PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/00271**
B01D 53/14	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/04366

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 23. Juni 1999 (23.06.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 28 977.4 29. Juni 1998 (29.06.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: GROSSMANN, Christoph [DE/DE]; Mainstrasse 6, D–67117 Limburgerhof (DE). HÄNZEL, Karl–Heinz [DE/DE]; Ziegeleistrasse 7, D–67489 Kirrweiler (DE). KOLASSA, Dieter [DE/DE]; Hardenburgstrasse 2, D–67117 Limburgerhof (DE). ASPRION, Norbert [DE/DE]; Windeckstrasse 6, D–68163 Mannheim (DE).

(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor–Heuss–Anlage 12, D–68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, VN, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** METHOD FOR REMOVING ACID GAS COMPONENTS FROM GASES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG SAURER GASBESTANDTEILE AUS GASEN

(57) **Abstract**

The invention relates to a method for removing acid gas components from gases, the components being from the group consisting of CO_2, H_2S, COS, CS_2 and mercaptans, wherein a crude gas rich in acid gas components is brought into contact with an absorbing agent in an absorption step, whereby a pure gas poor in acid gas components and an absorbing agent charged with acid gas components is obtained, wherein a mixture is used as absorbing agent, containing: a) 0.1 to 50 % by weight of one or several unsubstituted and/or once or several times OH, C_1–C_3–alkyl and/or C_1–C_3–hydroxyalkyl carbon substituted mono– or bicyclic nitrogen heterocycles with 5 to 14 ring atoms and 1 or 2 heterocyclically bonded nitrogen atoms per ring as constituents A; b) 1 to 60 % by weight of a mono or polyvalent alcohol as constituent B; c) 0 to 60 % by weight of an aliphatic aminoalcohol as constituent C; d) 0 to 98.9 % by weight of water as constituent D; e) 0 to 35 % by weight of K_2CO_3 as constituent E, wherein the sum of constituents A, B, C, D and E equals 100 % by weight.

(57) **Zusammenfassung**

Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO_2, H_2S, COS, CS_2 und Mercaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, wobei als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend a) 0,1 bis 50 Gew.–% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C_1–C_3–Alkyl und/oder C_1–C_3–Hydroxyalkyl ein– oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono– oder bicyclischer Stickstoff–Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A, b) 1 bis 60 Gew.–% eines ein– und/oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B, c) 0 bis 60 Gew.–% eines aliphatischen Aminoalkohols als Komponente C, d) 0 bis 98,9 Gew.–% Wasser als Komponente D, e) 0 bis 35 Gew.–% K_2CO_3 als Komponente E, wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.–% ergibt, eingesetzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile wie CO_2 und H_2S aus Gasen mit einem Absorptionsmittel, das Absorptionsmittel selbst sowie seine Verwendung.

Es ist bekannt, unerwünschte saure Gasbestandteile, wie CO_2, H_2S oder COS, aus diese Bestandteile enthaltenden Gasen durch Gaswäsche mit wäßrigen oder nichtwäßrigen Gemischen organischer Lösungsmittel als Absorptionsmittel zu entfernen. Dabei kommen sowohl physikalische als auch chemische Lösungsmittel zum Einsatz. Bekannte physikalische Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclotetramethylensulfon, N-Methylpyrrolidon und N-alkylierte Piperidone. Bei den chemischen Lösungsmitteln haben sich insbesondere die wäßrigen Lösungen von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen bzw. Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropanolamin (DIPA) und Methyldiethanolamin (MDEA) technisch bewährt. Amine wirken als Basen, wobei in Gegenwart von Wasser mit CO_2 die entsprechenden Ammoniumcarbonate oder -hydrogencarbonate und mit H_2S die entsprechenden Ammoniumsulfide oder -hydrogensulfide gebildet werden. Primäre und sekundäre Amine können ferner mit CO_2 unter Bildung von Carbamaten reagieren.

Um die Absorptionsgeschwindigkeit der Lösungsmittelgemische für CO_2, H_2S und COS zu steigern, werden die genannten aliphatischen Amine bzw. Alkanolamine mit bestimmten gesättigten Stickstoffheterocyclen wie Piperazin oder Morpholin eingesetzt. In DE-A 25 51 717 ist ein Verfahren zur Entfernung von CO_2 und/oder

H_2S und gegebenenfalls COS aus Gasen durch eine Wäsche mit Absorptionsmitteln, welche Piperazin und aliphatische Alkanolamine in wäßriger Lösung enthalten, beschrieben. Gemäß den Angaben in dieser Schrift wirkt Piperazin als Beschleunigersubstanz für die Absorption. Daher wird Piperazin gemäß dieser Lehre bevorzugt in katalytischen Mengen als Absorptionsbeschleuniger in wäßriger Lösung zusammen mit an sich bekannten physikalischen oder chemischen Lösungsmitteln oder deren Gemischen eingesetzt. Die genannte Schrift offenbart auch die Verwendung von Piperazin in Mischung mit physikalischen Lösungsmitteln, wie Methanol, N-Methylpyrrolidon und Polyethylenglykoldimethylether, wobei wegen der Carbamatbildung des Piperazins nur weitgehend verdünnte wäßrige Lösungen eingesetzt werden können. Piperazin wird daher vorzugsweise in wäßriger Lösung mit chemischen Lösungsmitteln, bevorzugt mit tertiären aliphatischen Alkanolaminen, eingesetzt.

Die bekannten Lösungsmittelgemische besitzen den Nachteil, daß Piperazin in diesen Gemischen vorrangig die Absorptionsgeschwindigkeit von CO_2 beeinflußt, die Löslichkeit von Piperazin in wäßrigen Lösungen aliphatischer Alkanolamine, wie MDEA, aber begrenzt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein flüssiges Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen bereitzustellen, das neben einer hohen Absorptionsgeschwindigkeit eine hohe Kapazität für saure Gasbestandteile aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO_2, H_2S, COS, CS_2 und Merkaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend

a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,

b) 1 bis 60 Gew.-% eines ein- und/oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B,

c) 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins als Komponente C,

d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,

e) 0 bis 35 Gew.-% K_2CO_3 als Komponente E,

wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt,

eingesetzt wird.

Gelöst wird die Aufgabe ferner durch ein flüssiges Absorptionsmittel der oben angegebenen Zusammensetzung.

