

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6977112号  
(P6977112)

(45) 発行日 令和3年12月8日(2021.12.8)

(24) 登録日 令和3年11月12日(2021.11.12)

(51) Int.Cl.	F I
<b>BO1D 53/14 (2006.01)</b>	BO1D 53/14 100
<b>C1OK 1/26 (2006.01)</b>	BO1D 53/14 210
<b>C1OL 3/10 (2006.01)</b>	C1OK 1/26
	C1OL 3/10

請求項の数 47 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2020-115197 (P2020-115197)	(73) 特許権者	507021506
(22) 出願日	令和2年7月2日(2020.7.2)		リサーチ トライアングル インスティテ
(62) 分割の表示	特願2017-519519 (P2017-519519)		ュート
原出願日	平成27年10月20日(2015.10.20)		アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 2
(65) 公開番号	特開2020-179397 (P2020-179397A)		7709 リサーチ トライアングル パ
(43) 公開日	令和2年11月5日(2020.11.5)		ーク コーンウォリス ロード 3040
審査請求日	令和2年7月31日(2020.7.31)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	62/068,333		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成26年10月24日(2014.10.24)	(74) 代理人	100167623
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 塚中 哲雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性ガスをガス流から除去する統合システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性ガスをガス流から除去する方法であって、  
合成ガスを脱硫ユニット内に流入させて、前記合成ガスから大部分の硫黄を除去し、前記脱硫ユニットが脱硫済みガスを生成するステップと、及び  
前記脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去ユニット内に流入させて、前記脱硫済みガスから大部分のCO<sub>2</sub>を除去するステップと  
を備える、方法であって、  
前記脱硫済みガスをシフト触媒の存在の下に水-ガスシフトユニット内のスチームに接触するよう流入させて、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)及び水素ガス(H<sub>2</sub>)を生成するステップ

10

【請求項2】

請求項1記載の方法において、前記合成ガスは、シingas、シフト済みシingasのうち1つ又はそれ以上を含む、方法。

【請求項3】

請求項1記載の方法において、前記合成ガスの硫黄化合物は、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、硫化カルボニル(COS)、二硫化物、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)、メルカプタン、及び上述したもののうち2つ以上の組合せよりなるグループから選択する、方法。

【請求項4】

請求項1記載の方法において、前記合成ガスを前記脱硫ユニットに流入させるステップ

20

は、204.4 (400° F)以上の温度、204.4 (400° F)～593.3 (1100° F)の温度よりなるグループから選択した温度範囲内で行う、方法。

【請求項5】

請求項1記載の方法において、前記合成ガスを前記脱硫ユニットに流入させるステップは、大気圧～10.3 MPa (1500 psia)の範囲にわたる圧力で行う、方法。

【請求項6】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスを前記CO<sub>2</sub>除去ユニットに流入させるステップは、-62.2 (-80° F)～-1.1 (30° F)の温度、-1.1 (30° F)～54.4 (130° F)の温度、及び93.3 (200° F)～482.2 (900° F)の温度よりなるグループから選択した温度範囲内で行う、方法。

10

【請求項7】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスを前記CO<sub>2</sub>除去ユニットに流入させるステップは、大気圧～10.3 MPa (1500 psia)の範囲にわたる圧力で行う、方法。

【請求項8】

請求項1記載の方法において、前記脱硫ユニット及び前記CO<sub>2</sub>除去ユニットのうち少なくとも一方は、固定床反応器、可動床反応器、流動床反応器、輸送反応器、モノリス反応器、マイクロチャンネル反応器、吸収器ユニット、及び再生器ユニットに流体連通する吸収器ユニットからなるグループから選択したコンポーネントを有する、方法。

【請求項9】

20

請求項1記載の方法において、前記合成ガスを前記脱硫ユニットに流入させるステップは、前記合成ガスを吸着剤に接触させるよう流入させるステップを含む、方法。

【請求項10】

請求項9記載の方法において、前記吸着剤は、金属酸化物、酸化亜鉛、酸化銅、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化第1スズ、酸化ニッケル、チタン酸金属、チタン酸亜鉛、金属フェライト、亜鉛フェライト、銅フェライト、及び上述したもののうち2つ以上の組合せよりなるグループから選択する、方法。

【請求項11】

請求項9記載の方法において、前記吸着剤は、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、ゼオライト、及び上述したもののうち2つ以上の組合せよりなるグループから選択した支持体を有する、方法。

30

【請求項12】

請求項9記載の方法において、前記吸着剤は、再生可能又は再生不能であるものとする、方法。

【請求項13】

請求項9記載の方法において、前記吸着剤は、35 μm～175 μmの範囲内における平均粒径を有する、方法。

【請求項14】

請求項9記載の方法において、前記合成ガスを吸着剤に接触するよう流入させるステップは、前記吸着剤及びキャリアガスを含む吸着剤流に接触するよう前記合成ガスを流入させるステップを含む、方法。

40

【請求項15】

請求項14記載の方法において、前記合成ガスを吸着剤流に接触するよう流入させるステップは吸収器ユニット内で行い、また、さらに、前記吸収器ユニットから前記脱硫済みガス及び硫化吸着剤を出力するステップを備える、方法。

【請求項16】

請求項15記載の方法において、前記脱硫済みガスを硫化吸着剤から分離するステップを備える、方法。

【請求項17】

請求項16記載の方法において、前記脱硫済みガスを硫化吸着剤から分離するステップ

50

は、前記脱硫済みガス及び硫化吸着剤を固形物分離器に流入させるステップを含む、方法。

【請求項 18】

請求項 17 記載の方法において、前記固形物分離器は、サイクロン分離器、静電集塵器、フィルタ、及び重力沈降チャンバよりなるグループから選択する、方法。

【請求項 19】

請求項 15 記載の方法において、前記硫化吸着剤を再生ユニットに流入させて、再生済み吸着剤及び硫黄化合物を生成するステップと、及び前記再生済み吸着剤を吸収器ユニットに流入させるステップとを備える、方法。

【請求項 20】

請求項 19 記載の方法において、前記硫化吸着剤を再生ユニットに流入させて再生済み吸着剤及び硫黄化合物を生成するステップは、482.2 (900°F) 以上の温度で行う、方法。

【請求項 21】

請求項 19 記載の方法において、前記硫化吸着剤を再生ユニットに流入させて再生済み吸着剤及び硫黄化合物を生成するステップは、482.2 (900°F) ~ 760 (1400°F) の範囲にわたる温度で行う、方法。

【請求項 22】

請求項 19 記載の方法において、前記硫化吸着剤を再生ユニットに流入させるステップは、前記硫化吸着剤を再生剤に接触するよう流入させるステップを含む、方法。

【請求項 23】

請求項 22 記載の方法において、前記再生剤は、空気又は酸素ガス又は酸素化合物を有し、また前記再生ユニット内で生成される前記硫黄化合物は、二酸化硫黄を含む、方法。

【請求項 24】

請求項 19 記載の方法において、前記再生ユニット内で生成される前記硫黄化合物から前記再生済み吸着剤を分離するステップを備える、方法。

【請求項 25】

請求項 24 記載の方法において、前記硫黄化合物から前記再生済み吸着剤を分離した後、前記硫黄化合物から硫酸、元素状硫黄、又は硫酸及び元素状硫黄の双方を生成するステップを備える、方法。

【請求項 26】

請求項 1 記載の方法において、前記脱硫済みガスを前記 CO<sub>2</sub> 除去ユニットに流入させるステップは、CO<sub>2</sub> 除去剤に接触するよう流入させるステップを含む、方法。

【請求項 27】

請求項 26 記載の方法において、前記 CO<sub>2</sub> 除去剤は、ガス吸収及びその後の再生によって CO<sub>2</sub> を除去する溶剤ベースの除去剤とする、方法。

【請求項 28】

請求項 26 記載の方法において、前記 CO<sub>2</sub> 除去剤は、メタノール、ポリエチレンのジメチルエーテル (DEPG)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、スルホラン (2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキサイド)、プロピレン・カーボネート、及び上述したもののうち 2 つ以上の組合せよりなるグループから選択する、方法。

【請求項 29】

請求項 26 記載の方法において、前記 CO<sub>2</sub> 除去剤は、メチルジエタノールアミン (MDEA)、活性化 MDEA (aMDEA)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、ジグリコールアミン (DGA)、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、及び上述したもののうち 2 つ以上の組合せよりなるグループから選択する、方法。

【請求項 30】

請求項 26 記載の方法において、前記 CO<sub>2</sub> 除去剤は、スルホラン (2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキサイド) と、水と、並びにメチルジエタノールアミン (MD

10

20

30

40

50

E A)、ピペラジン、及びジイソプロパノールアミン(DIPA)のうち1つ以上との混合物を含む、方法。

【請求項31】

請求項26記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去剤は、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩、ケイ酸リチウム、アミン官能化固体吸着剤、アミン官能化シリカ、アミン官能化ゼオライト、アミン官能化ヒドロタルサイト、アミン官能化有機金属基質、及び上述したもののうち2つ以上の組合せよりなるグループから選択した粒子状吸着剤を有する、方法。

【請求項32】

請求項26記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去剤は、再生可能又は再生不能であるものとする、方法。

10

【請求項33】

請求項26記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去剤は、CO<sub>2</sub>の溶解及び拡散に有効な薄膜を有する、方法。

【請求項34】

請求項26記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去剤は液相除去剤を有し、また、前記液相除去剤を前記CO<sub>2</sub>除去ユニット内に流入させるステップを備える、方法。

【請求項35】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去剤に接触するよう流入させるステップを吸収器ユニット内で行い、さらに、相当減少した分率での硫黄及びCO<sub>2</sub>を含む処理済みガスを前記吸収器ユニットから出力するステップを備える、方法。

20

【請求項36】

請求項35記載の方法において、前記脱硫済みガスを前記CO<sub>2</sub>除去剤に接触するよう流入させるステップは、CO<sub>2</sub>除去剤及びCO<sub>2</sub>を含むCO<sub>2</sub>リッチ流体を、前記吸収器ユニット内で生成し、またさらに、

前記CO<sub>2</sub>リッチ流体を前記吸収器ユニットから再生器ユニットに流入させるステップと、

前記再生器ユニット内で前記CO<sub>2</sub>リッチ流体からCO<sub>2</sub>を除去してCO<sub>2</sub>リーン流体流を生成するステップと、及び

前記CO<sub>2</sub>リーン流体流を前記吸収器ユニットに流入させるステップとを備える、方法。

30

【請求項37】

請求項1記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去ユニットはCO<sub>2</sub>出力流を生成し、またさらに、前記CO<sub>2</sub>出力流を前記CO<sub>2</sub>除去ユニットから出力するステップと、及び前記CO<sub>2</sub>出力流からCO<sub>2</sub>を回収するステップと、を備える、方法。

【請求項38】

請求項1記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去ユニットは前記脱硫済みガスから積極的に硫黄を除去することなくCO<sub>2</sub>を除去するのに有効である、方法。

【請求項39】

請求項1記載の方法において、前記CO<sub>2</sub>除去ユニットは前記脱硫済みガスから大部分の硫黄を除去することなくCO<sub>2</sub>を除去するのに有効である、方法。

40

【請求項40】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスは、体積分率が100万分の25(ppm)又はそれ未満の硫黄濃度を有する、方法。

【請求項41】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスは、体積分率が10億分の100(ppb)又はそれ未満の硫黄濃度を有する、方法。

【請求項42】

請求項1記載の方法において、前記脱硫済みガスを外部冷凍により極低温冷却することなく、前記脱硫済みガスを前記CO<sub>2</sub>除去ユニット内に流入させるステップを備える、方

50

法。

【請求項 4 3】

請求項 1 記載の方法において、前記脱硫済みガスを  $\text{CO}_2$  除去ユニット内に流入させる前に前記スチームに接触するよう流入させるステップを備える、方法。

【請求項 4 4】

請求項 1 記載の方法において、前記脱硫済みガスを  $\text{CO}_2$  除去ユニット内に流入させて、5 体積% 又はそれ未満の  $\text{CO}_2$  濃度を有する処理済みガスを生成する、方法。

