、吸着剤に捕捉されるメタンの量を減少させ、全炭化水素回収率を増加させるためにメソ細孔性充填材を使用すること；

(d) それぞれ全体が参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第2008/0282887号明細書および同第2009/0211441号明細書に記載されるゼオライトのうちの1つ以上などの、高い選択性を提供し、メタンおよび他の炭化水素の吸着(および損失)を減少させ/最小限に抑えるための適切な吸着剤材料を選択すること；

(e) 酸性ガスの排気がより高い平均圧力で捕捉され得るように、複数の工程において1つ以上のRC-PSAユニットを中間圧力まで減圧し、それによって、酸性ガス注入に必要な圧縮を減少させること；中間の減圧工程の圧力レベルが、全圧縮系を最適化するために酸性ガス圧縮機の間接圧力に適合されてもよく；

(f) 再注入または通気の代わりに燃料ガスとして1つ以上のRC-PSAユニットからの排気流などを用いて、処理および炭化水素の損失を最小限に抑えるために、排気またはリサイクル流を使用すること；

(g) 単一の床において複数の吸着剤材料を用いて、 H_2S などの微量の第1の汚染物質を除去してから、 CO_2 などの第2の汚染物質を除去すること；このような区分された床は、最小のパージ流量でRC-PSAユニットを用いてppmレベルまでの正確な酸性ガス除去を提供することができ；

(h) 1つ以上のRC-PSAユニットの前に原料の圧縮を用いて、所望の生成物純度を得ること；

(j) メルカプタン、COS、およびBTXなどの非酸性ガス汚染物質の同時除去；それを達成するためのプロセスおよび材料の選択；

(k) 気固接触器に構造化された吸着剤を用いて、従来の充填床と比較して圧力降下を最小限に抑えること；

(l) 吸着剤材料の動力学に基づいてサイクル時間およびサイクル工程を選択すること；および

(m) 設備の中でも特に、連続する2つのRC-PSAユニットを使用するプロセスおよび装置を使用すること、ここで、第1のRC-PSAユニットが、原料流を所望の生成

10

20

30

40

50

物純度まで清浄化し、第2のRC-PSAユニットが、メタンを捕捉し、高い炭化水素回収率を維持するために第1のユニットからの排気を清浄化し；この一連の設計の使用が、メソ細孔性充填材の必要性を低下させ得る。

【0039】

本明細書において提供される方法、装置、およびシステムは、500万標準立方フィート／日(MSCFD)を超える天然ガス、例えば15MSCFD超、25MSCFD超、50MSCFD超、100MSCFD超、500MSCFD超、10億標準立方フィート／日(BSCFD)超、または2BSCFD超を処理する設備などの大規模なガス処理設備に有用であり得る。

【0040】

従来の技術と比較して、提供される方法、装置、およびシステムは、より少ない設備投資、より少ない運転コスト、および／またはより少ない物理的な空間を必要とすることができ、それによって、海外および北極圏環境などの遠隔地での実装を可能にする。提供される方法、装置、およびシステムは、上記の利点を提供することができる一方、従来の技術と比較して高い炭化水素回収率を提供する。

【0041】

それに加えてまたはその代わりに、本発明は、以下の実施形態の1つ以上を含み得る。

【0042】

実施形態1

CO₂およびH₂Sを含む供給ガス混合物（又はフィードガス混合物）からH₂Sを選択的に分離するための循環的な方法(cyclic process)であって、

a) 収着条件下で、前記供給ガス混合物を、前記供給ガス混合物中の前記H₂Sの少なくとも一部と反応する塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

b) 前記H₂Sを前記収着剤中または前記収着剤上に収着させる工程と、

c) 前記収着剤を、前記収着されたH₂Sの少なくとも一部が脱着される脱着条件に供する工程と、

d) 前記供給ガス混合物よりも高いモル%のH₂Sを含むH₂S富化生成物流（又はH₂Sリッチプロダクトストリーム）を回収する工程とを含む方法。

【0043】

実施形態2

前記塩基性の窒素化合物が第3級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミンおよび／またはメチルジエタノールアミン）、アミジン、グアニジン、ビグアニジンまたはそれらの組合せを含む、実施形態1に記載の方法。

【0044】

実施形態3

前記塩基性の窒素化合物を多孔質の固体（例えば、MCM-41、MCM-48、SBA-1、SBA-2、SBA-3、SBA-15、KIT-1、KIT-5、KIT-6およびそれらの組合せを含むシリカなどのメソ多孔質および／またはマクロ多孔質の固体の酸化物）上に担持させる、実施形態1または実施形態2に記載の方法。

【0045】

実施形態4

前記塩基性の窒素化合物が化学反応によって前記多孔質の固体上にグラフトされている、実施形態3に記載の方法。

【0046】

実施形態5

(a) 前記脱着工程の全圧が、前記収着工程の全圧よりも低いこと、

(b) 前記脱着工程におけるH₂Sの分圧が、前記収着工程におけるH₂Sの分圧よりも低いこと、および

10

20

30

40

50

(c) 前記収着工程における圧力が、前記 H_2S に加えて CO_2 を前記ガス流から収着させるような圧力であること

のうちの1つ以上であるように、前記収着工程および前記脱着工程が異なる温度で行われ、かつ／または前記収着工程および前記脱着工程が異なる圧力で行われる、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0047】

実施形態6

前記収着された H_2S の少なくとも一部が、非収着性の不活性なパージガスによって、および／または置換パージガスによって脱着される、上記の実施形態のいずれかに記載の方法。

10

【0048】

実施形態7

脱着が、少なくとも2つの工程で各工程において異なる圧力の条件下で行われ、前記収着工程において収着された前記 CO_2 の大部分が前記第1の脱着工程において脱着され、前記収着工程において吸着された前記 H_2S の大部分が前記第2の脱着工程において脱着されるように、前記第1の脱着工程の圧力が前記第2の脱着工程の圧力よりも高い、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0049】

