

(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
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24912 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/14**, C10L 3/10, B01D 11/04 (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09704 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, 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, MZ, 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.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Oktober 2000 (04.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 47 845.7 5. Oktober 1999 (05.10.1999) 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*): **WAGNER, Rupert** [DE/DE]; Neubachstrasse 34, 67551 Worms (DE). **HUGO, Randolph** [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 7, 67246 Dirmstein (DE). **HOLST, Thomas, S.** [CA/CA]; 1740 24th Street S.W., Calgary, Alberta T3C 1J3 (CA).
- (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.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING COS FROM A STREAM OF HYDROCARBON FLUID AND WASH LIQUID FOR USE IN A METHOD OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON COS AUS EINEM KOHLENWASSERSTOFF-FLUIDSTROM UND WASCHFLÜSSIGKEIT ZUR VERWENDUNG IN DERARTIGEN VERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing COS from a stream of hydrocarbon fluid containing COS, in particular, from a stream of gas, such as for example, natural gas, synthesis gas from heavy oil or heavy residues or refinery gas, or from liquid or liquefied hydrocarbons, such as for example, LPG (Liquefied Petroleum Gas) or NGL (Natural Gas Liquids) and to a wash liquid for use in methods of this type. The stream of fluid is brought into direct contact with the inventive wash fluid in an absorption or extraction zone. Said wash fluid consists of an aqueous amine solution which contains 1.5 to 5 moles/l of an aliphatic alkanolamine having between 2 and 12 C atoms and 0.4 to 1.7 moles/l of a primary or secondary amine as the activator. Substantially all of the COS is removed from the stream of fluid using the inventive amine wash. The stream of fluid which has been substantially cleaned of COS and the wash fluid which is loaded with COS are subsequently separated from one another and both fluids are fed out of the absorption or extraction zone. The wash fluid can subsequently be regenerated in the known manner and can be fed back to the absorption or extraction zone.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren. Der Fluidstrom wird in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit der erfindungsgemässen Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS wird mit der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt. Anschliessend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschliessend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zugeführt werden.

WO 01/24912 A1



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.

Verfahren zum Entfernen von COS aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom und Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von COS aus einem COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, insbesondere aus einem Gasstrom, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder aus flüssigen oder verflüssigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids), sowie eine Waschflüssigkeit zur Verwendung in derartigen Verfahren.

15

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauer gases, wie z.B. CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

Bei den hier in Rede stehenden Flüssigkeits- 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 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 mitgeführtem Wasser. In wässriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken daher korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H_2S), extrem toxisch.

Auch der CO_2 -Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von CO_2 den Brennwert des Gases verringern und gegebenenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

45

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauer gas enthaltende Fluidgemisch mit einem
5 organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

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

15 Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauer gas lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Pi-
20 peridone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauer gas in einfacher entfernbare Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauer gasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/
30 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 Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin
35 (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA).

Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen
40 CO₂-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm_v CO₂). Für das Entfernen von H₂S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO₂-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der Lösung zum Entfernen von H₂S durch eine beschleunigte Absorption
45 von CO₂ stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große

Mengen and Dampf benötigt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere
5 MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die H_2S und CO_2 enthalten.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschla-
10 gen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylal-
kanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe
von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesse-
15 rung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten
Waschflüssigkeiten zum Entfernen von CO_2 und H_2S aus einem Gas-
strom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung
20 von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbe-
schleuniger oder Aktivator (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die
dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Me-
thyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu
0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO_2 und H_2S unter Verwen-
25 dung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelde-
rin 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. In US
4,336,233 wird auch beschrieben, daß mit einer wässrigen Lösung
aus Methyldiethanolamin und Piperazin nur eine teilweise Entfer-
30 nung von COS aus einem Gasstrom möglich ist. Ferner wird ausge-
führt, daß für eine weitgehend vollständige Entfernung von COS
dieses vor Durchführung der sog. Aminwäsche in an sich bekannter
Weise in einfacher entfernbare Verbindungen wie CO_2 und H_2S umge-
wandelt werden muß, beispielsweise durch Hydrolyse oder durch Hy-
35 drierung, etwa in Anwesenheit von Wasserstoff über Kobalt-Molyb-
dän-Aluminium-Katalysatoren.

COS ist eine Verbindung, die im wesentlichen in Gasen aus par-
tiellen Oxidationen sowie in Erdgas auftritt. In Erdgas resul-
40 tiert das COS aus der Kondensationsreaktion von CO_2 und H_2S .

Während die Entfernung von CO_2 und H_2S aus Kohlenwasserstoffströ-
men heute technisch relativ wenig Probleme bereitet, liegt die
Hauptgefahr für eine Überschreitung der Spezifikationen für den
45 maximalen Schwefelgehalt in einer unzureichenden Entfernung des
COS. COS kann beispielsweise durch den sog. Copper-Strip-Test zur
Schwefelbestimmung nachgewiesen werden. Dabei hydrolysiert das

COS zurück zu CO_2 und H_2S und kann damit als H_2S detektiert werden. Bei der Herstellung von Flüssiggasen (liquefied gases), wie LPG oder NLG, kann es zu einer Anreicherung von COS kommen, wenn das Flüssiggas durch Fraktionieren, beispielsweise im Fall von
5 NLG aus Erdgas, separat gewonnen wird. COS reichert sich dann entsprechend seiner Flüchtigkeit in der Propan-Fraktion an, was eine spezielle Propanbehandlung erforderlich macht.