【請求項 4 5】

酸性ガスをガス流から除去する方法であって、

一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、及び硫黄化合物を含む合成ガス流を吸収器ユニット内で吸着剤流と接触させるよう流入させて、第 1 出力ガス流を生成するステップであって、前記吸着剤流は、前記合成ガス流から前記硫黄化合物を除去するのに有効な粒子状吸着剤化合物を含み、また前記第 1 出力ガス流は  $\text{CO}$  及び  $\text{CO}_2$  からなる脱硫済みガス並びに硫化吸着剤を含むものである、該ステップと、

前記脱硫済みガスを前記硫化吸着剤から分離するステップと、

前記硫化吸着剤を再生器ユニット内で再生剤と接触するよう流入させて第 2 出力ガス流を生成するステップであって、前記再生剤は、前記硫化吸着剤から硫黄を除去するのに有効な組成を有し、また前記第 2 出力ガス流は再生済み吸着剤化合物及び硫黄化合物を含むものである、該ステップと、

前記再生済み吸着剤化合物を前記硫黄化合物から分離するステップと、

前記再生済み吸着剤化合物を前記吸収器ユニットに流入させるステップと、

前記脱硫済みガスを  $\text{CO}_2$  除去ユニット内で  $\text{CO}_2$  除去剤に接触するよう流入させて、 $\text{CO}$  並びに相当減少した分率での硫黄及び  $\text{CO}_2$  を含む処理済みガスを生成するステップとを備える、方法であって、

前記脱硫済みガスをシフト触媒の存在の下に水 - ガスシフトユニット内のスチームに接触するよう流入させて、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及び水素ガス ( $\text{H}_2$ ) を生成するステップを備える、方法。

【請求項 4 6】

ガス処理システムであって、

大部分の硫黄化合物をプロセスガスから除去して脱硫済みガスを生成するよう構成された脱硫ユニットと、及び

前記脱硫ユニットの下流に配置され、また前記脱硫済みガスから大部分の  $\text{CO}_2$  を除去するよう構成された  $\text{CO}_2$  除去ユニットと、

を備える、ガス処理システムであって、

前記脱硫ユニットと前記  $\text{CO}_2$  除去ユニットの間に配置され、前記プロセスガスをシフトして、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 及び水素ガス ( $\text{H}_2$ ) を生成するよう構成された水 - ガスシフトユニットを備える、ガス処理システム。

【請求項 4 7】

請求項 4 6 記載のガス処理システムにおいて、前記脱硫ユニット及び前記  $\text{CO}_2$  除去ユニットのうち少なくとも一方は、固定床反応器、可動床反応器、流動床反応器、輸送反応器、モノリス反応器、マイクロチャンネル反応器、吸収器ユニット、及び再生器ユニットに流体連通する吸収器ユニットからなるグループから選択したコンポーネントを有する、ガス処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本件出願は、2014年10月24日出願の「酸性ガスをガス流から除去する統合システム及び方法 (INTEGRATED SYSTEM AND METHOD FOR REMOVING ACID GAS FROM A GAS STREAM)」と題した米国仮出願第 62 / 068, 333 号の恩恵を主張し、この米国仮出願の

10

20

30

40

50

内容は参照により全体が本明細書に組み入れられるものとする。

【0002】

本発明は、ガス流を処理又は精製することに関し、とくに、硫黄化合物及び二酸化炭素のような酸性ガスをガス流から除去することに関する。

【背景技術】

【0003】

ガス処理及び浄化は、化学産業において重要な作業である。数種類の工業プロセスは、浄化することが必要な、また使用前に種々の汚染物（例えば、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $COS$ 、 $HCl$ 、 $NH_3$ 等々）を除去するのが必要なガスを利用する。汚染物除去の他に、ガス組成物は、さらに、 $H_2$ 、 $CO$ 及び/又は $CO_2$ のためにプロセス要件に合致するよう調整することが必要であり得る。

10

【0004】

化学物質生成及び発電に重用されるプロセスガスの1つは合成ガス又は「シンガス (syngas)」である。合成ガスは、有機原料（石炭、石油コークス、バイオマス、オイル）の部分的燃焼から生成し、主に $CO$ 及び $H_2$ から構成される。合成ガスは、出発原料物質に基づいて汚染物（ $H_2S$ 、 $COS$ ）を含有することがよくある。合成ガスにおける $H_2S$ 及び $COS$ は、下流プロセスで使用される触媒を不活性化する恐れがあり、また極めて低いレベルまで除去する必要がある。発電の場合、硫黄種は、燃焼中に酸化して $SO_2$ を生成するおそれがあり、この $SO_2$ は、酸性雨を減らすため環境保護庁 (EPA) によって規制されている。当業者であれば分かるように、他のプロセスガス、1つの例として天然ガスも浄化する必要がある。

20

【0005】

この要求を満たすため数種類の技術が開発されている。多くの技術は溶剤ベースの手法を使用し、この手法においては、除去することを必要とするガス種を、常温又は常温以下の温度で圧力の下に溶剤に吸収させ、またこの溶剤は、後で溶剤をフラッシング、すなわち蒸発分離（圧力を減圧して）するか、又は熱エネルギーを使用する（溶剤を加熱することのいずれかによって、再生する。このようなプロセスの例としては、ポリエチレングリコールのジメチルメチルの混合物を用いるダウ・ケミカル社によるSELEXOL（登録商標）プロセス（UOPにライセンス供与）、溶剤としてのメタノール、アミン（例えば、MDEA、MEA、DEA等）、並びにBASF社、シェル社、及びUOPによる活性化MDEAを用いる、リンデグループ (Linde Group) 及びルルギ社 (Lurgi AG) によるRECTISOL（登録商標）がある。これら溶剤ベースの除去プロセスは、一般的に酸性ガス除去 (AGR: acid gas removal) プロセスと称される。

30

【0006】

$H_2S$ 、 $COS$ 、及び $CO_2$ は等級が変わる異なる溶剤に溶解可能であり、また溶剤ベースの除去プロセスは、極めて複雑であり、かつ $H_2S$ 及び $COS$ を別個の流れに分離するよう策定されている。 $H_2S$ / $COS$ の流れは、下流で硫黄回収又は硫酸生成のいずれかのために使用される。 $CO_2$ の流れは、原油増進回収 (EOR: enhanced oil recovery) に使用される若しくは地質学的帯水層内に貯蔵することができる、又はとりわけ藻類のような付加価値製品を生産するのに使用することができる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

燃料へのメタノール転化又はフィッシャー・トロプシュ転化のような、合成ガスの化学的用途は、一般的に合成ガスにおける硫黄レベルを極めて低くする、例えば100ppbv未満にする必要がある。この極低硫黄要件は、多くのAGRプロセスにとって達成するのが困難である。硫黄化合物及び $CO_2$ 双方の除去を最適化し、このことによって、従来の任意なAGRプロセス単独を実施するよりも、硫黄化合物はプロセスガス内でより低いレベルまで減少し、また硫黄化合物及び $CO_2$ の純度をより高いレベルで回収するよう、硫黄化合物除去プロセスを $CO_2$ 除去プロセスから分離できるようにすることが望ましい

50

。このような分離は、多くのこれら AGR 技術を同時に使用できないプロセスガス対化学物質若しくは燃料用途で効果的に使用することができ、並びに / 又は資本コスト及び / 若しくは光熱費を低減することができる。

【0008】

シingas (合成ガス) はガスタービンにおける発電にも使用することができる。シingas は、さらに、水 - ガスシフト (WGS : water-gas-shift) プロセスを介して CO 対 H<sub>2</sub> 比を変換し、またガス流内の CO<sub>2</sub> を除去し、圧カスイング吸着 (PSA) プロセス又は膜プロセスを用いてプロセス (処理) ガスの精製をすることによって、H<sub>2</sub> を生成するのに使用することができる。プロセスガスの H<sub>2</sub> 対 CO 比は、下流域の用途要求を満たすよう注意深く調整することを必要とする。

10

【0009】

WGS 反応を利用し、CO を触媒床上でスチームと反応させることによって一酸化炭素 (CO) を二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 及び二原子水素 (H<sub>2</sub>) にシフトする。WGS は、H<sub>2</sub> / CO 比を特定用途の下流プロセス要件に合致させるよう上昇するのに利用される工業上で重要なプロセスである。例えば、WGS は、燃料を部分的に酸化して合成ガス (又は主に CO + H<sub>2</sub> よりなる「シingas」) を生成する予燃焼 CO<sub>2</sub> 捕獲 (キャプチャ) に用途を見出している。このシingas は、H<sub>2</sub> リッチなクリーンガスを発電用タービン内で燃焼する前に H<sub>2</sub> 濃度及び CO<sub>2</sub> 濃度、並びに CO<sub>2</sub> 除去を最大化するようシフトする。WGS は、さらに、H<sub>2</sub> / CO 比をプロセス要件に合致させるよう調整することが必要な化学物質生産に広範囲な用途を見出している。例えば、メタノール (CH<sub>3</sub>OH) 合成、CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH は、H<sub>2</sub> / CO 比を 2 にする必要がある。

20

【0010】

従来の AGR プロセス、例えば、RECTISOL (登録商標) プロセス及び SELEXOL (登録商標) プロセスにおいて、WGS は、AGR プロセスの上流で行い、また「酸性ガスシフト」と称される。シフトすべきガスは、硫黄を (硫化水素 (H<sub>2</sub>S) 及び硫化カルボニル (COS) として) 含有し、また耐硫黄性がある、H<sub>2</sub>S 及び COS の存在の下でシフト反応を促進する高価な触媒を必要とする。耐硫黄性シフト触媒の例としては、コバルト - モリブデン (Co - Mo) 及びニッケル - モリブデン (Ni - Mo) がある。このシフトを AGR の下流で実施するとき、「スウィートガスシフト」と称され、また耐硫黄性触媒は不要である。このスウィートシフト触媒は、耐硫黄性酸性ガスシフト触媒よりも安価である。したがって、硫黄化合物除去プロセスを CO<sub>2</sub> 除去プロセスから切り離し、硫黄除去プロセスの下流における WGS の実施を容易にできるようにすることは望ましい。このことは、H<sub>2</sub> / CO 比及び / 又は CO<sub>2</sub> 除去の制御をよりよくすることができ、並びに安価なスウィートシフト触媒を使用できるようになる。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上述の問題に全体的若しくは部分的に対処する及び / 又は当業者が見てきた他の問題に対処するため、本発明は、例として以下の説明する実施形態における方法、プロセス、システム、装置、機器及び / 又はデバイスを提供する。

【0012】

一実施形態によれば、酸性ガスをガス流から除去する方法は、供給ガスを脱硫ユニット内に流入させて、前記供給ガスから大部分の硫黄を除去し、前記脱硫ユニットが脱硫済みガスを生成するステップと、及び前記脱硫済みガスを CO<sub>2</sub> 除去ユニット内に流入させて、前記前記脱硫済みガスから大部分の CO<sub>2</sub> を除去するステップと、を備える。

40

【0013】

他の実施形態によれば、酸性ガスをガス流から除去する方法は、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、及び硫黄化合物を含む供給ガス流を吸収器ユニット内で吸着剤流と接触させるよう流入させて、第 1 出力ガス流を生成するステップであって、前記吸着剤流は、前記供給ガス流から前記硫黄化合物を除去するのに有効な粒子状吸着剤化合物を含み、また前記第 1 出力ガス流は CO 及び CO<sub>2</sub> からなる脱硫済みガス並びに硫化吸着剤を