実施形態8

1分未満の合計サイクル時間で、前記収着条件と前記脱着条件との間において循環的に操作される、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

20

【0050】

実施形態9

前記収着工程中の前記 CO_2 の分圧および前記 H_2S の分圧が約1バール未満である、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0051】

実施形態10

前記供給ガス混合物が5モル%未満の水を含有する、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0052】

実施形態11

前記供給ガス混合物中よりも低い含量の H_2S を含む供給ガス生成物流を回収する工程をさらに含み、

30

(a) 前記供給ガス混合物が約10 vppm～約10,000 vppmの H_2S を含有し、前記供給ガス生成物流が約4 vppm未満の H_2S を含有し、かつ／または

(b) 前記供給ガス混合物が少なくとも5モル%の CO_2 を含有し、前記供給ガス生成物流が前記供給ガス混合物よりも最大でも5モル%少ない CO_2 を含有する、上記の実施形態のいずれか1つに記載の方法。

【0053】

実施形態12

H_2S および CO_2 を含む天然ガス原料流（又は天然ガスフィードストリーム）から H_2S を選択的に分離するための循環的な方法（cyclic process）であって、

40

(i) H_2S 収着条件下で、前記天然ガス原料流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

(ii) 前記 H_2S が前記収着剤によって吸着されるように、前記天然ガス原料流中の前記 H_2S の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

(iii) 天然ガス生成物流（又は天然ガスプロダクトストリーム）を回収する工程と、

50

(iv) 前記収着された H_2S を含有する前記収着剤を、前記収着剤中の前記 H_2S の

少なくとも一部が前記収着剤から脱着される脱着条件に供する工程と、

(v) 前記天然ガス原料流よりも高いモル%の H_2S を含む H_2S 富化生成物流を回収する工程と、

(vi) 前記 H_2S 富化生成物流の少なくとも一部をクラウドプラントに送る工程と、

(vii) 前記サイドストリーム中の前記 H_2S から硫黄を回収する工程であって、前記天然ガス生成物流が、前記天然ガス原料流よりもモル%で低い含量の H_2S を含み、任意選択的に、前記収着剤によって収着される CO_2 よりも高いモル%の H_2S が前記塩基性の化合物によって収着される工程とを含む方法。

【0054】

10

実施形態13

(a) 前記天然ガス原料流が約10 v p p m ~ 約10,000 v p p mの H_2S を含有し、前記天然ガス生成物流が約4 v p p m未満の H_2S を含有し、かつ／または

(b) 前記天然ガス原料流が少なくとも5モル%の CO_2 を含有し、前記天然ガス生成物流が前記天然ガス原料流よりも最大でも5モル%少ない CO_2 を含有する、実施形態12に記載の方法。

【0055】

実施形態14

(a) 前記脱着工程の全圧が前記収着工程の全圧よりも低いこと、

(b) 前記脱着工程における H_2S の分圧が前記収着工程における H_2S の分圧よりも低いこと、および

(c) 前記収着工程における圧力が、前記 H_2S に加えて CO_2 を前記ガス流から収着させるような圧力であること

のうちの1つ以上であるように、前記収着工程および前記脱着工程が異なる温度で行われ、かつ／または前記収着工程および前記脱着工程が異なる圧力で行われる、実施形態12または実施形態13に記載の方法。

【0056】

実施形態15

生産組成物 (producing formation) に由来する H_2S および CO_2 を含む天然ガス原料流 (又は天然ガスフィードストリーム) から H_2S および CO_2 を分離するための循環的な方法 (cyclic process) であって、

(i) H_2S 収着条件下で、前記天然ガス原料流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

(ii) 前記 H_2S および前記 CO_2 が前記収着剤によって吸着されるように、前記天然ガス原料流中の前記 H_2S および前記 CO_2 の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

(iii) 天然ガス生成物流 (又は天然ガスプロダクトストリーム) を回収する工程と、

(iv) 前記収着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 H_2S よりも高いモル%の CO_2 が脱着される第1の脱着条件に供する工程と、

(v) 前記天然ガス原料流よりも高いモル%の CO_2 を含む CO_2 富化生成物流 (又は CO_2 リッチプロダクトストリーム) を回収する工程と、

(vi) 前記収着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 CO_2 よりも高いモル%の H_2S が脱着される第2の脱着条件に供する工程と、

(vii) 前記天然ガス原料流よりも高いモル%の H_2S を含む H_2S 富化生成物流 (又は H_2S リッチプロダクトストリーム) を回収する工程と、

(viii) CO_2 を含む前記サイドストリームを前記生産組成物中に再注入する工程であって、前記天然ガス生成物流が前記天然ガス原料流よりも低いモル%の H_2S および CO_2 を含む工程と

を含む方法。

50

【0057】

実施形態16

前記 H_2S 富化流（又は H_2S リッチストリーム）の少なくとも一部をクラウドプラントに送る工程と、前記 H_2S 富化流から硫黄を回収する工程とをさらに含む、実施形態15に記載の方法。

【0058】

実施形態17

H_2S および CO_2 を含む供給ガス流（又はフィードガスストリーム）から H_2S および CO_2 を分離して、 H_2S を含む第1の生成物ガス流（又は第1のプロダクトガスストリーム）と、 CO_2 を含み H_2S が減少した第2の生成物ガス流（又は第2のプロダクトガスストリーム）とを生成するための循環的な方法（cyclic process）であって、

10

（i） H_2S 収着条件下で、前記供給ガス流を、塩基性の非プロトン性の窒素化合物を含む非水性の収着剤と接触させる工程と、

（ii）前記 H_2S および前記 CO_2 が前記収着剤によって吸着されるように、前記供給ガス流中の前記 H_2S および前記 CO_2 の少なくとも一部を前記収着剤と反応させる工程と、