Gase, welche die genannten sauren Gasbestandteile enthalten, sind beispielsweise Erdgase, Synthesegase, Koksofengase, Kohlevergasungsgase und Kreisgase bei der Ethylenoxid-Herstellung. Diese Gase enthalten neben einem oder mehreren der genannten sauren Gasbestandteile weitere inerte Gasbestandteile, die von dem flüssigen Absorptionsmittel nicht in nennenswertem Maße absorbiert werden. Beispiele sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_1-C_4-Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan, ferner Stickstoff und

Wasserstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich unter anderem zur Reinigung dieser Gase durch Entfernung der sauren Gasbestandteile. Die zu reinigenden Gase können CO_2 bevorzugt in Mengen bis zu 75 Vol.-% und H_2S, bevorzugt in Mengen bis zu 50 Vol.-% enthalten. Darüber hinaus können die zu reinigenden Gase COS, bevorzugt in Mengen bis zu 5 Vol.-%, CS_2, bevorzugt in Mengen bis zu 1 Vol.-% und Mercaptane, bevorzugt Alkylmerkaptane, insbesondere Methylmercaptan, bevorzugt in Mengen bis zu 1 Vol.-% enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Entfernung von CO_2 und H_2S geeignet.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält als Komponente A 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen. Bicyclische Heterocyclen sind solche, die zwei anellierte Ringe oder zwei über eine Einfachbindung gebundene Ringe aufweisen. Bevorzugt sind diese über Kohlenstoffatome gebunden. Die Ringe können weitere Heteroatome, beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel, aufweisen. Beispiele sind Pyrrolidin, Pyrazolidin, Imidazolidin, Piperidin, Piperazin, Hexahydropyrimidin, Azepan, Diazepan, Oktahydroindol, Oktahydrobenzimidazol, Oktahydropurin, Dekahydrochinolin, Dekahydroisochinolin, Dekahydrochinazolin, Dekahydrochinoxalin, Dekahydropteridin, 2-[2-Pyrrolidyl]-pyrrolidin, 2-[2-Imidazolidyl]-imidazolidin, 3-[3-Pyrrolidyl]-piperidin, 2-[3-Pyrrolidyl]-piperazin, 3-[3-Piperidyl]-piperidin, 3-[2-Piperazinyl]-piperidin und 2-[2-Piperazinyl]-piperazin. Die genannten Heterocyclen können mit OH, Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl ein oder mehrfach substituiert sein.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes und/oder ein oder mehrere mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-

Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituiertes Piperazin. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes Piperazin.

Das flüssige Absorptionsmittel enthält als Komponente B 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 35 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols. Ein- oder mehrwertige Alkohole im Sinne der Erfindung sind nur solche, die neben einer bzw. mehrerer alkoholischer Hydroxylgruppen keine Aminogruppen aufweisen. Alkanolamine gelten somit nicht als ein- oder mehrwertige Alkohole. Geeignete einwertige Alkohole sind beispielsweise C_1 bis C_5-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole und Pentanole, bevorzugt Methanol. Methanol ist besonders für ein Tieftemperaturverfahren (Absorption bei bis zu -70°C) geeignet. Geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise C_2-C_8-Alkandiole, C_3-C_{10}-Alkantriole, C_4- C_{12}-Alkantetraole, C_5-C_{16}-Alkanpentaole, C_6-C_{20}-Alkanhexaole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Butandiole, Butantriole, Pentandiole, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythritol, sowie oligomere Ether mehrwertiger Alkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, bevorzugt Diethylenglykol, oder Diglycerin und Triglycerin, ferner Zuckeralkohole.

Bevorzugte mehrwertige Alkohole weisen einen Siedepunkt von > 180°C auf. Bevorzugte mehrwertige Alkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, 1,2,4-Butantriol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,2-Pentandiol und 1,5-Pentandiol.

Von den ein- und mehrwertigen Alkoholen sind die mehrwertigen Alkohole generell bevorzugt, insbesondere bevorzugt sind Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan. Speziell bevorzugt ist Glycerin.

Das flüssige Absorptionsmittel enthält 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Al-

kanolamins als Komponente C. Geeignete aliphatische Alkanolamine sind beispielsweise die üblicherweise als chemische Lösungsmittel für saure Gasbestandteile eingesetzten aliphatischen Alkanolamine wie Diisopropanolamin (DIPA), Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Methyldiethanolamin (MDEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA), Aminodiglykol (ADG) und 3-Diethylamino-1,2-propandiol (DEAPD). Bevorzugt ist MDEA.

Als Komponente D enthält das flüssige Absorptionsmittel 0 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Wasser.

Darüberhinaus kann als weiteres chemisches Absorptionsmittel K_2CO_3 als Komponente E enthalten sein, bevorzugt in Mengen bis zu 35 Gew.-%.

Das flüssige Absorptionsmittel kann weitere übliche Komponenten wie Entschäumer, Korrosionsinhibitoren und Flockungshilfsmittel, bevorzugt in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% enthalten.

In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel die Komponenten A, B und D und nicht die Komponente C und E. In diesem Fall besteht das flüssige Absorptionsmittel bevorzugt nur aus den Komponenten A, B und D.

In einer speziell bevorzugten Variante dieser Ausführungsform besteht das flüssige Absorptionsmittel aus 15 bis 30 Gew.-% Piperazin, 3 bis 35 Gew.-% Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol oder Trimethylolpropan und 35 bis 72 Gew.-% Wasser.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel die Komponenten A, B, C und D und nicht die Komponente E. In einer speziell bevorzugten Variante dieser Ausführungsform besteht das flüssige Absorptionsmittel

aus 8 bis 20 Gew.-% Piperazin, 3 bis 35 Gew.-% Glycerin, 20 bis 50 Gew.-% MDEA und 30 bis 69 Gew.-% Wasser.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln eine Reihe von Vorteilen auf.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist bei Verwendung der Komponente A anstelle der Komponente C eine deutlich höhere Beladbarkeit (Gleichgewichtsbeladung) mit CO_2 auf. Unter Beladbarkeit wird die Aufnahmefähigkeit des Absorptionsmittels für den betreffenden sauren Gasbestandteil (hier CO_2) verstanden. Diese ist um so größer, je mehr der Komponente A anstelle der Komponente C das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält. Bei vergleichbarem Gesamtamingehalt ist auch die Beladbarkeit des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit H_2S deutlich höher als in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik.

Zusätzlich zu der löslichkeitsvermittelnden Wirkung des aliphatischen Alkanolamins tritt die löslichkeitsvermittelnde Wirkung des ein- oder mehrwertigen Alkohols (Komponente B) für die Komponente A. Es zeigt sich, daß die Löslichkeit der Komponente A in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel in Gegenwart eines ein- oder mehrwertigen Alkohols im allgemeinen deutlich höher ist als die Löslichkeit der Komponente A in Gegenwart eines aliphatischen Amins ohne Verwendung der genannten Alkohole in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik. Dadurch können die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel die Komponente A in hohen Konzentrationen enthalten, wodurch eine hohe Beladbarkeit mit CO_2 und/oder H_2S bedingt wird. Weiterhin ist die Löslichkeit des Carbamats der Komponente A in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel deutlich höher als in einem System, das die Komponente C und Wasser, nicht aber die Komponente B als weitere Komponenten enthält. Dadurch werden Probleme durch Fällung von Carbamaten bei hohen CO_2-Konzentrationen vermieden.