50

含むものである、該ステップと、前記脱硫済みガスを前記硫化吸着剤から分離するステップと、前記硫化吸着剤を再生器ユニット内で再生剤と接触するよう流入させて第2出力ガス流を生成するステップであって、前記再生剤は、前記硫化吸着剤から硫黄を除去するのに有効な組成を有し、また前記第2出力ガス流は再生済み吸着剤化合物及び硫黄化合物を含むものである、該ステップと、前記再生済み吸着剤化合物を前記硫黄化合物から分離するステップと、前記再生済み吸着剤化合物を前記吸収器ユニットに流入させるステップと、前記脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去ユニット内でCO<sub>2</sub>除去剤に接触するよう流入させて、CO並びに相当減少した分率での硫黄及びCO<sub>2</sub>を含む処理済みガスを生成するステップと、を備える。

## 【0014】

10

幾つかの実施形態において、前記供給ガスを、約204.4（約400°F）以上の温度で前記脱硫ユニットに流入させる。

## 【0015】

幾つかの実施形態において、前記脱硫済みガスを、約-62.2（約-80°F）の温度で前記CO<sub>2</sub>除去ユニットに流入させる。

## 【0016】

幾つかの実施形態において、前記供給ガス流は、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、水素(H<sub>2</sub>)、シingas、シフト済みシingas、炭化水素(HC)、又は天然ガスを含む。

## 【0017】

20

幾つかの実施形態において、前記供給ガス流の硫黄化合物は、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>)及び/又は他の二硫化物、及び/又は1種類以上のメルカプタンを含む。

## 【0018】

幾つかの実施形態において、供給ガス流は、脱硫前又は脱硫後にWGS反応を受ける。幾つかの実施形態において、このWGSは脱硫後かつCO<sub>2</sub>除去前に実施する。

## 【0019】

他の実施形態によれば、ガス処理システムは、本明細書に記載の方法のうち任意な方法を実施するよう構成される。

## 【0020】

30

他の実施形態によれば、ガス処理システムは、大部分の硫黄化合物をプロセスガスから除去して脱硫済みガスを生成するよう構成された脱硫ユニットと、及び前記脱硫ユニットの下流に配置され、また前記脱硫済みガスから大部分のCO<sub>2</sub>を除去するよう構成されたCO<sub>2</sub>除去ユニットと、を備える。

## 【0021】

他の実施形態によれば、前記脱硫ユニット、前記CO<sub>2</sub>除去ユニット、又はその双方は、固定床反応器、可動床反応器、流動床反応器、輸送反応器、モノリス反応器、マイクロチャンネル反応器、吸収器ユニット、及び再生器ユニットに流体連通する吸収器ユニットのうち少なくとも1つを有する。

## 【0022】

40

他の実施形態によれば、ガス処理システムは、前記脱硫ユニットの上流又は下流に配置され、また前記プロセスガスをシフトして、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)及び水素ガス(H<sub>2</sub>)生成するよう構成された水-ガスシフトユニットを備える。

## 【0023】

本発明の他のデバイス、装置、システム、方法、特徴及び利点は、当業者には以下の図面及び詳細な説明を検分することで明らかであろう。本明細書に含まれるこのようなすべての付加的システム、方法、特徴及び利点は、本発明の範囲内であり、特許請求の範囲により保護されるべきものであることを意図する。

## 【0024】

本発明は、以下の図面を参照することによって、よりよく理解できる。図面におけるコ

50



ンポーネントは必ずしも縮尺通りではなく、本発明の原理を説明する際に誇張して示す。図面において、異なる図番にわたり同一参照符号は対応部分を示す。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】幾つかの実施形態により本明細書に記載の酸性ガス除去方法を実施するガス処理システムの実施例の概略図である。

【図2】幾つかの実施形態による脱硫システム（又はユニット）の実施例の概略図である。

【図3】幾つかの実施形態によるCO<sub>2</sub>除去ユニット（又はユニット）の実施例の概略図である。

【図4】S及びCO<sub>2</sub>を除去するのに利用するスタンドアロンRECTISOL（登録商標）プロセスの実施例の概略図である。

【図5】幾つかの実施形態による、CO<sub>2</sub>スクラビング用に構成された切離しRECTISOL（登録商標）プロセスと統合される暖ガス脱硫プロセスの実施例の概略図である。

【図6】S及びCO<sub>2</sub>を除去するのに利用するスタンドアロンSELEXOL（登録商標）プロセスの実施例の概略図である。

【図7】幾つかの実施形態による、CO<sub>2</sub>スクラビング用に構成された切離しSELEXOL（登録商標）プロセスであって、上流暖ガス脱硫プロセスと統合されるよう構成した、切離しSELEXOL（登録商標）プロセスの実施例の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本明細書に使用する用語「シンガス」は合成ガスを意味する。本発明の文脈において、シンガスは、少なくとも一酸化炭素（CO）と2原子水素ガス（H<sub>2</sub>）の混合物である。実施形態によっては、シンガスは他の成分を付加的に含むことができ、例えば、水、空気、2原子窒素ガス（N<sub>2</sub>）、2原子酸素ガス（O<sub>2</sub>）、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、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）、硫黄酸化物（SO<sub>x</sub>）、等々）、窒素化合物（窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、等々）、金属カルボニル、炭化水素（例えば、メタン（CH<sub>4</sub>））、アンモニア（NH<sub>3</sub>）、塩化物（例えば、塩化水素（HCl））、シアン化水素（HCN）、微量金属、並びに半金属（例えば、水銀（Hg）、ヒ素（As）、セレン（Se）、カドミウム（Cd）、等々）及びそれらの化合物、粒子状物質（PM）等々を含有することがあり得る。

【0027】

本明細書に使用する用語「天然ガス」は、主にメタン及び少量の高級アルカンからなる炭化水素（HC）ガスの混合物を意味する。実施形態によっては、天然ガスは付加的に非HC種を含む場合があり、例えば、上述したもののうち1つ又はそれ以上、さらには二硫化炭素（CS<sub>2</sub>）及び/又は他の二硫化物、及びメタンチオール（CH<sub>3</sub>SH）及びエタンチオール（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH）並びに他の有機硫黄化合物のようなメルカプタン（チオール）を含有し得る。

【0028】

本明細書に使用する用語「流体（fluid）」は、他に示さない限り又は文脈が他であることを示さない限り、概して用語「液体（liquid）」並びに用語「ガス（gas）」を包含する。用語「流体」は、粒子が懸濁している又は運ばれる流体を包含する。用語「ガス」は蒸気又は液滴を含む又は同伴する気体を包含する。用語「流体」、「液体」又は「ガス」は、単独成分（種）又は2つ以上の異なる成分の混合物を含む「流体」、「液体」又は「ガス」を包含する。複数成分の混合物の例としては、限定しないが、上述のようなシンガス及び天然ガスがある。

【0029】

本明細書に使用する用語「プロセスガス」は、概して初期的に1種類以上の硫黄化合物及びCO<sub>2</sub>を含む任意のガスを意味する。本明細書に記載のガス処理方法の初期段階、すなわち、本明細書に記載のガス処理システムに初期投入されるときのプロセスガスは、「生ガス（raw gas）」又は「供給ガス（feed gas）」とも称される。本明細書に記載のガ

10

20

30

40

50

ス処理方法により脱硫及びCO<sub>2</sub>除去を受けた後のプロセスガスは、「処理済みガス (treated gas)」、「清浄化ガス (cleaned gas)」、「精製ガス (purified gas)」とも称する場合がある。用語「プロセスガス」は、全体的にガス処理方法の任意な特定段階におけるガス組成に限定しない。例えば、用語「プロセスガス」は、それ自体、いかなる特定時点においても、硫黄化合物、CO<sub>2</sub>、又は他の種の濃度表示を何ら提示しない。プロセスガスは、限定しないが上述のシンガス及び天然ガスを含む。プロセスガスの他の例としては、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、及び炭化水素 (HC) のうち1つ又はそれ以上を含むガスである。

#### 【0030】

本発明は、酸性ガスをガス流から除去する方法を提供する。この方法は、固体吸着剤を利用してH<sub>2</sub>S及びCOSのような硫黄化合物をプロセスガスから選択的に除去する暖ガス脱硫プロセス (WDP: warm-gas desulfurization process) を伴う。吸着剤は、再生可能又は使い捨てとすることができる。この脱硫プロセスは、約204.4 (約400 °F) 又はそれ以上の温度で生ずることができる。プロセスガスから除去された硫黄化合物は、その後回収される、又は他の硫黄化合物を生成するのに利用する、及び/又は普通のクラウスプロセス若しくは他の硫黄回収プロセスを実施することによって元素状硫黄を回収するのに利用することができる。

#### 【0031】

WDPは、下流CO<sub>2</sub>除去プロセスに統合される上流プロセスとして行うことができ、全体としてAGRプロセスを提供する。WDPは、さらに、他の汚染物又は不純物を除去するのに有効な追加の下流プロセスに統合され、これにより総合的ガス清浄プロセスを提供することができる。総じて、現在のところ、このWDPは任意のCO<sub>2</sub>除去プロセスと両立可能であると考えられる。幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去プロセスは、主に又は排他的に (若しくは選択的に) CO<sub>2</sub>を除去するよう変更されたAGRプロセスであり得る。すべてのこのような実施形態において、統合ガス処理プロセスは、硫黄除去をCO<sub>2</sub>除去から切り離し、このことによりプロセスを簡素化し、またプロセスの資本コスト及び操業費用を飛躍的に低減することができる。さらに、WDPを用いる硫黄除去及びCO<sub>2</sub>除去の切離しによれば、WDP及び任意な既存又は新たなAGRプロセスの組合せは、任意なAGRプロセス単独で得られるよりも、より低いレベルまで硫黄を除去し、またより純度の高い硫黄及びCO<sub>2</sub>の副生成物を生成することができる。さらに、WDPの上流配置によれば、多数のこれらAGR技術を、現在使用できるプロセスガス対化学物質用途又は燃料用途に有効活用できる。さらに、上流WDPのCO<sub>2</sub>除去からの切離しは、硫黄除去プロセスの下流でWGSプロセスを実施する、すなわち、スウィートガスシフトを行う可能性が開ける。上述したように、スウィートシフト触媒は、耐硫黄性酸性ガスシフト触媒よりも相当安価であり、したがって、一層のコスト削減をもたらすことができる。

#### 【0032】

幾つかの実施形態によれば、酸性ガスをガス流から除去する方法は、供給ガスから相当多くの割合の硫黄化合物を除去するため供給ガスを脱硫ユニットに流入させる。次に、この結果として脱硫された脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去ユニット内に流入させて、相当多くの割合のCO<sub>2</sub>を脱硫済みガスから除去する。

#### 【0033】

様々な実施形態において、脱硫ユニット及び/又はCO<sub>2</sub>除去ユニットは、以下の形態、すなわち、固定床反応器、可動床反応器、流動床反応器、輸送反応器、モノリス反応器、マイクロチャンネル反応器、吸収器ユニット、又は再生器ユニットに流体連通する吸収器ユニットのうち1つを含むことができる。

#### 【0034】

他の実施形態によれば、酸性ガスをガス流から除去する方法は、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、及び硫黄化合物を含む供給ガスの流れを吸着剤の流れに接触させるよう吸収器ユニットに流入させて、第1出力ガスの流れを生成することができる。この第1出力ガス流は、脱硫済みガス (少なくともCO及びCO<sub>2</sub>を含む) 及び硫化した (又

10

20

30

40

50

は硫黄を装荷された)吸着剤を含む。脱硫済みガスは、この後硫化した吸着剤から分離する。この結果として生じた脱硫済みガスを、次にCO<sub>2</sub>除去剤に接触するようCO<sub>2</sub>除去ユニットに流入させて、CO並びに割合が相当減少した硫黄及びCO<sub>2</sub>を含む処理済みガスを生成する。脱硫プロセス中、吸着剤化合物を再生する。とくに、硫化した吸着剤を脱硫済みガスから分離した後、硫化した吸着剤を再生剤に接触するよう再生器ユニットに流入させ、再生した吸着剤化合物及び硫黄化合物を含む第2出力ガス流を生成する。次に、再生した吸着剤化合物を、再生器ユニット内で生成された硫黄化合物から分離し、また再生した吸着剤化合物は、脱硫プロセスで再使用するため吸収器ユニット内に流入させる。再生器ユニット内で生成された硫黄化合物は、再生器ユニットから出力し、また回収する又は関心対象の異なる硫黄化合物若しくは元素状硫黄を合成するための他の処理を受けさせることができる。さらに、CO<sub>2</sub>除去ユニットによって除去したCO<sub>2</sub>は、CO<sub>2</sub>除去ユニットから出力し、また回収する又は所望の他の処理を受けさせることができる。

