

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1020560

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1020560

51 Int.Cl.7  
B01D53/14, B01D53/52, B01D53/62,  
C10K1/14

22 Ingediend: 08.05.2002

41 Ingeschreven:  
11.11.2003

47 Dagtekening:  
11.11.2003

45 Uitgegeven:  
05.01.2004 I.E. 2004/01

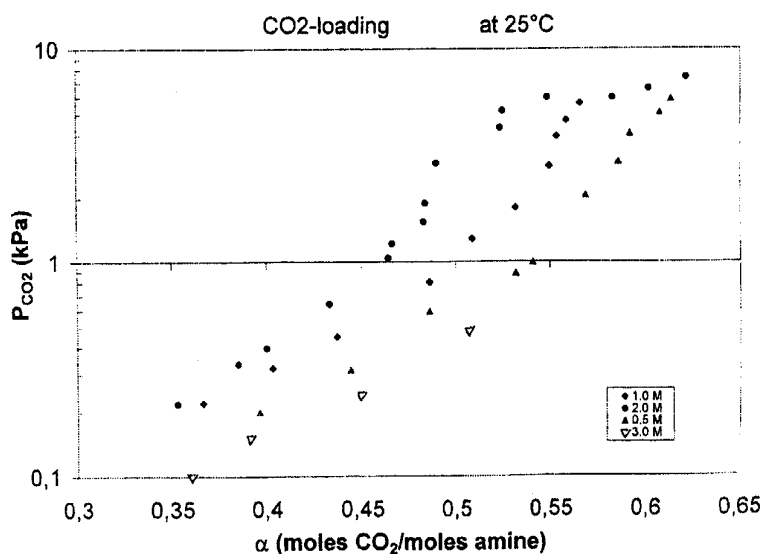
73 Octrooihouder(s):  
Nederlandse Organisatie voor  
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek  
TNO te Delft.

72 Uitvinder(s):  
Geert Frederik Versteeg te Enschede  
Paramasivam Senthil Kumar te Enschede  
Johannes Antonius Hogendoorn te Enschede  
Paul Hubert Maria Feron te Apeldoorn

74 Gemachtigde:  
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

54 Methode voor absorptie van zure gassen.

57 De uitvinding betreft een werkwijze voor de absorptie van zure gassen, zoals CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, uit gasmengsels. Volgens de uitvinding worden zure gassen uit een gasmengsel geabsorbeerd door dit gasmengsel in contact te brengen met een vloeistof met daarin opgelost een dusdanig hoge concentratie van een aminozuur of een zout daarvan, zodat zich een neerslag vormt. Het contact vindt plaats in een kolom van het pakkingsvrije type of een kolom die geschikt is voor het verwerken van slurries.



NL C 1020560

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Methode voor absorptie van zure gassen

De uitvinding betreft een nieuwe werkwijze voor de absorptie van zure gassen, zoals CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, uit gasmengsels.

Uitstoot van zure gassen is nadelig voor het milieu. CO<sub>2</sub> veroorzaakt het zogenaamde broeikaseffect. H<sub>2</sub>S is schadelijk voor de  
5 gezondheid, veroorzaakt stankoverlast en kan zure regen vormen. In de stand van de techniek zijn reeds vele methoden beschreven zure gassen selectief te verwijderen uit gasmengsels. Een vaak toegepaste methode is een gasbehandelingsproces waarin de zure gassen in een vloeistof worden geabsorbeerd. Het is tevens al zeer lang bekend (bijvoorbeeld uit  
10 US-A-1 990 217, US-A-2 176 441 en US-A-3 042 483) dat zwak zure gassen als CO<sub>2</sub> uit gasmengsels kunnen worden verwijderd door te wassen met een oplossing van imino-, amino- of tertiaire N-zuren of zouten daarvan. Het blijkt uit deze publicaties dat bij voorkeur oplossingen met een hoge concentratie van deze zuren of zouten dienen te worden genomen. Echter,  
15 bij hoge concentraties wordt als nadeel ondervonden dat er neerslagen ontstaan van de zuren, zouten en/of reactieproducten.

