

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/05488 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06749
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juli 2000 (14.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 33 301.7 15. Juli 1999 (15.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUGO, Randolph [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 7, 67246 Dirmstein (DE). WAGNER, Rupert [DE/DE]; Neubachstrasse 34, 67551 Worms (DE). HOLST, Thomas, S. [CA/US]; 1740-24th Street, S.W. Calgary, Alberta T3C 1J3 (CA). GROSSMANN, Christoph [DE/DE]; Mainstrasse 6, 67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING MERCAPTANS FROM FLUID FLUXES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON MERCAPTANEN AUS FLUIDSTRÖMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing mercaptans from fluid fluxes containing mercaptans, in particular from hydrocarbon gases, such as natural gas, synthesis gas from heavy oil or heavy residues or refinery gas, or also from liquid hydrocarbons, for example, LPG (liquefied petroleum gas). According to the invention, a fluid flux of this type is brought into contact with a washing solvent in an absorption or extraction zone. Said solvent contains at least one aliphatic alkanolamine which has 2 - 12 C-atoms. Enough washing solvent is supplied to the absorption or extraction zone to more or less completely eliminate at least CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from the fluid flux. The substantially purified fluid flux is subsequently separated from the charged washing solvent and both the fluid flux and the washing solvent are evacuated from the absorption zone. The major part of the mercaptans are removed from the gas flux by the more or less complete removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, without a notable portion of the hydrocarbon gases dissolving in the washing solvent.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere aus Kohlenwasserstoffgasen, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder auch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (liquefied petroleum gas). Erfindungsgemäss bringt man einen derartigen Fluidstrom in einer Absorptions- oder Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt, die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen enthält. Man führt der Absorptions- oder Extraktionszone soviel Waschflüssigkeit zu, dass zumindest CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im Wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Anschliessend trennt man den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt den Fluidstrom und die Waschflüssigkeit aus der Absorptionszone ab. Bei weitgehend vollständiger Entfernung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S wird auch der grösste Teil der Mercaptane aus dem Gasstrom entfernt, ohne dass sich ein nennenswerter Anteil der Kohlenwasserstoffgase in der Waschflüssigkeit löst.

WO 01/05488 A1

## Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen  
5 von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere  
aus Kohlenwasserstoffgasen, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas  
aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas,  
oder auch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise  
LPG (liquefied petroleum gas).

10

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergerase, wie z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COS}$  oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

- 15 Bei den hier in Rede stehenden LPG- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl, handeln. Die Entfernung von  
20 Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben aufgeführten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitge-  
25 führtem Wasser. In wäßriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden.  
30 Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), extrem toxisch.

Auch der  $\text{CO}_2$ -Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß  
35 üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  den Brennwert des Gases verringern und ebenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von  
40 Sauergerasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen oder LPG entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauergerase enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels bei einer sogenannten Gaswäsche in Kontakt gebracht.

45

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedliche Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

5

- Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauer gases lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylsulfon
- 10 (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).
- 15 Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauer gases in einfacher entfernbare Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten
- 20 wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauer gasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von
- 25 Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Diglycolamin (DGA) und Methyldiethanolamin (MDEA).
- 30 Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm<sub>v</sub> CO<sub>2</sub>). Für das Entfernen von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO<sub>2</sub>-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der
- 35 Lösung zum Entfernen von H<sub>2</sub>S durch eine beschleunigte Absorption von CO<sub>2</sub> stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große Mengen an Dampf benötigt.
- 40 Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 322 924 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen, die H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> enthalten.
- 45 In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylal-

## 3

kanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivate zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

5

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschlösungen zum Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wäßrige Lösung von etwa 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8  
10 mol/l Piperazin als Absorptionsbeschleuniger (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Das Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 4,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031, CA 1 291 321 und CA 1 295 810. Das Entfernen von Mer-  
15 captanen aus mercaptanhaltigen Gasströmen wird in diesen Schutzrechten nicht erwähnt.

