

(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  
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/072225 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/14,  
C01B 17/04, C10L 3/10

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **LURGI AG** [DE/DE]; Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt  
am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00582

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Januar 2003 (22.01.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUDER, Karin**  
[DE/DE]; Hoherdskopfstrasse 42, 60435 Frankfurt am  
Main (DE). **WEISS, Max-Michael** [DE/DE]; Kiefernweg  
18, 61440 Oberursel (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LURGI AG**; Lurgiallee 5,  
60295 Frankfurt am Main (DE).

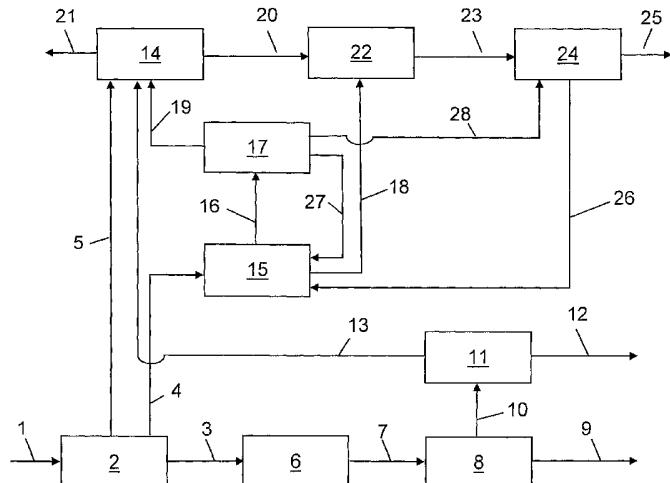
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
102 08 253.7 26. Februar 2002 (26.02.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR ELIMINATING MERCAPTAN FROM CRUDE GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON MERKAPTAN AUS ROH GAS



**WO 03/072225 A1**

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying gas, in particular gas containing hydrocarbon, such as e.g. natural gas with sulphur impurities in the form of H<sub>2</sub>S, mercaptans and CO<sub>2</sub>. To eliminate the undesired sulphuric substances in the form of H<sub>2</sub>S and mercaptan from crude gas, said crude gas is fed to an absorption and regeneration column, where it is washed, three gaseous streams being drawn from the absorption and regeneration column. A first waste gas stream is fed to a Claus plant, a second sour gas stream with a lower concentration of H<sub>2</sub>S is fed to an additional absorption installation and a third gaseous stream, constituting the valuable gas containing the mercaptans, is cooled and fed to an adsorption installation. The invention is characterised in that a purified valuable gas is drawn off from the adsorption installation and a gaseous stream containing mercaptans is subjected to a washing process and that this concentrated gas containing mercaptans is fed to the Claus plant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gas, insbesondere von kohlenwasserstoffhaltigem Gas wie z.B. Erdgas, das verunreinigt ist mit Schwefel in der Form von H<sub>2</sub>S und Mercaptanen sowie CO<sub>2</sub>. Um die unerwünschten schwefelhaltigen Stoffe in der Form von H<sub>2</sub>S

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

**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.

---

und Merkaptan aus Rohgas zu entfernen, wird erfundungsgemäß vorgeschlagen, dass Rohgas in eine Absorptions- und Regenerationskolonne geleitet und dort gewaschen wird, wobei aus dieser Absorptions- und Regenerationskolonne drei Gasströme abgezogen werden, wobei ein erster Abgasstrom in eine Claus-Anlage geleitet wird, ein zweiter Sauergasstrom mit niedrigerer H<sub>2</sub>S-Konzentration in eine weitere Absorptionsanlage geleitet wird, und ein dritter Gasstrom, das Wertgas mit den Merkaptanen, gekühlt und einer Adsorptionsanlage zugeführt wird, dass aus dieser Adsorptionsanlage ein gereinigtes Wertgas abgezogen und ein merkaptanhaltiger Gasstrom einer Wäsche unterzogen wird, dass dieses konzentrierte merkaptanhaltige Gas der Claus-Anlage zugeführt wird.