Een aangepaste methode voor absorptie van CO<sub>2</sub> is beschreven in US-A-5 749 941, waarin het gasmengsel en de absorptievloeistof (zijnde een oplossing van aminozouten) gescheiden zijn door een hydrofoob membraan  
20 waarover de gasuitwisseling plaatsvindt. Ook hierin is een hoge concentratie aminozouten te prefereren, maar fysiek onmogelijk omdat precipitatie van de aminozuren dichtslibben van het membraan veroorzaakt.

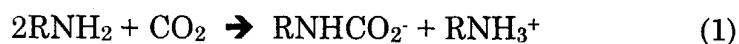
De uitvinding nu behelst een methode voor het absorberen van  
25 zure gassen uit een gasmengsel door dit gasmengsel in contact te brengen met een vloeistof met daarin opgelost een dusdanig hoge concentratie van een aminozuur of een zout daarvan, zodat het aminozuur of een van de andere reactieproducten na reactie met de zure gascomponenten uitkristalliseert, met het kenmerk, dat het contact plaatsvindt in een kolom

van het pakkingsvrije type of een kolom met een pakking welke geschikt is om te worden bedreven met slurries.

Een voordeel van deze methode is dat hogere concentraties aminozuren of aminozouten mogelijk zijn, waardoor een hogere belading van de absorptievloeistof mogelijk wordt. Daarnaast stijgt de CO<sub>2</sub>-evenwichtsdruk met de belading, ook in een oplossing waarin neerslag wordt gevormd.

De reactie van de aminozuren of -zouten in oplossing met het doorgevoerde CO<sub>2</sub> verloopt volgens het volgende reactieschema:

10



waarin de helft van het in de oplossing aanwezige aminozuur met CO<sub>2</sub> reageert tot carbamaat. Bij voldoende hoge concentratie zal het aminozuur uitkristalliseren (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>↓), waardoor het evenwicht van reactie (1) naar rechts zal verschuiven. Daarnaast kan het gevormde carbamaat hydrolyse ondergaan volgens:



20

waarbij het gevormde bicarbonaat zouten kan vormen welke eveneens neerslaan.

De reactie met H<sub>2</sub>S verloopt analoog:



25

Ook in dit geval zal het aminozuur (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>) uitkristalliseren. Het bisulfide (HS<sup>-</sup>) blijft in oplossing.

Het nadeel zoals dat in de stand van de techniek wordt beschreven doordat een neerslag van aminozuur wordt gevormd wordt volgens de

30

uitvinding opgelost door deze reactie te laten plaatsvinden in een kolom waarin het neerslag geen schade kan berokkenen aan pakkingen of ander constructiemateriaal. Dus, de reactie dient bij voorkeur plaats te vinden in een kolom zonder pakkingen, bijvoorbeeld een sproeikolom of een  
5 schotelkolom.

Hierdoor is het mogelijk om het neerslag dat als slurrie gevormd wordt op de bodem van de kolom op eenvoudige wijze uit de kolom te verwijderen, het eventueel buiten de kolom te ontgassen, en als gezuiverd aminozuur weer terug te voeren aan de oorspronkelijke oplossing.

10 Volgens de onderhavige uitvinding is een veel hogere concentratie van het aminozout in de oplossing mogelijk en kan bijgevolg meer CO<sub>2</sub> uit de gasfase worden gestript. Dit effect wordt versterkt, doordat het evenwicht van de reactie naar rechts verschuift.

De met CO<sub>2</sub> verzadigde vloeistof (met eventueel nog  
15 uitgekristalliseerde maar nog niet neergeslagen aminozuur) kan tevens op simpele wijze buiten de kolom van het CO<sub>2</sub> worden ontdaan.

De regeneratiestap kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd door een directe regeneratie van de slurry. Hierbij wordt de temperatuur van de slurry verhoogd waardoor enerzijds het CO<sub>2</sub> uit oplossing gaat en anderzijds  
20 het precipitaat weer in oplossing gaat. Beide processen versterken elkaar. Zelfs indien de temperatuur niet verhoogd wordt verloopt dit proces, zij het traag. Deze uitvoeringsvorm van de regeneratiestap is met name gunstig indien het precipitaat uit bicarbonaat of een carbonaatverbinding bestaat, omdat CO<sub>2</sub> dan gebonden is in het precipitaat.