Mercaptane sind substituierte Formen von H<sub>2</sub>S, bei denen eines der Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest R ersetzt ist.  
20 Ihre allgemeine Formel lautet daher: RSH. Die Eigenschaften der Mercaptane hängen weitgehend von der Länge der Kohlenwasserstoffkette ab. Mercaptane wirken in wäßriger Lösung ebenfalls als Säure, jedoch wesentlich schwächer als beispielsweise H<sub>2</sub>S. Mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette verhalten sich Mercap-  
25 tane daher wie Kohlenwasserstoffe, was ihre Entfernung aus Kohlenwasserstoffgasströmen besonders schwierig gestaltet. So wird beispielsweise in der Literatur berichtet, daß mit MEA- und DEA-Lösungen ca. 45 bis 50% Methylmercaptan, aber nur noch 20 bis 25% Ethylmercaptan und nur noch 0 bis 10% Propylmercaptan entfernt  
30 werden können (A. Kohl, R. Nielsen: "Gas Purification", 5<sup>th</sup> Edition, 1997, S.155). In "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4: "Gas Treating and Liquid Sweeting", 4<sup>th</sup> Ed., J.M. Campbell & Company, 1998, wird auf S. 51 berichtet, daß wäßrige Aminlösungen nicht oder nur eingeschränkt zum Entfernen von Mercaptanen aus  
35 Gasströmen geeignet sind. Mercaptane kommen in einigen Erdgasquellen, insbesondere auf dem nordamerikanischen Kontinent vor und sind typischerweise in den meisten flüssigen oder verflüssigten raffinierten Kohlenwasserstoffprodukten (LPG) enthalten. Auch Mercapatane müssen jedoch aufgrund ihrer korrosiven und übelrie-  
40 chenden Eigenschaften aus Kohlenwasserstoffgasen oder -flüssigkeiten weitgehend entfernt werden. Üblicherweise sollen aufbereitete und gereinigte Kohlenwasserstoffe, wie sie etwa für Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden, nicht mehr als 1 - 20 ppm Mercaptane enthalten.

45

Zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedlichste Lösungsansätze vorgeschlagen:

- 5 In dem US-Patent US 4,808,765 wird ein dreistufiger Prozeß zur Entfernung von Sauer gasen aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom beschrieben. In einem ersten Absorptionsprozeß werden in einem wässrigen Lösungsmittel, welches MDEA als selektives H<sub>2</sub>S-Absorptionsmittel und DIPA als selektives COS-Absorptionsmittel
- 10 enthält, H<sub>2</sub>S weitgehend und COS teilweise entfernt. In einem zweiten Prozeßschritt, welcher eine wäßrige alkalische Lösung eines primären Alkanolamins als Waschlösung verwendet, wird ein Großteil des restlichen COS entfernt. Im dritten Schritt schließlich werden Mercaptane mit Hilfe einer wässrigen Alkalilösung (NaOH)
- 15 entfernt. Dieses Verfahren ist apparativ sehr aufwendig, da die einzelnen Waschlösungen separat regeneriert werden müssen. Auch der Kohlenwasserstoffgasstrom muß anschließend noch mit Wasser gewaschen werden, um Reste der Alkalilösung zu entfernen.
- 20 In dem US-Patent 4,462,968 wird darauf hingewiesen, daß herkömmliche Alkanolamin-Lösungen zwar H<sub>2</sub>S bis auf Konzentrationen von weniger als 4 ppm entfernen können, daß diese Verfahren jedoch zum Entfernen von Mercaptanen nicht geeignet sind. US 4,462,968 schlägt daher eine Waschlösung zum Entfernen von Mercaptanen vor,
- 25 die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht. Dieses Verfahren kann jedoch nur bei Gasströmen mit einem Schwefelgehalt von maximal 50 ppm in einem einstufigen Prozeß angewandt werden. Bei höherem Schwefelgehalt muß ein zweistufiger Prozeß durchge-
- 30 führt werden, bei welchem zunächst H<sub>2</sub>S mit Hilfe einer Alkanolamin-Waschlösung entfernt wird, während in der zweiten Stufe Mercaptane, Sulfide und Disulfide mit einer wasserstoffperoxidhaltigen Waschlösung beseitigt werden.
- 35 In dem US-Patent 4,484,934 wird ein physikalisches Lösungsmittel zum Entfernen von Mercaptanen und anderen Schwefelverbindungen aus einem Gasstrom beschrieben, welches aus unverdünntem Methoxyethyl-Pyrrolidon besteht. Weiterhin wird ein Lösungsmittel beschrieben, welches aus Wasser, Amin und Methoxyethyl-Pyrrolidon
- 40 besteht.

Schließlich wird in der internationalen Patentanmeldung WO 95/13128 ein Verfahren und ein Lösungsmittel zur Absorption von Mercaptanen aus Gasströmen beschrieben, wobei die Waschlösung ei-

45 nen Polyalkylenglykol-Alkylether, beispielsweise Methoxytrigly-

kol, ein sekundäres Monoalkanolamin und ggf. weitere Amine, wie MDEA oder DEA umfaßt.