10

**【0035】**

上述の酸性ガス除去方法を受けるプロセスガスは、1つ又はそれ以上のタイプの硫黄化合物及びCO<sub>2</sub>を含む任意なガスとすることができ、また任意の適当な供給ガス源から供給することができる。プロセスガスの例としては、限定しないが、燃焼プロセスから(例えば、石炭若しくは他の炭素質材料のような化石燃料を燃やす発電所、ボイラ、炉、キルン、又は類似物、内燃機関等から)出力される排ガス(又は煙道ガス);天然ガス;化石燃料若しくはバイオマス材料若しくは廃材のガス化あるいは天然ガス改質によって生ずるシンガス;又は化学的変換若しくは合成プロセスによる副生成物がある。プロセスガスがシンガスである幾つかの実施形態において、シンガスは、したがって、酸性ガス除去方法によって除去されるべきCO<sub>2</sub>を増加した量で含むようシフトされたシンガスとすることができる。シフトされたシンガスは、酸性ガス除去方法の脱硫段の上流で実施されるプロセス(例えば、水-ガスシフト)の結果であり得る。

20

**【0036】**

吸着剤の流れは、例えば、シンガス又は例えば、窒素(N<sub>2</sub>)のような不活性キャリアガス(又は通気ガス)のような任意の適当なプロセスガス内で搬送される固体粒子状吸着剤によって形成することができる。吸着剤の流れは、吸収器ユニット内における供給ガスのフローに対して同向フロー、対向フロー、又は交差フローの関係となるよう吸収器ユニット内で流動させることができる。幾つかの実施形態において、吸着剤化合物の粒子は、約35µm~175µmの範囲内における平均粒子サイズ又は平均粒径(average particle size)を有する。本明細書の文脈において、「サイズ」又は「特徴的寸法(characteristic dimension)」は、粒子の形状又は近似形状の観点から粒子サイズをほぼ特徴付ける寸法を意味する。例えば、粒子は、サイズが直径に対応する場合、少なくともほぼ球形であるとして特徴付けすることができる。概して、粒子の粒径の分散度には限定されない。

30

**【0037】**

概して、粒子状吸着剤は、任意の適当な、例えば、吸着、吸収、又は化学反応のようなメカニズム又はメカニズムの組合せによって硫黄化合物を供給ガスの流れから除去するのに有効な任意の吸着剤化合物とすることができる。硫黄除去に有効な吸着剤化合物の例としては、限定しないが、酸化亜鉛、酸化銅、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化第1スズ、及び酸化ニッケルのような金属酸化物;チタン酸亜鉛のようなチタン酸金属;亜鉛フェライト及び銅フェライトのような金属フェライト;及び上述したもののうち2つ以上の組合せがある。吸着剤は再生可能又は再生不能(又は少なくとも使い捨て)とすることができる。したがって、本発明方法の若干の実施形態は吸着剤の再生を含むことができるとともに、他の実施形態は吸着剤の再生を含まない。

40

**【0038】**

幾つかの実施形態において、粒子は多相材料とすることができる。例えば、粒子は、金属酸化物相及び金属アルミニウム相を含むことができ、例えば、酸化亜鉛(ZnO)相及びアルミン酸亜鉛(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)相を含むことができる。より総体的には、吸着剤は

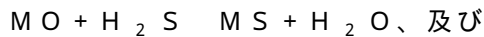
50

、例えば、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、ゼオライト、又は上述したもののうち2つ以上の組合せのような支持体を含むことができる。

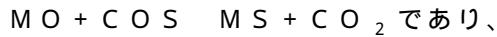
【0039】

金属酸化物を吸着剤の例とする場合、 $H_2S$ 及び $CO_2$ をプロセスガスから除去することに関連する反応は、以下のように表現することができる。

【0040】



【0041】



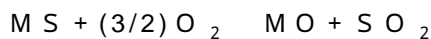
【0042】

ここで、Mは金属酸化物吸着剤の活性金属であり、MOは金属酸化物であり、またMSは金属硫化物(硫化した吸着剤)である。

【0043】

概して、再生剤は、硫黄を本発明方法で利用される特定の硫化した吸着剤から除去する、すなわち、再生器ユニット内の吸着剤化合物の再生又は吸着剤化合物の再生を増進するのに有効な任意の化合物とすることができる。幾つかの実施形態において、再生剤は、フラッシュ蒸気再生プロセス中に硫化した吸着剤と接触するよう流入して吸着剤化合物の回収を増進する剥離ガスとすることができる。幾つかの実施形態において、再生剤は、硫黄を硫化した吸着剤から脱着する。幾つかの実施形態において、再生剤は、空気又は酸素ガス( $O_2$ )又は酸素化合物を含み、また第2出力ガス流の硫黄化合物は二酸化硫黄を含む。この場合、再び金属酸化物を吸着剤の例とする場合、再生プロセスは、金属硫化物を金属酸化物に逆転換するものであり、以下のように表現される。すなわち、

【0044】



【0045】

再生済み吸着剤化合物を $SO_2$ 又は他の硫黄化合物から分離した後、 $SO_2$ 又は他の硫黄化合物を含むガス流は、任意な所望目的のために、例えば、他の使用のため $SO_2$ を回収する、硫酸又は他の所望硫黄化合物を生成する、及び/又は任意の適当なプロセスによって元素状硫黄を生成するため、任意な所望目的地に経路付けすることができる。

【0046】

上述したように、脱硫プロセスは暖ガス脱硫プロセスである。幾つかの実施形態において、脱硫プロセスは、約204.4 (約400°F)又はそれ以上の温度で吸収器ユニット内において実施する。幾つかの実施形態において、脱硫プロセスは、約204.4 (約400°F)~約593.3 (約1100°F)の範囲内の温度で吸収器ユニット内において実施する。幾つかの実施形態において、脱硫プロセスは、大気圧~約10.3 MPa (約1500 psia)の範囲内の圧力で吸収器ユニット内において実施する。再生プロセスは、一般的に脱硫プロセスよりも高い温度で行われる。幾つかの実施形態において、再生プロセスは、約482.2 (約900°F)又はそれ以上の温度で再生器ユニット内において実施する。幾つかの実施形態において、再生プロセスは、約482.2 (約900°F)~約760 (約1400°F)の範囲内の温度で再生器ユニット内において実施する。幾つかの実施形態において、再生プロセスは、大気圧~約10.3 MPa (約1500 psia)の範囲内の圧力で再生器ユニット内において実施する。

【0047】

吸収器ユニットは、供給ガスと吸着剤との間の接触時間が十分長くなるよう、また供給ガス内の硫黄化合物の濃度を所望量だけ減少するのに有効な温度及び圧力にして、供給ガス及び吸着剤流のフローを維持するのに適した任意の形態にすることができる。このような目的のため、吸収器ユニットは、概して供給ガス用の入口、再生済み吸着剤用の入口、上述の第1出力ガス流(脱硫済みガス及び硫化吸着剤)用の出口を有している容器を備えることができる。代案として、容器は固形物分離ゾーンを備えることができ、この場合、

10

20

30

40

50

容器は、脱硫済みガス流及び硫化吸着剤流それぞれに対応する出口を有する。幾つかの実施形態において、容器は、さらに、新鮮な補給吸着剤、不活性キャリアガス及び/又は任意の他の添加剤流体を添加するための1個又はそれ以上の入口を備えることができる。幾つかの実施形態において、吸収器ユニットは、移送パイプによって流体的に接続した2個以上の容器を備えることができる。多重容器は、多重吸収段を実施するよう、及び/又は異なる機能を実施するよう構成することができる。例えば、1個の容器は、主に、吸着剤材料を蓄積又は保持するよう、及び/又は吸着剤装荷ガス流を確立するよう構成するとともに、他の容器は、供給ガスと吸着剤との間で相互作用（又は相互作用の大部分）が生ずる流動化ゾーンを確立するよう構成することができる。他の実施例として、容器は、温度制御、圧力制御、又は固形物分離を行うよう構成することができる。

10

## 【0048】

再生器ユニットは、1個以上の移送パイプ又は他の適当な配管によって吸収器ユニットに流体的に接続することができる。再生器ユニットは、概してある期間にわたり吸収器ユニット内に再配置させる容認可能な吸着剤量を再生するのに有効な温度及び圧力にして、硫化吸着剤と再生剤との間の接触を促進するのに適した任意の形態にすることができる。この目的のため、再生器ユニットは、概して、硫化吸着剤用の入口、再生剤用の入口、及び上述の第2出力ガス流（再生済み吸着剤化合物及び排ガス硫黄化合物）用の出口を備えることができる。代案として、容器は固形物分離ゾーンを有することができ、この場合、容器は、再生済み吸着剤流及び排ガス硫黄化合物流それぞれに対応する出口を備えることができる。吸収器ユニットと同様に、幾つかの実施形態において、この再生器ユニットは、

20

## 【0049】

吸収器ユニット内における硫化吸着剤から脱硫済みガスを分離するプロセス、及び再生器ユニット内における硫黄化合物（例えば、 $SO_2$ ）から再生済み吸着剤化合物を分離するプロセスは、概してガス及び硫化吸着剤の成分を分離するのに有効な任意の手段によって実施することができる。幾つかの実施形態において、分離は、吸収器ユニット内で生じた第1出力ガス流、及び再生器ユニット内で生じた第2出力ガス流をそれぞれに対応する分離器（固形物分離デバイス）内に流入させることによって実施することができる。各固形物分離器は、吸収器ユニット及び再生器ユニットの下流に物理的に配置するか、又は代案として、それぞれに対応の分離ゾーンで吸収器ユニット及び再生器ユニットに一体化

30

## 【0050】

幾つかの実施形態において、吸着剤化合物の組成及び特性、吸着剤化合物の調製方法、吸着剤化合物を硫黄化合物の除去に使用すること、吸着剤化合物のその後の再生、吸収器ユニット及び再生器ユニットの形態は、以下の参考特許文献のうち1つ又はそれ以上に記載されているものであり、すなわち、米国特許第8,696,792号、同第6,951,635号、同第6,306,793号、同第5,972,835号、同第5,914,288号、同第5,714,431号、のうち1つ又はそれ以上に記載されているものとすることができ、これら特許文献それぞれは、参照により内容全体が本明細書に組み入れ

40

## 【0051】

酸性ガス除去方法の実施形態は、プロセスガスからほぼ全ての硫黄内容物を除去するとともに、脱硫に利用される吸着剤の消耗を少なくするのに有効性が高いものとなり得る。幾つかの実施形態において、吸収器ユニットから出力される（及び硫黄装荷吸着剤から分離した）脱硫済みガスは、体積分率が100万分の約25（ppm）又はそれ未満の硫黄濃度を有する。幾つかの実施形態において、脱硫済みガス、体積分率が10億分の約100（ppb）又はそれ未満の硫黄濃度を有する。

## 【0052】

上述したように、酸性ガス除去方法は、 $CO_2$ 除去ユニット内で $CO_2$ 除去剤に接触す

50

るよう脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去ユニットに流入させるステップを有する。本明細書に記載の上流暖ガス脱硫プロセスを実施することによって、CO<sub>2</sub>を除去するための外部冷凍又は周囲環境より低い冷却要件は減少又は排除される。とくに、CO<sub>2</sub>除去ユニットに供給される脱硫済みガスは、冷凍システムによって極低温冷却する必要はない。幾つかの実施形態において、脱硫済みガスをCO<sub>2</sub>除去剤と接触するよう流入させるステップは、約 - 62.2 (約 - 80° F) ~ 約 - 1.1 (約 30° F) の範囲にわたる温度で行う。