25 Een andere mogelijkheid voor het uitvoeren van de regeneratiestap is scheiding van de slurrie in een vloeistoffractie welke CO<sub>2</sub> bevat en een ingedikte vloeistof welke het aminozuur bevat, zodat de regeneratiestap met een geringere hoeveelheid vloeistof kan worden uitgevoerd, hetgeen een besparing in energie oplevert. De vloeistof kan onderworpen worden aan een

thermisch regeneratie. Deze uitvoeringsvorm is met name geschikt indien het precipitaat in hoofdzaak uit neergeslagen aminozuren bestaat.

Omdat buiten de kolom geen CO<sub>2</sub> dampspanning boven de vloeistof aanwezig is zal het CO<sub>2</sub> via de omgekeerde reactie van (1) weer uit de vloeistof diffunderen. Hierdoor zal het uitgekristalliseerde aminozuur weer in oplossing gaan en het evenwicht van de reactie (1) verder naar links doen schuiven, waarbij weer meer CO<sub>2</sub> uit het carbamaat zal worden losgemaakt en uit de vloeistof zal diffunderen. Dit proces kan versneld worden door de vloeistof te verwarmen. De effecten van verwarming zijn tweemaal: er wordt een hogere drijvende kracht voor desorptie verkregen en er treden snellere reacties en snellere stofoverdracht op bij een stijging van de temperatuur. De op deze manier aan CO<sub>2</sub> verarmde vloeistof kan dan weer in de kolom worden teruggevoerd.

Als aminozouten kunnen alle gangbare wateroplosbare zouten van aminozuren worden gebruikt. Aminozuren zijn hierin gedefinieerd als alle organische stoffen die één of meerdere amine-groepen bevatten en één of meerdere carboxylzuur-groepen of sulfonzuur-groepen. De zure groepen kunnen gebonden zijn aan één en hetzelfde atoom van de organische stof (zoals het geval is bij de in de natuur voorkomende aminozuren) of aan verschillende atomen. Bij voorkeur worden aminozuren gebruikt waarvan de amine-groep door tenminste twee of meer atomen, zoals koolstofatomen, verwijderd is van de zuurgroep.

Aminozuren volgens de uitvinding kunnen worden onderverdeeld in aminozuren die geen interne sterische hindering hebben (met betrekking tot de toegankelijkheid voor de amine-groep) en de aminozuren die wel een interne sterische hindering hebben. Voor het verwijderen van uitsluitend CO<sub>2</sub> worden bij voorkeur die aminozuren gebruikt zonder sterische hindering omdat deze volgens reactie (1) met CO<sub>2</sub> reageren. Voorbeelden van niet sterisch gehinderde aminozuren volgens de uitvinding zijn taurine, methyltaurine, methyl- $\alpha$ -aminopropionzuur, N-( $\beta$ -ethoxy)taurine en N-( $\beta$ -

aminoethyl)taurine, alsmede alle andere aminozuren beschreven worden in US-A-3 042 483, welke publicatie hierin wordt geacht te zijn opgenomen voor wat betreft de beschrijving van deze verbindingen.

In het geval van sterisch gehinderde aminozuren gaat de absorptie van CO<sub>2</sub> via de vorming van bicarbonaat volgens het volgende reactiemechanisme:



Ook hier treedt door de neerslagvorming het voordeel op dat het evenwicht van de reactie naar rechts verschuift en dat dus per saldo meer CO<sub>2</sub> zal kunnen worden geabsorbeerd. Daarnaast kan het bicarbonaat zouten vormen welke eveneens neerslaan.