（iii）前記吸着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 H_2S よりも高いモル%の前記 CO_2 が脱着される CO_2 脱着条件に供する工程と、

（iv）前記供給ガス流よりも高いモル%の CO_2 を含む CO_2 富化生成物流を回収する工程と、

20

（v）前記吸着された H_2S および CO_2 を含有する前記収着剤を、 CO_2 よりも高いモル%の H_2S が脱着される H_2S 脱着条件に供する工程と、

（vi）前記供給ガス流よりも高いモル%の H_2S を含む H_2S 富化生成物流を回収する工程とを含む方法。

【0059】

実施形態18

前記 CO_2 富化生成物流が前記供給ガス流よりも低いモル%の H_2S を含み、かつ／または前記 H_2S 富化生成物流の少なくとも一部が、硫黄の回収のためにクラウドプラントに送られる、実施形態17に記載の方法。

30

【0060】

実施形態19

前記供給ガス流が少なくとも合計で50モル%の H_2S および CO_2 を含み、前記供給ガス流が、生産組成物に由来する天然ガス流から H_2S および CO_2 を分離して得られる予め分離された汚染物質流（又はコンタミネントストリーム）であり、前記 CO_2 富化流（又は CO_2 リッチストリーム）が前記生産組成物中に再注入される、実施形態18に記載の方法。

【実施例】

【0061】

40

実施例1

アミングラフト化メソ多孔質シリカの合成

メソ多孔質シリカ担体を、文献において公知の方法にしたがって調製するかまたは商業的供給源から購入した。アミノシランを、商業的供給源から購入するかまたは、TBDおよびTHPシラン（下記）の場合、環状アミンと1-トリメトキシシリル-3-ヨードプロパンとの反応によって合成した。

【0062】

過剰な使用済みのアミン-シランを、高温で、トルエン中の担体とともに加熱することによって、アミンをメソ多孔質シリカ担体にグラフトした。MCM-48を用いた典型的な調製が以下に示される。

50

【0063】

ジメチルアミノプロピル官能化MCM-48の合成

MCM-48を、空气中で一晩（約10～16時間）約200℃で乾燥させた。約20gの乾燥したMCM-48を、約120mLのトルエン中に分散させ、固体を分散させるように攪拌した。約20gの（N，N-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン（CAS 2530-86-1）を加え、混合物を、約85℃で約18時間攪拌した。固体を、ろ過によって単離し、トルエンで洗浄し、約80℃で約4時間乾燥させた。

【0064】

使用したアミン試薬は以下のとおりであった：

【0065】

10

【表2】

試薬	CAS #
DMA (N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン	2530-86-1
TBD 1-(3-トリメトキシシリルプロピル-[1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン]	
THP 1-(3-トリメトキシシリルプロピル-[1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン]	

【0066】

アミングラフト化シランを、X線回折によって特性決定した。いずれの場合も、担体の構造が、グラフト後に維持されていた。BET表面積および細孔体積を求めるために、約100℃で脱気した後、窒素等温線を約77°Kで測定した。試料を、炭素、窒素、および灰について分析して、有機物の負荷を求めた。負荷は、mmolアミン/g SiO₂で表され、これを、%Nおよび%SiO₂の結果から求めた。CO₂容量を、重量測定または体積測定装置のいずれかで、約120℃で脱気した後、約0.1バールのCO₂で測定した。

20

【0067】

アミン変性シリカの特性は以下のとおりであった：

【0068】

【表3】

30

アミンの量 (g)	担体の説明	%C	%N	mmol/g SiO ₂	SA (m ² /g)	PV (cc/g)	CO ₂ (0.1 バール) (mmol/g)
27	DMA - MCM-48	12.2	2.46	2.21	747	0.603	0.059 0.048
12.36	DMA - SBA-15	8.19	1.75	1.51	428	0.569	
6.1	DMA - KIT-6	8.23	1.89	1.62	363	0.548	
2	TBD- MCM-48	19.3	6.75	2.99	11	0.031	
1.01	TBD - Davisil 634 [®]	10.9	3.56	1.12	154	0.556	
1.89	TBD - MCM-48	19.4	6.67	2.91	17	0.035	
1.5	THP - MCM-48	16.5	5.66	3.15	356	0.241	

40

【0069】

DMA官能化MCM-48は、この材料中のアミノ基が第3級および非プロトン性である際、非グラフト化MCM-48によって示されるCO₂の物理吸着と同等の、周囲温度で極少ないCO₂を吸着した。理論によって制約されるものではないが、TBD官能化MCM-48の低い表面積および細孔体積は、嵩高の反応剤による細孔閉塞に起因することがあり、これは、変性剤の相対寸法が、担体材料の細孔寸法に応じて調整され得ることを示唆する。Davisil 634（登録商標）（表面積が約480m²/g）による細孔体積の保持により、比較的嵩高の変性剤でも適切な寸法の担体材料とともに使用され得

50

ることが示された。

【0070】

実施例 2

プロトン性アミンによるCO₂吸着

比較のために、メソ多孔質担体を、2種のプロトン性アミン：トリメトキシ[3-(メチルアミノ)プロピル]シラン(MA-CAS 3069-25-8)および3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン(APTS、CAS 13822-56-5)を用いて、実施例1に記載されるのと同じ方法で変性した。次に、変性シリカの特性を、実施例1に記載されるように判定し、以下の結果になった：