他の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤と接触するよう脱硫済みガスを流入させるステップは、約 - 1.1 (約 30° F) ~ 約 54.4 (約 130° F) の範囲にわたる温度で行う。他の実施形態において、暖ガスCO<sub>2</sub>除去プロセスを実施することができる。後者の非限定的な1つの実施例として、脱硫済みガスは、約 93.3 (約 200° F) ~ 約 482.2 (約 900° F) の範囲にわたる温度でCO<sub>2</sub>除去剤と接触するよう流入させる。

#### 【0053】

概して、CO<sub>2</sub>除去剤は、脱硫済みガス流からCO<sub>2</sub>を捕獲するのに有効な任意な除去剤とすることができる。幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤は、ガス吸収及びその後の再生によってCO<sub>2</sub>を除去する溶剤ベースの除去剤とすることができる。したがって、幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤は、RECTISOL (登録商標) プロセス、SELEXOL (登録商標) プロセス、PURISOL (登録商標) プロセス (ドイツ連邦共和国フランクフルトのルルギ社 (Lurgi AG) による) 及びFluor Solvent (商標名) プロセスで利用されるような物理的溶剤とする。CO<sub>2</sub>除去剤として有効なこのような溶剤の実施例としては、限定しないが、メタノール、ポリエチレンのジメチルエーテルの混合物 (DEPG)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、スルホラン (2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキサイド)、プロピレン・カーボネート (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)、及び上述したもののうち2つ以上の組合せがある。

#### 【0054】

他のインジケータにおいて、CO<sub>2</sub>除去剤は、アミンをベースとする溶剤のような化学的溶剤とすることができる。MDEA (アメリカ合衆国ニュージャージー州フローラム・パークのBASF社製)、ADIP (オランダ国ハーグのシェル・グローバル・ソリューションズ・インターナショナル社製)、Amine Guard (商標名) FSプロセス溶剤 (アメリカ合衆国イリノイ州デスプレーンズのUOP・A・ハネウェル社製) のような調剤アミン、及びBenfield (商標名) プロセス溶剤 (UOP社製) とすることができる。CO<sub>2</sub>除去剤として有効なこのような溶剤の例としては、限定しないが、メチルジエタノールアミン (MDEA)、活性化MDEA (aMDEA)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、ジグリコールアミン (DGA)、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、及び上述したもののうち2つ以上の組合せがある。

#### 【0055】

他の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤は、Sluflinol (商標名) (シェル社製)、FLEXSORB (登録商標) PS溶剤 (アメリカ合衆国テキサス州ヒューストンのエクソンモービル・ケミカル社製)、及びUCARSOL (登録商標) LE溶剤 (アメリカ合衆国コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド社製) のような溶剤又は溶剤混合物とすることができる。CO<sub>2</sub>除去剤として効果的なこのような溶剤の実施例としては、限定しないが、スルホラン (2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキサイド) と、水と、並びにメチルジエタノールアミン (MDEA)、ピペラジン (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)、及びジイソプロパノールアミン (DIPA) のうち1つ又はそれ以上との混合物がある。

#### 【0056】

他の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤は吸着剤ベースの除去剤とすることができる。実施例としては、限定しないが、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩、ケイ酸リチウム、アミン官能化固体吸着剤、アミン官能化シリカ、アミン官能化ゼオライト、アミン官

10

20

30

40

50

能化ハイドロタルサイト、アミン官能化有機金属基質、及び上述したもののうち2つ以上の組合せがある。

【0057】

他の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去剤は、CO<sub>2</sub>の溶解及び拡散に有効な薄膜とすることができる。薄膜材料は、例えば、ポリマーをベースとする又はセルロースをベースとすることができる。

【0058】

幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ユニットは、吸収器ユニットとして構成した容器、及び再生器ユニットとして構成した他の容器を含むことができる。吸収器ユニットは、処理すべき脱硫済みガスを受け入れる入口と、再生済みCO<sub>2</sub>除去剤を含むCO<sub>2</sub>リー 10  
ン（希薄）流体流を受け入れる入口と、処理済みガス（CO<sub>2</sub>除去後のプロセスガス）を出力する出口、及びCO<sub>2</sub>除去剤及び捕獲されたCO<sub>2</sub>を含むCO<sub>2</sub>リッチ（富化）流体流を出力する他の出口とを有することができる。液体をベースとするCO<sub>2</sub>除去剤、又はキャリヤガスに搬送される粒子をベースとするCO<sub>2</sub>除去剤は、吸収器ユニット内で脱硫済みガスと接触するよう流入することができる。他方、固定床として設けられた固体をベースとするCO<sub>2</sub>除去剤、又は薄膜をベースとするCO<sub>2</sub>除去剤の場合、これらタイプのCO<sub>2</sub>除去剤は、吸収器ユニット内で適切な手段によって支持し、脱硫済みガスのフローを適切に被曝できるようにする。再生器ユニットは、吸収器ユニット内で生じたCO<sub>2</sub>リ 20  
ッチ流体流を移送ライン経由で受け入れる入口と、CO<sub>2</sub>リッチ流体流から除去したCO<sub>2</sub>をCO<sub>2</sub>出力流として出力する出口と、及びCO<sub>2</sub>リーン流体を移送ライン経由で吸収器ユニットに帰還させる他の出口とを有することができる。CO<sub>2</sub>除去剤を再生する（CO<sub>2</sub>リッチ流体をCO<sub>2</sub>リーン流体に変換する）メカニズムは、方法に利用するCO<sub>2</sub>除去剤のタイプに依存し、また熱再生又はフラッシング（蒸発分離）再生を実施するか否かに依存する。幾つかの実施形態において、再生器ユニット内の水は再生剤として利用する。例えば、窒素のような不活性ガスは、CO<sub>2</sub>除去剤の再生のため吸収したCO<sub>2</sub>の揮散を容易にするのによく利用され得る。

【0059】

幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ユニットから出力された処理済みガスは、約5体積%又はそれ未満のCO<sub>2</sub>濃度を有する。

【0060】

本発明方法は、さらに、再生器ユニットからのCO<sub>2</sub>出力流を任意の適当な技術によって処理してCO<sub>2</sub>出力流からCO<sub>2</sub>を回収するステップを有する。回収されたCO<sub>2</sub>は、この後最終製品のような任意の目的のため、又は化学合成のため、又は改善されたオイル回収のため、又は地質学的隔離のために利用することができる。

【0061】

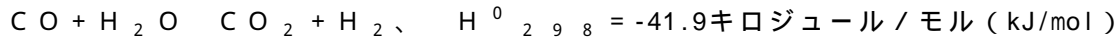
上流脱硫プロセスは、プロセスガスから硫黄種をほとんどすべて除去する、又はプロセスガスに必要な任意の濃度レベルまで減少するのに有効であるため、CO<sub>2</sub>除去ユニットは、硫黄種を除去するのに有効である必要もない。したがって、本明細書に記載の酸性ガス除去方法は、硫黄除去とは無関係にCO<sub>2</sub>除去プロセスをCO<sub>2</sub>除去に対して最適化することができる。幾つかの実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ユニット又はプロセスは、積極 40  
的に硫黄を除去することなく、又は硫黄の大部分を除去することなく、CO<sub>2</sub>を除去することに有効であるものとして特徴付けることができる。他の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ユニット又はプロセスは、脱硫済みプロセスガス内のいかなる残留硫黄をも一層減少することによって、上流脱硫プロセスを補完することができる。このようにして、組み合わせた統合プロセスは、いずれかのプロセスステップ単独によって得られるよりも最終的な清浄化プロセスガスにおける残留硫黄含有量をより低くすることができる。硫黄除去プロセス及びCO<sub>2</sub>除去プロセスのステップにおける分離し及びその後の統合によれば、プロセスガスを化学物質又は燃料に変換するための硫黄レベル要件であって、硫黄除去及びCO<sub>2</sub>除去を組み合わせる単独のAGRプロセスではできなかった硫黄レベル要件をAGR 50  
プロセスが満たすことができる。すべての実施形態において、最適化した硫黄除去及びC

O<sub>2</sub> 除去のゴールは、後々の清浄化処理要件の数及び複雑さを排除又は大幅に減少する処理済みガス及び副生成物の流れを生成することにある。

【0062】

幾つかの実施形態において、本明細書に記載の方法は、さらに、プロセスガスを水-ガスシフト (WGS : water-gas shift) 反応の1つ以上の段階にさらすステップを有する。WGSは、適度な発熱可逆反応であり、以下のように表現される。すなわち、

【0063】



【0064】

ここで  $H^{\circ}_{298}$  は、298ケルビン (K) における反応のエンタルピーである。

【0065】

この反応の平衡は大きな温度依存性を示し、また平衡定数は温度上昇に伴って減少する。反応は、低温で熱力学的に恩恵を受け、また高温で運動学的に恩恵を受ける。したがって、より高度な酸化炭素変換はより低温で観測される。反応の熱力学及び運動学双方を活用するために、工業的規模のWGSは、従来多重断熱曲線段階において、反応器内-間での冷却を伴って行われる。反応物質から製品へは体積変化がないため、反応は圧力によって影響されない。

【0066】

水ガスシフトプロセスはスチームを使用して、COをCO<sub>2</sub>にシフトし、またこのプロセスにおいてH<sub>2</sub>を生成する。反応物質であることの他に、スチームは、H<sub>2</sub>をより高める方向に水ガスシフトの平衡を移動し、また発熱水ガスシフト反応からの温度上昇を制御するよう作用し、このことは、チェックされないままである場合、触媒を非活性化するおそれがある。スチームは、さらに、触媒表面上でのコークス化を防止するのに必要であり、このコークス化も触媒を非活性化する。多くの触媒販売会社は、触媒の非活性化を防止するためスチームを2.0又はそれより高いスチーム対乾燥ガス比にすることを要求する。

【0067】

概して、WGSは、脱硫プロセスの上流又は下流で実施することができる。上述したように、本明細書に記載の方法は、硫黄除去プロセス及びCO<sub>2</sub>除去プロセスを切り離すことによって、脱硫プロセスの下流で、例えば、硫黄除去プロセスとCO<sub>2</sub>除去プロセスとの間でスイートシフト反応を行うのを促進する。したがって、幾つかの実施形態において、適当なシフト触媒 (既知の耐硫黄性シフト触媒に比べて安価であり得る) 及びスチーム用の入力部を有するWGSユニットは、脱硫ユニットとCO<sub>2</sub>除去ユニットとの間に配置することができる。この場合、脱硫済みガスはシフト触媒の存在の下にスチームと接触するよう流入して、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を生成し、その後CO<sub>2</sub>除去プロセスを受ける。この形態は有用であり、例えば、本明細書に記載の方法から結果として得られる処理済みガスが、所望レベルのH<sub>2</sub>リッチ度又は所望H<sub>2</sub>/CO比を有するのが望ましいときに有用である。例えば、WGSユニットから出力されるプロセスガスにおける上昇したレベルのCO<sub>2</sub>は、下流のCO<sub>2</sub>除去ユニットによって適切に除去することができる。

【0068】

図1は、幾つかの実施形態による本明細書に記載の酸性ガス除去方法を実施することができるガス処理システム100の実施例の概略図である。全般的に、ガス処理システム100は、ガス流を清浄化又は処理する、とくに、ガス流から酸性ガス化合物 (及び随意的に、他の汚染物又は不純物) を除去するよう構成する任意なシステムを代表することができる。したがって、ガス処理システム100は、広範囲にわたる異なる用途における有用性を有する。幾つかの実施形態において、このガス処理システム100は、統合ガス化複合サイクル (IGCC : integrated gasification combined cycle)、又はその一部であり得る。概して、ガス処理システム100は複数個のユニットを有し、これらユニットは、その特定ユニット内を流れる又はそれに含まれるプロセスガス流に対して特定機能 (吸収/吸着、作成、反応、固形物分離、等々) を行う。図1 (及び本明細書に含まれる他の