Indien het te reinigen gasmengsel zowel H<sub>2</sub>S als CO<sub>2</sub> bevat, wordt met voordeel een sterisch gehinderd aminozuur toegepast. Doordat H<sub>2</sub>S sneller dan CO<sub>2</sub> reageert met het aminozuur, wordt kinetische selectiviteit ten aanzien van H<sub>2</sub>S verkregen. De reactie loopt af door de kristallisatie en de aminozuurkristallen kunnen worden afgefilterd, terwijl de achterblijvend bisulfide oplossing verder verwerkt kan worden, bijvoorbeeld elektrochemisch of oxidatief. Het aminozuur kan worden hergebruikt, zonder dat het aan een thermische regeneratiestap behoeft te worden onderworpen. Hierdoor hoeven aan het aminozuur geen bijzondere eisen met betrekking tot de thermische stabiliteit te worden gesteld.

Voorbeelden van sterisch gehinderde aminozuren zijn de natuurlijk voorkomende aminozuren (die aminozuren die onderdeel zijn van in de natuur voorkomende eiwitten) waarin de toegankelijkheid van de aminogroep beperkt is door de aanwezigheid van een carboxylzuur-groep aan hetzelfde C-atoom. Voorbeelden hiervan zijn alanine en glycine en afgeleiden daarvan zoals N-methylalanine en dimethylglycine. Waterige oplossingen met zulke aminozuren zijn in de handel verkrijgbaar onder de

merknamen Alkazyd N (alanine) , Alkazyd M (N-methylalanine) en Alkazyd di-K (dimethylglycine). Tevens is het mogelijk aminozuren te gebruiken die meerder amine-groepen per molecuul bevatten, zoals asparagine, glutamine, lysine en histidine.

5 De sterisch gehinderde aminozuren en hun zouten zullen het CO<sub>2</sub> absorberen in een ratio van 1 mol CO<sub>2</sub> per mol amine-groep; bij de niet sterisch gehinderde aminozuren en hun zouten is de ratio 0.5:1 vanwege het in oplossing blijvende carbamaat. Echter, de niet sterisch gehinderde aminozuren en zouten bieden het voordeel dat ze over het algemeen een  
10 lagere bindingsenergie voor CO<sub>2</sub> hebben en daardoor makkelijker te regenereren zijn.

De aminozouten zijn bij voorkeur zouten met kalium of natrium, waarbij kalium de voorkeur heeft.

Voor de uitvinding hebben oplossingen van aminozouten de  
15 voorkeur, omdat deze bij een hogere concentratie oplosbaar zijn dan het corresponderende aminozuur. Bij voorkeur worden concentraties gebruikt waarbij het zout oplosbaar is maar waarbij het corresponderende aminozuur als gevolg van de reactie met het CO<sub>2</sub> uitkristalliseert. De pH van de oplossing van het zout zal met behulp van bijvoorbeeld NaOH of KOH naar  
20 een alkalische waarde gebracht worden, bij voorkeur een pH van 9-13, omdat de alkalische omgeving zorgt voor het beschikbaar zijn van de aminogroepen in een vrije, dat wil zeggen niet geprotoneerde vorm.

Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een oplossing van kaliumtauraat waarin de oplossing een concentratie van meer dan 0,2 mol/l  
25 van het zout bevat.

### VOORBEELD

Oplossingen van respectievelijk 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 en 4,0 M kaliumtauraat werden bereid door het neutraliseren van het  
30 overeenkomstige aminozuur (taurine, Merck) opgelost in gedeïoniseerd

water met een iets onder equimolaire, bekende hoeveelheid KOH (Merck). De resterende hoeveelheid KOH werd toegevoegd door de oplossing potentiometrisch te titreren gebruikmakend van een waterige KOH-oplossing van bekende sterkte. De ingestelde concentraties werd

5 geverifieerd door middel van terugtitratie van monsters van de oplossingen met standaard HCl-oplossingen. De oplossingen (telkens *ca.* 500 ml) werden getest in een dubbelwandig glazen vat (inhoud *ca.* 1,6 dm<sup>3</sup>), waarbij de oplossing werd doorstroomd met een verdunde CO<sub>2</sub>-gasstroom onder heftig roeren. De concentratie van CO<sub>2</sub> werd gevarieerd van 0-6,0 vol.% teneinde

10 de metingen weergegeven in Figuur 1 uit te voeren. De proeven werden uitgevoerd bij een temperatuur van 25°C. De CO<sub>2</sub>-concentratie werd continu gemeten door middel van een IR gasanalyseapparaat, waarbij werd geschakeld tussen effluent en voeding. Iedere proef werd zolang uitgevoerd totdat evenwicht was ontstaan (inlaat- en uitlaat CO<sub>2</sub>-concentratie gelijk).