【0071】

【表 4】

アミンの量 (g)	担体の説明	%C	%N	mmol/ g SiO ₂	SA (m ² /g)	PV (cc/g)	CO ₂ (約 0.1 バール) (mmol/g)
6.12	MA - KIT-6	9.73	2.43	2.11	309	0.456	-
6.53	MA - SBA-15	9.14	2.48	2.19	490	0.676	0.390
13.2	MA - MCM-48	10.7	2.85	2.63	668	0.584	0.373
6.52	APTS - MCM-48	9.27	2.67	2.35	407	0.611	0.470

【0072】

すぐ上のCO₂吸着値の比較は、実施例1におけるような非プロトン性アミン変性の使用が、プロトン性アミンを用いたCO₂吸着と比較して、CO₂に対する親和性を著しく低下させたことを示す(実施例2の材料を用いた場合より約1桁低い)。

【0073】

実施例 3

実施例1に記載されるように調製したMCM-48担体上のグアニジン塩基1, 5, 7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)中のH₂SおよびCO₂の以下の吸着等温線を判定した：

1. 新鮮な試料について取られたCO₂吸着等温線(約120℃における減圧脱着後)。
2. H₂S吸着等温線(同様に、約120℃における減圧脱着後)。
3. H₂S測定後、また、約120℃における減圧脱着後に取られた第2のCO₂等温線。
4. 比較的低い圧力における新鮮な試料についてのCO₂吸着等温線の結果を確認するために、約1バール以下の圧力でAutosorb分析器を用いて、新鮮な試料について等温線を判定した。

【0074】

等温線は、図2に示され、約1 barg(バールゲージ単位の圧力)未満の多くの場合重要な圧力領域において、CO₂と比べてH₂Sの見掛けの選択性が大きかったことおよび、圧力の増加とともに、選択性は、ゆっくりと約5 bargの圧力になるまで徐々にではあるが増加したことを示した。図2に見られる見掛けの選択性は、(理論によって制約されるものではないが)担体への吸着と、官能化部位における非常に選択的なH₂S吸着との組合せに起因するものと考えられた。H₂S吸着後にCO₂についての等温線で観察されるより低いCO₂容量は、(同様に、理論によって制約されるものではないが)約120℃における脱着がH₂Sを完全に除去しないことに起因し得る。

【0075】

実施例 4

ジメチルアミノプロピル官能化KIT-6を、KIT-6シリカ担体を用いて、実施例1に記載されるのと同じ方法で調製した。官能化KIT-6上のH₂SおよびCO₂の吸

着等温線を判定し、図 3 に示す。

1. 新鮮な試料（約 120℃における減圧前処理後）について取られた H₂S 吸着等温線。

2. H₂S 測定前、また、H₂S 測定後（約 120℃における減圧脱着が後に続いた）に取られた CO₂ 吸着等温線。

3. 約 120℃における H₂S の減圧脱着後の H₂S 吸着等温線の反復。

4. 約 25℃における H₂S の減圧脱着の後の H₂S 吸着等温線の反復。

5. 約 120℃における H₂S の減圧脱着の後の H₂S 吸着等温線の反復。

【0076】

結果は、非プロトン性系が、CO₂ より H₂S 吸着に対して特により選択的であったことを示す。極低い圧力ならびにより高い圧力の両方における H₂S に対する選択性に加えて、この実施例は、温度スイングを適用せずに、圧力スイング脱着条件のみを用いて、当初の H₂S 容量の約 65% が取り戻され得ることを示す。材料が H₂S を収着した後に、CO₂ 吸着の大きな変化は見られなかった（図 3 の「No. 2」で示される曲線の近さに留意されたい）。これらの特徴は、H₂S 除去のためのこれらのアミンの使用に非常に有益である。

【0077】

実施例 5

DMA 官能化 SBA-15 上の H₂S および CO₂ の吸着等温線を、同じ方法をさらに用いて調べて、新鮮な試料についての H₂S 吸着等温線（約 120℃における減圧前処理後）および H₂S 測定の前後の CO₂ 吸着等温線を判定した。

【0078】

図 4 の結果は、同じアミンが担体表面に結合されたことにもかかわらず、材料は、KIT-6 と比較して、H₂S に対するより低い選択性ならびに全体的により低い H₂S および CO₂ 収着能を示したことを示す。この SBA-15 についての等温線は、非官能化開放シリカ表面および KIT-6 担体上にグラフトされた同じアミンの両方の場合と質的に異なり、収着能が比較的低いという潜在的な欠点を有していた。初期の SBA-16 および KIT-6 担体が、非常に類似した細孔構造パラメータ（表面積、細孔体積、および細孔径）を有し、（材料のグラム当たりの N のモルで）類似のアミン負荷を与えられていたため、この結果は予想外であった。理論によって制約されるものではないが、KIT-6 による差異は、SBA-15 がメソ多孔質であるだけでなく微孔質でもあることに起因し得ることが可能である：SBA-15 が、微孔質細孔壁を有する一次元のメソ多孔質である一方、KIT-6 は、非常に入手しやすく、かつ強く結合された三次元構造（Ia3d）を有し、これは、均一な官能化のためにおよび得られる収着特性のために有益であり得る。しかしながら、異なる官能基は、SBA-15 および他の担体材料に、異なる態様で結合可能であり、これは、それらの吸着特性、特に、H₂S/CO₂ 選択性に影響を与え得る。

【0079】

実施例 6

吸着剤が、高い濃度の CO₂ を含む流れから微量のレベルの H₂S を除去する能力を実証するために、破過実験を構築した。この実験では、約 5 モル % の CO₂、約 72 ppm の H₂S、および残余メタンを含む流れを、実施例 2 に記載される手順にしたがって作製された KIT-6 吸着剤上に H₂S 選択的 DMA（ジメチルアミノプロピル）材料を含有する吸着床を通して流した。破過実験では、約 1/8 インチのチューブに、約 0.2 グラムの官能化吸着剤を充填した。吸着剤を調整するために、試料を、最初に、流動ヘリウム流中、約 120℃で前処理した。この前処理は必ずしも必要であるとは限らないが、破過実験の説明を簡単にするために行った。ヘリウム流から、約 5 モル % の CO₂、約 72 vppm の H₂S、および残余メタンを含有する原料へと切り替えることによって、破過実験を約 40℃で行った。原料およびヘリウムを、約 5 cm³/分で床を通して流し、床圧力は、約 1 bara～約 2 bara（絶対バール）であった。図 5 は、初期の破過実験の