Beim Einsatz von Absorbern wird COS weit schwächer als H_2S absorbiert, so daß der Durchbruch von COS weit vor dem Durchbruch des
10 H_2S erfolgt. Da die üblichen verwendeten Absorber zudem in gewissem Umfang die Kondensation von H_2S und CO_2 zu COS katalysieren, besteht auch bei zunächst weitgehend COS-freiem Gas die Gefahr, daß der Schwefel des H_2S als COS das Adsorptionsbett passiert. Im
15 Falle von Synthesegasen wird das verbleibende COS am sog. Shift-Kontakt zu H_2S umgesetzt und muß in einem weiteren Reinigungsschritt als solches entfernt werden.

20 Zum Entfernen von COS aus schwefelhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedliche Lösungsansätze vorgeschlagen:

Rib et al. beschreiben in "*Performance of a Coal Gas Cleanup Process Evaluation Facility*", presented at AlChE Spring National Meeting, 9. Juni 1982, eine zweistufige heiße Alkalicarbonat-Wäsche, die auf eine selektive Entfernung von Schwefelkomponenten
25 ausgelegt war. Bei diesem Prozeß konnten maximal 40% des im Erdgas enthaltenen COS entfernt werden.

30 Ferrell et al. beschreiben in "*Performance and Modelling of a Hot Potassium Carbonate Acid Gas Removal System in Treating Coal Gas*", EPA Report No. EPA/600/7 87/023, November 1987, Kaliumcarbonat-Wäschen zum Entfernen von Sauergasen aus Gasströmen. Die COS-Absorptionsrate lag bei hohen CO_2 -Absorptionsraten immer deutlich unter den Werten für CO_2 .
35

Um COS weitgehend vollständig aus einem Kohlenwasserstoffgasstrom oder aus einem LPG-Strom zu entfernen, können physikalische Lösungsmittel eingesetzt werden (vergl. "*Gas Conditioning and Processing*", Vol. 4, Maddox, Morgan). Derartige Verfahren sind jedoch wegen der hohen Co-Absorptionsraten von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen in den physikalischen Lösungsmitteln nachteilig, da Wertprodukt entweder verloren geht oder aufwendig zurückgewonnen werden muß.
40

45 In US 4,808,765 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Behandlung von schwefelhaltigen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffströmen beschrieben, bei dem der Fluidstrom zunächst mit ei-

nem Gemisch aus Methyldiethanolamin (MDEA) als selektivem H_2S -Absorptionsmittel und Diisopropanolamin (DIPA) in Kontakt gebracht wird, welches 50 bis 80% des COS zu H_2S und CO_2 hydrolysiert. Ein Teil des im Fluidstrom verbleibenden COS wird dann in einer Alkali-

5 liaminwäsche in Na_2S bzw. Na_2CO_3 umgewandelt. Schließlich werden in einer wässrigen Alkalilösung das restliche COS und gegebenenfalls im Fluidstrom vorhandene Mercaptane entfernt. Ein derartiger Prozeß, bei dem drei verschiedene Waschlösungen verwendet und jeweils, soweit möglich, separat regeneriert werden, ist apparativ

10 tiv sehr aufwendig und dementsprechend kostenintensiv. Zudem reagiert DIPA, wie auch andere in der Literatur zur Behandlung von LPG vorgeschlagene Amine, wie z.B. AEE oder MEA, irreversibel mit COS, was zu hohen Lösungsmittelverlusten führt. Eine Zurückgewinnung von MEA erfordert beispielsweise einen thermischen Reclaimer.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, ein apparativ möglichst einfaches Verfahren zum Entfernen von Sauergasbestandteilen aus Kohlenwasserstoff-Fluidströmen anzugeben, welches neben CO_2 und H_2S insbesondere COS weitgehend

20 entfernt, so daß vorgegebene Schwefelspezifikationen vorhersagbar und zuverlässig eingehalten werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird demnach ein Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus einem Kohlenwasserstoff Fluidstrom, der CO_2 , COS und gegebenenfalls weitere saure Gase, insbesondere H_2S oder Mercaptane als Verunreinigungen enthält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt,

25 die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält. COS kann mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aminwäsche im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Anschließend trennt man den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt beide aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone ab. Die Waschflüssigkeit kann anschließend in an sich bekannter Weise regeneriert und der Absorptions- bzw. Extraktionszone erneut zuge-

30 führt werden.