## Verfahren zur Entfernung von Merkaptan aus Rohgas

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gas, insbesondere von kohlenwasserstoffhaltigem Gas wie z.B. Erdgas, das verunreinigt ist mit Schwefel in der Form von H<sub>2</sub>S und Merkaptan sowie CO<sub>2</sub>.

In der Schrift WO 97/26069 wird ein Verfahren zur Reinigung von Kohlendioxid und schwefelhaltigen Gasen beschrieben, bei dem schwefelbehaftete Verunreinigungen in Form von Merkaptanen und H<sub>2</sub>S vorliegen. In einer ersten Absorption werden die schwefelbehafteten Verunreinigungen aus dem Gas entfernt, um einen Reingastrom und einen Sauergasstrom zu erzeugen, wobei das Sauergas hydriert wird um einen größeren Anteil an Merkaptanen zu H<sub>2</sub>S umzuwandeln. Das hydrierte Sauergas wird in eine zweite Absorptions/Regenerationsanlage eingeleitet, in dem das Sauergas in einen H<sub>2</sub>S-reichen ersten Gasstrom separiert wird, der in eine Claus-Anlage eingeleitet wird, und einen zweiten H<sub>2</sub>S-armen Gasstrom, welcher zur Nachverbrennung geführt wird. Der Claus-Anlage folgt eine Tailgas-Nachbehandlung, in der das H<sub>2</sub>S weiter reduziert wird und ein H<sub>2</sub>S-reiches Gas abgezogen wird.

Nachteilig an diesem Verfahren ist die zu geringe Menge an Schwefel und Merkaptanen, die aus dem Gas entfernt werden kann. Nach dem Stand der Technik ist es nur mit großem Aufwand möglich, den Schwefel zu mehr als 95 Gew. % aus dem Rohgas zu entfernen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas zu schaffen, bei dem die unerwünschten schwefelhaltigen Stoffe in der Form von  $H_2S$  und Merkaptan entfernt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass Rohgas in eine Absorptions- und Regenerationskolonne geleitet und dort gewaschen wird, wobei aus dieser Absorptions- und Regenerationskolonne drei Gasströme abgezogen werden, wobei ein erster Abgassstrom in eine Claus-Anlage geleitet wird, ein zweiter Sauergasstrom mit niedriger  $H_2S$ -Konzentration von 10 – 30 Vol-% in eine weitere Absorptionsanlage geleitet wird, und ein dritter Gasstrom, das Wertgas mit den Merkaptanen, gekühlt und einer Adsorptionsanlage zugeführt wird, dass aus dieser Adsorptionsanlage ein Sweetgas abgezogen und ein merkaptanhaltiger Gasstrom einer Wäsche unterzogen wird. Bevorzugt wird als Wäsche eine physikalische Wäsche, z.B. eine Purisol-Anlage, eingesetzt, mit der eine kleine Menge Gas mit hoher Merkaptankonzentration in die Claus-Anlage eingeleitet wird und ein Teil des koadsorbierten Wertgases aus der Regeneration der Adsorptionsanlage als Fuel-Gas wiedergewonnen wird. In der Claus-Anlage wird das Merkaptangas vollständig verbrannt.

Dadurch, dass der zweite Sauergasstrom vor der Einleitung in die Claus-Anlage erst in einer Absorption aufgestärkt und die Lösung in einer Aufstärkungswäsche regeneriert wird, kann die Claus-Anlage kleiner ausgeführt werden, da der Sauergasstrom eine höhere Konzentration an  $H_2S$  aufweist. Die Verarbeitung von aufkonzentriertem  $H_2S$ -haltigem Gas und dem Merkaptanstrom in der Claus-Anlage sowie die Verarbeitung des Gasstroms aus der ersten Absorption und des Claus-Abgases in einer Tailgaswäsche, erhöht den Schwefelrückgewinnungsgrad der gesamten Anlage.

Damit die Absorptionsanlage für das aufzustärkende Sauergas weniger Lauge verbraucht und nur eine Regenerationskolonne benötigt wird, wird aus der Absorptionsanlage, die nach der Hydrierung des Clausrestgases angeordnet ist, die  $H_2S$ -haltige Lösung abgezogen und in die Absorptionsanlage für die Aufstärkung des Sauergases eingeleitet.