結果、ならびに120℃の前処理なしでパージを用いて再生した後に行った反復を示す。比較的高い濃度（約5モル%）のCO₂が、最初のおよそ120秒以内に床を破過したことが分かる。この上昇が生じた場合、CO₂吸着フロントは、床を実質的に（全体的に）通過したと考えられ得る。H₂S吸着フロントは、実験の開始から約600秒になるまで床を破過しなかった。H₂Sが床を破過すると、その濃度が急速に上昇し、これは、H₂Sが、床中に比較急峻な吸着フロントを有していた一方、約400秒未満の時点で、流出物中のH₂S濃度が、ガスクロマトグラフィー法によって検出できなかった（約1 v p p m未満）ことを示す。この破過実験は、比較的高い濃度のCO₂からH₂Sを除去するための吸着法の概念を実証するものである。床を、パージによってまたは熱的に再生することができる。この実験では、床を、再生中に加熱せず、床を約40℃に保った状態で純粹なメタンでパージした。床から出るCO₂およびH₂Sの放出時間が、図6に示されている。第1および第2の吸着／脱着サイクルの間の一致が、図5および6の両方に示されている。

10

【0080】

実施例7

吸着剤が、高い濃度のCO₂を含む流れから微量のレベルのH₂Sを除去する能力をさらに実証するために、異なるH₂S選択的吸着剤を用いた破過実験を行った。この実験では、質量分析計を用いて、床からの流出物の組成をアッセイした（実施例6では、ガスクロマトグラフィーを用いて組成を分析した）。流動Heから切り替えた後、約5モル%のCO₂および約262 v p p mのH₂S、比較的低い濃度（100 v p p m未満）のCOS、および残余メタンを含有する原料流を、H₂S選択的吸着剤を含む吸着床（この場合、実施例2に記載される手順にしたがって作製されたSBA-15シリカ上に担持されたDMA）を通して流した。破過実験では、約1／8インチのチューブに、約0.25グラムの官能化吸着剤を充填した。吸着剤を調整するために、試料を、最初に、流動ヘリウム流中、約120℃で前処理した。この前処理は必ずしも必要であるとは限らないが、破過実験の説明を簡単にするために行った。約2.5分の時点で、ヘリウム流から、約5モル%のCO₂、約262 v p p mのH₂S、比較的低い濃度（100 v p p m未満）のCOS、および残余メタンを含有する原料へと切り替えることによって、破過実験を約40℃で行った。原料およびヘリウムを、約5 cm³／分で床を通して流し、床圧力は、約1 b a r a～約2 b a r a（絶対バール）であった。図7は、初期の破過実験の結果を示す。原料が床を流れて流れた直後に、床からの流出物中のCO₂が原料中の初期のCO₂濃度（約5モル%）の約100%になるまで上昇したことが分かる。この上昇が生じた場合、CO₂吸着フロントは、床を実質的に（全体的に）通過したと考えられ得る。しかしながら、H₂S吸着フロントは、実験の開始から約16分になるまで床を破過せず、その時点で、H₂S濃度は、原料中の初期のH₂S濃度（約262 v p p m）の約100%まで徐々に上昇した。約16分未満の時点で、流出物中のH₂S濃度が約1 v p p m未満であることが、質量分析法によって観察された。床の再生は、熱的におよび／またはパージによって行うことができる。破過実験の反復の後の、約40℃における4回の連続するメタンパージ再生からの、重なったCO₂およびH₂S流出物濃度を示すデータが、図8に示されている（図中、約100%の値は、CO₂について約5モル%およびH₂Sについて約262 v p p mの流出物濃度に相当する）。

20

30

40

【0081】

実施例8

H₂S選択的吸着剤が、適度な濃度の水中でなお機能し得ることを実証するために、実施例7の破過実験に使用される吸着剤を再実験したが、ただし、約420 v p p mの水蒸気を、いくらかのメタンの代わりに原料に加えた（すなわち、約5モル%のCO₂、約262 v p p mのH₂S、100 v p p m未満のCOS、約420 v p p mの水、および残余メタン；同じ収着剤；同じ分析技術）。この破過実験では、約1／8インチのチューブに、約0.16グラムの官能化吸着剤を充填した。吸着剤を調整するために、試料を、最初に、流動ヘリウム流中、約120℃で前処理した。この前処理は必ずしも必要であると

50

は限らないが、破過実験の説明を簡単にするために行った。約2.5分の時点でヘリウム流から原料へと切り替えることによって、破過実験を約40℃で行った。原料およびヘリウムを、約5.4 cm³/分で床を通して流し、床圧力は、約1 bara～約2 bara（絶対バール）であった。図9は、実施例7の結果と重なる、破過実験の結果を示す。両方の一連の実験データでは、原料が床を通して流れ始めた直後に、床からの流出物中のCO₂が原料中の初期のCO₂濃度（約5モル%）の約100%になるまで上昇したことが分かる。この上昇が生じた場合、CO₂吸着フロントは、床を実質的に（全体的に）通過したと考えられ得る。水含有原料を用いた実験では、H₂S吸着フロントは、実験の開始から約9分後（実施例7では水なしで約16分の時点であるのに対し）に床を破過し、その時点で、H₂S濃度は、原料中の初期のH₂S濃度（約262 vppm）の約100%まで徐々に上昇した。理論によって制約されるものではないが、実施例8と実施例7との間で、収着剤材料の量および流量のわずかな差が存在したことが指摘され、ひいては、2つの実験の破過時間の差が、少なくとも部分的にそれらの要因に起因し得ることが可能である。破過の前、流出物中のH₂S濃度が約1 vppm未満であることが、質量分析法によって観察された。図9は、水蒸気により遅い時点で床を破過したことを示し、その時点で、H₂O濃度は、原料中の初期の水濃度（約420 vppm）の約100%まで徐々に上昇した。床の再生は、熱的におよび／またはパーズによって行うことができる。

