

(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  
14. Dezember 2017 (14.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2017/211932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
B01D 53/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063921

(22) Internationales Anmeldedatum:  
08. Juni 2017 (08.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16173866.1 10. Juni 2016 (10.06.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: INGRAM, Thomas; Waldparkstr. 35, 68163  
Mannheim (DE). LOZANO MARTINEZ, Gustavo Adol-  
fo; Fichtestr. 18, 67063 Ludwigshafen (DE). PANCHEN-  
KO, Alexander; Albert-Haueisen-Ring 17, 67071 Lud-  
wigshafen (DE). ERNST, Martin; Beethovenstr. 3, 69121  
Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER KINZEBACH; Sternwartstra-  
ße 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

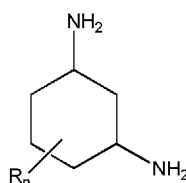
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: CYCLOHEXANDIAMINES FOR USE IN GAS SCRUBBING

(54) Bezeichnung: CYCLOHEXANDIAMINE ZUR VERWENDUNG IN DER GASWÄSCHE



(I)

(57) Abstract: 1,3-Diaminocyclohexanes of general formula (I) are suitable for removing carbon dioxide from fluid flows wherein R independently represents C<sub>1-4</sub>-Alkyl, and n represents a whole number between 0 and 3. The amino groups of 1,3-Diaminocyclohexane are arranged preferably in the trans position relative to one another in relation to the cyclohexane ring level. Absorption agents for removing carbon dioxide from fluid flows contain: a) a 1,3-Diaminocyclohexane of general formula (I); and b) optionally at least one tertiary amine and/or a sterically hindered primary or secondary amine. In a method for removing carbon dioxide from fluid flows, the absorption agent is brought into contact with a fluid flow.

(57) Zusammenfassung: 1,3-Diaminocyclohexane der allgemeinen Formel (I) eignen sich zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen worin R unabhängig für C<sub>1-4</sub>-Alkyl steht; und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht. Die Aminogruppen des 1,3-Diaminocyclohexans sind bezüglich der Cyclohexanringebene vorzugsweise trans zueinander angeordnet. Absorptionsmittel zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen enthalten a) ein 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I) und b) gegebenenfalls wenigstens ein tertiäres Amin und/oder ein sterisch gehindertes primäres oder sekundäres Amin. Bei einem Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen bringt man das Absorptionsmittel in Kontakt mit einem Fluidstrom.



WO 2017/211932 A1

## Cyclohexandiamine zur Verwendung in der Gaswäsche

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Cyclohexandiamine zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen, diese Verbindungen enthaltende Absorptionsmittel und ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen.

- 10 Die Entfernung von Sauer gasen, wie z. B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS oder Merkaptanen, aus Fluidströmen wie Erdgas, Raffineriegas oder Synthesegas, ist aus unterschiedlichen Gründen von Bedeutung. CO<sub>2</sub> kann in Verbindung mit Wasser, welches in den Fluidströmen häufig mitgeführt wird, Säuren bilden, welche zur Korrosion an Leitungen und Armaturen führen. Unter anderem aus Erdgas muss Kohlendioxid so weit entfernt werden, dass der Brennwert des Gases nicht unter den gewünschten
- 15 Wert fällt. Für die Weiterverarbeitung in einer Erdgasverflüssigungsanlage (LNG = liquefied natural gas) muss CO<sub>2</sub> hingegen vollständig entfernt werden.

- Der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas muss durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline oder die Weiterverarbeitung in einer Erdgasverflüssigungsanlage (LNG = liquefied natural gas) müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen
- 25 Konzentrationen übel riechend und toxisch.

- Zur Entfernung von Sauer gasen werden Wäschen mit wässrigen Lösungen anorganischer oder organischer Basen eingesetzt. Beim Lösen von Sauer gasen in dem Absorptionsmittel bilden sich mit den Basen Ionen. Das Absorptionsmittel kann durch Entspannen auf einen niedrigeren Druck und/oder Strippen regeneriert werden, wobei die ionischen Spezies zu Sauer gasen zurück reagieren und/oder mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmittel wiederverwendet werden.

- 35 Hohe CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeiten werden durch die Verwendung von Absorptionsmitteln mit einer hohen CO<sub>2</sub>-Affinität, wie primären und sekundären Alkanolaminen erreicht. Die hohe CO<sub>2</sub>-Affinität bedingt, dass die CO<sub>2</sub>-Absorption stark exotherm verläuft. Derartige Absorptionsmittel erfordern allerdings aufgrund des hohen Betrags der

## 2

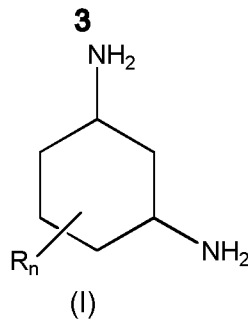
Absorptionsreaktionsenthalpie in der Regel auch einen höheren Energieverbrauch bei der Regeneration.

5 Stark sterisch gehinderte sekundäre Amine, wie 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol, und tertiäre Amine, wie Methyldiethanolamin (MDEA), zeigen kinetische Selektivität für H<sub>2</sub>S gegenüber CO<sub>2</sub>. Diese Amine reagieren nicht direkt mit CO<sub>2</sub>; vielmehr wird CO<sub>2</sub> in einer langsamen Reaktion mit dem Amin und mit Wasser zu Bicarbonat umgesetzt – im Gegensatz dazu reagiert H<sub>2</sub>S in wässrigen Aminlösungen sofort. Diese Amine eignen sich daher insbesondere für eine selektive Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen, die  
10 CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S enthalten.

Sterisch ungehinderte primäre oder sekundäre Amine, beispielsweise Piperazin, können als Promotoren die CO<sub>2</sub>-Absorption von tertiären Aminen durch intermediäre Bildung einer Carbamatstruktur beschleunigen. Bei dieser direkten Reaktion desamins mit Kohlendioxid ist die Absorptionsgeschwindigkeit hoch, dafür kann jedoch nur ein CO<sub>2</sub>-Molekül von zwei Amin-Molekülen aufgenommen werden. So offenbart die  
15 US 4,336,233 ein Verfahren zur Entfernung von CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S aus Gasen mittels eines wässrigen Absorptionsmittels, welches MDEA und Piperazin enthält. Die Verwendung von Piperazin als CO<sub>2</sub>-Promotor ermöglicht eine um ein vielfaches höhere  
20 CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeit gegenüber Systemen ohne Promotor. Piperazin ist aber bei Umgebungstemperaturen ein Feststoff; seine Stäube wirken sensibilisierend. Der Transport Piperazin enthaltender Mischungen ist dadurch erschwert, dass Piperazin aus den Lösungen bereits bei vergleichsweise hoher Umgebungstemperatur auszukristallisieren beginnt. Wenn eine Kristallisation des Piperazins eingetreten ist, kann  
25 die Mischung nicht mehr umgepumpt werden und die kontaminierten Behälter müssen in aufwendiger Weise gesäubert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen anzugeben, welche eine schnelle Absorption von Kohlendioxid aus Fluidströmen fördern. Die die Verbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen sollen niedrige Kristallisationstemperaturen aufweisen.  
30

Die Aufgabe wird gelöst durch Verwendung eines 1,3-Diaminocyclohexans der allgemeinen Formel (I) zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen  
35



worin R unabhängig für C<sub>1-4</sub>-Alkyl steht; und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht.