Das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel weist ferner eine deutlich höhere Absorptionsgeschwindigkeit für CO_2 und H_2S auf. Die Absorptionsgeschwindigkeit für CO_2 ist bei konstantem molarem Gesamtamingehalt um so höher, je mehr Komponente A und je weniger Komponente C das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel enthält. In den erfindungsgemäßen Absorptionsmitteln können besonders hohe Gehalte an der Komponente A realisiert werden. Beispielsweise ist in einem Absorptionsmittel, das Piperazin in einem Gemisch aus Glycerin/Wasser enthält, die Absorptionsgeschwindigkeit für CO_2 gegenüber einem Absorptionsmittel, das bei gleichem molarem Gesamtamingehalt MDEA an Stelle von Piperazin enthält, um bis zu einen Faktor 90 erhöht. Bei vergleichbarem Gesamtamingehalt ist auch die Absorptionsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit H_2S deutlich höher als in einem Absorptionsmittel nach dem Stand der Technik.

Das erfindungsgemäße flüssige Absorptionsmittel weist ferner den Vorteil auf, das die Absorptionsgeschwindigkeit von CO_2 im wesentlichen linear mit dem Gehalt an Komponente A ansteigt, die Absorptionsgeschwindigkeit für H_2S für einen bestimmten Gehalt an Komponente A jedoch ein deutliches Maximum aufweisen kann. Bei Erreichen dieses Maximums kann die Absorptionsgeschwindigkeit für H_2S über der Absorptionsgeschwindigkeit für CO_2 liegen, während sie für niedrigere und höhere Piperazingehalte unterhalb der Absorptionsgeschwindigkeit von CO_2 liegen kann. Dadurch ist es möglich, durch Wahl des Gehaltes an Komponente A die Selektivität des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels für die Absorption von CO_2 bzw. H_2S zu beeinflussen.

Weitere Vorteile sind die verringerte Neigung zur Schaumbildung, die verringerte Korrosivität, die verringerte Flüchtigkeit von Piperazin und Wasser, die Erniedrigung des Gefrier- und Stockpunktes sowie des Trübungspunktes der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel.

Das an sauren Gasbestandteilen reiche Rohgas wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden. An sauren Gasbestandteilen reiche Rohgase sind beispielsweise die vorstehend genannten Gase, welche einen oder mehrere der sauren Gasbestandteile in den angegebenen Grenzen enthalten können. Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäsche-Verfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper-, Pakungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Pakungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im allgemeinen von 40 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 40 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im Absorptionsschritt im allgemeinen von 1 bis 120 bar, bevorzugt von 10 bis 100 bar. Der CO_2-Partialdruck und der H_2S-Partialdruck richten sich nach der Zusammensetzung der Gasmischung, betragen aber vorzugweise bis zu 30 bar für CO_2 und bis zu 20 bar für H_2S. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d.h. an diesen Bestandteilen abgereichertes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Absorptionsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Berührung gebracht wird. Dies kann beispielsweise in der Weise geschehen, daß an unterschiedlichen Stellen des Absorbers ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt wird, wobei vorzugsweise die Temperatur des zugeführten Absorptionsmittels in

aufeinanderfolgenden Teilschritten vom Boden zum Kopf der Kolonne abnimmt.

Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird ganz allgemein die Beladung des Absorptionsmittels verringert. Das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

Im allgemeinen beinhaltet der Regenerationsschritt die Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschrittes herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventil geschehen. Statt oder in Ergänzung eines Drosselventils kann eine Entspannungsturbine eingesetzt werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden oder die Flüssigkeitspumpe des Lösungsmittelkreislaufes angetrieben werden kann.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z. B. einem senkrecht oder waagerecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird im Regenerationschritt eine Strippung durchgeführt, wobei aus dem Absorptionsmittel weitere saure Gasbestandteile

freigesetzt werden. Die Strippung kann in einer mit Füllkörpern oder Packungen ausgestatteten Desorptionskolonne, in dem das Strippungsmittel dem Absorptionsmittel entgegenströmt (Stripper), durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C, wobei mit heißem Gas oder Wasserdampf, bevorzugt mit Wasserdampf, gestrippt wird.

Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß wegen der höheren Absorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit der sauren Gasbestandteile in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel, insbesondere von CO_2, Absorptions- bzw. Desorptionskolonnen wesentlich geringerer Bauhöhe eingesetzt werden können. Wegen der höheren Beladbarkeit und der geringeren Restbeladung des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels mit den sauren Gasbestandteilen, insbesondere mit CO_2, können die Umlaufmengen des eingesetzten Absorptionsmittels verringert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Regenerationsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt, wobei das nach (zeitlich) aufeinanderfolgenden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist. Beispielsweise kann aus dem beladenen Absorptionsmittel in einer Entspannungskolonne ein erster Teil der sauren Gasbestandteile freigesetzt werden und anschließend gestrippt werden, wobei weitere saure Gasbestandteile freigesetzt werden und das Absorptionsmittel weitgehend regeneriert wird. Es kann auch schrittweise in mehreren (hintereinander geschalteten) Entspannungskolonnen, oder in mehreren Entspannungskolonnen und zusätzlich in einem Stripper, regeneriert werden. Bei Verwendung mehrerer Entspannungskolonnen, beispielsweise einer Vor- und einer Hauptentspannungskolonne, werden in der ersten Entspannungskolonne (Vorentspannungskolonne) vorzugsweise Inertgase und in den nachfolgenden Kolonnen saure Gasbestandteile freigesetzt.

Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf (ohne Strippung) durchgeführt werden, wobei das beladene Absorptionsmittel über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Die zuletzt beschriebene Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet sich insbesondere für Gase, die hohe Partialdrucke der auszuwaschenden sauren Gasbestandteile aufweisen und wenn an die Reinheit des gewaschenen Gases (Reingas) nur geringe Anforderungen gestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptionsschrittes eingesetzten Teilströme des Absorptionsmittels nach aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerierungsschrittes erhalten und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt, bei dem das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas nacheinander mit einem ersten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach teilweiser Regenerierung in einer Entspannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom des Absorptionsmittels, das nach der Strippung erhalten wird, in Berührung gebracht wird.

Beispielsweise kann, wie in DE-A 25 51 717 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne und einer anschließenden Strippung durchgeführt werden, wobei der Teilstrom für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonne und der Teilstrom des Absorptionsmittels für die Feinwäsche von der Strippung stammt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von in der Zeichnung dargestellten

Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Es zeigen:

Figur 1: eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Figur 2: relative CO_2-Gleichgewichtsbeladungen, die erfindungsgemäß relativ zu einem Vergleichsbeispiel erhalten werden;

Figur 3: relative Stoffübergangsgeschwindigkeiten von CO_2, die erfindungsgemäß relativ zu einem Vergleichsbeispiel erhalten werden;

Figur 4: H_2S-Gleichgewichtsbeladungen, die erfindungsgemäß und gemäß Vergleichsbeispielen erhalten werden;

Figur 5: Absorptionsverhalten von CO_2, das erfindungsgemäß und gemäß einem Vergleichsbeispiel erhalten wird;

Figur 6: die erfindungsgemäß erhaltenen Stoffübergangsgeschwindigkeiten von CO_2 und H_2S, und

Figur 7: Löslichkeitskurven von Piperazin, die erfindungsgemäß und gemäß einem Vergleichsbeispiel gefunden werden.