Die Verwendung eines physikalischen Lösungsmittels wie Methoxy-  
5 triglykol zur Beseitigung von Mercaptanen aus Gasströmen ist je-  
doch mit Nachteilen behaftet. Physikalische Lösungsmittel werden  
typischerweise im Überschuß gefahren, so daß nicht nur Mercaptane  
sondern auch ein großer Anteil von Wertprodukt, im Fall von Erd-  
gas also Kohlenwasserstoffgase, in dem Lösungsmittel absorbiert  
10 werden. Die mit steigendem Druck zunehmende Absorption von Koh-  
lenwasserstoffen ist besonders bei einer unter hohem Druck be-  
triebenen Erdgaswäsche nachteilig. Das absorbierte Wertprodukt  
wird dann nämlich entweder als Flashgas verbrannt und geht somit  
verloren oder wird zum Absorber-Feed zurückgeführt, was wegen der  
15 erforderlichen Rekompensation und wegen der Erhöhung des internen  
Stroms zu einer Vergrößerung der Anlage und zu höheren Betriebs-  
kosten führt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zu-  
20 grunde, ein Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus  
gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffströmen anzugeben,  
welches neben anderen Sauer gasbestandteilen auch Mercaptane zu-  
verlässig entfernt und dabei einfach und kostengünstig realisier-  
bar ist.

25

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren des vorliegenden  
Anspruchs 1. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Entfernen von  
Mercaptanen aus einem Fluidstrom bereitgestellt, welcher Mercap-  
tane und weitere Sauer gase, insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S, ent-  
30 hält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- oder Extrak-  
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt,  
die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen  
enthält und wobei man der Absorptions- oder Extraktionszone so-  
viel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im we-  
35 sentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Der  
innige Kontakt von Fluidstrom und Waschflüssigkeit in der Absorp-  
tionszone sorgt dafür, daß Mercaptane und andere Sauer gase von  
der Waschflüssigkeit aufgenommen werden. Anschließend trennt man  
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüs-  
40 sigkeit voneinander und führt den Fluidstrom und die Waschflüs-  
sigkeit aus der Absorptions- oder Extraktionszone ab. Die mit  
Mercaptanen und anderen Sauer gasbestandteilen beladene und aus  
der Absorptionszone abgeführte Waschflüssigkeit wird üblicher-  
weise anschließend regeneriert. Die regenerierte Waschflüssigkeit  
45 kann dann in einem Kreislaufsystem der Absorptionszone wieder zu-  
geführt werden.

## 6

Ein Fluidstrom kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoffstrom sein. Erdgas ist ein typisches Beispiel eines Gasstroms, während LPG ein Beispiel eines Flüssigkeitstroms ist.

5

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Waschflüssigkeit bevorzugt eine wäßrige Lösung und enthält besonders vorteilhaft 10 bis 70 Gew.% des aliphatischen Alkanolamins. Wenn im vorliegenden Zusammenhang von einem aliphatischen Alkanolamin die Rede ist, so  
10 kann dies auch ein Gemisch von unterschiedlichen Alkanolaminen bedeuten, wobei sich die vorstehend angegebenen prozentualen Angaben dann auf den Gesamtgehalt an Alkanolamin beziehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber bekannten  
15 Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen dadurch aus, daß die verwendete Waschflüssigkeit nur einen geringen Anteil, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, eines physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält. Besonders bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit keines der üblichen physikalischen Lösungsmittel  
20 für Mercaptane. Während Mercaptane und andere Sauerstoffe auch in Wasser und in Alkanolaminen eine gewisse Löslichkeit besitzen, so werden diese nicht als physikalische Lösungsmittel im eigentlichen Sinn angesehen. Vielmehr sollen unter dem Begriff "physikalisches Lösungsmittel" im vorliegenden Zusammenhang insbesondere  
25 die typischen bei der Gaswäsche verwendeten physikalischen Lösungsmittel, wie Cyclotetramethylsulfon (Sulfolan), aliphatische Säureamide, NMP, N-alkylierte Pyrrolidone, Methanol oder Alkyl- oder Dialkylether von Polyethylenglycol verstanden werden. Derartige Lösungsmittel werden bei der erfindungsgemäßen Wasch-  
30 flüssigkeit vorzugsweise nicht verwendet, da die erfindungsgemäß vorgesehene Überschufahrtweise mit einem zu hohen Verlust am Wertprodukt Kohlenwasserstoffgas verbunden wäre.