10

【図1】

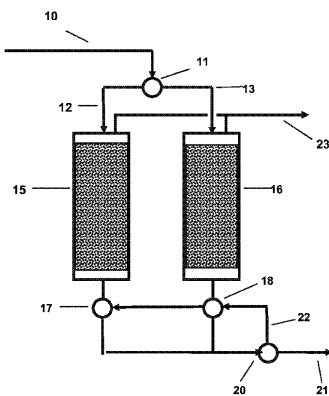


Figure 1

【図2】

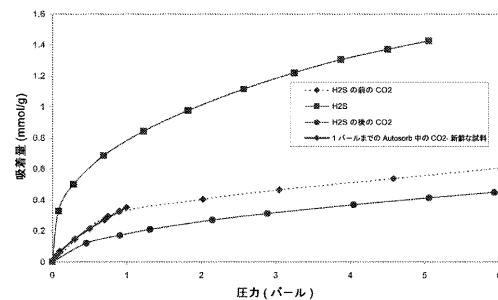


図2
MCM-48 上の TBD の H₂S および CO₂ 等温線

【図 3】

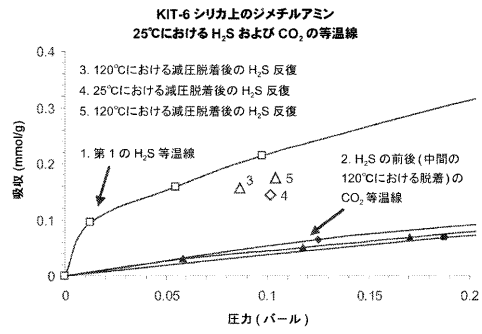


図 3

【図 4】

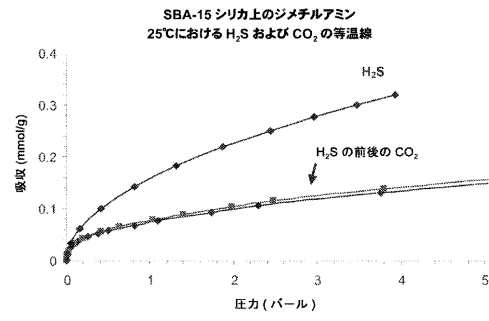


図 4

【図 5】

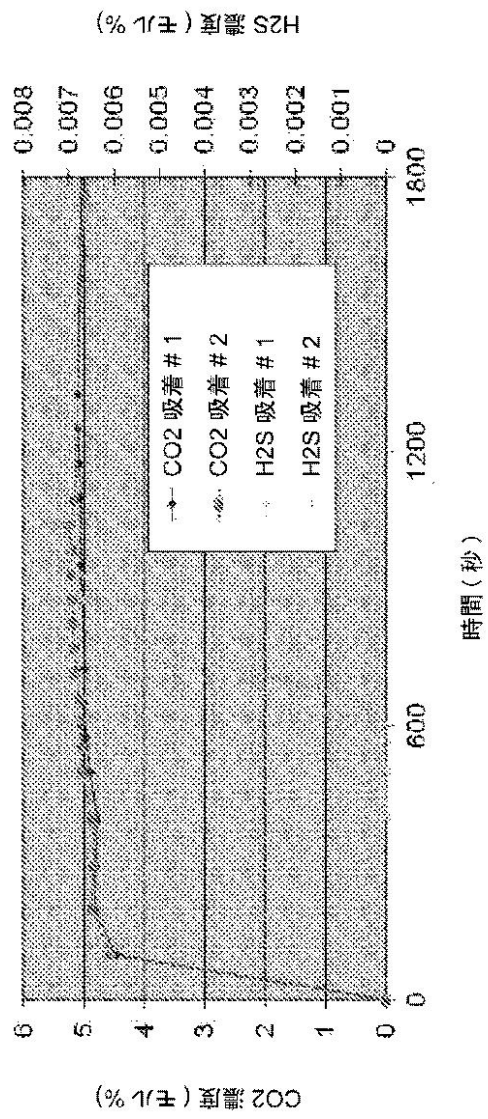


図 5

【図 6】

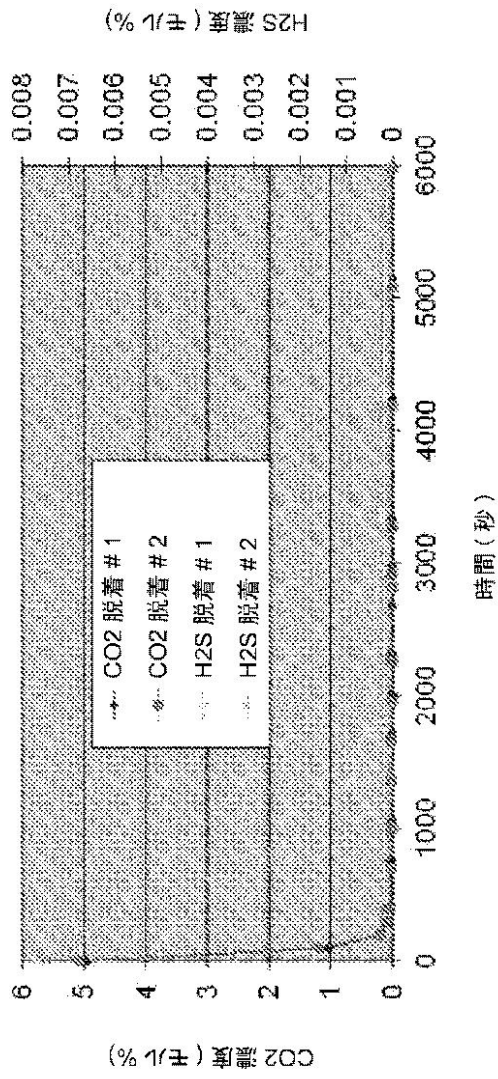


図 6

【図 7】

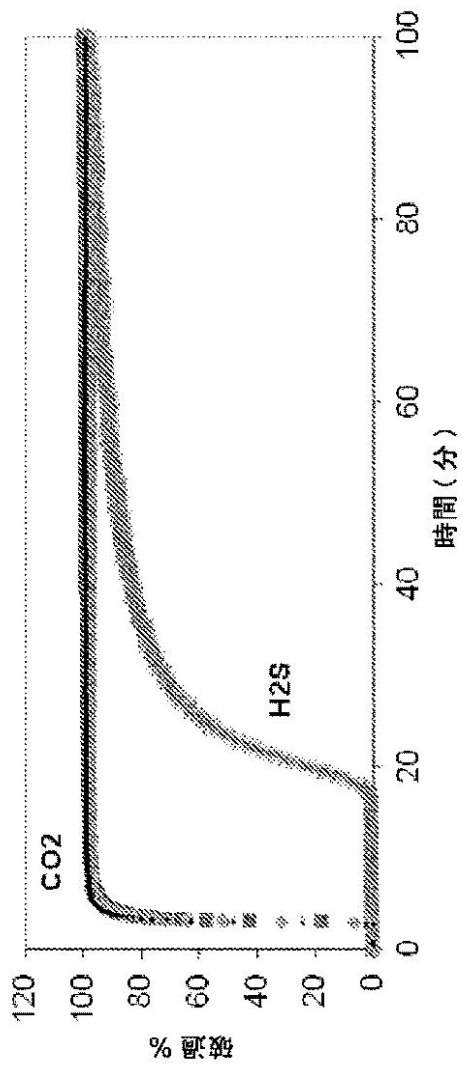


図 7

【図 8】

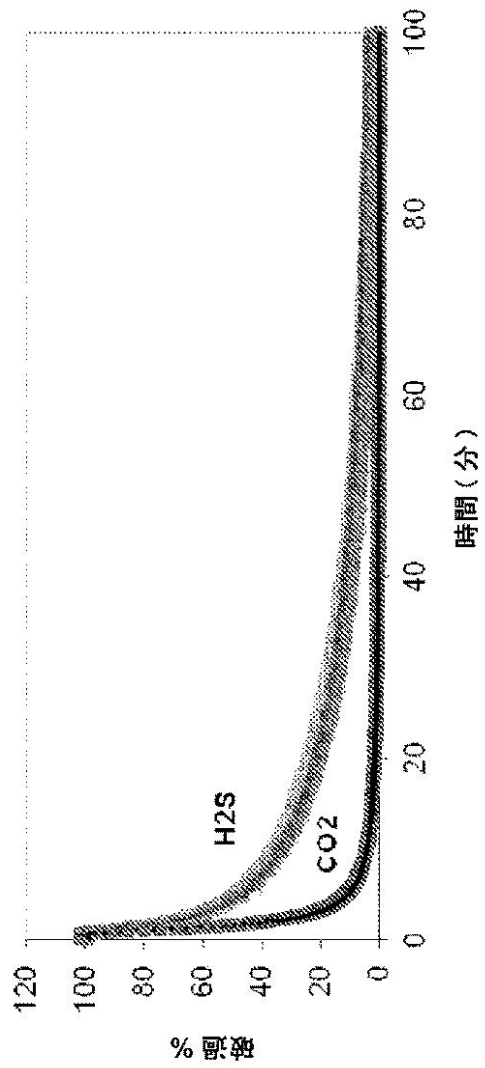


図 8

【図 9】

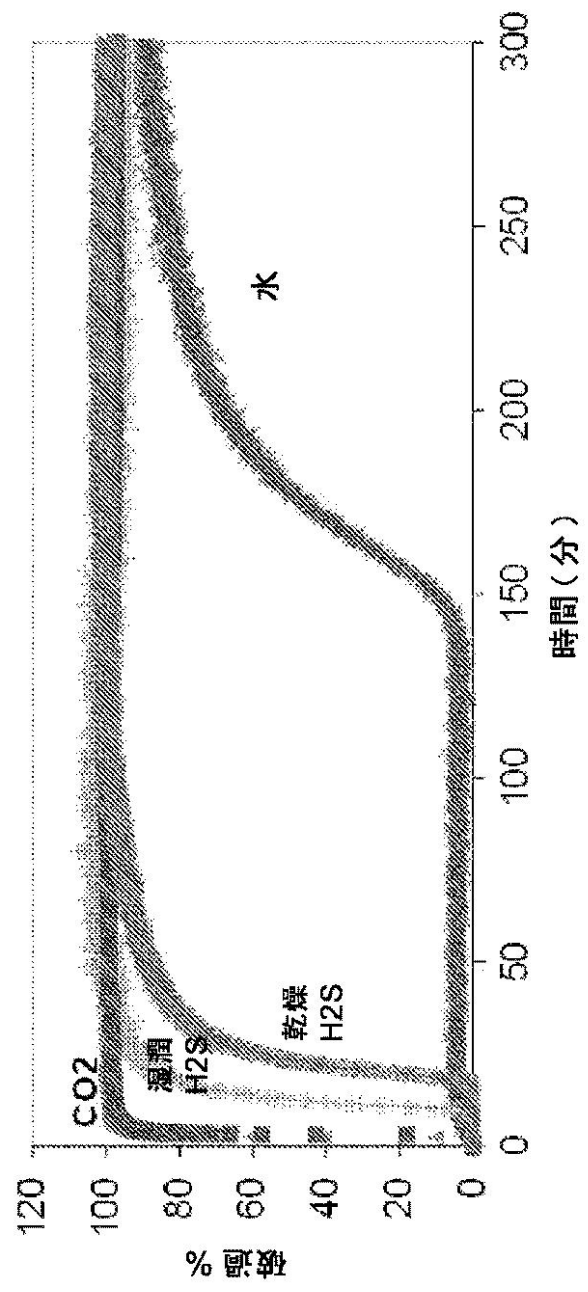


図 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/026753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01D53/02	B01D53/14	C10L3/10 B01D53/82 B01J20/32
ADD.		
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)		
B01D C10L B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/165574 A1 (SAYARI ABDELHAMID [CA]) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraphs [0008], [0027], [0043], [0048], [0053]; claims 1,6; figures; example 1	1-11
X	----- US 2010/263534 A1 (CHUANG STEVEN [US]) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraphs [0024], [0025], [0033], [0035], [0053], [0070]; figures 7,8; table 3	1-11
X	----- WO 2010/130787 A1 (BASF SE [DE]; VORBERG GERALD [DE]; KATZ TORSTEN [DE]; SIEDER GEORG [DE] 18 November 2010 (2010-11-18) page 1, line 37 - page 2, line 10; figure 1	1,2,5, 8-10
	----- -/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* 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		Date of mailing of the international search report
7 May 2012		08/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Persichini, Carlo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/026753