Figur 1 ist eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Über eine Zuleitung 1 wird an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in einem im ganzen als 3 bezeichneten Absorber mit dem regenerierten Absorptionsmittel, das über die Absorptionsmittelleitung 5 zugeführt wird, in Kontakt gebracht. Dabei wird über eine Abgasleitung 7 ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas gewonnen. Über eine Absorptions-

mittelleitung 9 und ein Drosselventil 11 wird das mit sauren Gasbestandteilen beladene Absorptionsmittel einer im ganzen mit 13 bezeichneten Desorptionskolonne (Entspannungkolonne oder Stripper) zugeleitet, in der das Absorptionsmittel unter Freisetzung saurer Gasbestandteile, welche die Desorptionskolonne über die Abgasleitung 15 verlassen, regeneriert wird. Das regenerierte Absorptionsmittel wird anschließend mittels einer Pumpe 17 über einen Wärmetauscher 19 der Absorptionskolonne wieder zugeführt.

Figur 2 zeigt die relative CO_2-Gleichgewichtsbeladung (CO_2 - G) in % eines Absorptionsmittels, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus 60 Gew.-% Glycerin und Wasser enthält, im Verhältnis zur CO_2-Gleichgewichtsbeladung eines Vergleichs-Absorptionsmittels, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser enthält, in Abhängigkkeit des Piperazingehaltes (P) in Gew.-%. Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung wurden 100 ml Absorptionsmittel in einer thermostatisierten Frittenflasche (250 ml) bei 70°C und 1 bar mit einem Gasvolumenstrom von 10 Normalliter pro Stunde (Nl/h) mit Wasserdampf vorgesättigtem CO_2 über einen Zeitraum von 6 Stunden begast. Anschließend wurde die CO_2-Konzentration in der Lösung analytisch bestimmt und daraus die Gleichgewichtsbeladung in Normalliter Gas pro kg Absorptionsmittel (Nl/kg) berechnet.

Oberhalb eines Piperazingehaltes von ca. 10 Gew.-% weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine deutlich höhere Beladbarkeit mit CO_2 auf.

Figur 3 zeigt die relative Stoffübergangsgeschwindigkeit (S) in % von CO_2 in den obenstehend (Figur 2) definierten Absorptionsmitteln in Abhängigkeit vom Piperazingehalt (P). Die Stoffübergangsgeschwindigkeit wurde in einer Laminarstrahlkammer mit wasserdampfgesättigtem Sauergas bei P_{gesamt}=1 bar, T = 70°C, Strahldurchmesser = 0,94 mm, Strahllänge = 1 bis 8 cm, Volumenstrom des Absorptionsmittels = 1,8 ml/s bestimmt und wird in Gasvolumen in Normalkubikmeter pro Oberfläche des Absorptionsmittels, Druck und Zeit ermittelt

[$Nm^3/(m^2 \times bar \times h)$].

Oberhalb eines Piperazingehaltes von ca. 10 Gew.-% weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine deutlich höhere Stoffübergangsgeschwindigkeit für CO_2 auf.

Figur 4 zeigt die H_2S-Gleichgewichtsbeladung (H_2S - G) in % eines Absorptionsmittels, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus Glycerin und 60 Gew.-% Wasser enthält (erfindungsgemäß, Dreiecke), im Vergleich zur H_2S-Gleichgewichtsbeladung eines Absorptionsmittels, das 40 Gew.-% MDEA in Wasser (Vergleichsbeispiel A, Kreis) bzw. 37 Gew.-% MDEA und 3 Gew.-% Piperazin in Wasser (Vergleichsbeispiel B, Quadrat) enthält, aufgetragen gegen den Gesamtamingehalt (A) in Gew.-%. Die H_2S-Gleichgewichtsbeladung wurde analog derjenigen von CO_2 bestimmt. Um eine vergleichbare Gleichgewichtsbeladung zu erzielen, ist erfindungsgemäß ein deutlich geringerer Gesamtamingehalt erforderlich.

Figur 5 zeigt das Absorptionsverhalten von CO_2 in einem Absorptionsmittels bestehend aus 9,3 Gew.-% Piperazin, 9,3 Gew.-% Glycerin und 81,4 Gew.-% Wasser (erfindungsgemäß) im Vergleich zu einem Absorptionsmittel mit identischer Gleichgewichtsbeladung, bestehend aus 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser (Vergleichsbeispiel).

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt: in einer thermostatisierten Frittenflasche (250 ml) wurden 100 ml Absorptionsmittel bei 1 bar und 70°C während der Absorptionsphase mit 30 Nl/h eines wasserdampfgesättigten Gasgemisches aus 20 Vol.-% CO_2 und 80 Vol-% N_2 (Rohgas) begast. Die CO_2-Konzentration des im Anschluß an die Begasung getrockneten Gasstroms (Restgas) wurde mittels eines URAS-CO_2-Analysators online ermittelt.

Dargestellt ist die CO_2-Konzentration (CO_2-K) des Restgases in Vol.-% in Ab-

hängigkeit von der Begasungszeit in sec.. Die Lösung ist gesättigt und somit die Gleichgewichtsbeladung erreicht, wenn die CO_2-Konzentration des Restgases gleich der CO_2-Konzentration des Rohgases ist, das heißt 20 Vol.-% beträgt. Die Gleichgewichtsbeladung wird beim erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bereits nach 1800 sec, bei dem Vergleichs-Absorptionsmittel aber erst nach 3200 sec erreicht.

Figur 6 zeigt schematisch die Stoffübergangsgeschwindigkeit (SG) in $Nm^3/(m^2$ bar h) von CO_2 (gestrichelte Linie) und H_2S (durchgezogene Linie) in einem Absorptionsmittel, das Piperazin gelöst in einer Mischung aus Glycerin und 60 Gew.-% Wasser enthält, in Abhängigkeit vom Piperazingehalt (P) in Gew.-%. Die Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO_2 und H_2S wurde wie obenstehend für CO_2 beschrieben gemessen.

Die Stoffübergangsgeschwindigkeit von H_2S weist in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel ein deutliches Maximum auf, die in diesem Bereich die Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO_2 überschritten wird.

Figur 7 zeigt den Temperatur (T) in °C/Konzentrations-Verlauf [Piperazingehalt (P) in Gew.-%] der Piperazinlöslichkeit in einer wäßrigen Lösung, die 30 Gew.-% Lösungsvermittler enthält. Erfindungsgemäß wird als Lösungsvermittler Glycerin eingesetzt (Rechtecke), gemäß Vergleichsbeispiel wird als Lösungsvermittler MDEA eingesetzt (Rauten).