Wäßrige Alkanolamin-Lösungen wurden bisher lediglich zum Entfer-  
35 nen von  $H_2S$  und  $CO_2$  verwendet. Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, mit diesen an sich bekannten Waschflüssigkeiten auch Mercaptane aus Fluidströmen abzureichern. Besonders überraschend ist für den Fachmann die der Erfindung zugrundeliegende Beobachtung, daß es ausreicht, eine Absorptions-  
40 kolonne so auszulegen, daß - soweit im Feedgas vorhanden -  $CO_2$  und - soweit ebenfalls im Feedgas vorhanden -  $H_2S$  im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Die dazu erforderliche Menge an Waschflüssigkeit führt dann gleichzeitig zu einer weitgehenden Beseitigung von Mercaptanen aus dem Fluidstrom.  
45 Beispielsweise kann bei Erdgas mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Verringerung des Mercaptangehalts von 75 % bis 95 % erzielt werden, was in der Literatur für eine sogenannte Aminwä-

sche, also eine Wäsche mit einer wässrigen Aminlösung als Waschflüssigkeit, schlicht als unmöglich angesehen wird.

Das Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Fluidstrom ist dem Fachmann geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Programme, die ausgehend von vorgegebenen Anlagenparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Betriebsparameter so auszulegen, daß CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus einem vorgegebenen Fluidstrom beispielsweise bis auf höchstens 500 ppm, bevorzugt auf 50 ppm CO<sub>2</sub> bzw. höchstens 10 ppm, bevorzugt 4 ppm H<sub>2</sub>S abgereichert werden. Mit der daraus berechenbaren erforderlichen Waschflüssigkeitsmenge werden erfindungsgemäß auch der größte Teil der im Fluidstrom enthaltenen Mercaptane abgereichert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Mercaptane weitgehend aus dem Fluidstrom entfernt werden, während gleichzeitig nur relativ geringe Mengen an gasförmigen bzw., im Fall von LPG, flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Waschflüssigkeit gelöst werden. Es geht also kaum Wertprodukt verloren und die Nachteile der herkömmlich zur Mercaptanentfernung verwendeten physikalischen Lösungsmittel werden vermieden. Typischerweise enthält die aus dem Absorptionsbereich abgeführte Waschflüssigkeit weniger als 1 Gew.% Kohlenwasserstoffe, bevorzugt weniger als 0,3 Gew.% Kohlenwasserstoffe und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.% Kohlenwasserstoffe.

Die Erfinder konnten feststellen, daß zur effektiven, d.h. weitgehenden Mercaptanentfernung (d. h. im Wesentlichen Methyl-, Ethyl- und Propylmercaptan) alle Sauerstoffkomponenten (beispielsweise bei einem Erdgasstrom hauptsächlich CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS) entfernt werden müssen. Es gelingt nicht, Mercaptane weitgehend zu entfernen, während beispielsweise CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S nur unvollständig entfernt werden und etwa noch im Prozentbereich im behandelten Gas vorhanden sind. Die Absorption der einzelnen Komponenten erfolgt grob gesagt in der Reihenfolge der Säurestärke, d.h. im wesentlichen in der Reihenfolge H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS, Mercaptane. Da die Mercaptane als sehr schwache Säure gewissermaßen als letzte Komponente von der Waschflüssigkeit absorbiert werden, wird erfindungsgemäß daher vorgeschlagen einen Überschuß an Waschflüssigkeit anzubieten, um neben H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> und COS auch noch die Mercaptane absorbieren zu können. Die Erfinder stellten bei zu geringem Lösungsmiteleinsatz eine Verdrängung der Mercaptane durch die stärkeren Säuren fest, mit dem Ergebnis, daß nur wenig Mercaptane absor-