5

Die Erfindung betrifft auch ein Absorptionsmittel zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen, enthaltend

- a) ein 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I); und
- b) gegebenenfalls wenigstens ein tertiäres Amin und/oder ein sterisch gehindertes primäres oder sekundäres Amin.

10

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus einem Fluidstrom, bei dem man den Fluidstrom mit dem Absorptionsmittel in Kontakt bringt.

15

In der Formel (I) steht der Rest R vorzugsweise für Methyl oder Ethyl, insbesondere für Methyl. Der Koeffizient n steht vorzugsweise für 1 oder 2, insbesondere für 1.

Wenn n für 1 oder 2 steht, ist jeder der Reste R vorzugsweise in  $\alpha$ -Position zu wenigstens einer Aminogruppe angeordnet.

20

Besonders bevorzugt sind 1,3-Diaminocyclohexane der Formel (Ia) oder (Ib) oder Gemische davon,



25

worin R die oben angegebene Bedeutung und bevorzugte Bedeutungen hat.

30

Besonders bevorzugte Verbindungen sind 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon, insbesondere *trans*-4-

Methylcyclohexan-1,3-diamin, *trans*-2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon.

5 Es wird angenommen, dass die primären Aminogruppen der 1,3-Diaminocyclohexane der allgemeinen Formel (I) als Promotor die CO<sub>2</sub>-Absorption durch die intermediäre Bildung einer Carbamatstruktur beschleunigt. Wenn ein Rest R in  $\alpha$ -Position zu einer Aminogruppe angeordnet ist, bewirkt er eine sterische Hinderung dieser Aminogruppe und eine Destabilisierung der Carbamatbindung, was die Regenerierung unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung begünstigt.

10 Vorzugsweise sind die Aminogruppen in dem 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I) bezüglich der Cyclohexanringebene *trans* zueinander angeordnet. Die Konfigurationsangabe *cis* bzw. *trans* in *cis*- bzw. *trans*-1,3-Diaminocyclohexan bezieht sich auf die relative Anordnung der Aminogruppen bezüglich der Cyclohexan-  
15 Ringebene. Es ist ersichtlich, dass die Zahl der Stereoisomere höher ist, wenn neben den beiden Aminogruppen weitere Substituenten am Cyclohexanring vorliegen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden diese Stereoisomere zwei Gruppen zugeordnet, nämlich einer Gruppe, in der die Aminogruppen *cis* zueinander vorliegen, und einer Gruppe, in der die Aminogruppen *trans* zueinander vorliegen.

20 Es wurde gefunden, dass in einem Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen bei Einwirkung von Kohlendioxid, insbesondere unter Bedingungen hoher Temperatur und/oder hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks, selektiv das *cis*-Stereoisomer zum intramolekularen Harnstoff, nämlich dem 2,4-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-on, umgesetzt  
25 wird. Das Harnstoffderivat ist thermisch stabil und wird bei der Regeneration des Absorptionsmittels nicht gespalten. Das zum Harnstoff umgewandelte *cis*-Diaminocyclohexan steht nicht weiter für die reversible Kohlendioxid-Aufnahme zur Verfügung.

In bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Anteil des *trans*-Diaminocyclohexans, bezogen auf die Summe des *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexans, vorzugsweise  
30 wenigstens 80 %, insbesondere wenigstens 95 %, besonders bevorzugt wird ein im Wesentlichen reines *trans*-1,3-Diaminocyclohexan eingesetzt. Da das *trans*-Diaminocyclohexan nicht irreversibel mit Kohlendioxid zu reagieren vermag, bleibt die zyklische Kapazität des Absorptionsmittels langfristig erhalten.

35 1,3-Diaminocyclohexane sind beispielsweise durch Hydrierung von 1,3-Phenyldiaminen zugänglich. Ein derartiges Verfahren ist in der US 6,075,167 beschrieben. Die 1,3-Phenyldiamine sind ihrerseits durch Reduktion von Dinitroalkylbenzolen zu-

## 5

gänglich. Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist 2,4-Dinitrotoluol, das wechselnde Mengen 2,6-Dinitrotoluol enthalten kann.

Bei der Hydrierung von 1,3-Phenylendiaminen wird ein stereoisomeres Gemisch *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen in unterschiedlichen Anteilen erhalten. Da die physikalischen Eigenschaften der Stereoisomere sehr ähnlich sind, ist eine Trennung, z. B. durch fraktionierte Destillation, sehr aufwendig. Eine Anreicherung von *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen gelingt z.B. durch Extraktivdestillation mit Polyolen wie Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, 2-Methylbutan-1,2-diol, 3-Methylbutan-1,2-diol, 3-Methyl-1,3-butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 2,3-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, *cis*-1,2-Cyclopentandiol, *trans*-1,2-Cyclopentandiol, *Cis*-1,2-Cyclohexandiol, *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglycol), 1,3-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3-Hexandiol, 2,4-Hexandiol, 1,3-Cyclobutandiol, 1,3-Cyclopentandiol, 1,3-Cyclohexandiol, *cis*- und *trans*-1,4-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Dimethyl-1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-Butandiol, 1,4-Pentandiol, 2,3-Dimethyl-1,5-pentandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3,6-Hexantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diglycerin, Sorbitol, Pentaerythrit, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol. Davon ist 1,3-Propandiol bevorzugt. Das Extraktionsmittel hat eine höhere Affinität zum *cis*-1,3-Diaminocyclohexan als zum *trans*-1,3-Diaminocyclohexan. So kann *trans*-angereichertes 1,3-Diaminocyclohexan über Kopf erhalten werden, während das Extraktionsmittel und *cis*-1,3-Diaminocyclohexan während der Destillation im Sumpf verbleiben beziehungsweise, bei kontinuierlicher Reaktionsführung, über Sumpf abgezogen werden.