15           Figuur 1 toont de hoeveelheid geabsorbeerde CO<sub>2</sub> uitgedrukt in mol CO<sub>2</sub> per mol amine ( $\alpha$ ) uitgezet tegen de partiële CO<sub>2</sub> spanning van de bovenliggende atmosfeer uitgedrukt in kPa. Zichtbaar is dat de metingen behorende bij de concentraties van 0.5 en 1.0 M zout verzadigd raken bij een  $\alpha$  van resp. 0.55 en 0.6. Dit is te verklaren doordat het amine

20 verantwoordelijk is voor een absorptie van 0.5 mol CO<sub>2</sub> per mol amine, waarbij de restwaarde van  $\alpha$  verklaard wordt doordat CO<sub>2</sub> ook zelf partieel oplost in water. Bij de 2M oplossing vindt bij een  $\alpha$  van 0.55 afvlakking van de curve plaats, die verklaard wordt doordat op dat moment het taurine in de oplossing uitkristalliseert waardoor een virtueel hogere belading

25 mogelijk blijkt. Bij de oplossingen van 3 en 4M zout treedt al eerder kristallisatie op en het  $\alpha=0.5$  wordt bereikt terwijl nog nauwelijks een partiele CO<sub>2</sub>-spanning bereikt is.

Hieruit blijkt dat door het uitkristalliseren van het aminozzur een hogere belading met CO<sub>2</sub> mogelijk is.

## CONCLUSIES

1.           Werkwijze voor het absorberen van zure gassen uit een gasmengsel door dit gasmengsel in contact te brengen met een vloeistof met daarin opgelost een dusdanig hoge concentratie van een aminozuur of een zout daarvan, zodat zich een neerslag vormt, met het kenmerk, dat het contact  
5   plaatsvindt in een kolom van het pakkingsvrije type of een kolom die geschikt is voor het verwerken van slurries.
2.           Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de pakkingsvrije kolom een sproeikolom of een schotelkolom is.
3.           Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij het te  
10   reinigen gasmengsel  $H_2S$  en  $CO_2$  bevat en waarbij genoemd aminozuur of zout daarvan een sterisch gehinderd aminozuur of zout daarvan is.
4.           Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het zout van het aminozuur kaliumtauraat is.
5.           Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat de  
15   concentratie van het kaliumtauraat groter dan 0.2 M is