35

40

Wässrige Alkanolamin-Lösungen, die weniger als 0,4 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthalten, werden üblicherweise zum Entfernen von H_2S und CO_2 verwendet, wie bei-

45 spielsweise aus der oben erwähnten US 4,336,233 bekannt ist. Allerdings ging man bislang davon aus, daß eine vollständige COS-Entfernung mit diesen Lösungen nicht möglich ist und daher zu-

sätzliche Prozeßschritte vorgesehen werden müssen, wenn auch COS weitgehend, d.h. mehr als 95% des ursprünglichen COS-Gehalts, entfernt werden soll.

- 5 Überraschenderweise ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nun möglich, durch Verwendung einer höheren Konzentration des als Aktivator dienenden primären oder sekundären Amins das COS im wesentlichen vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Während bei den bislang verwendeten Aktivatorkon-
- 10 zentrationen COS erst dann in nennenswertem Umfang aus dem Fluidstrom entfernt wird, wenn CO₂ bereits praktisch zu 100% entfernt wird, ermöglicht die Verwendung einer wässrigen Aminlösung mit 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator eine weitgehend unspezifische Entfernung von CO₂ und COS.
- 15 Bei vorgegebenen Prozeßparametern wird also der gleiche prozentuale Anteil von CO₂ und von COS entfernt.

- Das Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom ist dem Fachmann aber geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Software-Lösungen, die ausgehend von vorgegebenen Anla-
- 20 geparametern 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). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise eine Aminwäsche so
- 25 ausgelegt werden, daß 99% des im Fluidstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, daß unter diesen Bedingungen auch 99% des im Fluidstrom enthaltenen COS entfernt werden.

- 30 Bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit im erfindungsgemäßen Verfahren 0,8 bis 1,7 mol/l und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators. Bei diesen bevorzugten hohen Aktivatorkonzentrationen ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogar
- 35 eine selektive Entfernung von COS gegenüber CO₂ möglich, d.h. es wird ein prozentual höherer Anteil COS als CO₂ aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom entfernt. Für eine praktisch vollständige Entfernung von COS ist es also nicht erforderlich, mit einem wenig ökonomischen Überschuß an Waschflüssigkeit zu arbeiten. Mit
- 40 dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte bei höheren Aktivatorkonzentrationen bei zu geringem Lösungsmiteleinsatz sogar ein Durchbruch des CO₂ vor einer Verletzung der COS-Spezifikation beobachtet werden.

- 45 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich, COS weitgehend vollständig aus dem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom zu entfernen. Je nach Aktivatorkonzentration kann sogar erreicht

werden, daß dabei ein in manchen Anwendungsfällen sogar erwünschter Restgehalt an CO₂ im Gasstrom verbleibt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gesamtamingehalt
5 der Waschflüssigkeit vorteilhaft 20 bis 70 Gew.%, und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.%.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere
10 für Aminwäschen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 5,877,386 beschrieben, daß TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in
15 LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

Vorteilhaft wird als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder ein gesättigter 5- oder 6-gliedriger N-Heterozyklus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält. Vorteilhaft ist der Aktivator ausgewählt
20 aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin (MEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethanolamin (DEA), Piperazin, Methyldipiperazin oder Morpholin. Als besonders bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin verwendet.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwasserstoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8
30 bis 1,7 mol/l, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, wobei das Alkanolamin vorteilhaft ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin (MDEA)
35 oder Triethanolamin (TEA), und der Aktivator bevorzugt Piperazin oder Methyldipiperazin ist.

Durch Verwendung eines an sich bekannten selektiven H₂S-Absorptionsmittels wie MDEA erlaubt die erfindungsgemäße Waschlösung
40 außerdem eine weitgehende Entfernung von H₂S aus dem Gasstrom.

Sollte der Gas- oder LPG-Strom außerdem noch Mercaptane enthalten, so kann dem erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Prozeßstufe anschließen, bei der selektiv Mercaptane aus dem Gasstrom
45 entfernt werden. Dazu kann beispielsweise, wie etwa in dem US-Patent US 4,808,765 beschrieben, eine wässrige Alkalilösung (NaOH) verwendet werden. Mercaptane lassen sich auch, wie in dem US-Pa-

tent 4,462,968 beschrieben, mit Hilfe einer Waschlösung entfernen, die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht.

- 5 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 im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

- 20 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 25 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 regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit 35 von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und 40 elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

- 45 Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-

behälter 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 Vor-
5 entspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungspro-
10 zeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung
15 können bei der Regeneration weitere Sauergase 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
20 beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit
25 mit Sauergasbestandteilen 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 Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird.
30 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.

35 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-
40 spannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teil-
45

strom der Waschflüssigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

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.

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 Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne 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 Bezug genommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt

Figur 1 ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt;

Figur 2 ein Diagramm, das für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 3,46 mol/l MDEA, die COS-Absorptionsrate in Abhängigkeit von der CO₂-Absorptionsrate darstellt;

- Figur 3 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,39 mol/l MDEA und 0,10 mol/l Piperazin enthält;
- 5 Figur 4 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine herkömmliche Waschflüssigkeit, die 3,20 mol/l MDEA und 0,36 mol/l Piperazin enthält;
- Figur 5 ein der Fig.2 entsprechendes Diagramm für eine erfindungsgemäße Waschflüssigkeit, die 2,77 mol/l MDEA und
10 0,96 mol/l Piperazin enthält.