Eine Diskriminierung von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen gelingt ferner, indem man ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen mit Kohlendioxid umsetzt und selektiv den Harnstoff des *cis*-1,3-Diaminocyclohexans erhält. Die Umsetzung erfolgt z.B. in wässriger Lösung, indem man eine CO<sub>2</sub>-gesättigte wässrige Lösung von Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen unter Eigendruck in einem druckfesten Gefäß erhitzt. Das Harnstoffderivat kann dann leicht vom nicht umgesetzten *trans*-1,3-Diaminocyclohexan abgetrennt werden, z. B. durch Fällung, Kristallisation oder Destillation. Besonders geeignet ist ein zweistufiges Trennverfahren, bei dem zunächst eine Anreicherung von *trans*-1,3-Diaminocyclohexanen durch Extraktivdestillation erfolgt und das verbliebene *cis*-1,3-Diaminocyclohexanen selektiv mit Kohlendioxid umgesetzt und abgetrennt wird. Auf diese Weise kann das *trans*-1,3-Diaminocyclohexan weitgehend frei vom *cis*-1,3-Diaminocyclohexan erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält ein 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I). In einer bevorzugten Ausführungsform enthält es außerdem wenigstens ein tertiäres Amin und/oder ein sterisch gehindertes primäres oder sekundäres Amin.

Im Allgemeinen beträgt die Konzentration des tertiärenamins und/oder sterisch gehinderten primären oder sekundärenamins im Absorptionsmittel 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, die Konzentration des 1,3-Cyclohexandiamins im Absorptionsmittel 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%.

Bevorzugt umfasst das Absorptionsmittel eine wässrige Lösung.

In einer Ausführungsform enthält das Absorptionsmittel wenigstens ein organisches Lösungsmittel. Das organische Lösungsmittel ist bevorzugt ausgewählt unter Sulfolan, Glycolen wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Ethylenglycoldimethylether, Triethylenglycol, Triethylenglycoldimethylether, Di- oder Mono-(C<sub>1-4</sub>-Alkylether)-monoethylenglycolen und Di- oder Mono-(C<sub>1-4</sub>-Alkylether)-polyethylenglycolen, N-Methylpyrrolidon, N-Methyl-3-morpholin, N-Formylmorpholin, N-Acetylmorpholin, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylimidazolidin-2-on, N-Methylimidazol und Gemischen davon.

Das Absorptionsmittel enthält zusätzlich zur Verbindung der allgemeinen Formel (I) wenigstens ein tertiäres Amin und/oder ein sterisch gehindertes primäres oder sekundäres Amin.

Unter einem „tertiären Amin“ werden Verbindungen mit wenigstens einer tertiären Aminogruppe verstanden. Das tertiäre Amin enthält vorzugsweise ausschließlich tertiäre Aminogruppen, d. h. es enthält neben wenigstens einer tertiären Aminogruppe keine primären oder sekundären Aminogruppen.

Zu den geeigneten tertiären Aminen zählen insbesondere:

1. Tertiäre Alkanolamine wie

Bis(2-hydroxyethyl)-methylamin (Methyldiethanolamin, MDEA), Tris(2-hydroxyethyl)amin (Triethanolamin, TEA), Tributanolamin, 2-Diethylaminoethanol (Diethylethanolamin, DEEA), 2-Dimethylaminoethanol (Dimethylethanolamin, DMEA), 3-Dimethyl-

## 7

amino-1-propanol (N,N-Dimethylpropanolamin), 3-Diethylamino-1-propanol, 2-Diisopropylaminoethanol (DIEA), N,N-Bis(2-hydroxypropyl)methylamin (Methyldiisopropanolamin, MDIPA);

5 2. Tertiäre Aminoether wie

3-Methoxypropyldimethylamin;

3. Tertiäre Polyamine, z. B. bistertiäre Diamine wie

10

N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin (TMPDA), N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-propandiamin (TEPDA), N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, N,N-Dimethyl-N',N'-diethylethylendiamin (DMDEEDA), 1-Dimethylamino-  
15 2-dimethylaminoethoxyethan (Bis[2-(dimethylamino)ethyl]ether), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (TEDA), Tetramethyl-1,6-hexandiamin;

und Gemische davon.

20 Tertiäre Alkanolamine, d. h. Amine mit wenigstens einer an das Stickstoffatom gebundenen Hydroxyalkylgruppe, sind im Allgemeinen bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Methyldiethanolamin (MDEA).

25 Unter einer sterischen Hinderung wird die Anwesenheit mindestens eines sekundären oder tertiären Kohlenstoffatoms in unmittelbarer Nachbarschaft zu der sterisch gehinderten Position verstanden. Derartige Amine umfassen neben sterisch gehinderten Aminen auch Verbindungen, die im Stand der Technik als stark sterisch gehinderte Amine bezeichnet werden und einen sterischen Parameter (Taft-Konstante)  $E_s$  von mehr als 1,75 aufweisen.

30

Unter einem sekundären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom, welches außer der Bindung zur sterisch gehinderten Position zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, verstanden. Unter einem tertiären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom, welches außer der Bindung zur sterisch gehinderten Position drei Kohlenstoff-

35

Kohlenstoff-Bindungen aufweist, verstanden. Unter einem sekundären Amin wird eine Verbindung mit einem Stickstoffatom, welches mit zwei von Wasserstoff verschiedenen organischen Resten (z. B. Alkyl-Rest, Alkenyl-Rest, Aryl-Rest, Alkylaryl-Rest etc.) substituiert ist, verstanden.

## 8

Geeignete sterisch gehinderte primäre oder sekundäre Amine sind beispielsweise 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol (TBAEE), 2-(Isopropylamino)ethanol (IPAE) und 2-Amino-2-methylpropanol (2-AMP).

- 5 In bestimmten Ausführungsformen enthält das Absorptionsmittel wenigstens eine Säure. Die Säure ist geeigneter Weise unter Protonensäuren (Brönstedt-Säuren) ausgewählt. Die Säure ist ausgewählt unter organischen und anorganischen Säuren. Geeignete organische Säuren umfassen beispielsweise Phosphonsäuren, Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Aminosäuren. In bestimmten Ausführungsformen ist die Säure eine  
10 mehrbasische Säure.

Unter den anorganischen Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure bevorzugt.

- 15 Unter den Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure bevorzugt.

Unter den Sulfonsäuren sind Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES) bevorzugt.

- 20 Unter den Phosphonsäuren sind 2-Hydroxyphosphonoessigsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Bis(hexamethylen)tri-amin-penta(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und Nitrilotris(methylenphosphonsäure) bevorzugt, wovon 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure  
25 besonders bevorzugt ist.

Das Absorptionsmittel kann auch Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Enzyme, etc. enthalten. Im Allgemeinen liegt die Menge an derartigen Additiven im Bereich von etwa 0,01 bis 3 Gew.-% des Absorptionsmittels.