CO2-loading at 25°C

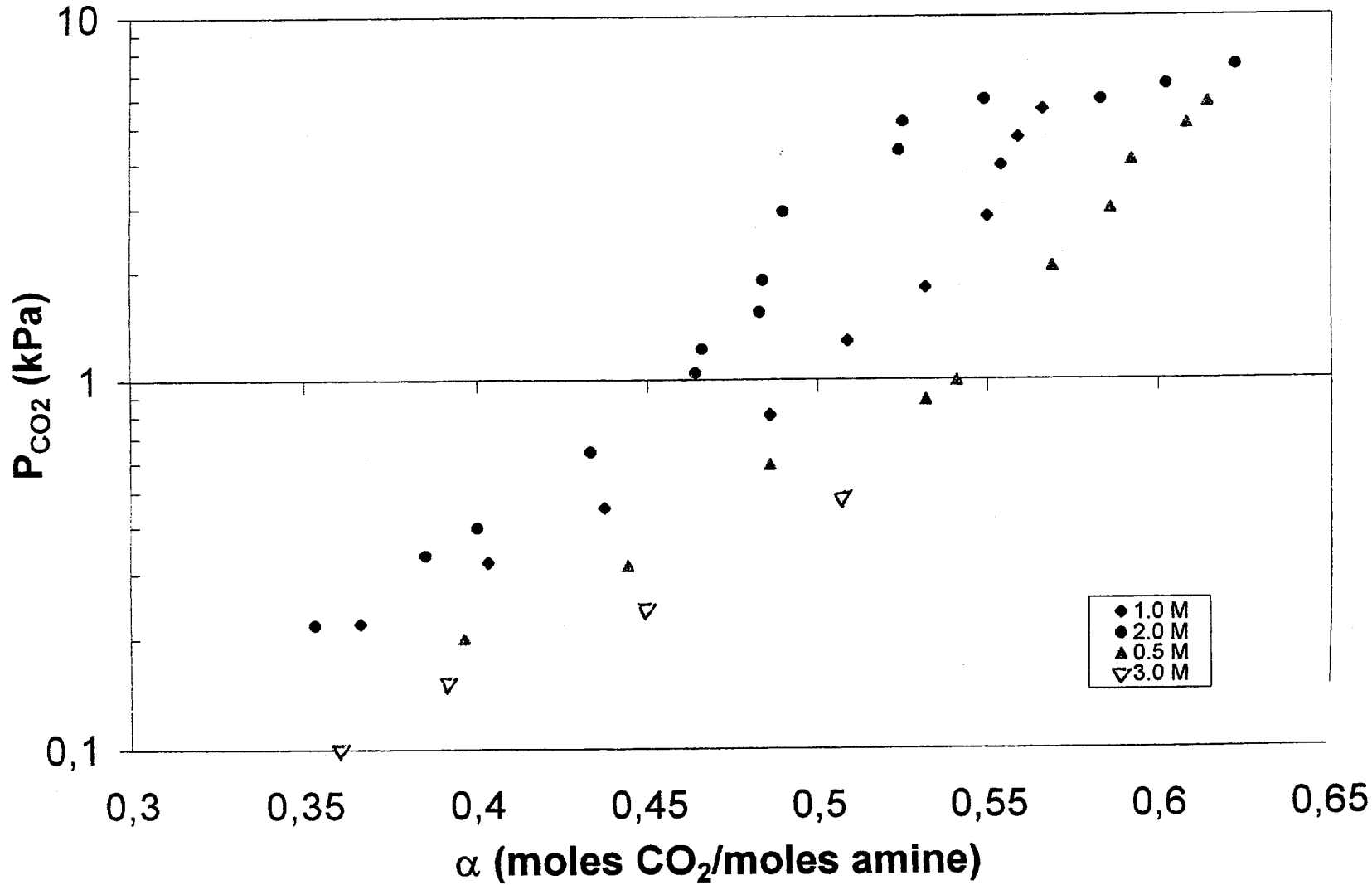


Figure 1

# SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

## RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE  P59331NL00	
Nederlands aanvraag nr.  1020560		Indieningsdatum  08 mei 2002	
		ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)  TNO			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 39122 NL	
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC)  Int.Cl.7: B01D53/14 B01D53/62 B01D53/52			
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl.7:		B01D	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
<b>III.</b> <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
<b>IV.</b> <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1020560

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 7 B01D53/14 B01D53/62 B01D53/52

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 7 B01D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 3 660 016 A (HARALD JOHN ET AL.) 2 Mei 1972 (1972-05-02) het gehele document	1-5
A	US 3 042 483 A (A. WOLFRAM ET AL.) 3 Juli 1962 (1962-07-03) in de aanvraag genoemd het gehele document	1-5
A	US 1 990 217 A (H. BAEHR ET AL.) 5 Februari 1935 (1935-02-05) in de aanvraag genoemd het gehele document	1-5

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- \*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- \*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- \*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- \*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- \*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- \*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- \*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- \*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- \*Z\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

13 Januari 2003

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Bogaerts, M

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1020560

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 3660016	A	02-05-1972	DE 1794149 A1 01-04-1971
			BE 725472 A 13-06-1969
			FR 1596081 A 15-06-1970
			GB 1240844 A 28-07-1971
			NL 6817969 A , B 17-06-1969
US 3042483	A	03-07-1962	BE 581161 A
			DE 1071674 B
			FR 1237951 A 05-08-1960
			GB 925648 A 08-05-1963
			NL 241647 A
US 1990217	A	05-02-1935	GEEN