Der Schwefelrückgewinnungsgrad wird dadurch erhöht, dass das Gas aus der Absorption der Aufstärkung in die Hydrierung geleitet wird, um Schwefel-Komponenten in H<sub>2</sub>S umzuwandeln, und danach in die Absorption der Tailgas-Nachbehandlung geleitet wird.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung beispielhaft erläutert.

Rohgas wird über Leitung (1) in eine erste Wäsche bestehend aus einer Absorptions- und einer Regenerationskolonne (2) geleitet und dort gewaschen. Ein erster Abgasstrom (5) aus der Regeneration wird direkt in eine Clausanlage (14) geleitet. Dieser Abgasstrom (5) besteht hauptsächlich aus bis zu 80 Vol.-% Kohlenwasserstoff und bis zu 20 Vol.-% aus CO<sub>2</sub> mit geringen Mengen an Merkaptanen (bis zu 0,3 Vol.-%) und H<sub>2</sub>S (bis zu 5 Vol.-%).

Ein zweiter Sauergasstrom (4) mit niedriger H<sub>2</sub>S-Konzentration mit bis zu 30 Vol.-% H<sub>2</sub>S wird in eine weitere Absorptionsanlage (15) geleitet und dort mit einem nicht beladenem Lösungsmittel aus Leitung (26) und (27) aufgestärkt. Aus der Absorptionsanlage (15) wird das mit H<sub>2</sub>S beladene Lösungsmittel (16) in eine Regenerationsanlage (17) eingeleitet. Das Gas (bis zu 97 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 0,2 Vol.-% Merkaptan) aus der Absorptionsanlage (15) wird über Leitung (18) einer Hydrierung (22) zugeführt.

Aus der Regeneration (17) wird Sauergas mit hoher H<sub>2</sub>S-Konzentration von bis zu 60 Vol.-% H<sub>2</sub>S über Leitung (19) in die Clausanlage (14) geleitet.

Aus der Absorptions- und Regenerationskolonne (2) wird ein dritter Gasstrom (3), das Wertgas mit dem größten Anteil der Merkaptane abgezogen, gekühlt (6) und über Leitung (7) einer Adsorption (8) zugeführt. Aus dieser Adsorption (8) wird das Wertgas über Leitung (9) weiteren Verfahren, z.B. einer Verflüssigung, zugeführt. Der merkaptanhaltige Gasstrom (10) wird einer physikalischen Wäsche unterzogen, aus der über Leitung (12) das koadsorbierte Wertgas als Fuel-Gas zurückgewonnen wird, und über Leitung (13) das hoch konzentrierte Merkaptangas der Claus-Anlage (14) zugeführt wird. Der Merkaptanstrom wird in der Regeneration des Purisol-Lösungsmittels gewonnen. Die Menge ist zwar klein, aber mit einer sehr hohen

Merkaptan-Konzentration von 10 Vol.-% bis 60 Vol.-%. Alternativ zur Purisol-Anlage (11) ist eine andere physikalische oder physikalisch/chemische Wäsche möglich. Diese haben aber den Nachteil, dass zuviel CH<sub>4</sub> absorbiert wird. In der Claus-Anlage (14) wird das Merkaptan vollständig verbrannt. Das daraus entstehende SO<sub>2</sub> wird mit dem H<sub>2</sub>S aus dem Sauergas der Leitung (19) zu Schwefel umgesetzt. Der anfallende flüssige Schwefel wird über Leitung (21) abgezogen und einer weiteren Verwertung zugeführt. Damit wird ein hoher Schwefelrückgewinnungsgrad erreicht. Bei der Claus-Anlage (14) handelt es sich um eine an sich bekannte Anlage, die aus einem Verbrennungsofen sowie mehreren katalytischen Reaktoren zur Durchführung der Reaktion besteht. In der Claus-Anlage (14) fällt immer ein sogenanntes Clausrestgas an, das neben nicht kondensiertem Elementarschwefel nicht umgesetztes Schwefeldioxid und H<sub>2</sub>S enthält. Dieses Restgas wird über Leitung (20) abgezogen und wird einer Nachbehandlung unterzogen, um den Schwefelrückgewinnungsgrad zu erhöhen. Das Claus-Restgas wird über Leitung (20) einer Hydrier-Anlage (22) zugeführt, die auch mit dem Gas über Leitung (18) aus der Absorptionsanlage (15) versorgt wird. In der Hydrierung wird SO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S umgewandelt und über Leitung (23) einer Absorptionsanlage (24) zugeführt. Aus der Absorptionsanlage (24) wird eine Lösung über Leitung (26) in die Aufstärkungsabsorption (15) zur weiteren Absorption von H<sub>2</sub>S gegeben. Das verbleibende H<sub>2</sub>S-haltige Gas wird über Leitung (25) aus der Absorptionsanlage (24) abgezogen und einer Verbrennung zugeführt.