- biert wurden. Typische Werte, wie sie erfindungsgemäß etwa zur Erdgaswäsche gewählt werden, liegen häufig im Bereich zwischen 10 und 50 Liter Waschflüssigkeit pro Kubikmeter (s.t.p.) Sauer gas im Gasstrom ( $m^3$  s.t.p. =  $m^3$  bei 0 °C und 101,325 kPa (1,01325 bar abs.)). Eine exakte Definition des Überschusses läßt sich jedoch nicht geben, da die Absorption von Sauer gasbestandteilen in der erfindungsgemäß vorgesehenen Waschflüssigkeit nicht exakt stöchiometrisch erfolgt. Insbesondere orientiert sich das optimale Verhältnis von Waschflüssigkeit zu dem Sauer gasanteil im Feedgas bzw. im Feed-LPG an den Gleichgewichtsbedingungen, die von den jeweiligen Betriebsparametern, im Fall einer Gaswäsche insbesondere von der Feedgastemperatur und dem Feedgasdruck, der Feedgaszusammensetzung, der Temperatur der (regenerierten) Waschflüssigkeit, der Restbeladung der Waschflüssigkeit, der Absorbersumpftemperatur, der Trennleistung der Kolonne (Packungshöhe bzw. Anzahl der Böden) usw. abhängen (wobei die Absorbersumpftemperatur üblicherweise kein freier Parameter ist, sondern sich aus der Absorptionswärme ergibt). Ausgehend von den beschriebenen grundsätzlichen Überlegungen kann der Fachmann den erforderlichen Überschuß an Waschflüssigkeit für die jeweiligen Betriebsbedingungen beispielsweise mit dem obenerwähnten Programm TSWEET berechnen und die Betriebsbedingungen ausgehend von den berechneten Werten anhand weniger Versuchsreihen in der Praxis optimieren.
- Zwar existieren keine kommerziellen Programm zur Mercaptanentfernung mit einer Aminwäsche, da bislang Aminwäschen als für diesen Zweck ungeeignet angesehen wurden. Mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren läßt sich die Mercaptanentfernung aber auf die Entfernung der herkömmlicherweise mit einer Aminwäsche entfernbaren Sauer gas CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S zurückführen. Beispielsweise kann man mit dem Programm TSWEET eine Waschflüssigkeitsmenge berechnen, mit der eine 95 %ige Entfernung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S erreicht wird. Diese theoretisch ermittelte Lösungsmittelmenge wird dann erfindungsgemäß um 5 bis 30 %, bevorzugt 10 bis 20 % erhöht. Mit diesem Überschuß kann nun auch der größte Teil der in dem Fluidstrom enthaltenen Mercaptane entfernt werden.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet, wobei die Verwendung von MDEA besonders bevorzugt ist.

Vorteilhaft enthält die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew. % eines primären oder sekundären Amins als Aktivator, insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält. Vorteilhaft ist

der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin. Als bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin in einer Konzentration von 5 0,5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt von 3 bis 8 Gew.% verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen. 15

In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt 20 im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt. 30

Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann 35 regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann 40 beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich bei- 45 spielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

## 10

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonnen, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flashbehälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vorentspannungskolonnen bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonnen bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungsprozeß werden in der ersten Entspannungskolonnen vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung können bei der Regeneration weitere Sauerstoffe aus der Waschflüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein Strippungsmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

25

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit mit Sauerstoffbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen regeneriert wird. Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Ent-

spannungskolonnen und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

- 5 Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.
- 10
- 15 Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonnen verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer-
- 20 gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonnen zugeführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippungsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich
- 25
- 30 Bezug genommen.

- Erfindungsgemäß wird außerdem vorgeschlagen, an sich bekannte aktivierte wäßrige Methyldiethanolamin-Lösungen, welche bisher lediglich zum Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus Gasströmen verwendet
- 35 wurden, auch zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen zu benutzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch die Verwendung einer aktivierten wässrigen MDEA-Lösung zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere aus Kohlenwasserstoffgasen wie Erdgas oder
- 40 aus LPG. Derartige Waschflüssigkeiten werden als hochkonzentrierte Lösung beispielsweise unter dem Markennamen aMDEA® (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) mit Piperazin als Aktivator vertreiben. Der Anwender verdünnt die hochkonzentrierte Lösung soweit mit Wasser bis die Lösung in etwa folgende Zusammen-
- 45
- 45 mensetzung aufweist: 10 bis 70 Gew.% Methyldiethanolamin, zwi-

## 12

schen 0,5 und 15 Gew.% Piperazin und zwischen 30 und 60 Gew.% Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme  
5 auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Die Figur der  
Zeichnung zeigt ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Ver-  
fahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regenera-  
tion der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen  
anschließt.

10

Bezugnehmend auf die Figur erkennt man eine bevorzugte Anordnung  
zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie bei-  
spielsweise zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercapatane  
und weitere Sauergerase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

15

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt  
enthalten kann, und darüber hinaus Sauergerase wie  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Mer-  
captane umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptions-  
kolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne  
20 können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein,  
welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas ent-  
fernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone  
12, in welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer  
an Sauergerasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über  
25 eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11  
gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt  
wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden,  
etwa Sieb- oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert  
werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopf-  
30 bereich der Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden  
14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestand-  
teilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als  
Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine  
Kondensatleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behan-  
35 delte Gas geleitet wird.

Der von Sauergerasbestandteilen einschließlich der Mercaptane weit-  
gehend befreite Erdgasstrom verläßt die Absorptionskolonne 11  
über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere  
40 wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein  
(nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitge-  
rissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.

45

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauerghashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonnen 20. In der Entspannungskolonnen 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß die der Anteil an absorbierten Kohlenwasserstoffen in der die Absorptionskolonne 11 verlassenden Waschflüssigkeit trotz des Überschußangebots an Waschflüssigkeit sehr gering ist. Auf eine aufwendige Rückführung der Kohlenwasserstoffe von der Entspannungskolonnen 20 in die Absorptionskolonne 11 kann daher meist verzichtet werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonnen 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonnen 20 abgezogen werden.