Die Piperazinlöslichkeit wurde in Anlehnung an die ASTM-Methode D 2386-67 (entspricht DIN 51421) ermittelt, indem die entsprechende Lösung unter Rühren mit einem geringen Temperaturgradienten abgekühlt wurde. Die Löslichkeitstemperatur wurde durch Beobachten des ersten Kristall-Ausfalls, erkennbar an der Trübung der Lösung, ermittelt.

Man erkennt, daß im erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bei gleicher Piperazin-Konzentration die Löslichkeitstemperatur um mehr als 10°C unterhalb derjenigen des Vergleichsbeispiels liegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile, aus der Gruppe bestehend aus CO_2, H_2S, COS, CS_2 und Merkaptanen, aus Gasen, bei dem in einem Absorptionsschritt ein an sauren Gasbestandteilen reiches Rohgas in Kontakt mit einem Absorptionsmittel gebracht wird, wodurch ein an sauren Gasbestandteilen armes Reingas und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Absorptionsmittel ein Gemisch enthaltend

   a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,

   b) 1 bis 60 Gew.-% eines ein- und/oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B,

   c) 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Aminoalkohols als Komponente C,

   d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,

   d) 0 bis 35 Gew.-% K_2CO_3 als Komponente E,

   wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt, eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorb-

tionsmittel als Komponente A unsubstituiertes und/oder mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoffatom substituiertes Piperazin enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel als Komponente A unsubstituiertes Piperazin enthält.

4. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Absorptionsmittel einen mehrwertigen Alkohol enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Glycerin, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol oder Trimethylolpropan enthalten sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel aus den Komponenten A, B und D besteht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel aus den Komponenten A, B, C und D besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Absorptionsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt wird, wobei das die sauren Gasbestandteilen enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Berührung gebracht wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Regenerationsschritt durchgeführt wird, in dem die sauren Gasbestandteile aus dem beladenen Absorptionsmittel freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das regenerierte Absorptionsmittel anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Regenerationsschritt eine Strippung durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Regenerationsschritt in mehreren zeitlich aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt wird, wobei das nach zeitlich aufeinanderfolgenden Teilschritten erhaltene Absorptionsmittel eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei aufeinanderfolgenden Teilschritten des Absorptionsschrittes die eingesetzten Teilströme nach aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerierungsschrittes erhalten werden und eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen aufweisen.

14. Absorptionsmittel, enthaltend

a) 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer unsubstituierter und/oder mit OH, C_1-C_3-Alkyl und/oder C_1-C_3-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach am Kohlenstoff substituierter mono- oder bicyclischer Stickstoff-Heterocyclen mit 5 bis 14 Ringatomen und pro Ring 1 oder 2 heterocyclisch gebundenen Stickstoffatomen als Komponente A,

b) 1 bis 60 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols als Komponente B,

c) 0 bis 60 Gew.-% eines aliphatischen Alkanolamins als Komponente C,

d) 0 bis 98,9 Gew.-% Wasser als Komponente D,

e) 0 bis 35 Gew.-% K_2CO_3 als Komponente E,

wobei die Summe der Komponenten A, B, C, D und E 100 Gew.-% ergibt.

15. Verwendung eines Absorptionsmittels, wie es in Anspruch 14 definiert ist, zur Entfernung saurer Gasbestandteile aus Gasen.