- 30 Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel bzw. Verfahren ist geeignet zur Behandlung von Fluiden aller Art. Fluide sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofen-gas, Spaltgas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas, Deponiegase und Verbrennungsgase, und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssig-  
35 keiten, wie Flüssiggaskraftstoff (LPG, Liquefied Petroleum Gas) oder verflüssigtes Erdgas (NGL, Natural Gas Liquids). In einer Ausführungsform ist der Fluidstrom ein Rauchgasstrom, z. B. aus Verbrennungsanlagen, Produktionsgasen, Synthesegasen oder auch Raumluft. Diese Gase entstehen u. a. bei Kraftwerken, Kraftfahrzeugen, Produktionsstätten, Ammoniakproduktion, Epoxidherstellung, Zementproduktion, Ke-

ramikindustrie, Kokereien, Metallverhüttung, Stahlindustrie, Treibmittelexposition und klimatisierten Arbeits- und Wohnbereichen. Weitere CO<sub>2</sub>-haltige Fluidströme sind Gär-  
gase aus der Methanogenese von Biomassen, Faulgase aus der aeroben und/oder  
anaeroben Kompostierung von Biomassen, Verbrennungsgase, tierische Verdauungs-  
5 gase in der Massentierhaltung und CO<sub>2</sub>-haltige Raumluft in der Gebäude- und Fahr-  
zeugklimatetechnik.

Der Fluidstrom enthält Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff; er kann daneben  
weitere saure Gase, wie COS und Mercaptane, enthalten. Außerdem können auch  
10 SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und HCN entfernt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind vor allem in  
Verfahren bzw. Absorptionsmitteln zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Flu-  
idströmen geeignet. Die enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind z. B. aliphatische Koh-  
15 lenwasserstoffe, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, ungesättigte Kohlenwas-  
serstoffe, wie Ethylen oder Propylen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Ben-  
zol, Toluol oder Xylol. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Behand-  
lung eines Erdgasstroms geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorpti-  
onsmittel ist besonders zur Entfernung von CO<sub>2</sub> geeignet.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Fluidstrom in einem Absorptionsschritt in  
einem Absorber in Kontakt mit dem Absorptionsmittel gebracht, wodurch Kohlendioxid  
und/oder Schwefelwasserstoff zumindest teilweise ausgewaschen werden. Man erhält  
einen CO<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S- angereicherten Fluidstrom und ein CO<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>S-beladenes  
25 Absorptionsmittel.

Als Absorber fungiert eine in üblichen Gaswäscheverfahren eingesetzte Waschanrich-  
tung. Geeignete Waschanrichtungen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und  
Bodenkolonnen, Membrankontaktoren, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-  
30 Wäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Boden-  
kolonnen, besonders bevorzugt Boden- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des  
Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Ge-  
genstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Ab-  
sorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist. In Bodenkolonnen sind  
35 Sieb-, Glocken- oder Ventilböden eingebaut, über welche die Flüssigkeit strömt. Füll-  
körperkolonnen können mit unterschiedlichen Formkörpern gefüllt werden. Wärme-  
und Stoffaustausch werden durch die Vergrößerung der Oberfläche aufgrund der meist  
etwa 25 bis 80 mm großen Formkörper verbessert. Bekannte Beispiele sind der Ra-  
schig-Ring (ein Hohlzylinder), Pall-Ring, Hiflow-Ring, Intalox-Sattel und dergleichen.

## 10

Die Füllkörper können geordnet, aber auch regellos (als Schüttung) in die Kolonne eingebracht werden. Als Materialien kommen in Frage Glas, Keramik, Metall und Kunststoffe. Strukturierte Packungen sind eine Weiterentwicklung der geordneten Füllkörper. Sie weisen eine regelmäßig geformte Struktur auf. Dadurch ist es bei Packungen möglich, Druckverluste bei der Gasströmung zu reduzieren. Es gibt verschiedene Ausführungen von Packungen z. B. Gewebe- oder Blechpackungen. Als Material können Metall, Kunststoff, Glas und Keramik eingesetzt werden.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 30 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 30 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 1 bis 180 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, z. B. zwei, aufeinander folgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinander folgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird. Das Absorptionsmittel, mit dem das Rohgas in Kontakt gebracht wird, kann bereits teilweise mit sauren Gasen beladen sein, d. h. es kann sich beispielsweise um ein Absorptionsmittel, das aus einem nachfolgenden Absorptionsschritt in den ersten Absorptionsschritt zurückgeführt wurde, oder um teilregeneriertes Absorptionsmittel handeln. Bezüglich der Durchführung der zweistufigen Absorption wird Bezug genommen auf die Druckschriften EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 und WO 00100271.

Das Verfahren umfasst bevorzugt einen Regenerationsschritt, bei dem man das CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-beladene Absorptionsmittel regeneriert. Im Regenerationsschritt werden aus dem CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-beladenen Absorptionsmittel CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S und gegebenenfalls weitere saure Gasbestandteile freigesetzt, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Vorzugsweise wird das regenerierte Absorptionsmittel anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt. In der Regel umfasst der Regenerationsschritt wenigstens eine der Maßnahmen Erwärmung, Entspannung und Strippen mit einem inerten Fluid.

Der Regenerationsschritt umfasst bevorzugt eine Erwärmung des mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittels. Die absorbierten Sauerstoffe werden dabei mittels des durch Erhitzen der Lösung gewonnenen Wasserdampfes abgestrippt. Anstelle des Dampfes kann auch ein inertes Fluid, wie Stickstoff, verwendet werden. Der absolute Druck im Desorber liegt normalerweise bei 0,1 bis 3,5 bar, bevorzugt 1,0 bis

2,5 bar. Die Temperatur liegt normalerweise bei 50 °C bis 170 °C, bevorzugt bei 80 °C bis 130 °C, wobei die Temperatur natürlich vom Druck abhängig ist.

Der Regenerationsschritt kann alternativ oder zusätzlich eine Druckentspannung umfassen. Diese beinhaltet mindestens eine Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537, 753 und US 4,553, 984.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonie, z. B. einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonie mit Einbauten, erfolgen.

Bei der Regenerationskolonie kann es sich ebenfalls um eine Füllkörper-, Packungs- oder Bodenkolonie handeln. Die Regenerationskolonie weist am Sumpf einen Aufheizer auf, z. B. einen Aufkocher, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer. Am Kopf weist die Regenerationskolonie einen Auslass für die freigesetzten Sauerstoffe auf. Mitgeführte Absorptionsmitteldämpfe werden in einem Kondensator kondensiert und in die Kolonie zurückgeführt.