Bezugnehmend auf Figur 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von COS aus einem COS und weitere Sauergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergase wie H_2S , CO_2 und COS
20 umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in
25 welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über 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-
30 oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenbö-
35 den ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensatleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas geleitet wird.

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

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. 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.

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 23 zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die 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. 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 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 ange-

deutet 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 Sauergasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 5 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 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 weite- 10 rer 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.

15 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.

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

25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen unter Bezugnahme auf die in den Figuren 2 bis 5 dargestellten Diagramme näher erläutert.

Beispiele:

30 Die Absorptionskolonne einer Versuchsanlage wurde mit einer Erdgaszusammensetzung gespeist, die folgende Verunreinigungen enthielt: 3 bzw. 8 Vol.% CO₂, 10 Vol.% H₂S, zwischen 25 und 150 ppm_v COS, zwischen 120 und 160 ppm_v Methylmercaptan. Der Betriebsdruck 35 des Absorbers wurde in einzelnen Versuchen variiert und betrug 40, 54 oder 60 bar. Die Gas- und Flüssigkeitsdurchsätze wurden abhängig von der jeweiligen Absorberkonfiguration, dem verwendeten Lösungsmittel und den vorgegebenen Betriebsparametern rechnerisch ermittelt, um eine bestimmte CO₂-Absorptionsrate zu erzielen. 40

Der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit betrug jeweils 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtlösung.

In den Diagrammen der Fig. 2 bis 5 ist dargestellt, wieviel Prozent des in dem Gasstrom enthaltenen COS bei einer bestimmten CO₂-Absorptionsrate entfernt werden.

- 5 Das Diagramm der Fig. 2 zeigt dabei das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe für eine reine MDEA-Lösung mit einer Konzentration von ca. 3,46 mol/l (ca. 40 Gew.%) MDEA.

- Man erkennt, daß bis zu sehr hohen CO₂-Absorptionsraten (über 95% CO₂-Entfernung) praktisch kein COS aus dem Gasstrom entfernt werden kann (Absorptionsrate < 20%). Erst bei nahezu vollständiger CO₂-Beseitigung werden nennenswerte Anteile an COS aus dem Gasstrom entfernt. Eine praktisch 100%ige Beseitigung des CO₂ aus dem Gasstrom ist jedoch in wirtschaftlich vertretbarer Weise nicht möglich, so daß Fig. 2 eindrucksvoll belegt, daß eine reine MDEA-Waschflüssigkeit zur COS-Entfernung nicht geeignet ist.

- In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung verwendet wurde, die 3,39 mol/l (39,2 Gew.%) MDEA und 0,10 mol/l (0,8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt eine etwas verbesserte Absorptionsfähigkeit für COS. Allerdings bleibt das Problem bestehen, daß ein größerer Anteil an COS praktisch nur bei 100%iger Entfernung von CO₂ aus dem Fluidstrom erreicht werden kann.

- 25 In Fig. 4 ist das Ergebnis einer Vergleichsversuchsreihe dargestellt, bei der eine Waschlösung mit 3,20 mol/l (37 Gew.%) MDEA und 0,36 mol/l (3 Gew.%) Piperazin verwendet wurde, d.h. eine Lösung mit einer Aktivatorkonzentration, die etwas unterhalb des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Bereichs liegt. Man erkennt bereits eine weitgehend unselektive Entfernung von CO₂ und COS bis zu Absorptionsraten von ca. 80%, d.h. wenn ca. 30 bis 80% des in dem Gasstrom enthaltenen CO₂ entfernt werden, so werden bei diesen Betriebsparametern auch 30 bis 80% des im Gasstrom enthaltenen COS entfernt. Das Diagramm zeigt jedoch auch, daß wiederum praktisch 100% des CO₂ entfernt werden muß, um mehr als 90% COS aus dem Erdgasstrom entfernen zu können. Eine weitgehend vollständige Entfernung von COS aus dem Gasstrom ist unter diesen Bedingungen nur mit einer sehr unwirtschaftlichen Überschußfahrweise des Prozesses möglich.

- Zur weitgehend vollständigen Entfernung von COS, d.h. zu Entfernung von mehr als 95% COS aus dem Gasstrom, wird daher erfindungsgemäß vorgeschlagen eine Waschlösung mit einem Aktivatorgehalt von mehr als 0,4 mol/l zu verwenden. Die in Fig. 5 dargestellten Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe bestätigen eindrucksvoll die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da-

bei wurde eine wässrige Waschflüssigkeit verwendet wurde, die 2,77 mol/l (32 Gew.%) MDEA und 0,96 mol/l (8 Gew.%) Piperazin enthielt. Man erkennt hier, daß COS selektiv besser als CO₂ aus dem Gasstrom entfernt wird.