Beispiel:

Die folgende Tabelle zeigt eine Analyse der Gasströme in den einzelnen Leitungen. Die flüssigen Prozess-Ströme in den Leitungen (16), (26), (27) und (28) sind nicht dargestellt.

Leitung Nr.:	1		3		4		5		7	
Prozess-Strom	Rohgas		Wertgas		Sauergas		Erster Abgasstrom		Gekühltes Wertgas	
Komponenten	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %
CO2	21680	2,59	41	0,005	21542,7	75,90	97,13	13,10	41	0,005
N2	29102	3,48	29092	3,59			9,88	1,33	29092	3,59
CH4	705460	84,26	704924	86,97	38,41	81,43	498,24	67,22	704924	87,06
C2H6	45661	5,45	45610	5,63	5,49	5,27	45,08	6,08	45610	5,63
C3H8	18593	2,22	18573	2,29	2,74	2,15	17,35	2,34	18573	2,29
i-C4	2981	0,36	2979	0,37			2,70	0,36	2979	0,37
n-C4	4333	0,52	4329	0,53			3,91	0,53	4329	0,53
i-C5	1203	0,14	1202	0,15			1,11	0,15	1202	0,15
n-C5	1040	0,12	1039	0,13			0,96	0,13	1039	0,13
C6 cut	751	0,09	750	0,09			0,71	0,10	750	0,09
C7 cut	379	0,05	379	0,05			0,28	0,04	379	0,05
C8	140	0,02	140	0,02			0,14	0,02	140	0,02
C9	93	0,01	93	0,01			0,07	0,01	93	0,01
H2S	5851	0,699	2	0	5816,5	20,49	31,74	4,28	2	0
COS	2,5	0,000	0,8	0	1,7	0,006	0,01	0,002	0,8	0
CH3SH	21,8	0,003	17,0	0,002	4,5	0,016	0,21	0,028	17,0	0,002
C2H5SH	117,2	0,014	93,0	0,011	23,1	0,081	1,12	0,151	93,0	0,011
C3H7SH	47,7	0,006	45,0	0,006	2,3	0,008	0,41	0,055	45,0	0,006
C4H9SH	5,0	0,001	4,7	0,001	0,3	0,001	0,04	0,006	4,7	0,001
CS2										
SO2										
SX										
CO										
H2										
O2										
H2O			1182	0,15	946	3,33	30,16	4,07	383	0,05