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/308248 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 17 December 2009 (2009-12-17) paragraphs [0005] - [0011]; figure 1 -----	1,2,5, 8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/026753

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 3-11(completely); 2(partially)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2012/026753

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 3-11(completely); 2(partially)

Cyclic process for selectively separating H₂S from a feed gas mixture with a non-aqueous sorbent comprising a tertiary amine

2. claims: 1, 3-11(completely); 2(partially)

Cyclic process for selectively separating H₂S from a feed gas mixture with a non-aqueous sorbent comprising an amidine, guanidine or biguanidine

3. claims: 12-14

Cyclic process for selectively separating H₂S from natural gas with a non-aqueous sorbent comprising a basic non-protogenic nitrogenous compound and recovering sulfur from the H₂S

4. claims: 15-19

Cyclic process for selectively separating H₂S and CO₂ from a feed gas stream and retrieving a first H₂S rich product and a second CO₂ rich product

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/026753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006165574 A1	27-07-2006	AU 2003294524 A1 CA 2510235 A1 EP 1590080 A2 US 2006165574 A1 WO 2004054708 A2	09-07-2004 01-07-2004 02-11-2005 27-07-2006 01-07-2004
US 2010263534 A1	21-10-2010	CN 101909743 A EP 2214814 A1 US 2010263534 A1 WO 2009061470 A1	08-12-2010 11-08-2010 21-10-2010 14-05-2009
WO 2010130787 A1	18-11-2010	AU 2010247405 A1 CA 2760732 A1 CN 102421507 A EA 201171402 A1 EP 2429686 A1 KR 20120020167 A US 2010288125 A1 WO 2010130787 A1	22-12-2011 18-11-2010 18-04-2012 30-05-2012 21-03-2012 07-03-2012 18-11-2010 18-11-2010