- 5
- Erfordert beispielsweise die Einhaltung internationaler Schwefelspezifikationen eine Entfernung von mehr als 95% COS aus einem Erdgasstrom, so kann dies, wie man dem Diagramm der Fig. 5 entnimmt, bereits bei einer CO₂-Absorptionsrate von unter 95% erreicht werden. Es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren also
- 10 möglich, COS bis zum Erreichen der erforderlichen Schwefelspezifikationen zu entfernen, ohne daß CO₂ vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden muß.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren koppelt die COS-Absorptionsrate an die Absorptionsrate von CO₂. Es kann daher für CO₂- und H₂S-Entfernung mittels Aminwäschen kommerziell erhältliche Software zur Bestimmung der für die weitgehende COS-Entfernung erforderlichen Betriebsparameter verwendet werden. Werden beispielsweise die Be-
- 20 tribsparameter berechnet, die eine 95%ige Beseitigung von CO₂ ermöglichen, so wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens unter diesen Bedingungen auch mindestens 95% des im Gasstrom enthaltenen COS entfernt.
- 25 Im Diagramm der Fig. 5 erkennt man außerdem, daß die Variation des CO₂-Gehalts des Gasstroms keinen Einfluß auf das Absorptionsverhältnis von COS und CO₂ hat: Die als Quadrate dargestellten Meßpunkte wurden bei einem CO₂ Gehalt von 8 Gew.% ermittelt, während die als Rauten dargestellten Meßpunkte einem CO₂ Gehalt von 3
- 30 Gew.% entsprechen. Beide Meßreihen liegen auf derselben Kurve.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von COS und weiteren sauren Gasen aus
5 einem Kohlenwasserstoff-Fluidstrom, der CO₂, COS und gegebenenfalls weitere saure Gase, insbesondere H₂S oder Mercaptane, als Verunreinigungen enthält, wobei man
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt
10 bringt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen Alkanolamins mit 2 bis 12 C-Atomen und 0,4 bis 1,7 mol/l eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält,
COS im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom
15 entfernt, und
den von COS weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit COS beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit 0,8 bis 1,7 mol/l und bevorzugt zwischen 0,8 und 1,2 mol/l des Aktivators enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtamingehalt der Waschflüssigkeit 20
25 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin
30 verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Triethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivator ein primäres oder sekundäres
40 Alkanolamin oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus verwendet, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.

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. Waschflüssigkeit zum Entfernen von COS aus COS-haltigen Kohlenwassersoff-Fluidströmen, bestehend aus einer wässrigen Aminlösung, die 1,5 bis 5 mol/l eines aliphatischen tertiären Alkanolamins und 0,8 bis 1,7, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 mol/l eines als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus umfaßt, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.
- 10
10. Waschflüssigkeit gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin oder Triethanolamin ist.
- 15
11. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.
- 20