25 Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonnen 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauerghase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonnen 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonnen zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die 35 Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonnen 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeführten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. In der Leitung 28 kann ein Zwischenbehälter 31 vorgesehen sein, in welchem 40 gegebenenfalls die Hydrolyse von COS durchgeführt wird. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauerghasbestandteile aus 45 der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauerghasbestandteile über eine Leitung 34 in

den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonnen 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 angedeutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauer gasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonnen 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauer gas aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauf temperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

Im Bereich der Leitungen 43,13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosseleinrichtungen reguliert werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen näher erläutert.

35

Beispiele:

Beispiel 1: Pilotanlage zur Reinigung von Erdgas

40 Eine Pilotanlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne und einer Strippkolonnen zur Regenerierung der Waschflüssigkeit, wurde mit  $200 \text{ m}^3 / \text{h}$  (s.t.p.) Erdgas als Feedgas beschickt. Bei einem Druck von 6 MPa (60 bar abs.) und einer Temperatur von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestandteile: 9,52 % (v/v)  $\text{H}_2\text{S}$ , 2,99 % (v/v)  $\text{CO}_2$  und 144 ppm<sub>v</sub>  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Der Absorptionsbereich der Kolonne wurde von einer 9 m hohen, regellosen Schüttung aus 25 mm Füllkörpern (IMTP 25, Fa. Norton) ge-

## 15

bildet. Die Absorberkopftemperatur (d.h. die Temperatur der eingeleiteten, regenerierten Waschflüssigkeit) betrug 40 °C.

Das Gas wurde mit 0,875 m<sup>3</sup>/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 38,1 Gew.-% MDEA, 3,5 Gew.-% Piperazin und 58,4 Gew.-% Wasser. Es wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit war geringer als 2 m<sup>3</sup> Sauer-gasse pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

10

Das am Kopf der Absorptionskolonne abgezogene Reingas enthielt 0 % CO<sub>2</sub>, 5,3 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S, 26 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH. Es konnten also 84,2 % des im Feedgas enthaltenen CH<sub>3</sub>SH entfernt werden.

## 15 Beispiel 2: Kommerzielle Anlage zur Reinigung von Erdgas

Eine kommerzielle Anlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne mit 20 Böden, einer Flash-Kolonne und einer Strippkolonne, wurde mit 53.625 m<sup>3</sup> /h (s.t.p.) Erdgas als Feedgas beschickt. Bei einem Druck von 5,77 MPa (57,7 bar abs.) und einer Temperatur von 30 °C enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestandteile: 11,92 %(v/v) H<sub>2</sub>S, 5,86 %(v/v) CO<sub>2</sub>, 37 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH, 6,1 ppm<sub>v</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 3,3 ppm<sub>v</sub> C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH. Die Absorberkopftemperatur betrug 48 °C.

25

Das Gas wurde mit 180 m<sup>3</sup>/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 33,5 Gew.-% MDEA, 6,5 Gew.-% Piperazin und 60,0 Gew.-% Wasser. Auch hier wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit betrug wieder weniger als 2 m<sup>3</sup> Sauer-gasse pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

Das Reingas enthielt 0,37 % CO<sub>2</sub>, 3,0 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S, 2,5 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH, 1,0 ppm<sub>v</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 1,0 ppm<sub>v</sub> C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH. Es wurden 94,4 % des im Feedgas enthaltenen CH<sub>3</sub>SH, 86,6 % des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 75,6 % des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH entfernt.

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercaptane  
5 und weitere saure Gase, insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S, enthal-  
tenden Fluidstrom, wobei man  
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extrak-  
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt  
bringt, die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 -  
10 12 C-Atomen enthält, wobei man der Absorptions- bzw. Extrak-  
tionszone soviel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO<sub>2</sub>  
und H<sub>2</sub>S im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom ent-  
fernt werden, und  
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die be-  
15 ladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Ab-  
sorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Waschflüssigkeit bezogen auf die zu entfernenden sauren Gase  
20 einen Überschuß des aliphatischen Alkanolamins enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit 10 bis 70 Gew.-% des Alka-  
nolamins enthält.  
25
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit maximal 5 Gew.-% eines  
physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin  
verwendet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man  
35 als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew.-%  
eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält,  
40 insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder  
eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der  
gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N,  
enthält.

17

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin.
- 5
9. Verwendung von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.
- 10 10. Verwendung eines Gemisches von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin und mindestens einem als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.
- 15
11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin ist.
- 20
12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.
- 25 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zwischen 10 und 70 Gew.-% Methyldiethanolamin, zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Piperazin und Wasser enthält.