Leitung Nr.:	9		10		12		13		18	
Prozess-Strom	Sweet Gas		Merkaptan-haltiger Gasstrom		Fuel Gas		Angereichertes Merkaptangas		Absorptions-Restgas	
Komponenten	Nm³/h	Vol %	Nm³/h	Vol %	Nm³/h	Vol %	Nm³/h	Vol %	Nm³/h	Vol %
CO2	41	0,005							16588	96,11
N2	29077	3,60	7814,5	29,35	7812,2	29,65	2,3	0,82		
CH4	704571	87,12	18552,5	69,68	18446,7	70,01	105,8	37,00	38	0,22
C2H6	45587	5,64	22,8	0,09	22,3	0,08	0,5	0,17	5	0,03
C3H8	18559	2,29	13,9	0,05	11,9	0,05	2,0	0,70	3	0,02
i-C4	2977	0,37	1,5	0,01	1,0	0	0,4	0,16		
n-C4	4327	0,53	2,2	0,01	1,8	0,01	0,4	0,13		
i-C5	1201	0,15	0,6	0	0,3	0	0,3	0,12		
n-C5	1038	0,13	0,5	0	0,2	0	0,3	0,11		
C6 cut	749	0,09	1,3	0			1,3	0,45		
C7 cut	377	0,05	2,1	0,01			2,1	0,73		
C8	138	0,02	1,7	0,01			1,7	0,61		
C9	89	0,01	4,3	0,02			4,3	1,51		
H2S	2,4	0,000							8,6	0,05
COS	0,8	0,000							1,5	0,009
CH3SH	0,2	0,000	16,8	0,063	0,2	0,001	16,6	5,80	4,1	0,024
C2H5SH	1,4	0,000	91,6	0,344	0,3	0,001	91,3	31,95	20,7	0,120
C3H7SH	0,7	0,000	44,3	0,167	0,9	0,003	43,4	15,20	2,1	0,012
C4H9SH	0,1	0,000	4,6	0,017	0,7	0,003	4,0	1,39	0,2	0,001
CS2							10,0	0,03		
SO2							74,0	0,20		
SX							15,0	0,04		
CO							852,0	2,30		
H2							501,0	1,35		
O2										
H2O	0,8	0,000	51	0,19	51	0,19	9	3,16	588	3,41

Leitung Nr.:	19		20		23		25		21	
Prozess-Strom	Aufkonzentriertes H <sub>2</sub> S-haltiges Gas		Claus Restgas		Hydriertes Claus-Restgas		Abgas		Flüssiger Schwefel	
Komponenten	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	Nm <sup>3</sup> /h	Vol %	kg/h	Wt. %
CO <sub>2</sub>	7550,4	53,02	7909	21,36	25955,6	42,66	23360	47,71		
N <sub>2</sub>			17518	47,31	21717,3	35,69	21717	44,36		
CH <sub>4</sub>					41,3	0,07	41	0,08		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					20,4	0,03	20	0,04		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>					4,3	0,01	4	0,01		
i-C <sub>4</sub>										
n-C <sub>4</sub>										
j-C <sub>5</sub>										
n-C <sub>5</sub>										
C <sub>6</sub> cut										
C <sub>7</sub> cut										
C <sub>8</sub>										
C <sub>9</sub>										
H <sub>2</sub> S	6238,5	43,80	148	0,40	455,2	0,75	24,48	0,05	0,09	0,00
CO <sub>S</sub>	0,2	0,001	65	0,18	4,6	0,01	4,56	0,01		
CH <sub>3</sub> SH	0,5	0,003			0,97	0,00	0,97	0,00		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	2,3	0,016			5,78	0,01	5,78	0,01		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	0,2	0,002			0,49	0,00	0,49	0,00		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	0,0	0,000								
CS <sub>2</sub>			10	0,03						
SO <sub>2</sub>			74	0,20						
SX			15	0,04					8579,2	100,00
CO			852	2,30	149,73	0,25	149,73	0,31		
H <sub>2</sub>			501	1,35	1380,53	2,27	1380,53	2,82		
O <sub>2</sub>										
H <sub>2</sub> O	450	3,16	9936	26,83	11103,9	18,25	2251	4,60		

Entsprechend den in der Tabelle dargestellten Werten wird Rohgas über Leitung (1) in eine Absorptions- und Regenerationskolonne (2) geleitet und dort gewaschen. Der erste Abgasstrom (5) aus der Regeneration, der aus ca. 76 Vol.-% Kohlenwasserstoff und aus ca. 13 Vol.-% CO<sub>2</sub> mit geringen Mengen an Merkaptanen und H<sub>2</sub>S besteht, wird direkt in eine Clausanlage (14) geleitet.

Ein zweiter Sauergasstrom (4) mit niedriger H<sub>2</sub>S-Konzentration (20,5 Vol-%) wird in eine Absorptionsanlage (15) geleitet und dort mit einem nicht bzw. kaum beladenem Lösungsmittel aus Leitung (26) und (27) aufgestärkt. Aus der Absorptionsanlage (15) wird das mit H<sub>2</sub>S beladene Lösungsmittel (16) in eine Regenerationsanlage (17) eingeleitet. Das Gas mit rund 96 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 0,2 Vol.-% Merkaptan aus der Absorptionsanlage (15) wird über Leitung (18) einer Hydrierung (22) zugeführt. Aus der Regeneration (17) wird Sauergas mit hoher H<sub>2</sub>S-Konzentration (43,8 Vol.-%) über Leitung (19) in die Clausanlage (14) geleitet.