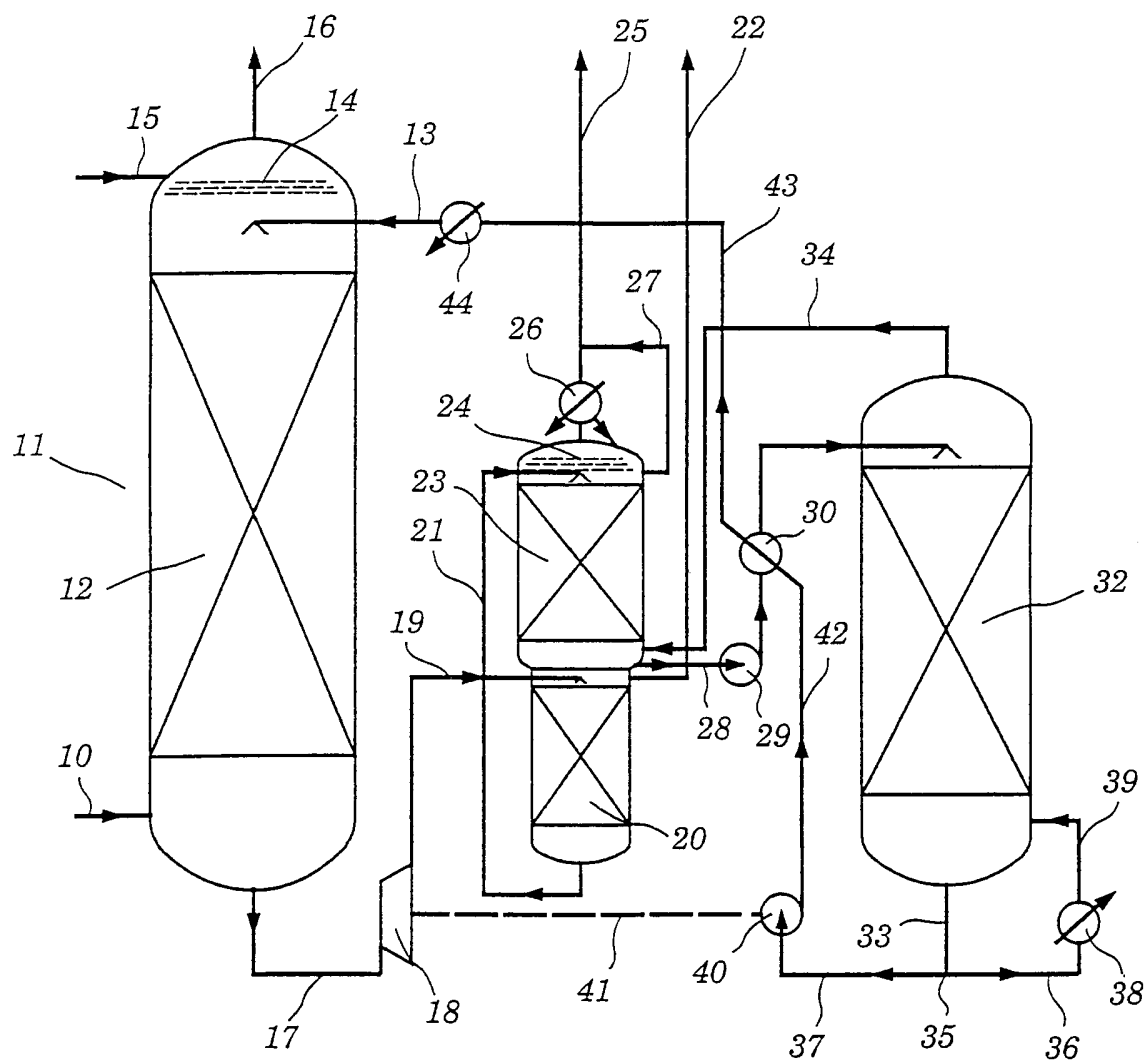
25

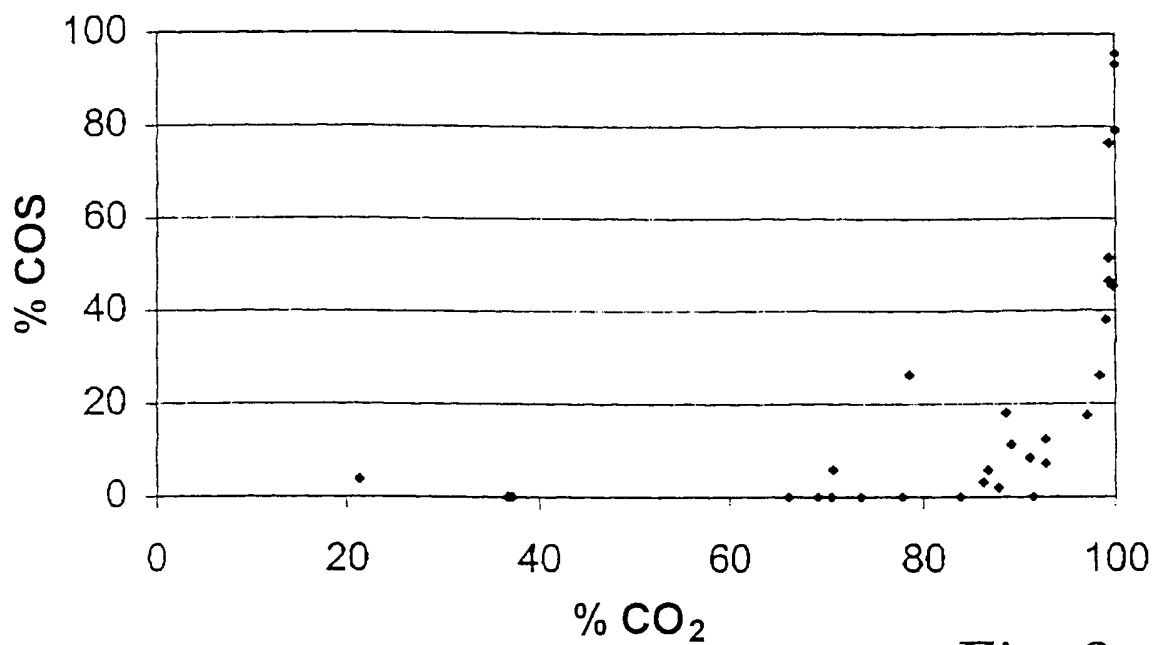
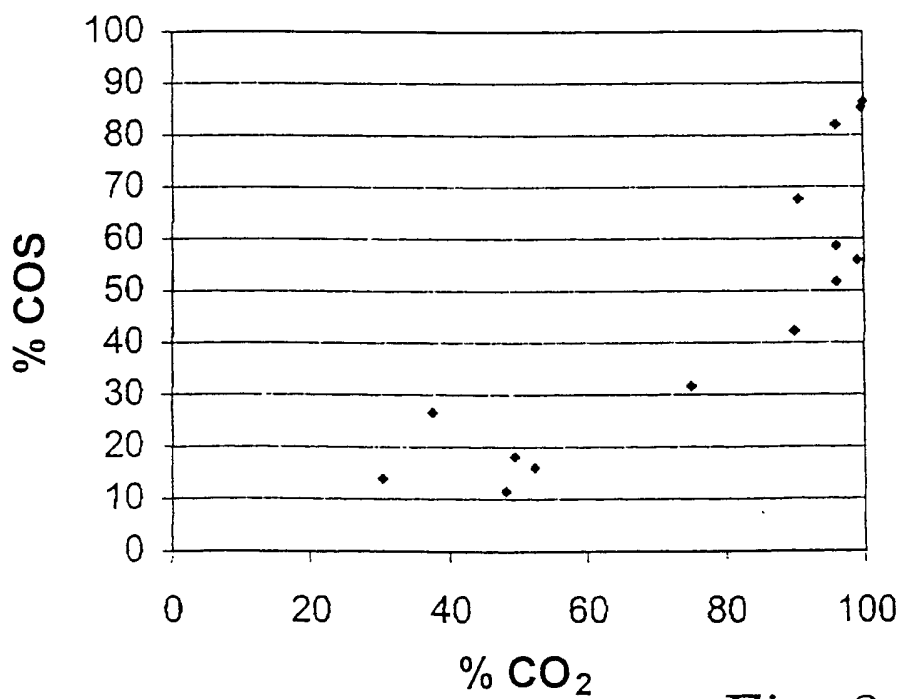
30