30

35

40

45

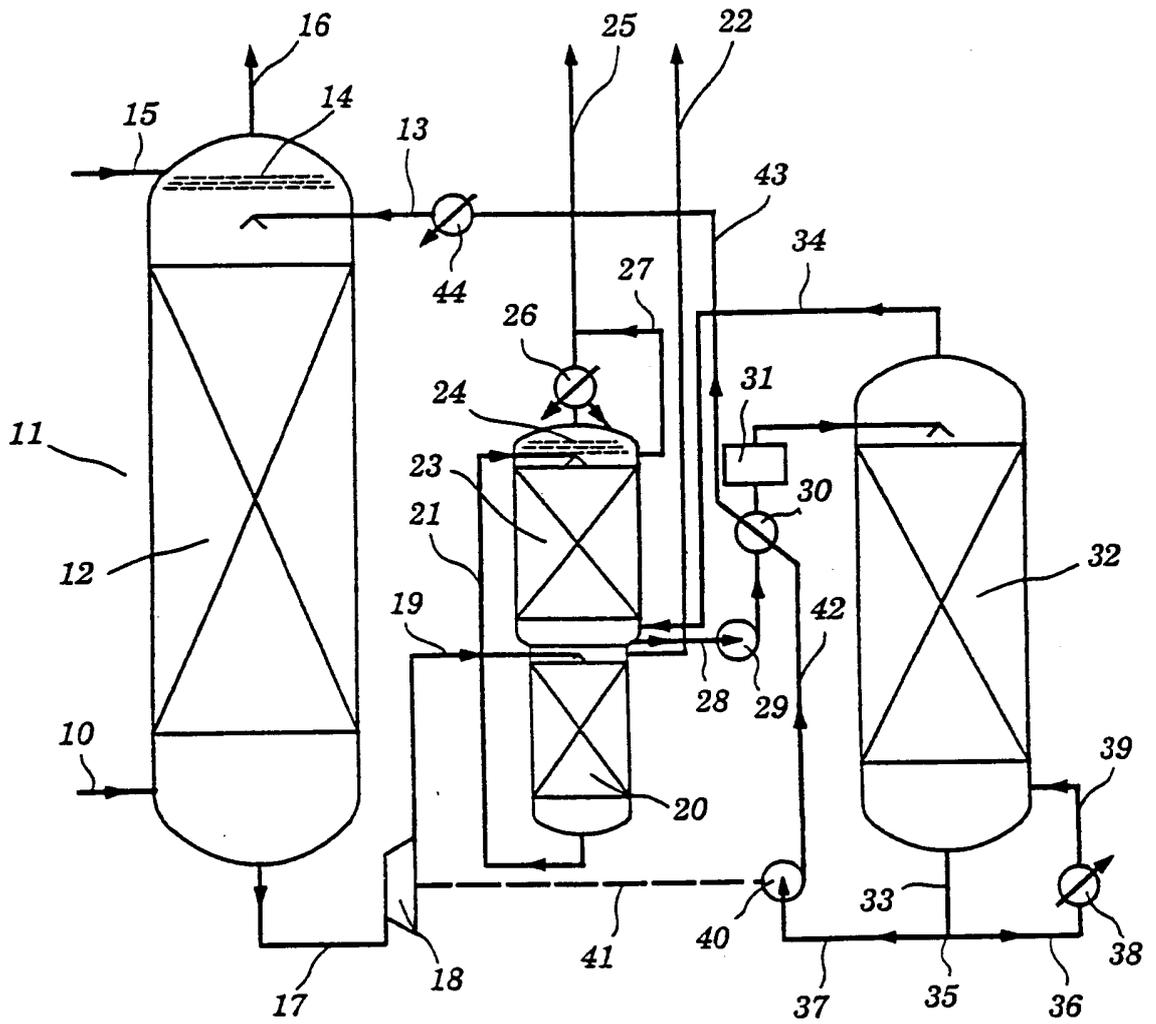


Fig.1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/06749

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01D53/14				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D C01G				
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 4 853 012 A (BATTEUX JACQUES ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01) column 1, line 6 - line 10 column 2, line 3 -column 3, line 22 column 3, line 39 - line 48 column 6, line 4 - line 26 column 7, line 5 - line 37 ---	1,3-9,11		
X	US 5 705 090 A (GARLAND PAUL ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) column 1, line 15 - line 18 column 1, line 50 -column 2, line 16 column 3, line 22 -column 4, line 3 column 4, line 37 -column 5, line 52 ---	1-3,5-9,11		
X	DE 37 17 556 A (SNAM PROGETTI) 17 December 1987 (1987-12-17) claims 1-8 ---	1,3-11		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      *E* earlier document 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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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.                      *&amp;* document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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  <p style="text-align: center;">6 December 2000</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">13/12/2000</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center;">Cubas Alcaraz, J</p>			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No PCT/EP 00/06749
---