FIG.1

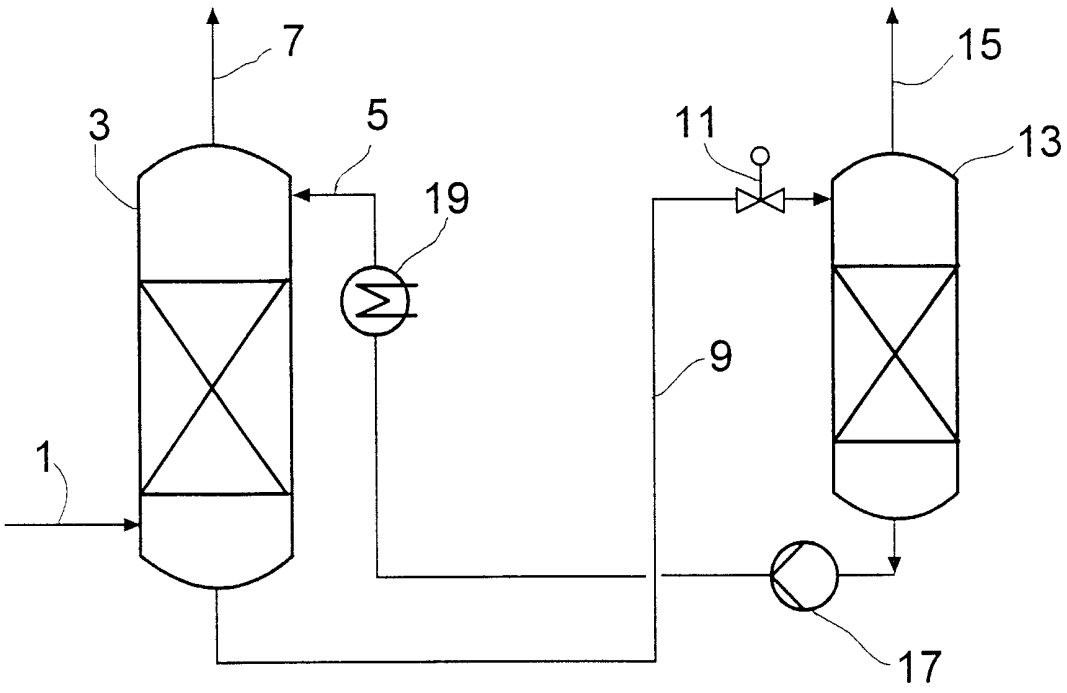


FIG.2

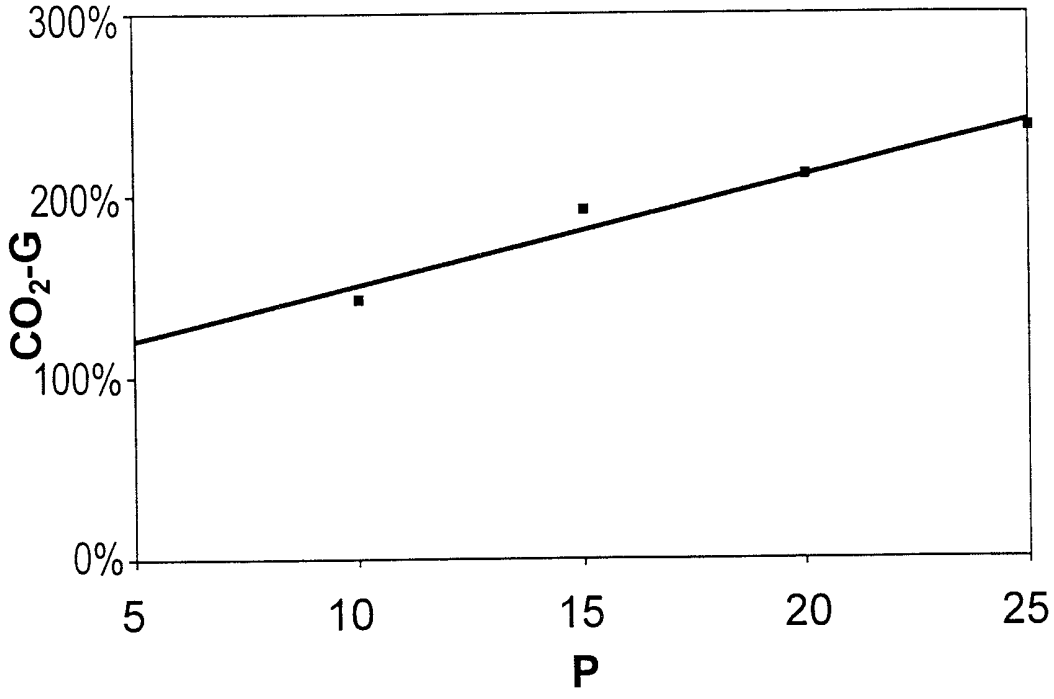


FIG.3

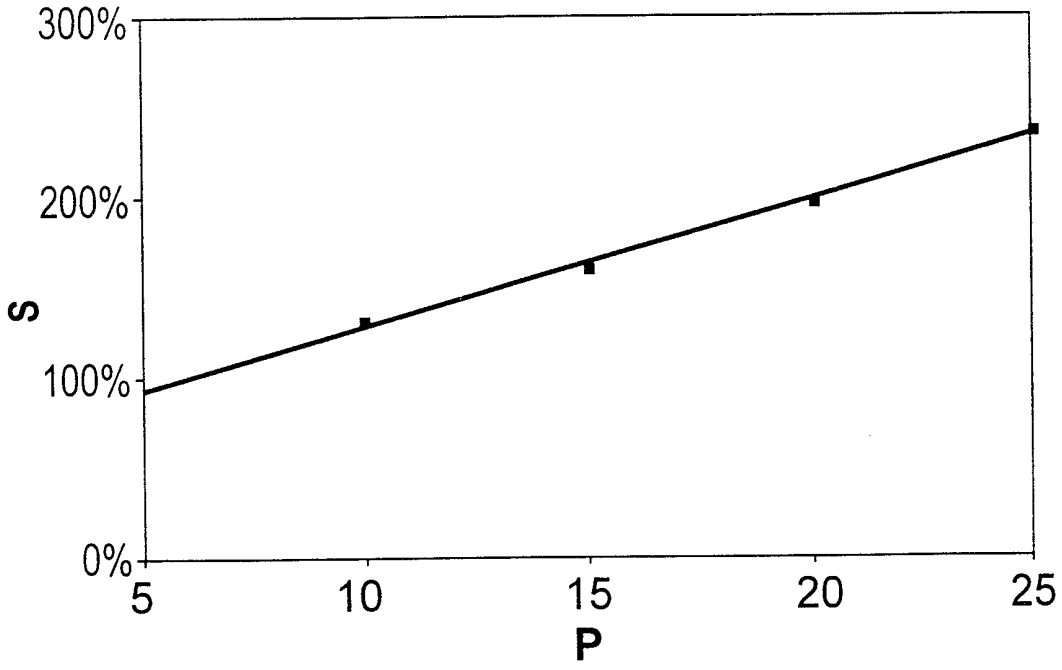


FIG.4

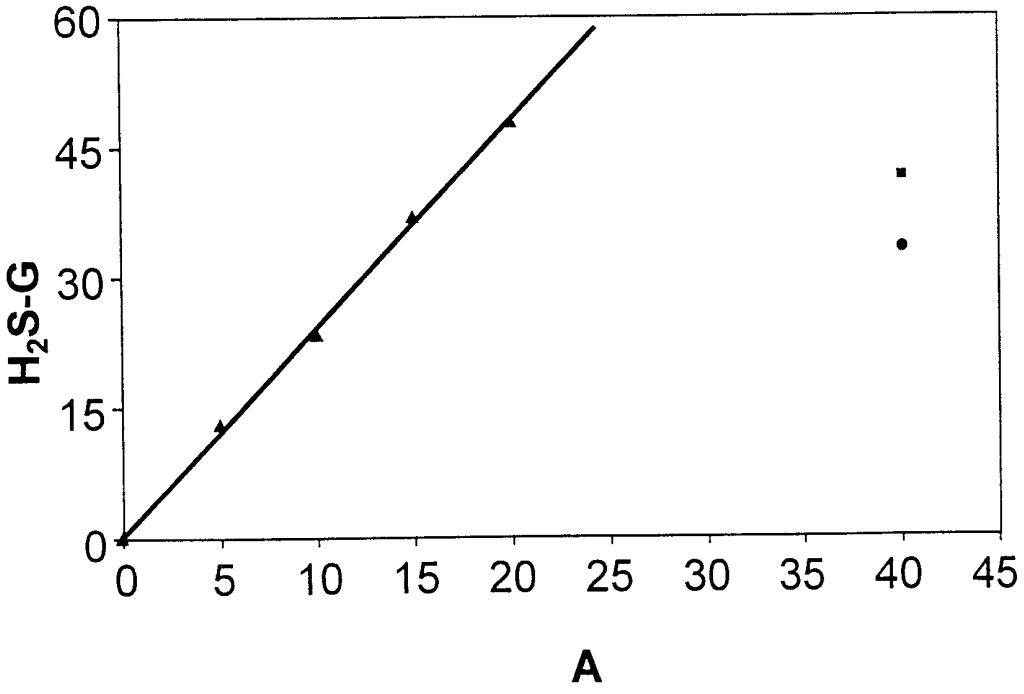


FIG.5

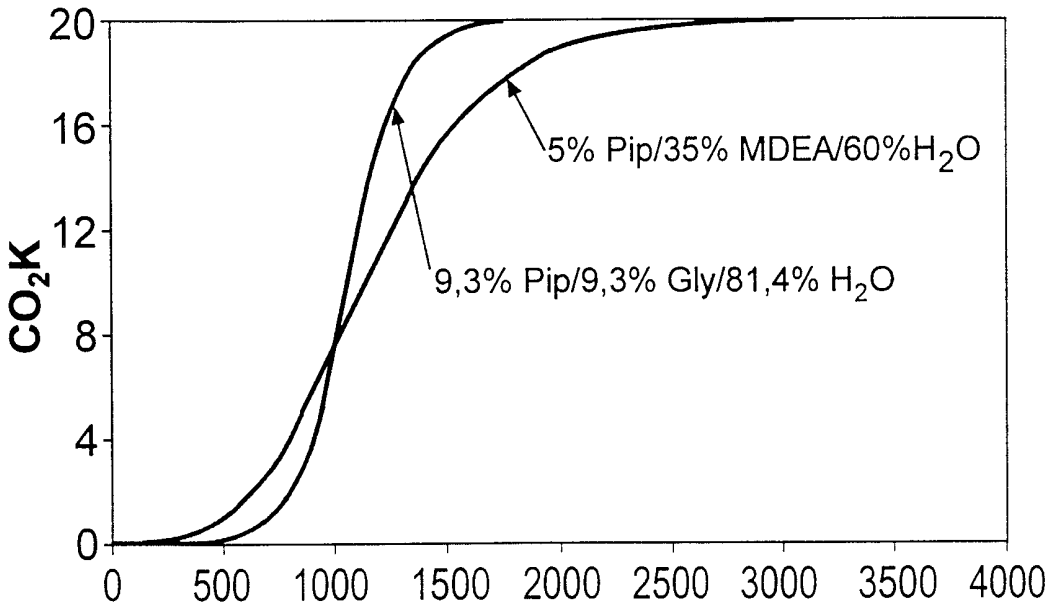

20
16
12
8
4
0
CO_2K
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
5% Pip/35% MDEA/60%H_2O
9,3% Pip/9,3% Gly/81,4% H_2O