10

20

30

40

50



概略図)において、ユニットと他のコンポーネントとの間における種々のラインは、概略的に様々なガス流をガス処理システム100における1つのポイントから他のポイントに導くのに用いられる流体配管を示し、また矢印はラインにおける流体流の一般的な方向を示す。したがって、流体ラインは、様々なタイプの流体導管及び流体フロー又は流体流を確立、制御及び取扱い操作するのに利用される他タイプの流体コンポーネント(例えば、ポンプ、バルブ、流体接続金具、流体継手、ミキサ、流体流混合器、ヒータ、クーラー、圧力レギュレータ、等々)、並びに測定機器(例えば、温度センサ、圧力センサ)を代表することができる。流体配管は、当業者には分かる様々なやり方で配列及び構成にすることができる。

#### 【0069】

ガス処理システム100は、供給ガス源104と、脱硫システム(又はユニット)108と、及びCO<sub>2</sub>除去システム(又はユニット)140とを備えることができる。種々の異なる実施形態において、ガス処理システム100は、さらに、以下のもの、すなわち、硫黄回収システム(又はユニット)112、水-ガスシフト(WGS)システム(又はユニット)120、CO<sub>2</sub>回収システム(又はユニット)144、及び汚染物除去システム(又はユニット)148のうち1つ間それ以上を備えることができる。ガス処理システム100は、さらに、ガス処理システム100によって生成されたクリーンなプロセスガスを消費する1つ又はそれ以上の付加的システム、例えば、発電システム(発電所)152及び/又は化学物質若しくは燃料の合成システム156を備えることができる。全体として、脱硫システム108、硫黄回収システム112、WGSシステム120、CO<sub>2</sub>除去システム140、CO<sub>2</sub>回収システム144、及び汚染物除去システム148は、それぞれプロセスガスから硫黄化合物を除去する、随意的に硫黄を回収する、随意的にプロセスガス内のCOをCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>にシフトして、プロセスガスからCO<sub>2</sub>を除去する、随意的にCO<sub>2</sub>を回収する、及び随意的にプロセスガスから1つ以上の他タイプの汚染物を除去するのに適した既知の又は後に開発される任意の形態を有することができる。脱硫システム108及びCO<sub>2</sub>除去システム140は、上述したように、またさらに以下に追加的実施形態及び実施例で説明するように、構成及び動作することができる。汚染物除去システム148は、例えば、窒素化合物、金属カルボニル、炭化水素、アンモニア、塩化物、シアン化水素、微量金属及び半金属、粒状物質(PM)、等々のうち1つ又はそれ以上の汚染物を除去するよう構成した、1つ又はそれ以上の異なるシステムを概略的に示す。発電システム152は、ガスタービン及びそれに関連する発電機、ボイラ、スチームタービン及びそれに関連する発電機、等々のうち1つ又はそれ以上を有することができ、このことは当業者には理解できるであろう。

#### 【0070】

図示の実施形態において、また上述のように、脱硫システム108及びCO<sub>2</sub>除去システム140は統合化することができるが、依然として脱硫及びCO<sub>2</sub>除去のためのはっきりと異なる別個のユニットを利用するシステムであり、CO<sub>2</sub>除去プロセスを脱硫プロセスの下流で実施する。このような実施形態において、脱硫システム108は主に又は排他的に硫黄化合物(CO<sub>2</sub>のような他の化合物ではなく)をプロセスガスから除去するよう構成し、またCO<sub>2</sub>除去システム140は主に又は排他的にCO<sub>2</sub>(硫黄化合物のような他の化合物ではなく)をプロセスガスから除去するよう構成することができる。

#### 【0071】

動作にあたり、供給ガス流116は、供給ガス源104から脱硫システム108に向かうよう経路付けされ、この脱硫システム108においてすべての硫黄化合物を除去されて脱硫済みガス流を出力し、この脱硫済みガス流は、幾つかの実施形態において、この後、CO<sub>2</sub>除去システム140に、又は図示のように存在する場合にはWGSシステム120に供給される。硫黄化合物を含む排ガス又は排出ガスは、次に硫黄回収システム112によって処理されて、元素状硫黄を回収する及び/又は上述したように、硫黄化合物を回収若しくは合成することができる。WGSシステム120が存在する幾つかの実施形態において、ガス処理システム100は、(特に図示しないが)所望に応じてWGSシステム1

10

20

30

40

50

20を完全に又は部分的にバイパスするよう構成することができる。WGSシステム120は、所望CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>比を含むシフト済みガス流を生成する。供給ガス源104又は発電システム152がWGSシステム120に十分近接する幾つかの実施形態において、スチーム(例えば、石炭ガス化装置で生成される熱から発生したスチーム)をWGSシステム120の供給することができ、この供給は、供給ガス源104からのスチームライン162経由で又は発電システム152からのスチームライン(図示せず)経由で行うことができる。水は、適当な水源、例えば、発電システム152からのボイラ給水ライン166からWGSシステム120に供給することができる。WGSシステム120から出力されるシフト済みガス流は、この後CO<sub>2</sub>除去システム140に経路付けられ、このCO<sub>2</sub>除去システム140において、ほぼすべてのCO<sub>2</sub>を捕獲かつ除去し、ガス処理システム1000に入力される供給ガスの組成に基づいて大部分がCO及びH<sub>2</sub>等からなるクリーンな(処理済み)プロセスガス178を生ずる。この後、CO<sub>2</sub>はCO<sub>2</sub>回収システム144によって回収され、このCO<sub>2</sub>を他の使用又は処理用に供給することができる。幾つかの実施形態において、次にプロセスガスをCO<sub>2</sub>除去システム140から汚染物除去システム148に経路付けし、硫黄化合物及びCO<sub>2</sub>の他にも汚染物もほとんどない、クリーンな(処理済み)プロセスガス178を生ずる。クリーンなプロセスガス178は、この後、電力を発生する発電システム152及び/又は化学物質若しくは燃料を合成する化学物質若しくは燃料合成システム156がソースガスとして利用することができる。

10

#### 【0072】

図1に示すガス処理システム100の特別な実施形態は、スウィートガス・シフティング・プロセスを実施するよう構成する。しかし、本明細書からは、ガス処理システム100は酸性ガス・シフティング・プロセスを実施するよう構成できることは容易に理解できるであろう。

20

#### 【0073】

図2は、幾つかの実施形態による脱硫システム(又はユニット)の実施例の概略図である。

#### 【0074】

図3は、幾つかの実施形態によるCO<sub>2</sub>除去システム(又はユニット)の実施例の概略図である。

#### 【0075】

以下の実施例において、プロセスフローモデルがASPEN PLUS(登録商標)ソフトウェア(アメリカ合衆国マサチューセッツ州バーリントンのアスペン・テクノロジー社製)を用いて開発され、またこのモデルを、スタンドアローンAGRの先端技術及び本明細書に記載の本発明による統合WDP及びCO<sub>2</sub>捕獲技術に対して、資本コスト及び操業コストを比較する詳細な技術-経済分析に利用した。これらの研究は一貫性のある設計基準を利用し、これによりコストの直接比較を可能にする。

30

#### 【0076】

実施例1

#### 【0077】

この実施例はメタノール合成用の処理及び酸性ガス除去を示す。硫黄及びCO<sub>2</sub>捕獲用のRECTISOL(登録商標)溶剤を、本明細書に記載の本発明による統合WDP及びCO<sub>2</sub>捕獲との比較用の基本事例として使用する。シingasをスチームと反応させて、このシingasのH<sub>2</sub>/CO比が2となる(メタノール合成に必要である)ようシフトさせる。硫黄除去は、RECTISOL(登録商標)ベースの事例に関しては水ガスシフトの下流で行うが、WDP統合化の事例に関しては、水ガスシフトの上流又は下流のいずれかで行うことができる。

40

#### 【0078】

パウダー川流域(PRB: Powder River Basin)の石炭を使用する固体供給ガス化装置からのシingasをここで用いる。この石炭は0.73重量%の総硫黄量を含有する。この実施例に用いるガスの総体積は、2つの工業的大規模ガス化装置の使用に相当する。この

50

事例におけるシingasの組成は、エネルギー省による研究 (DOE-NETL. Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants. Volume 3a: Low Rank Coal to Electricity: IGCC Cases 2011 May 2011 Contract No.: DOE/NETL-2010/1399) から入手され、以下の表 1 に挙げる。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

表 1 - 実施例 1 に用いる流入シingas組成

温度, °F	500	10
圧力, psia	605	
モル流量, lb モル/時	77,885	
蒸気-液体モル分率		20
H <sub>2</sub>	0.1456	
CO	0.2832	
CO <sub>2</sub>	0.0257	
H <sub>2</sub> S	0.0015	
COS	0.0001	30
H <sub>2</sub> O	0.4854	
HCl	0.0000	
不活性ガス	0.0585	
合計	1.0000	40

【 0 0 8 0 】

(a) WDP + CO<sub>2</sub> 捕獲用修正RECTISOL (登録商標) プロセス

【 0 0 8 1 】

図 4 は、S 及び CO<sub>2</sub> の除去に利用される従来型RECTISOL (登録商標) プロセスの実施例の概略図である。とくに、図 4 は、CO<sub>2</sub> を製品として回収し、また H<sub>2</sub>S リッチ流をクラウスユニットに送って硫黄を回収する選択的RECTISOL (登録商標) プロセスの主要コンポーネントを示す。クラウスユニットからの CO<sub>2</sub> は、CO<sub>2</sub> 捕獲を高めるため吸収器

に戻すよう再循環させる。熱統合及び何らかのプロセスループは簡素化のため示さない。図示のように、RECTISOL（登録商標）設計において、5つの主要セクション、すなわち、1) 吸収器セクション、2) CO<sub>2</sub>回収セクション、3) H<sub>2</sub>S富化（エンリッチメント）セクション、4) 水排除セクション、及び5) メタノール回収セクション又はガス処理セクションが存在する。

【0082】

生シンガスは、RECTISOL（登録商標）バッテリー限界に達する前にほぼ室温まで冷却しなければならない。メタノールを注入して、冷却された処理済みシンガス、CO<sub>2</sub>生成物ガス及び排出ガスと熱交換することによってガスを冷却するとき、いかなる水をも凍結するのを防止する。吸収器セクションにおいて、生シンガスを冷却したメタノールで洗浄して、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>及び他の汚染物を所望レベルまで減少する。次いで、リッチ溶剤を予フラッシング（予蒸発分離）させ、冷却したメタノール内で同時に部分的に溶解するH<sub>2</sub>及びCOを回収する。予フラッシングしたメタノールは、CO<sub>2</sub>のバルクを回収するため、さらにフラッシングさせる。最後の微量CO<sub>2</sub>は窒素を用いて揮散させる。次にフラッシングさせたメタノールをH<sub>2</sub>S富化セクションに送り、このH<sub>2</sub>S富化セクションでH<sub>2</sub>S富化とともに溶剤の熱再生が得られる。CO<sub>2</sub>生成物及び排出ガス流におけるメタノールは、メタノール回収セクションにおいて、脱塩水でガス流を洗浄することによって回収する。入口及び出口におけるガス処理からの水-メタノール混合物は、簡単な蒸留によって水排除セクションで分離する。

10

【0083】

この研究のための、スタンドアロンRECTISOL（登録商標）プロセスへの供給は、H<sub>2</sub>対CO比を2：1にする酸性シフト反応器から得られる。流入生シンガス、処理済みシンガス、CO<sub>2</sub>生成物、排出ガス及びH<sub>2</sub>S富化ガスは、ASPEN PLUS（登録商標）プロセスモデルを用いて推定され、また以下の表2で与えられる。