US 2009308248 A1	17-12-2009	CA 2618385 A1 CN 101263216 A EP 1922389 A1 JP 2009504378 A KR 20080036142 A US 2009308248 A1 WO 2007021531 A1	22-02-2007 10-09-2008 21-05-2008 05-02-2009 24-04-2008 17-12-2009 22-02-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	B 0 1 J 20/22	A
	B 0 1 J 20/34	F
	B 0 1 J 20/34	H
	B 0 1 J 20/34	E

- (31)優先権主張番号 61/447,869
 (32)優先日 平成23年3月1日(2011.3.1)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/447,877
 (32)優先日 平成23年3月1日(2011.3.1)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/447,806
 (32)優先日 平成23年3月1日(2011.3.1)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/447,848
 (32)優先日 平成23年3月1日(2011.3.1)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(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, MD, RU, T J, 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, R O, 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, 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, H U, 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, 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, VN

- (74)代理人 100132252
 弁理士 吉田 環
 (72)発明者 ダニエル・ピー・リータ
 アメリカ合衆国 0 8 8 2 2 ニュージャージー州フレミントン、ラスティック・トレイル 1 5 番
 (72)発明者 プリーティ・カマコティ
 アメリカ合衆国 0 7 9 0 1 ニュージャージー州サミット、サミット・アベニュー 1 6 番、アパート
 メント 2
 (72)発明者 ジャック・ダブリュー・ジョンソン
 アメリカ合衆国 0 8 8 0 9 ニュージャージー州クリントン、サンライズ・サークル 9 番
 (72)発明者 ピーター・アイ・ラビコビッチ
 アメリカ合衆国 0 8 5 4 0 ニュージャージー州プリンストン、エクセター・コート 1 5 番
 (72)発明者 ハリー・ダブリュー・デックマン
 アメリカ合衆国 0 8 8 0 9 ニュージャージー州クリントン、ウッズ・エッジ・コート 2 番

Fターム(参考) 4D012 BA01 CA03 CA07 CA20 CB16 CD03 CD07 CD10 CE03 CF05
 CG01 CG03 CG06 CJ03
 4G066 AA22C AB01D AB06B AB10B AB13B BA22 BA25 BA26 BA36 BA42
 CA24 CA35 DA04 GA06 GA14 GA16