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 4 840 777 A (FAUCHER JOSEPH A) 20 June 1989 (1989-06-20) column 1, line 55 -column 2, line 58 ---	1-9
P, X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ; BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6 January 2000 (2000-01-06) claims 1-15 ---	1, 3-13
A	US 5 462 721 A (RUSSELL POUNDS) 31 October 1995 (1995-10-31) column 3, line 34 -column 4, line 18; claims 1-11 -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06749

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
US 4853012	A	01-08-1989	FR 2600554	31-12-1987			
			CA 1308234	06-10-1992			
			DE 3765233	31-10-1990			
			EP 0271556	22-06-1988			
			WO 8800085	14-01-1988			
			JP 1500094	19-01-1989			
			NO 880864	08-03-1988			
US 5705090	A	06-01-1998	US 5589149	31-12-1996			
			AT 179088	15-05-1999			
			AU 8132494	29-05-1995			
			CA 2176222	18-05-1995			
			DE 69418055	27-05-1999			
			DE 69418055	16-09-1999			
			EP 0728033	28-08-1996			
			ES 2132590	16-08-1999			
			HU 76515	29-09-1997			
			WO 9513128	18-05-1995			
			DE 3717556	A	17-12-1987	IT 1191805	23-03-1988
GB 2191419	16-12-1987						
JP 62292888	19-12-1987						
NO 872369	14-12-1987						
NZ 220366	26-07-1990						
SE 8702301	12-12-1987						
US 4840777	A	20-06-1989	NONE				
WO 0000271	A	06-01-2000	DE 19828977	30-12-1999			
			AU 4776499	17-01-2000			
US 5462721	A	31-10-1995	AU 3370895	14-03-1996			
			CA 2196418	29-02-1996			
			WO 9605907	29-02-1996			
			US 5980845	09-11-1999			
			US 5688478	18-11-1997			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06749

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B01D C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 853 012 A (BATTEUX JACQUES ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 22 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 48 Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 26 Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 37 ---	1, 3-9, 11
X	US 5 705 090 A (GARLAND PAUL ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 18 Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 16 Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 3 Spalte 4, Zeile 37 - Spalte 5, Zeile 52 ---	1-3, 5-9, 11
X	DE 37 17 556 A (SNAM PROGETTI) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Ansprüche 1-8 ---	1, 3-11
	--- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Dezember 2000	13/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Cubas Alcaraz, J
---	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06749

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 840 777 A (FAUCHER JOSEPH A) 20. Juni 1989 (1989-06-20) Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 58 ---	1-9
P,X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ;BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6. Januar 2000 (2000-01-06) Ansprüche 1-15 ---	1,3-13
A	US 5 462 721 A (RUSSELL POUNDS) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Spalte 3, Zeile 34 -Spalte 4, Zeile 18; Ansprüche 1-11 -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4853012 A	01-08-1989	FR 2600554 A	31-12-1987
		CA 1308234 A	06-10-1992
		DE 3765233 D	31-10-1990
		EP 0271556 A	22-06-1988
		WO 8800085 A	14-01-1988
		JP 1500094 T	19-01-1989
		NO 880864 A, B,	08-03-1988
US 5705090 A	06-01-1998	US 5589149 A	31-12-1996
		AT 179088 T	15-05-1999
		AU 8132494 A	29-05-1995
		CA 2176222 A	18-05-1995
		DE 69418055 D	27-05-1999
		DE 69418055 T	16-09-1999
		EP 0728033 A	28-08-1996
		ES 2132590 T	16-08-1999
		HU 76515 A	29-09-1997
		WO 9513128 A	18-05-1995
		DE 3717556 A	17-12-1987
GB 2191419 A, B	16-12-1987		
JP 62292888 A	19-12-1987		
NO 872369 A	14-12-1987		
NZ 220366 A	26-07-1990		
SE 8702301 A	12-12-1987		
US 4840777 A	20-06-1989	KEINE	
WO 0000271 A	06-01-2000	DE 19828977 A	30-12-1999
		AU 4776499 A	17-01-2000
US 5462721 A	31-10-1995	AU 3370895 A	14-03-1996
		CA 2196418 A	29-02-1996
		WO 9605907 A	29-02-1996
		US 5980845 A	09-11-1999
		US 5688478 A	18-11-1997