FIG.6

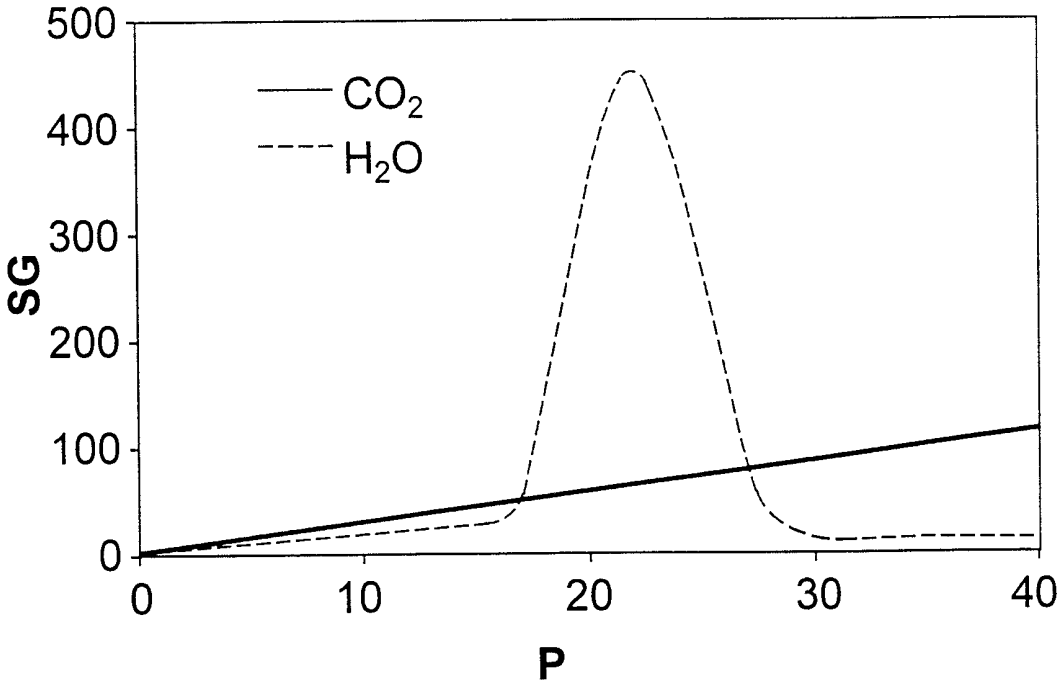
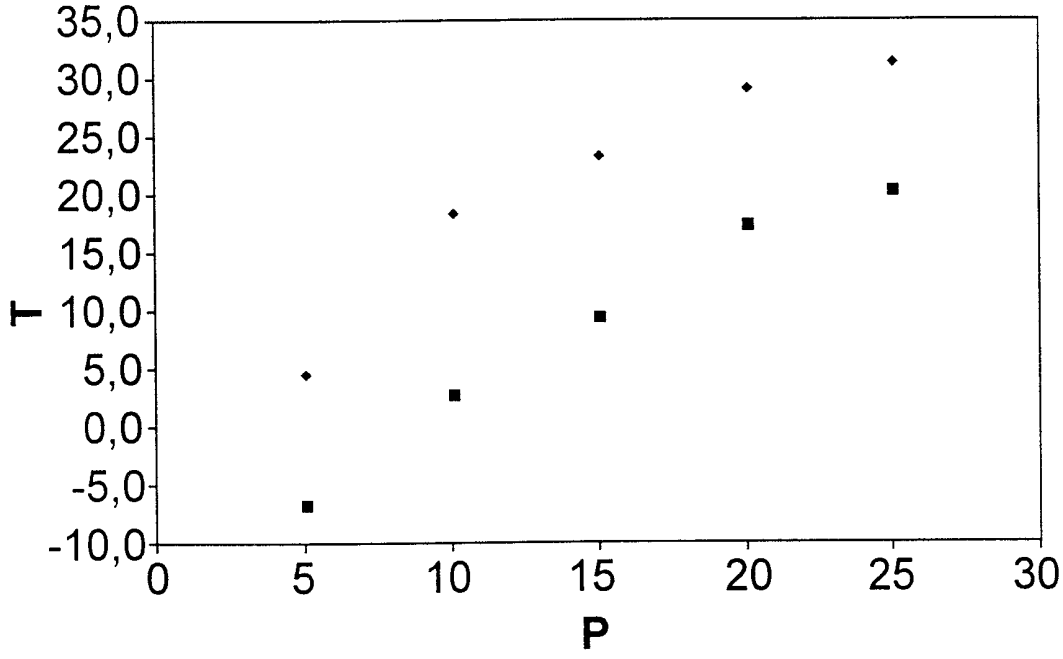


FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In' ational Application No
PCT/EP 99/04366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 04 418 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 17 August 1978 (1978-08-17)	1,14,15
A	claims 1-4,10	2-13
X	US 5 281 254 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25)	14
A	column 3, line 54 -column 4, line 23	1-13,15
X	DE 25 51 717 A (BASF AG) 2 June 1977 (1977-06-02) cited in the application	1,14,15
A	page 6, line 15-20	2-13
A	US 5 480 860 A (DILLON EDWARD THOMAS) 2 January 1996 (1996-01-02) claims 1,4,7; examples 3-6	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
18 October 1999	26/10/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Kanoldt, W