20

【0084】

【表 2】

モル分率	生シンガス	処理済みシンガス	CO <sub>2</sub> 生成物	排出ガス	H <sub>2</sub> S 富化ガス
H <sub>2</sub>	0.437	0.589	0.002	0.000	1.22E-06
CO	0.218	0.293	0.005	0.001	1.73E-07
CO <sub>2</sub>	0.274	0.029	0.951	0.257	0.713
CH <sub>4</sub>	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub> S	2.64E-03	0	4.74E-06	2.28E-04	0.253
COS	1.79E-04	0	2.49E-08	2.92E-06	1.73E-02
NH <sub>3</sub>	3.74E-05	0	0	0	2.90E-03
N <sub>2</sub> +Ar	0.067	0.090	0.030	0.727	1.88E-03
H <sub>2</sub> O	0.002	0.000	0.012	0.016	4.31E-08
CH <sub>3</sub> OH	0	9.93E-05	8.47E-05	1.71E-06	0.011
総流量, lb モル/時	43547	32254	11280	1083	458
温度, °F	86	70	48	54	68
圧力, psia	561	550	15	15	16

## 【 0 0 8 5 】

1) H<sub>2</sub>S リッチ流の富化、2) 排出ガス及びCO<sub>2</sub>生成物内におけるH<sub>2</sub>S仕様の維持、及び3) 90%に近いCO<sub>2</sub>捕獲%の保持を同時に行いつつ、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Sの選択的除去は、プロセス設計を極めて複雑にする。H<sub>2</sub>Sリッチ流は、従来型クラウドプロセスの硫黄回収に関して25モル%より多いH<sub>2</sub>Sを有するべきである。CO<sub>2</sub>生成物並びに排出ガス内におけるH<sub>2</sub>Sは、5ppmを超えないようにすべきである。処理済みシンガスにおける許容H<sub>2</sub>Sは、最終用途に基づいてppmから少数ppbにわたり変動し得る。

## 【 0 0 8 6 】

設計の複雑さとは別に、RECTISOL(登録商標)プロセスは、極めて資本集約的であり、並びに極低温動作条件に起因する大きな操業コストを必要とする。資本コスト出資の大部

10

20

30

40

50

分は、大型であることが必要な熱交換器から由来する。極めて大型の熱交換器は、生シingasを吸収器に流入させる前に、生シingasを室温から  $-28.9$  ( $-20^{\circ}\text{F}$ ) 又はそれ以下の温度まで冷却するとき必要となる。それより大きい熱交換面積は、熱間再生メタノールを吸収器に戻すよう再循環させる前に熱間再生メタノールを  $-40$  ( $-40^{\circ}\text{F}$ ) 又はそれ以下の温度まで冷却するのに必要である。

【0087】

RECTISOL (登録商標) プラント及び冷凍プラントは、総電力消費にほぼ同等に関与する。RECTISOL (登録商標) プラントにおける最大電力消費部は、1) 冷却した再生済みメタノールポンプ、2)  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  再循環コンプレッサ、及び3) クラウスユニットからの  $\text{CO}_2$  再循環コンプレッサである。冷凍プラントにおいて、コンプレッサ単独で電力消費全体に関与する。

10

【0088】

比較すると、 $\text{CO}_2$  セクション及び  $\text{H}_2\text{S}$  セクションを切り離すことは、設計を大幅に簡素化し、以下の実施例で示すように資本コスト及び操業コストを大きく削減し、以下の実施例は、本発明による WDP 及び  $\text{CO}_2$  捕獲技術の統合からの恩恵を示す。

【0089】

図5は、幾つかの実施形態による、 $\text{CO}_2$  スクラビング用に構成した切離しRECTISOL (登録商標) プロセスと統合される WDP の実施例の概略図である。WDP は生シingasから  $99 + \%$  の硫黄を除去し、またRECTISOL (登録商標) プラントは  $\text{CO}_2$  及び他の微量成分を除去するよう設計する。図4に示すような従来型RECTISOL (登録商標) 設計における  $\text{H}_2\text{S}$  除去及び回収に関連するすべてのプロセス制約は消えてなくなり、この結果として大幅に簡素化された設計となる。この結果は、図5に示すような切離しRECTISOL (登録商標) 形態が、図4に示す従来型RECTISOL (登録商標) 形態に比べて極めて少数のプロセスコンポーネントしか有さないことである。

20

【0090】

図5に示すように、この実施形態は、生シingasが冷却され、また冷却したメタノールで処理される吸収器セクションを有する。リッチ溶剤が予フラッシングされて、 $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}$  生成物を回収する。フラッシュ再生したメタノールを3つの副流に分割する。第1副流は吸収器に戻るよう再循環させる。第2副流は窒素を用いて揮散させ、次いで吸収器に再循環させる。第3副流は熱間再生を受けて吸収器に帰還する。

30

【0091】

(b) WDP +  $\text{CO}_2$  除去用に変更したSELEXOL (登録商標) プロセス

【0092】

SELEXOL (登録商標) プロセスにおける  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{CO}_2$  の選択的除去における主な複雑さは、 $\text{COS}$  (硫化カルボニル) の存在に由来する。供給流における  $\text{COS}$  は、物理的溶剤吸収システムを採用するときの脱硫に困難をもたらす。SELEXOL (登録商標) 溶剤は  $\text{CO}_2$  溶解性よりも相当大きな  $\text{H}_2\text{S}$  溶解性を有し、 $\text{COS}$  の溶解性は  $\text{H}_2\text{S}$  溶解性と  $\text{CO}_2$  溶解性との間にある。SELEXOL (登録商標) 溶剤における  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{COS}$  の相対溶解性 ( $\text{CO}_2$  に対する) は以下の表のとおりである。

【0093】

40

【表 3】

表 3

	DEPG, 25°C
CO <sub>2</sub>	1.00
COS	2.30
H <sub>2</sub> S	8.82

10

## 【0094】

CO<sub>2</sub>が存在しないとき、脱硫溶剤の流量は、ほぼ完全なH<sub>2</sub>S除去用に設定し、また少量のCO<sub>2</sub>のみが同時吸収される。CO<sub>2</sub>が存在するとき、相当多い流量が完全吸収及び脱硫を得るのに必要となり、これに伴って吸収されるCO<sub>2</sub>の量が増加し、この結果、設備コスト及び光熱費要件の増大となる。CO<sub>2</sub>同時吸収もより多い溶剤流量によって増加する。

## 【0095】

SELEXOL（登録商標）溶剤におけるH<sub>2</sub>S及びCOSの溶解性の相違に対処する他の手法は、SELEXOL（登録商標）プロセスの上流でCOSをH<sub>2</sub>Sに変換するCOS加水分解を実施することである。しかし、この手法は、SELEXOL（登録商標）プロセスの総コストの他に、追加の設備及び追加の処理ステップを必要とする。

20

## 【0096】

図6は、S及びCO<sub>2</sub>を除去するのに利用するスタンドアローンSELEXOL（登録商標）プロセスの実施例の概略図である。供給ガスは硫黄吸収器カラムに供給され、この硫黄吸収器カラムにおいて、CO<sub>2</sub>吸収器カラムからのCO<sub>2</sub>リッチSELEXOL（登録商標）溶剤の後流を使用して、H<sub>2</sub>S及びCOSを吸収する。H<sub>2</sub>S及びCOSがほとんどないシリングスは、CO<sub>2</sub>吸収器カラムまで通過する。CO<sub>2</sub>吸収器からのCO<sub>2</sub>溶液は、一連のフラッシュカラム内でフラッシュオフ（蒸発分離）される。図6は、1個のフラッシュカラムのみを示すが、代表的には2～3個のフラッシュを使用して異なる圧力でCO<sub>2</sub>を回収する。第1高圧フラッシュからのガスを再循環させ、第1フラッシュで発生するH<sub>2</sub>及びCOを回収する。

30

## 【0097】

硫黄吸収器カラムからのH<sub>2</sub>Sリッチ溶液はさらに処理し、クラウスプロセスのためにH<sub>2</sub>Sを濃縮し、またCO<sub>2</sub>を除去する。このことはH<sub>2</sub>S濃縮器カラムで実施し、次に揮散器（ストリッパー）カラムで熱間再生を行う。H<sub>2</sub>S濃縮器からのCO<sub>2</sub>流は、少量のH<sub>2</sub>Sを含有し、またH<sub>2</sub>S吸収器カラムに再循環させる。

## 【0098】

比較として、図7は、幾つかの実施形態による、CO<sub>2</sub>スクラビング用に構成された切離しSELEXOL（登録商標）プロセスであって、上流WDPと統合されるよう構成した、切離しSELEXOL（登録商標）プロセスの実施例の概略図である。図7は、硫黄が上流で捕獲されるときCO<sub>2</sub>捕獲が大幅に簡素化され、本明細書に記載のように変更したSELEXOL（登録商標）プロセスによってCO<sub>2</sub>のみが除去されることを示す。

40

## 【0099】

(c) WDP + 活性化MDEA

## 【0100】

活性化MDEAはCO<sub>2</sub>捕獲にも使用できる。活性化MDEAはMDEAを水溶液として使用し、この水溶液は、溶剤へのCO<sub>2</sub>吸収を向上させる何らかの化学物質（例えば、

50

ピペラジン)で活性化しておく。活性化MDEAは、WDPによって硫黄種を除去した後  
にCO<sub>2</sub>捕獲のために使用することができる。

【0101】

異なる事例からの結果を表4に一覧表示する。

【0102】

表4--実施例1の技術-経済分析からの、基本事例(2重段RECTISOL(登録商標))に対  
するWDP技術とAGR技術の統合で推定された節約を示す結果。

【0103】

【表4】

	RECTISOL® for S 及び CO <sub>2</sub> 除去	WDP + RECTISOL®	WDP + SELEXOL®	WDP + 活性化 MDEA
資本コスト <sup>1</sup> , 2011 \$(100万)	1	31% 減少	35% 減少	35% 減少
年間操業コスト <sup>2</sup> , 2011 \$(100万)		58%正キャッ シュフロー	9%正キャッ シュフロー	22%正キャッ シュフロー

1 初期必要資材を含む

2 操業コストは、水ガスシフトにおけるスチーム生成及び低温ガス冷却に起因する正味キャッシュフローであり、電

気、冷却水及び消耗品で消費されるよりも高いキャッシュフローを発生する

【0104】

資本コスト及び操業コストにおける大きな減少は、3つすべての実施例に対してシンガ  
スからのH<sub>2</sub>S及びCO<sub>2</sub>除去の切離しによって達成されることが分かる。

【0105】

この研究中に、SNGに必要なより高いH<sub>2</sub>:CO比(3:1)にする、またH<sub>2</sub>用途  
向けには相当高い比にするためのH<sub>2</sub>S富化は、従来型RECTISOL(登録商標)プロセスで  
は極めて困難であることも分かった。硫黄除去及びCO<sub>2</sub>除去の切離しによれば、このボ  
トルネックを排除し、冷却したメタノールをベースとしたCO<sub>2</sub>のみの洗浄の使用を可能  
にする。

【0106】

実施例2

【0107】

この実施例は、H<sub>2</sub>生成用のシンガスの処理及び酸性ガス清浄化を示す。個の実施例の  
シンガス組成は、PRB石炭を使用して部分急冷を行う固体供給ガス化装置(事例S1B)  
に対するエネルギー省による研究から得られ、またこれを以下の表5で示す。硫黄及び  
CO<sub>2</sub>除去用の2重段(従来の現状)SELEXOL(登録商標)プロセスをDOE実施例に使用  
し、処理済みシンガスがH<sub>2</sub>生成に好適である。処理済みシンガスは、圧カスイング吸  
着(PSA)ステップを用いて精製することができる。同一の研究は、SELEXOL(登録商  
標)プロセスを使用しての酸性ガス清浄化の操業コスト及び資本コスト(S及びCO<sub>2</sub>双  
方に対する)を報告している。これらの数字をここで用いて、「CO<sub>2</sub>用のWDP+活性  
化MDEA」事例に対して比較する。WDP+活性化MDEAは、基本事例のクラウドブ

10

20

30

40

50



プロセスに反して直接硫黄回収プロセス(DSRP)を用いる。DSRPは、やはりモデル化され、また経済分析に含まれた。PSAステップは双方のプロセスに共通であるため、ここではモデル化されない。すべてのコストは一貫して2011\$まで減少される。