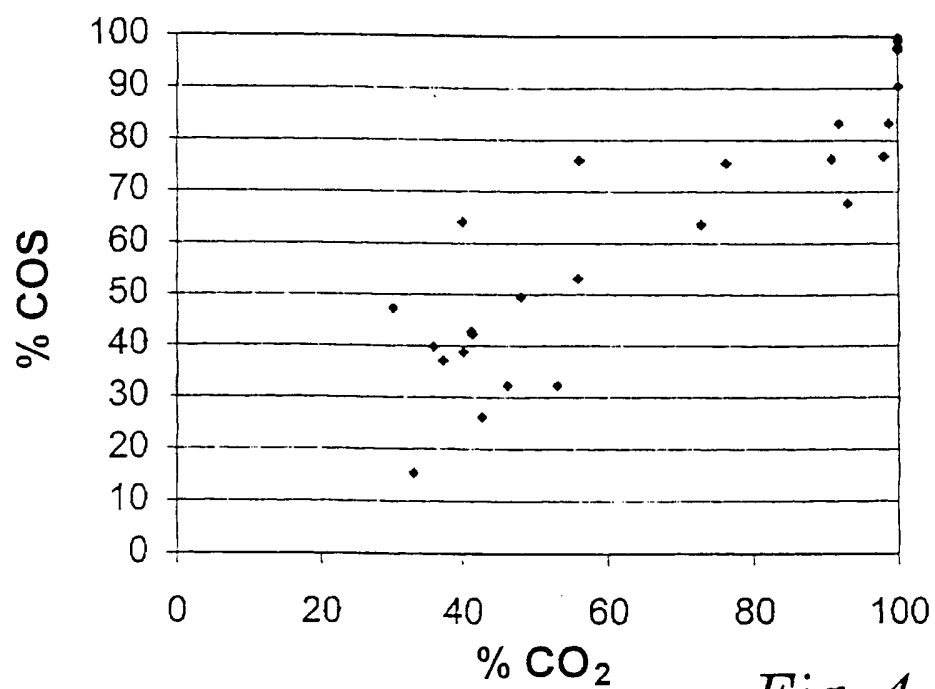
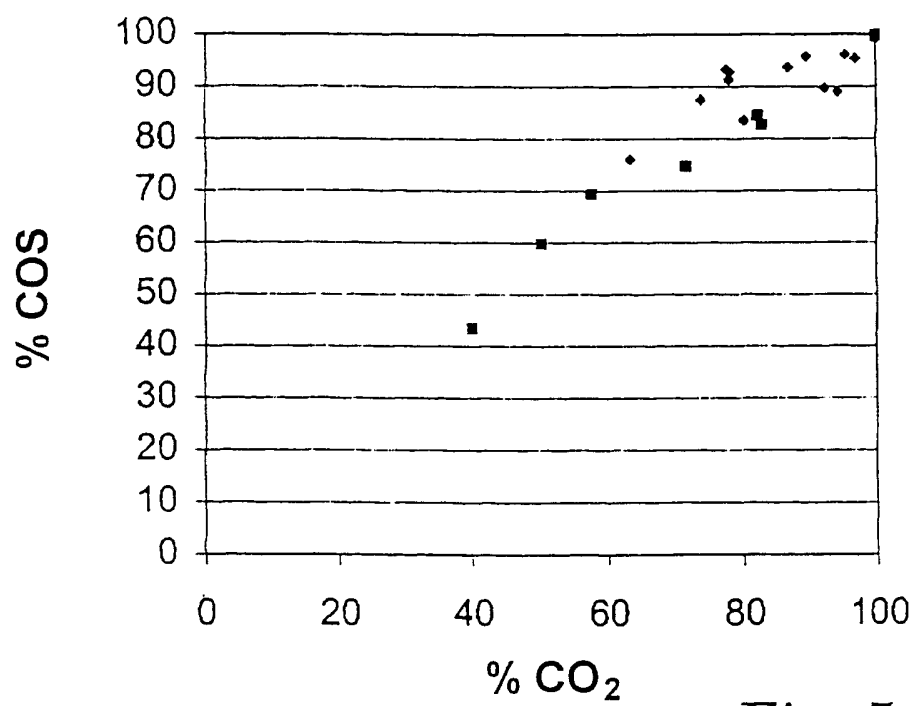
35