Es können mehrere Entspannungskolonien hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vor-entspannungskolonie bei hohem Druck, der typischerweise etwa 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonie bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Die Regeneration mit zwei oder mehr Entspannungsstufen ist beschrieben in den Druckschriften US 4,537, 753, US 4,553, 984, EP 0 159 495, EP 0 202 600, EP 0 190 434 und EP 0 121 109.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnungen und der nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Anlage.

Fig. 2 ist eine schematische Darstellung einer zur Bestimmung der relativen CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeiten von Absorptionsmitteln verwendeten Doppelpföhrzellenanordnung.

5 Gemäß Fig. 1 wird über die Zuleitung Z ein geeignet vorbehandeltes, Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxid enthaltendes Gas in einem Absorber A1 mit regeneriertem Absorptionsmittel, das über die Absorptionsmittelleitung 1.01 zugeführt wird, im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Das Absorptionsmittel entfernt Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxid durch Absorption aus dem Gas; dabei wird über die Abgaslei-  
10 tung 1.02 ein an Schwefelwasserstoff und/oder Kohlendioxid abgereichertes Reingas gewonnen.

Über die Absorptionsmittelleitung 1.03, den Wärmetauscher 1.04, in dem das CO<sub>2</sub>- und/oder H<sub>2</sub>S-beladene Absorptionsmittel mit der Wärme des über die Absorptionsmittelleitung 1.05 geföhrten, regenerierten Absorptionsmittels aufgeheizt wird, und die  
15 Absorptionsmittelleitung 1.06 wird das mit CO<sub>2</sub>- und/oder H<sub>2</sub>S-beladene Absorptionsmittel der Desorptionskolonne D zugeleitet und regeneriert. Aus dem unteren Teil der Desorptionskolonne D wird das Absorptionsmittel in den Aufkocher 1.07 geföhrte, wo es erhitzt wird. Der hauptsächlich wasserhaltige Dampf wird in die Desorptionskolonne D zurückgeföhrte, während das regenerierte Absorptionsmittel über die Absorptionsmittelleitung 1.05, den Wärmetauscher 1.04, in dem das regenerierte Absorptionsmittel das CO<sub>2</sub>- und/oder H<sub>2</sub>S-beladene Absorptionsmittel aufheizt und selbst dabei abkühlt, die  
20 Absorptionsmittelleitung 1.08, den Kühler 1.09 und die Absorptionsmittelleitung 1.01 dem Absorber A1 wieder zugeführt wird. Anstelle des gezeigten Aufkochers können auch andere Wärmetauschertypen zur Erzeugung des Stripddampfes eingesetzt werden, wie ein Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, oder Zwangsumlaufspannungsverdampfer. Bei diesen Verdampfertypen wird ein gemischtphasiger Strom aus regeneriertem Absorptionsmittel und Stripddampf in den Sumpf der Desorptionskolonne zurückgeföhren, wo die Phasentrennung zwischen dem Dampf und dem  
25 Absorptionsmittel statt. Das regenerierte Absorptionsmittel zum Wärmetauscher 1.04 wird entweder aus dem Umlaufstrom vom Sumpf der Desorptionskolonne zum Verdampfer abgezogen, oder über eine separate Leitung direkt aus dem Sumpf der Desorptionskolonne zum Wärmetauscher 1.04 geföhrte.

35 Das in der Desorptionskolonne D freigesetzte CO<sub>2</sub>- und/oder H<sub>2</sub>S-haltige Gas verlässt die Desorptionskolonne D über die Abgasleitung 1.10. Es wird in einen Kondensator mit integrierter Phasentrennung 1.11 geföhrte, wo es von mitgeföhrtem Absorptionsmitteldampf getrennt wird. Kondensation und Phasentrennung auch getrennt voneinander vorliegen. Anschließend wird eine hauptsächlich aus Wasser bestehende Flüssigkeit

über die Absorptionsmittelleitung 1.12 in den oberen Bereich der Desorptionskolonne D geführt, und ein CO<sub>2</sub>- und/oder H<sub>2</sub>S-haltiges Gas über die Gasleitung 1.13 ausgeführt.

In Fig. 2 werden die folgenden Referenzzeichen verwendet: A = CO<sub>2</sub>-Speicherbehälter,  
5 B = Doppelrührzelle, C = Temperaturregler, D = Dosierventil, E = Druckmessgerät.  
Gemäß Fig. 2 befindet sich im unteren Teil der Doppelrührzelle B eine Flüssigphase  
des zu prüfenden Absorptionsmittels, welche mit der darüber liegenden Gasphase über  
eine Phasengrenze in Kontakt steht. Die Flüssig- bzw. Gasphase können jeweils mit  
einem Rührer durchmischt werden. Die Doppelrührzelle B ist über ein Dosierventil D  
10 mit dem CO<sub>2</sub>-Speicherbehälter A verbunden. Der in der Doppelrührzelle B herrschende  
Druck kann mittels des Druckmessgeräts E bestimmt werden. Bei der Messung wird  
der Volumenstrom des Kohlendioxids aufgezeichnet, wobei der Volumenstrom so ein-  
gestellt ist, dass ein konstanter Druck in Doppelrührzelle B herrscht.

15 Beispiele

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

DRZ: Doppelrührzelle  
20 PIP: Piperazin  
MDACH: 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin  
MDEA: Methyldiethanolamin  
TBAEE: 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol  
MEA: Monoethanolamin

25

Beispiel 1

In einer Doppelrührzelle (DRZ) gemäß Fig. 2 wurden die relativen CO<sub>2</sub>-Absorptions-  
geschwindigkeiten von wässrigen Absorptionsmitteln gemessen.

30

Die Doppelrührzelle hatte einen Innendurchmesser von 85 mm und ein Volumen von  
509 mL. Die Temperatur der Zelle wurde während den Messungen auf 50 °C gehalten. Um  
die Gas- und Flüssigphasen zu durchmischen, umfasste die Zelle gemäß Fig. 2 zwei Rühr-  
rer. Vor Beginn der Messung wurde die Doppelrührzelle evakuiert. Ein definiertes Volumen  
35 an entgastem Absorptionsmittel wurde in die Doppelrührzelle gegeben und die Temperatur  
auf 50 °C reguliert. Die Rührer wurden bereits während des Aufheizens des unbeladenen  
Absorptionsmittels eingeschaltet. Die Drehzahl der Rührer wurde so gewählt, dass sich  
eine planare Phasengrenzfläche zwischen der Flüssig- und der Gasphase ausbildete. Eine  
Wellenentwicklung an der Phasengrenzfläche muss vermieden werden, da sonst keine

## 14

definierte Phasengrenzfläche bestehen würde. Nachdem die gewünschte experimentelle Temperatur erreicht war, wurde Kohlendioxid mittels eines Dosierventils in den Reaktor eingeführt. Der Volumenstrom wurde so kontrolliert, dass während des gesamten Versuchs ein konstanter Druck von 50 mbar abs herrschte, entsprechend einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 50 mbar abs. Mit zunehmender Versuchszeit nahm der Volumenstrom ab, da das Absorptionsmedium über die Zeit gesättigt wurde und die Absorptionsgeschwindigkeit abnahm. Der Volumenstrom wurde über die gesamte Zeit aufgezeichnet. Der Versuch wurde beendet, sobald kein weiteres Kohlendioxid mehr in die Messzelle strömte. Das Absorptionsmedium war am Ende des Versuchs praktisch in einem Gleichgewichtszustand.