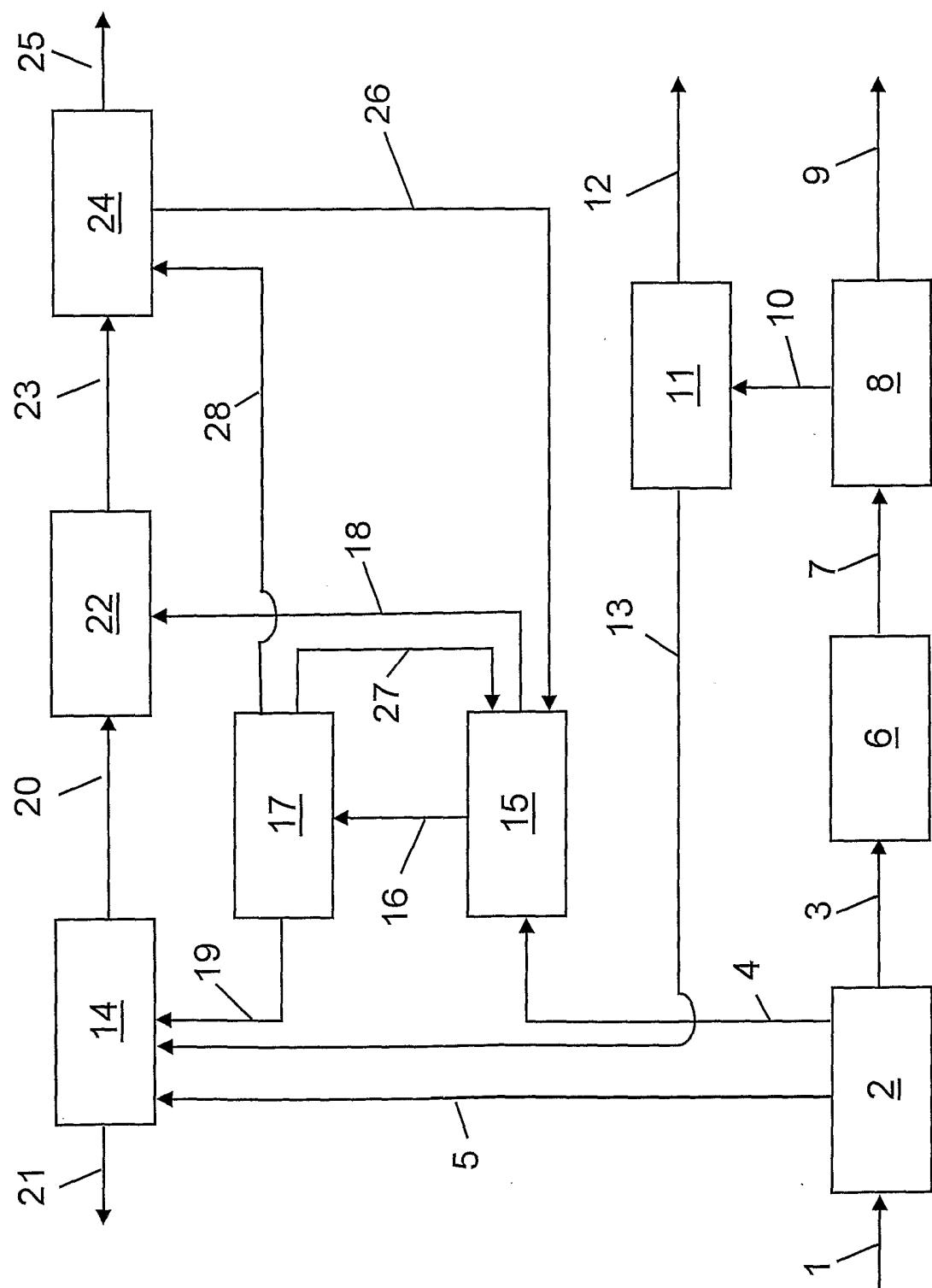
Aus der Absorptions- und Regenerationskolonne (2) wird ein dritter Gasstrom (3) mit einem Merkaptananteil von rund 0,01 Vol-% abgezogen, gekühlt (6) und über Leitung (7) einer Adsorption (8) zugeführt. Aus dieser Adsorption (8) wird das Wertgas über Leitung (9) weiteren Verfahren, z.B. einer Verflüssigung, zugeführt. Der merkaptanhaltige Gasstrom wird einer physikalischen Wäsche unterzogen, aus der über Leitung (12) ein Teil des Wertgases als Fuel-Gas zurückgewonnen wird, und über Leitung (13) das hoch konzentrierte Merkaptangas der Claus-Anlage (14) zugeführt wird. Der Merkaptanstrom wird in der Regeneration des Purisol-Lösungsmittels gewonnen. Die Menge ist zwar klein, aber mit einer sehr hohen Merkaptan-Konzentration von rund 54 Vol.-%. In der Claus-Anlage (14) wird das Merkaptan vollständig verbrannt. Das daraus entstehende SO<sub>2</sub> wird mit dem H<sub>2</sub>S aus dem Sauergas der Leitung (19) zu Schwefel umgesetzt. Der anfallende flüssige Schwefel wird über Leitung (21) abgezogen und einer weiteren Verwertung zugeführt. Das Restgas der Claus-Anlage besteht hauptsächlich aus den Bestandteilen CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und wird über Leitung (20) abgezogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Merkaptan aus Rohgas, bei dem Rohgas in eine Absorptions- und Regenerationskolonne (2) geleitet und dort gewaschen wird, wobei aus dieser Absorptions- und