【0108】

【表5】

実施例2に使用した流入シンガス組成

温度, °F	450	10
圧力, psia	570	
モル流量, lb モル/時	66,477	
蒸気-液体モル分率		
H <sub>2</sub>	0.1508	20
CO	0.3470	
CO <sub>2</sub>	0.0183	
H <sub>2</sub> S	0.0017	
COS	0.0003	30
H <sub>2</sub> O	0.4386	
HCl	0.0000	
不活性ガス	0.0433	
合計	1.0000	40

【0109】

(a) 硫黄及びCO<sub>2</sub>除去用の従来型SELEXOL(登録商標)プロセス、(b) 硫黄除去用のWDP及びCO<sub>2</sub>除去用の活性化MDEAの2つの異なる事例を検討する。

【0110】

ASPEN PLUS(登録商標)プロセスモデルが、WDP、水ガスシフト及び硫黄回収プロセス用に開発された。活性化MDEAは、PROMAX(登録商標)モデリング・ソフトウェア(アメリカ合衆国テキサス州ブリアンのブリアン・リサーチ&エンジニアリング社製)を用

いてモデル化した。WDPによれば、スウィートガスシフトと酸性ガスシフトとの間での選択を可能にする。このことにより、WDPでの水ガスシフトとCO<sub>2</sub>除去との統合を可能にし、全資本コストを減少し、このことはS除去及びCO<sub>2</sub>除去の切離しによってのみ可能となる。次に、水ガスシフト及び低温ガス冷却もモデル化し、またコスト比較に含めた。S及びCO<sub>2</sub>捕獲用のSELEXOL(登録商標)プロセスはH<sub>2</sub>Sを生成し、またS回収用にクラウドプロセスを用いる。WDPプロセスはSO<sub>2</sub>を生成し、また直接硫黄回収プロセス(DSRP)を用いる。DSRPは、やはりモデル化され、またコスト分析に含まれた。ASPEN PLUS(登録商標)経済アナライザを用いる設備サイズ及び設備選定及び設備コスト決めに、熱及び質量バランスを使用した。資本コストは初期必要資材(触媒、吸着剤、SELEXOL(登録商標)/MDEA溶媒)のコストを考慮した。2つの事例の経済分析は、基本事例に比べると、WDP+活性化MDEAに関しては資本コストに35%減を示す。電力消費は2つの事例に対して同等であった。しかし、WDP+活性化MDEA事例で、高圧スチームの正味消費が369,000lb/時に比べると、スウィートガスシフトでは18,000lb/時の正味高圧スチーム生成であった。

10

## 【0111】

技術-経済分析は、本発明によるWDPプロセスを下流CO<sub>2</sub>捕獲プロセスに統合することの経済効果を明らかに示す。

## 【0112】

上述の実施例は単に説明目的であり、本発明を実施例に用いたCO<sub>2</sub>捕獲プロセスに限定しない。同様の節約は、WDPを他のCO<sub>2</sub>捕獲プロセスに統合することからも期待される。

20

## 【0113】

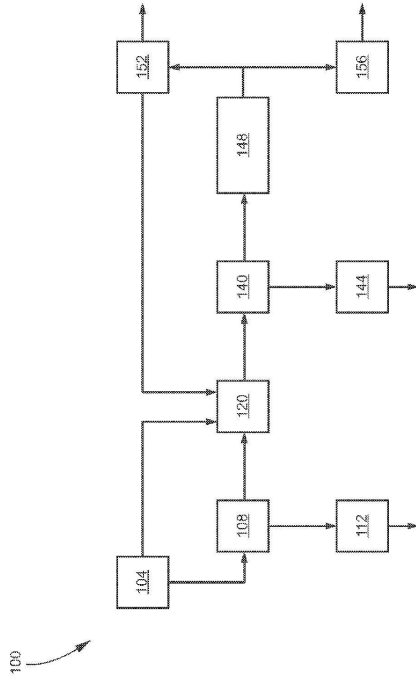
概して、用語「連通する(communicate)」及び「と~連通する(in...communication with)」(例えば、a first component “communicates with”又は“is in communication with” a first component)は、本明細書では、2つ以上のコンポーネント又は素子間における構造的、機能的、電気的、信号的、光学的、磁氣的、電磁的、イオンの、又は流体的な関係を示すのに使用する。このように、第1コンポーネントが第2コンポーネントと連通すると言われることは、他のコンポーネントが第1及び第2のコンポーネント間に存在する、及び/又は動作可能に関連又は係合する可能性を排除することは意図しない。

## 【0114】

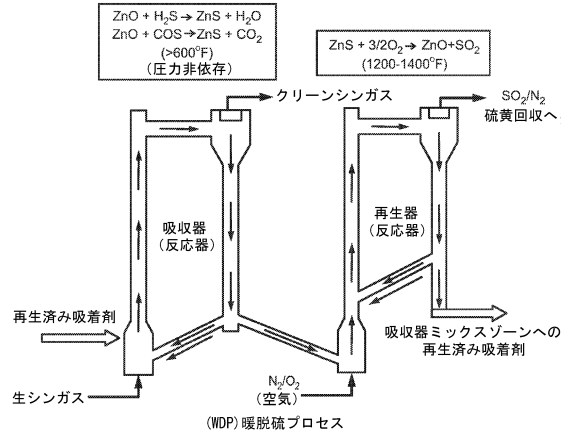
本発明の種々の態様又は詳細は本発明の範囲から逸脱することなく、変化することができる。さらに、上述した記載は単に説明目的だけであって、限定目的ではなく、本発明は特許請求の範囲の請求項によって定義されるものである。

30

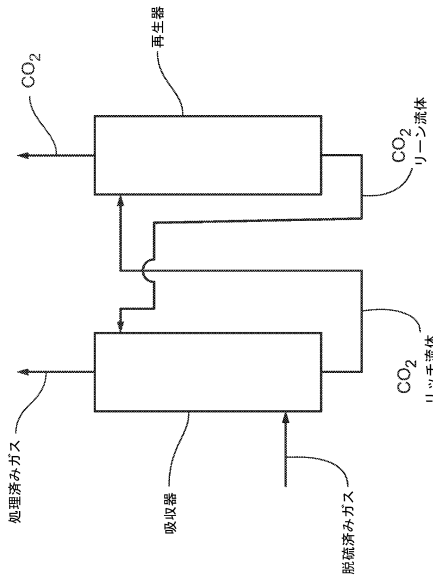
【図1】



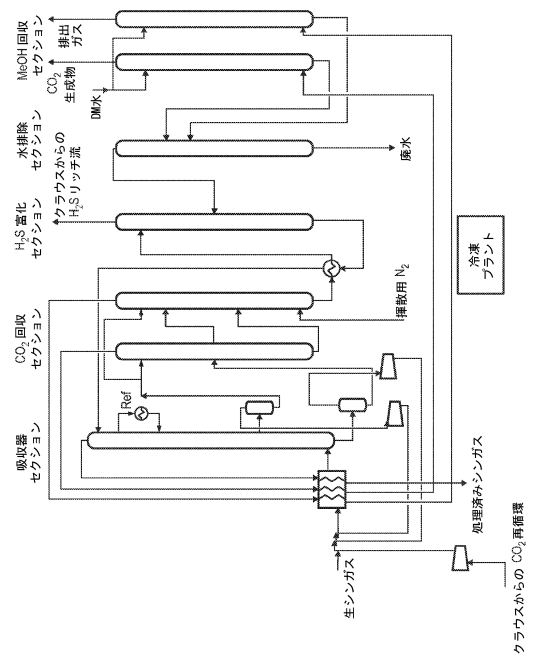
【図2】



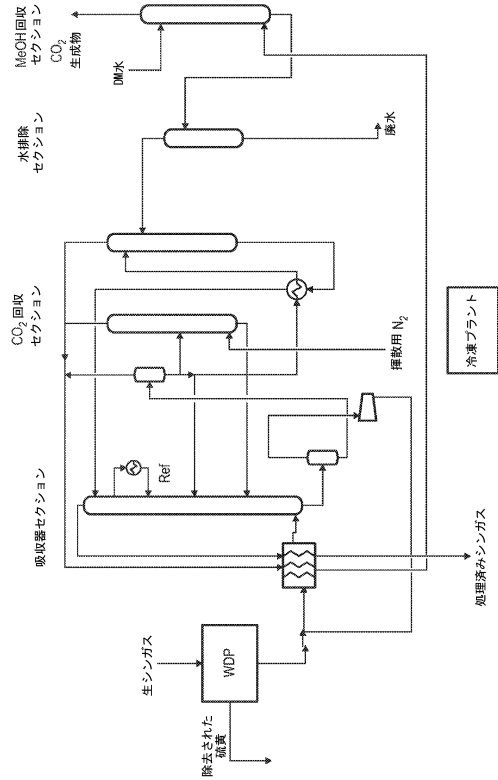
【図3】



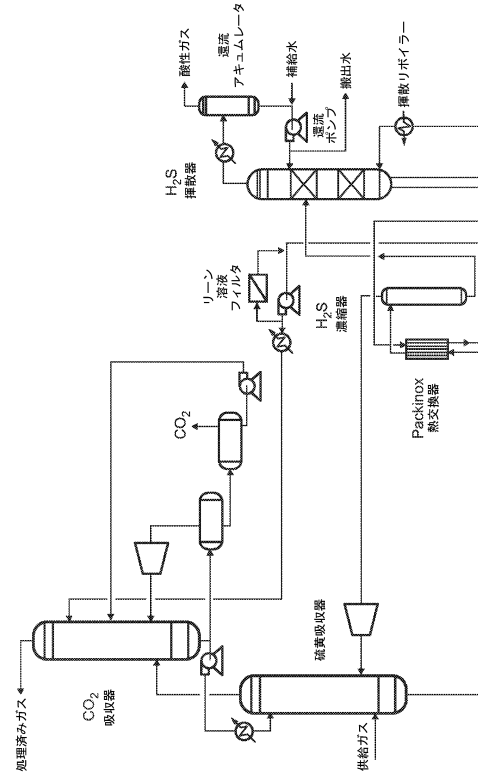
【図4】



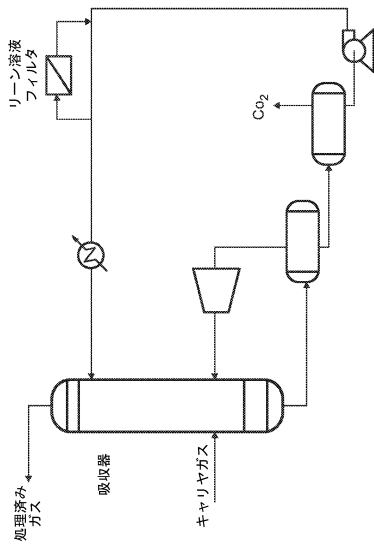
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 デイビット エル デントン  
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27709 リサーチ トライアングル パーク コーン  
ウォリス ロード 3040 リサーチ トライアングル インスティテュート内
- (72)発明者 ラグビール ピー グブタ  
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27709 リサーチ トライアングル パーク コーン  
ウォリス ロード 3040 リサーチ トライアングル インスティテュート内
- (72)発明者 ブライアン エス ターク  
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27709 リサーチ トライアングル パーク コーン  
ウォリス ロード 3040 リサーチ トライアングル インスティテュート内
- (72)発明者 ビージェイ グブタ  
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27709 リサーチ トライアングル パーク コーン  
ウォリス ロード 3040 リサーチ トライアングル インスティテュート内
- (72)発明者 ヒマーンシュ パリワル  
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 27709 リサーチ トライアングル パーク コーン  
ウォリス ロード 3040 リサーチ トライアングル インスティテュート内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 国際公開第2011/108212(WO, A1)  
国際公開第2011/041317(WO, A1)  
特開昭55-092123(JP, A)  
特開2005-290151(JP, A)  
特表2014-522298(JP, A)  
特開2013-119503(JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0143225(US, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/02 - 53/18  
B01J 20/00 - 20/34  
C10K 1/00 - 3/06  
C10L 3/00 - 3/12