10

Zur Auswertung wurde die Absorptionsgeschwindigkeit in mol(CO<sub>2</sub>)/(m<sup>3</sup>Absorptionsmedium \* min) als Funktion der Beladung des Absorptionsmittels berechnet. Die Absorptionsgeschwindigkeit wurde aus dem Volumenstrom des Kohlendioxids und dem vorgelegten Volumen Absorptionsmittel berechnet. Die Beladung wurde aus der kumulierten Menge Kohlendioxid, die in die Messzelle gespeist wird, und der vorgelegten Masse Absorptionsmittel berechnet.

15

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben:

Beispiel	Absorptionsmittel (Gew.-%)	CO <sub>2</sub> -Absorptionsgeschwindigkeit		
		bei 75 % Endbeladung	bei 50 % Endbeladung	bei 20 % Endbeladung
1-1*	TBAEE/PIP (37/10)	1,9	4,7	5,9
1-2	TBAEE/MDACH (36/17)	1,4	3,7	5,2
1-3*	MDEA/PIP (34/6)	0,8	1,7	2,8
1-4	MDEA/MDACH (33/10)	0,7	1,3	2,0

\* Vergleichsbeispiel

20

Die Beispiele 1-1 und 1-2 bzw. 1-3 und 1-4 enthielten vergleichbare molare Mengen Amin. Es ist erkennbar, dass die MDACH enthaltenden Absorptionsmittel vergleichbare CO<sub>2</sub>-Absorptionsgeschwindigkeiten zu den PIP enthaltenden Vergleichszusammensetzungen zeigen. MDACH eignet sich somit als Aktivator der CO<sub>2</sub>-Aufnahme.

25

Beispiel 2

Zur Abschätzung der zyklischen Kapazität wurden ein Beladungsversuch und ein anschließender Strippversuch für folgende wässrige Absorptionsmittel durchgeführt: Als Apparatur wurde ein thermostatisierter Glaszylinder mit aufgesetztem Rückflusskühler verwendet. Der

30

## 15

Rückflusskühler wurde bei einer Temperatur von ca. 5 °C betrieben und verhinderte, dass Wasser und Amin während der Beladung bzw. der Strippung ausgetragen wurde.

Bei 40 °C wurden jeweils 100 mL des Absorptionsmittels in den Glaszylinder eingefüllt.

- 5 Über eine Fritte am unteren Ende des Glaszylinders wurden für ca. 4 h 20 NL/h reines CO<sub>2</sub> in die Absorptionslösung eingepert. Anschließend wurde die Beladung an CO<sub>2</sub> im Absorptionsmittel mittels Messung des Gehalts an Total Inorganic Carbon (TOC-V Series Shimadzu) bestimmt.
- 10 Die beladenen Lösungen wurden dann in einer identisch aufgebauten Apparatur bei 80 °C mit Stickstoff (20 NL/h) gestrippt. Nach 60 min wurde eine Probe des Absorptionsmittels entnommen und auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt analysiert. Aus der Differenz zwischen der am Ende des Beladungsversuchs und der am Ende des Strippversuchs erreichten CO<sub>2</sub>-Beladung ergeben sich die zyklischen Kapazitäten der Absorptionsmittel.

15

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Run	Absorptionsmittel	CO <sub>2</sub> -Beladung nach Beladung (Nm <sup>3</sup> /t)	CO <sub>2</sub> -Beladung nach Strippung (Nm <sup>3</sup> /t)	zyklische Kapazität (Nm <sup>3</sup> /t)
2-1*	34 Gew.-% MDEA + 6 Gew.-% PIP	55.3	14	43.9
2-2	33 Gew.-% MDEA + 10 Gew.-% MDACH	63.8	11.4	49.8
2-3*	45 Gew.-% TBAEE + 10 Gew.-% PIP	63.5	19.2	44.3
2-4*	20 Gew.-% MEA	45.9	30.0	15.9
2-5	20 Gew.-% MDACH	46.0	19.5	26.5

\* Vergleichsbeispiel

- 20 Es zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Beispiel 2-2 (MDEA/MDACH) eine höhere zyklische Kapazität aufweist als das Vergleichsbeispiel 2-1, das anstelle von MDACH Piperazin als Aktivator enthält. Das Beispiel 2-5 zeigt, dass ein MDACH enthaltendes Absorptionsmittel eine höhere zyklische Kapazität aufweist als ein das primäre Alkanolamin MEA enthaltendes Absorptionsmittel (Vergleichsbeispiel 2-4).

25

Beispiel 3

Zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur des Absorptionsmittels wurde ein Proben-  
glas mit etwa 5-20 ml unbeladenem Absorptionsmittel befüllt. Zum Umrühren und zur Tem-

## 16

peraturmessung wurde ein Thermometer eingeführt. Das System wurde zunächst in flüssiger Phase homogenisiert und dann langsam abgekühlt, bis eine Feststoffbildung beobachtet wurde. In diesem Augenblick wurde das Probenglas aus dem Kühlbad herausgenommen und die Temperatur langsam ansteigen lassen. Es wurde die Temperatur notiert, bei der der Feststoff wieder vollständig gelöst war und nur eine flüssige Phase vorlag. Der Vorgang wurde für jede Probe dreifach durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Absorptionsmittel (Gew.-%)	Kristallisationstemperatur (°C) unbeladen
MDEA/MDACH (33/10)	-14,0
MDEA/PIP (34/6)	7,0
TBEAA/MDACH (45/10)	-23,0

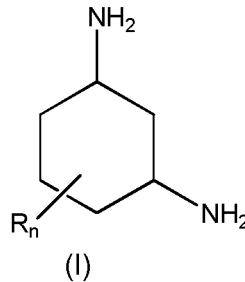
10

Die MDACH enthaltenden Absorptionsmittel zeigen vorteilhaft niedrige Kristallisationstemperaturen.