40

45

*Fig. 1*

*Fig. 2**Fig. 3*

*Fig. 4**Fig. 5*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/09704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C10L

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) cited in the application column 2, line 14 -column 4, line 10 ---	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9 November 2000 (2000-11-09) page 3, paragraph 4 -page 8, paragraph 3; claims 1,8 ---	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) column 1, line 14 -column 1, line 19 column 4, line 17 -column 4, line 59; examples 5,6 --- -/--	1-7,9,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier 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

2 February 2001

Date of mailing of the international search report

13/02/2001

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

Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09704

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 4 999 031 A (GERHARDT ET AL) 12 March 1991 (1991-03-12) column 3, line 31 -column 3, line 44 -----	9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .ional Application No

PCT/EP 00/09704

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4336233 A	22-06-1982	DE 2551717 A	02-06-1977
		AT 365942 B	25-02-1982
		AT 854176 A	15-07-1981
		BE 848483 A	18-05-1977
		CA 1090098 A	25-11-1980
		CS 219323 B	25-03-1983
		ES 453391 A	16-03-1978
		FR 2332049 A	17-06-1977
		GB 1560905 A	13-02-1980
		JP 1355979 C	24-12-1986
		JP 52063171 A	25-05-1977
		JP 61019286 B	16-05-1986
		NL 7612855 A,B,	23-05-1977
WO 0066249 A	09-11-2000	NONE	
US 5348714 A	20-09-1994	FR 2631852 A	01-12-1989
		FR 2631853 A	01-12-1989
		FR 2640157 A	15-06-1990
		US 5366709 A	22-11-1994
		AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994
		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		JP 2925619 B	28-07-1999
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5277885 A	11-01-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
		DD 283777 A	24-10-1990
		NO 932630 A	24-01-1994
US 4999031 A	12-03-1991	DE 3828227 A	22-02-1990
		AT 81992 T	15-11-1992
		CA 1320038 A	13-07-1993
		DE 58902611 D	10-12-1992
		EP 0359991 A	28-03-1990
		ES 2036004 T	01-05-1993
		JP 2111414 A	24-04-1990
		JP 3091759 B	25-09-2000
		NO 893322 A,B,	20-02-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09704

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/14 C10L3/10 B01D11/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C10L

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 336 233 A (APPL ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 14 -Spalte 4, Zeile 10 ---	1-11
E	WO 00 66249 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 3, Absatz 4 -Seite 8, Absatz 3; Ansprüche 1,8 ---	1-5,7-11
X	US 5 348 714 A (PEYTAVY ET AL) 20. September 1994 (1994-09-20) Spalte 1, Zeile 14 -Spalte 1, Zeile 19 Spalte 4, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 59; Beispiele 5,6 --- -/--	1-7,9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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 nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/02/2001

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

Doolan, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09704

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 999 031 A (GERHARDT ET AL) 12. März 1991 (1991-03-12) Spalte 3, Zeile 31 -Spalte 3, Zeile 44 -----	9-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4336233 A	22-06-1982	DE 2551717 A AT 365942 B AT 854176 A BE 848483 A CA 1090098 A CS 219323 B ES 453391 A FR 2332049 A GB 1560905 A JP 1355979 C JP 52063171 A JP 61019286 B NL 7612855 A, B,	02-06-1977 25-02-1982 15-07-1981 18-05-1977 25-11-1980 25-03-1983 16-03-1978 17-06-1977 13-02-1980 24-12-1986 25-05-1977 16-05-1986 23-05-1977
WO 0066249 A	09-11-2000	KEINE	
US 5348714 A	20-09-1994	FR 2631852 A FR 2631853 A FR 2640157 A US 5366709 A AT 103201 T DE 68914040 D DE 68914040 T EP 0348251 A ES 2054049 T WO 8911327 A JP 2504367 T JP 2925619 B RU 2040956 C US 5277885 A US 5209914 A DD 283777 A NO 932630 A	01-12-1989 01-12-1989 15-06-1990 22-11-1994 15-04-1994 28-04-1994 13-10-1994 27-12-1989 01-08-1994 30-11-1989 13-12-1990 28-07-1999 09-08-1995 11-01-1994 11-05-1993 24-10-1990 24-01-1994
US 4999031 A	12-03-1991	DE 3828227 A AT 81992 T CA 1320038 A DE 58902611 D EP 0359991 A ES 2036004 T JP 2111414 A JP 3091759 B NO 893322 A, B,	22-02-1990 15-11-1992 13-07-1993 10-12-1992 28-03-1990 01-05-1993 24-04-1990 25-09-2000 20-02-1990