Regenerationskolonne (2) drei Gasströme (3, 4, 5) abgezogen werden, wobei ein erster Abgasstrom (5) in eine Claus-Anlage (14) geleitet wird, ein zweiter Gasstrom (4) mit einer H<sub>2</sub>S-Konzentration von bis zu 30 Vol-% in eine weitere Absorptionsanlage (15) geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein dritter Gasstrom (3), das Wertgas mit den Merkaptanen, gekühlt (6) und einer Adsorptionsanlage (8) zugeführt wird, dass aus dieser Adsorptionsanlage (8) das gereinigte Wertgas (9) abgezogen und ein merkaptanhaltiger Gasstrom (10) einer Wäsche (11) unterzogen wird und dass dieses konzentrierte merkaptanhaltige Gas (13) der Claus-Anlage (14) zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche (11) eine physikalische Wäsche ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Gasstrom (4) in einer Absorptionsanlage (15) aufgestärkt, die daraus entstehende Lösung (16) einer Regeneration (17) zugeführt wird und das daraus entstehende, mit H<sub>2</sub>S-aufkonzentrierte Gas (19) der Claus-Anlage (14) zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Absorptionsanlage (24), die nach der Hydrierung (22) des Clausrestgases (20) angeordnet ist, die H<sub>2</sub>S-haltige Lösung (26) abgezogen und in die Absorptionsanlage (15) für das Sauergas eingeleitet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas aus der Absorption der Aufstärkung (15) in die Hydrierung (22) und danach in die Absorptionsanlage (24) geleitet wird.