## Patentansprüche

1. Verwendung eines 1,3-Diaminocyclohexans der allgemeinen Formel (I) zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen

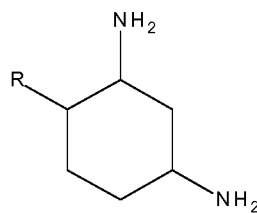
5



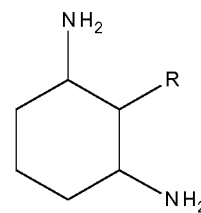
worin R unabhängig für C<sub>1-4</sub>-Alkyl steht; und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht.

10

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das 1,3-Diaminocyclohexan eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) oder ein Gemisch davon ist



(Ia).



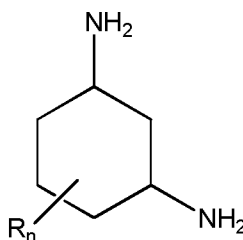
(Ib).

15

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aminogruppen des 1,3-Diaminocyclohexans bezüglich der Cyclohexanringebene trans zueinander angeordnet sind.

20

4. Absorptionsmittel zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen, enthaltend  
a) ein 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I)



25

## 18

worin R unabhängig für C<sub>1-4</sub>-Alkyl steht; und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht; und

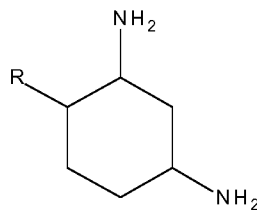
b) gegebenenfalls wenigstens ein tertiäres Amin und/oder ein sterisch gehindertes primäres oder sekundäres Amin.

5

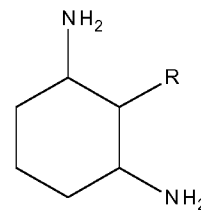
5. Absorptionsmittel nach Anspruch 4, wobei n für 1 oder 2 steht und jeder der Reste R in  $\alpha$ -Position zu wenigstens einer Aminogruppe angeordnet ist.

10

6. Absorptionsmittel nach Anspruch 5, wobei das 1,3-Diaminocyclohexan eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) oder ein Gemisch davon ist



(Ia).



(Ib)

15

7. Absorptionsmittel nach Anspruch 6, wobei das 1,3-Diaminocyclohexan der allgemeinen Formel (I) 4-Methylcyclohexan-1,3-diamin, 2-Methylcyclohexan-1,3-diamin oder ein Gemisch davon ist.

20

8. Absorptionsmittel nach einem der Anspruch 4 bis 7, wobei die Aminogruppen des 1,3-Diaminocyclohexans bezüglich der Cyclohexanringebene trans zueinander angeordnet sind.

9. Absorptionsmittel nach einem der Anspruch 4 bis 8, welches eine wässrige Lösung ist.

25

10. Absorptionsmittel nach einem der Anspruch 4 bis 9, wobei das Absorptionsmittel wenigstens ein organisches Lösungsmittel umfasst.

30

11. Absorptionsmittel nach einem der Anspruch 4 bis 10, wobei das tertiäre Amin und/oder sterisch gehinderte primäre oder sekundäre Amin unter Alkanolaminen ausgewählt sind.

12. Absorptionsmittel Anspruch 11, wobei das tertiäre Amin Methyldiethanolamin ist und das sterisch gehinderte sekundäre Amin tert-Butylaminoethoxyethanol ist.

35

**19**

13. Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus Fluidströmen, wobei man ein Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 4 bis 12 in Kontakt mit einem Fluidstrom bringt.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Fluidstrom Kohlenwasserstoffe enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder bis 14, wobei das beladene Absorptionsmittel durch wenigstens eine der Maßnahmen Erwärmung, Entspannung und Strippen mit einem inerten Fluid regeneriert.

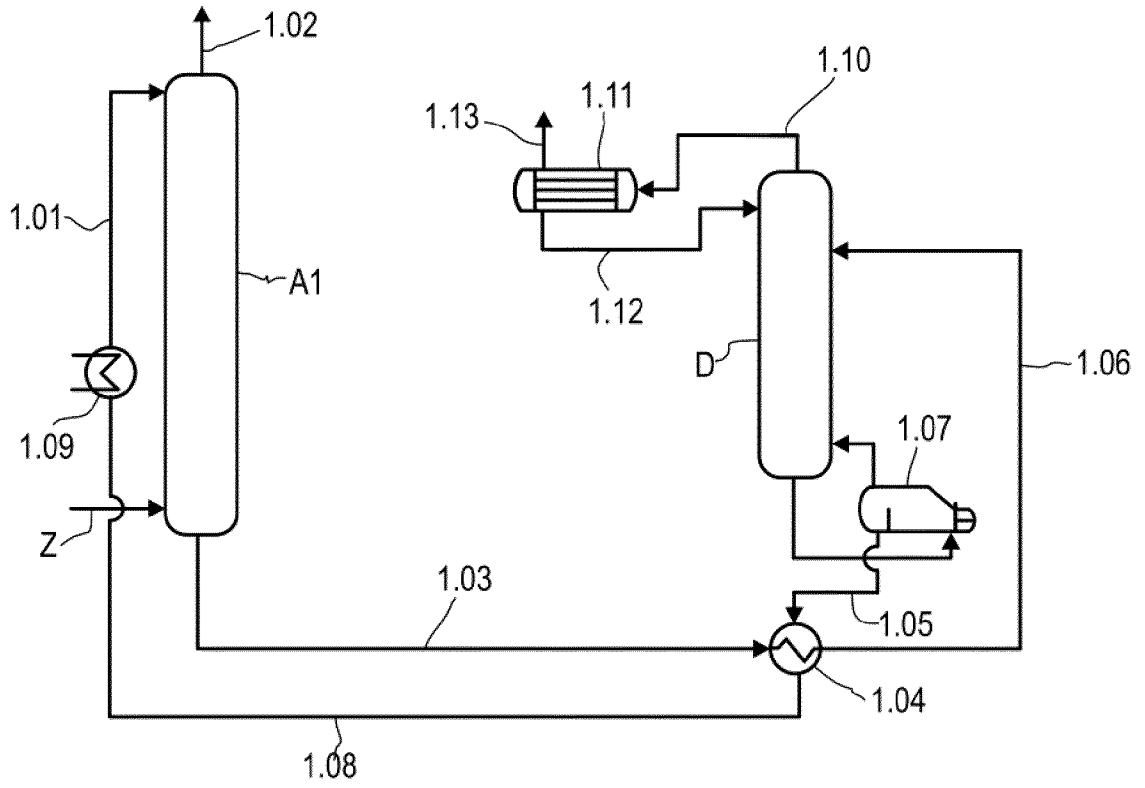


Fig. 1

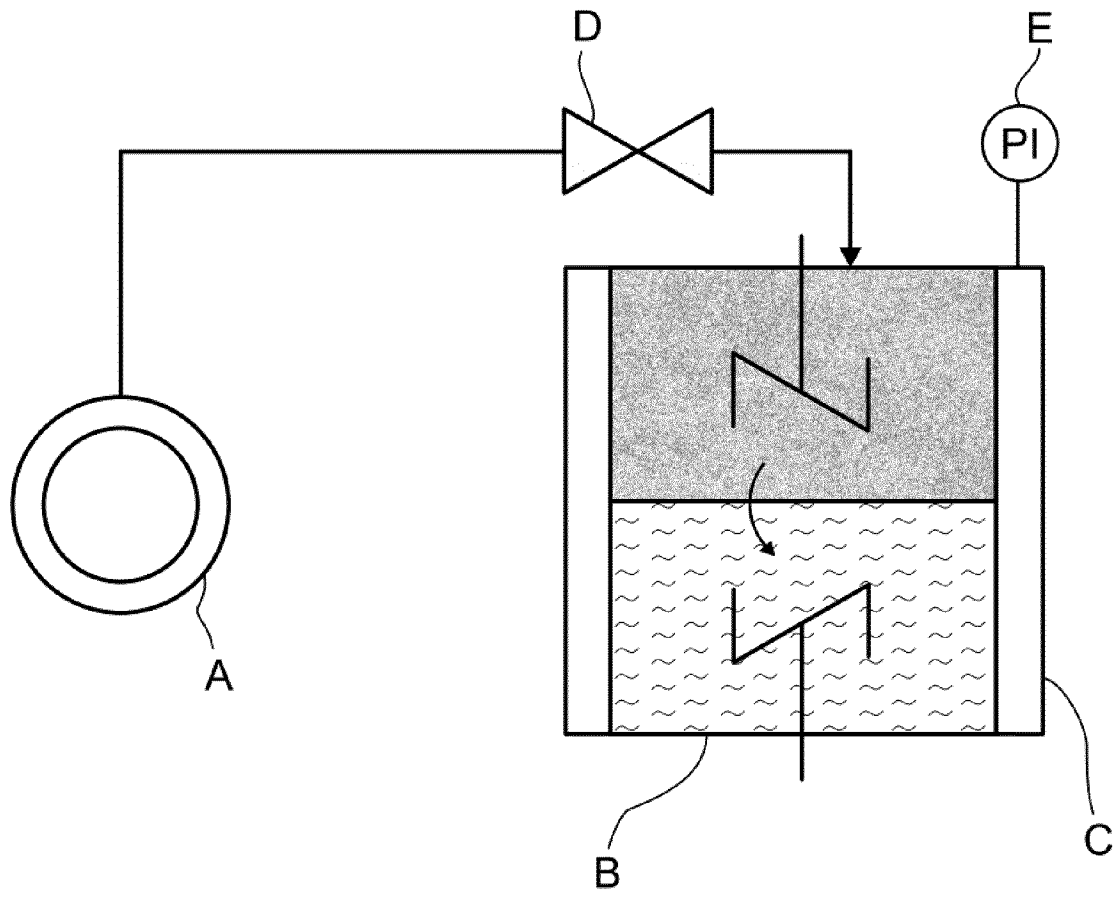


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/063921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01D53/14  
ADD.  
  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D  
  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/156271 A1 (BASF SE [DE]; LICHTFERS UTE [DE]; THIELE ROBIN [DE]; VOGES SUSANNA [DE]) 30 December 2009 (2009-12-30) page 14, line 21 - page 15, line 11; example 3	1-4,8-15
X	WO 02/09849 A2 (CONTINENTAL ENGINEERING B V [NL]; DE WIT JACOBUS JOHANNES [NL]) 7 February 2002 (2002-02-07) page 2, line 21 - page 3	1,2,4,9-15
X	US 6 075 167 A (KIM HOON SIK [KR] ET AL) 13 June 2000 (2000-06-13) cited in the application table 2; compound (I)	4-8
A	JP 2015 027647 A (TOSHIBA CORP) 12 February 2015 (2015-02-12) paragraph [0042]	1,4,13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  7 August 2017	Date of mailing of the international search report  17/08/2017
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bergt, Thomas
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009156271	A1	30-12-2009	
		AU 2009264387 A1	30-12-2009
		CA 2726922 A1	30-12-2009
		DK 2300127 T3	06-07-2015
		EP 2300127 A1	30-03-2011
		ES 2541144 T3	16-07-2015
		HU E026113 T2	30-05-2016
		JP 5575122 B2	20-08-2014
		JP 2011525422 A	22-09-2011
		US 2011135549 A1	09-06-2011
		WO 2009156271 A1	30-12-2009
-----			
WO 0209849	A2	07-02-2002	
		AU 8814201 A	13-02-2002
		EP 1303344 A2	23-04-2003
		NL 1015827 C2	01-02-2002
		WO 0209849 A2	07-02-2002
-----			
US 6075167	A	13-06-2000	NONE
-----			
JP 2015027647	A	12-02-2015	NONE
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B01D53/14  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01D

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	WO 2009/156271 A1 (BASF SE [DE]; LICHTFERS UTE [DE]; THIELE ROBIN [DE]; VOGES SUSANNA [DE] 30. Dezember 2009 (2009-12-30) Seite 14, Zeile 21 - Seite 15, Zeile 11; Beispiel 3 -----	1-4,8-15
X	WO 02/09849 A2 (CONTINENTAL ENGINEERING B V [NL]; DE WIT JACOBUS JOHANNES [NL]) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 2, Zeile 21 - Seite 3 -----	1,2,4, 9-15
X	US 6 075 167 A (KIM HOON SIK [KR] ET AL) 13. Juni 2000 (2000-06-13) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 2; Verbindung (I) ( -----	4-8
A	JP 2015 027647 A (TOSHIBA CORP) 12. Februar 2015 (2015-02-12) Absatz [0042] -----	1,4,13



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

7. August 2017

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergt, Thomas

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009156271 A1	30-12-2009	AU 2009264387 A1	30-12-2009
		CA 2726922 A1	30-12-2009
		DK 2300127 T3	06-07-2015
		EP 2300127 A1	30-03-2011
		ES 2541144 T3	16-07-2015
		HU E026113 T2	30-05-2016
		JP 5575122 B2	20-08-2014
		JP 2011525422 A	22-09-2011
		US 2011135549 A1	09-06-2011
		WO 2009156271 A1	30-12-2009
-----			
WO 0209849 A2	07-02-2002	AU 8814201 A	13-02-2002
		EP 1303344 A2	23-04-2003
		NL 1015827 C2	01-02-2002
		WO 0209849 A2	07-02-2002
-----			
US 6075167 A	13-06-2000	KEINE	
-----			
JP 2015027647 A	12-02-2015	KEINE	
-----			