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00582A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01D53/14 C01B17/04 C10L3/10

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 C01B 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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 372 925 A (CORNELISSE ROELOF) 8 February 1983 (1983-02-08) claims; figure 2 ---	
A	WO 97 26069 A (STORK COMPRIMO BV ;LAGAS JAN ADOLF (NL); POL THEODORUS JOSEPH PETR) 24 July 1997 (1997-07-24) cited in the application the whole document ---	
A	WO 97 26070 A (STORK COMPRIMO BV ;LAGAS JAN ADOLF (NL); POL THEODORUS JOSEPH PETR) 24 July 1997 (1997-07-24) the whole document ---	
A	US 4 552 572 A (GALSTAUN LIONEL S) 12 November 1985 (1985-11-12) the whole document ---	
		-/-

 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

16 June 2003

Date of mailing of the international search report

25/06/2003

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

Gruber, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00582

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 989 811 A (HILL EARL S) 2 November 1976 (1976-11-02) the whole document -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00582

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4372925	A	08-02-1983		NL 8001886 A AU 540146 B2 AU 6884281 A CA 1162719 A1 GB 2072525 A , B MX 163137 B MY 29185 A NO 811062 A , B, NZ 196639 A	02-11-1981 01-11-1984 08-10-1981 28-02-1984 07-10-1981 30-08-1991 31-12-1985 01-10-1981 14-06-1983
WO 9726069	A	24-07-1997		NL 1002134 C2 AU 1321397 A CA 2241790 A1 CN 1208360 A EP 0880395 A1 JP 2000503293 T WO 9726069 A1 TW 381043 B ZA 9700370 A	22-07-1997 11-08-1997 24-07-1997 17-02-1999 02-12-1998 21-03-2000 24-07-1997 01-02-2000 17-07-1997
WO 9726070	A	24-07-1997		NL 1002135 C2 AU 1321497 A CA 2243482 A1 CN 1209756 A EP 0885052 A1 JP 2000507151 T WO 9726070 A1 ZA 9700326 A	22-07-1997 11-08-1997 24-07-1997 03-03-1999 23-12-1998 13-06-2000 24-07-1997 22-07-1997
US 4552572	A	12-11-1985		AU 3097484 A BE 900238 A1 DE 3427633 A1 FR 2555601 A1 JP 60156528 A	31-01-1985 16-11-1984 07-02-1985 31-05-1985 16-08-1985
US 3989811	A	02-11-1976		NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/00582

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D53/14 C01B17/04 C10L3/10

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B 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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 372 925 A (CORNELISSE ROELOF) 8. Februar 1983 (1983-02-08) Ansprüche; Abbildung 2 ---	
A	WO 97 26069 A (STORK COMPRIMO BV ;LAGAS JAN ADOLF (NL); POL THEODORUS JOSEPH PETR) 24. Juli 1997 (1997-07-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	
A	WO 97 26070 A (STORK COMPRIMO BV ;LAGAS JAN ADOLF (NL); POL THEODORUS JOSEPH PETR) 24. Juli 1997 (1997-07-24) das ganze Dokument ---	
A	US 4 552 572 A (GALSTAUN LIONEL S) 12. November 1985 (1985-11-12) das ganze Dokument ---	
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>a</sup> 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Juni 2003	25/06/2003
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 Gruber, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/00582

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 989 811 A (HILL EARL S) 2. November 1976 (1976-11-02) das ganze Dokument -----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00582

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4372925	A 08-02-1983	NL 8001886 A AU 540146 B2 AU 6884281 A CA 1162719 A1 GB 2072525 A , B MX 163137 B MY 29185 A NO 811062 A , B, NZ 196639 A		02-11-1981 01-11-1984 08-10-1981 28-02-1984 07-10-1981 30-08-1991 31-12-1985 01-10-1981 14-06-1983
WO 9726069	A 24-07-1997	NL 1002134 C2 AU 1321397 A CA 2241790 A1 CN 1208360 A EP 0880395 A1 JP 2000503293 T WO 9726069 A1 TW 381043 B ZA 9700370 A		22-07-1997 11-08-1997 24-07-1997 17-02-1999 02-12-1998 21-03-2000 24-07-1997 01-02-2000 17-07-1997
WO 9726070	A 24-07-1997	NL 1002135 C2 AU 1321497 A CA 2243482 A1 CN 1209756 A EP 0885052 A1 JP 2000507151 T WO 9726070 A1 ZA 9700326 A		22-07-1997 11-08-1997 24-07-1997 03-03-1999 23-12-1998 13-06-2000 24-07-1997 22-07-1997
US 4552572	A 12-11-1985	AU 3097484 A BE 900238 A1 DE 3427633 A1 FR 2555601 A1 JP 60156528 A		31-01-1985 16-11-1984 07-02-1985 31-05-1985 16-08-1985
US 3989811	A 02-11-1976	KEINE		