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No
PCT/EP 99/04366

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 5 277 885 A (PEYTAVY JEAN-LOUIS ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) claims 14-19	1-15
A	EP 0 705 637 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 10 April 1996 (1996-04-10) claims 1-17	1-15
A	US 4 217 238 A (SARTORI GUIDO ET AL) 12 August 1980 (1980-08-12) claims 1-7; example 9	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 99/04366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2804418 A	17-08-1978	US 4100257 A	11-07-1978
		AU 512737 B	23-10-1980
		AU 3234378 A	19-07-1979
		BR 7800854 A	28-11-1978
		CA 1089842 A	18-11-1980
		FR 2380061 A	08-09-1978
		GB 1593420 A	15-07-1981
		IT 1092728 B	12-07-1985
		JP 1464257 C	28-10-1988
		JP 53100180 A	01-09-1978
		JP 63013725 B	28-03-1988
		NL 7800908 A	16-08-1978
US 5281254 A	25-01-1994	NONE	
DE 2551717 A	02-06-1977	AT 365942 B	25-02-1982
		AT 854176 A	15-07-1981
		BE 848483 A	18-05-1977
		CA 1090098 A	25-11-1980
		CS 219323 B	25-03-1983
		ES 453391 A	16-03-1978
		FR 2332049 A	17-06-1977
		GB 1560905 A	13-02-1980
		JP 1355979 C	24-12-1986
		JP 52063171 A	25-05-1977
		JP 61019286 B	16-05-1986
		NL 7612855 A,B,	23-05-1977
		US 4336233 A	22-06-1982
US 5480860 A	02-01-1996	US 4978512 A	18-12-1990
		AT 176759 T	15-03-1999
		AU 654966 B	01-12-1994
		AU 8431491 A	18-02-1992
		CA 2087166 A	25-01-1992
		DE 69130903 D	25-03-1999
		EP 0540666 A	12-05-1993
		JP 5509035 T	16-12-1993
		NO 301053 B	08-09-1997
		WO 9201481 A	06-02-1992
		CA 2005946 A,C	23-06-1990
		AT 126092 T	15-08-1995
		AU 619375 B	23-01-1992
		AU 4822190 A	01-08-1990
		DE 68923793 D	14-09-1995
		DE 68923793 T	04-04-1996
		EP 0408700 A	23-01-1991
		MX 172932 B	24-01-1994
		NO 300697 B	07-07-1997
		RU 2080909 C	10-06-1997
		WO 9007467 A	12-07-1990
US 5277885 A	11-01-1994	FR 2631852 A	01-12-1989
		FR 2631853 A	01-12-1989
		FR 2640157 A	15-06-1990
		US 5366709 A	22-11-1994
		AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 99/04366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5277885 A		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		JP 2925619 B	28-07-1999
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5348714 A	20-09-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
		DD 283777 A	24-10-1994
		NO 932630 A	24-01-1994
EP 0705637 A	10-04-1996	JP 8103630 A	23-04-1996
		JP 8252430 A	01-10-1996
		JP 8257354 A	08-10-1996
		JP 8257355 A	08-10-1996
		CN 1127156 A	24-07-1996
		EP 0880990 A	02-12-1998
		EP 0879631 A	25-11-1998
		EP 0880991 A	02-12-1998
		NO 953103 A	09-04-1996
		US 5618506 A	08-04-1997
US 4217238 A	12-08-1980	US 4094957 A	13-06-1978
		AU 515976 B	14-05-1981
		AU 3096777 A	15-11-1979
		BR 7708271 A	15-08-1978
		CA 1098506 A	31-03-1981
		DE 2755569 A	15-06-1978
		FR 2374071 A	13-07-1978
		GB 1587874 A	08-04-1981
		IT 1088901 B	10-06-1985
		JP 1464254 C	28-10-1988
		JP 53081490 A	18-07-1978
		JP 63007813 B	18-02-1988
		MY 4883 A	31-12-1983
		NL 7712558 A	16-06-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int· tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 28 04 418 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 17. August 1978 (1978-08-17)	1,14,15
A	Ansprüche 1-4,10	2-13
X	US 5 281 254 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25)	14
A	Spalte 3, Zeile 54 -Spalte 4, Zeile 23	1-13,15
X	DE 25 51 717 A (BASF AG) 2. Juni 1977 (1977-06-02) in der Anmeldung erwähnt	1,14,15
A	Seite 6, Zeile 15-20	2-13
A	US 5 480 860 A (DILLON EDWARD THOMAS) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Ansprüche 1,4,7; Beispiele 3-6	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Oktober 1999	26/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Kanoldt, W

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ıtionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 277 885 A (PEYTAVY JEAN-LOUIS ET AL) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Ansprüche 14-19 ---	1-15
A	EP 0 705 637 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 10. April 1996 (1996-04-10) Ansprüche 1-17 ---	1-15
A	US 4 217 238 A (SARTORI GUIDO ET AL) 12. August 1980 (1980-08-12) Ansprüche 1-7; Beispiel 9 -----	1-15

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. ,en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2804418 A	17-08-1978	US 4100257 A	11-07-1978
		AU 512737 B	23-10-1980
		AU 3234378 A	19-07-1979
		BR 7800854 A	28-11-1978
		CA 1089842 A	18-11-1980
		FR 2380061 A	08-09-1978
		GB 1593420 A	15-07-1981
		IT 1092728 B	12-07-1985
		JP 1464257 C	28-10-1988
		JP 53100180 A	01-09-1978
		JP 63013725 B	28-03-1988
		NL 7800908 A	16-08-1978
US 5281254 A	25-01-1994	KEINE	
DE 2551717 A	02-06-1977	AT 365942 B	25-02-1982
		AT 854176 A	15-07-1981
		BE 848483 A	18-05-1977
		CA 1090098 A	25-11-1980
		CS 219323 B	25-03-1983
		ES 453391 A	16-03-1978
		FR 2332049 A	17-06-1977
		GB 1560905 A	13-02-1980
		JP 1355979 C	24-12-1986
		JP 52063171 A	25-05-1977
		JP 61019286 B	16-05-1986
		NL 7612855 A,B,	23-05-1977
		US 4336233 A	22-06-1982
US 5480860 A	02-01-1996	US 4978512 A	18-12-1990
		AT 176759 T	15-03-1999
		AU 654966 B	01-12-1994
		AU 8431491 A	18-02-1992
		CA 2087166 A	25-01-1992
		DE 69130903 D	25-03-1999
		EP 0540666 A	12-05-1993
		JP 5509035 T	16-12-1993
		NO 301053 B	08-09-1997
		WO 9201481 A	06-02-1992
		CA 2005946 A,C	23-06-1990
		AT 126092 T	15-08-1995
		AU 619375 B	23-01-1992
		AU 4822190 A	01-08-1990
		DE 68923793 D	14-09-1995
		DE 68923793 T	04-04-1996
		EP 0408700 A	23-01-1991
		MX 172932 B	24-01-1994
		NO 300697 B	07-07-1997
		RU 2080909 C	10-06-1997
		WO 9007467 A	12-07-1990
US 5277885 A	11-01-1994	FR 2631852 A	01-12-1989
		FR 2631853 A	01-12-1989
		FR 2640157 A	15-06-1990
		US 5366709 A	22-11-1994
		AT 103201 T	15-04-1994
		DE 68914040 D	28-04-1994
		DE 68914040 T	13-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. ,en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5277885 A		EP 0348251 A	27-12-1989
		ES 2054049 T	01-08-1994
		WO 8911327 A	30-11-1989
		JP 2504367 T	13-12-1990
		JP 2925619 B	28-07-1999
		RU 2040956 C	09-08-1995
		US 5348714 A	20-09-1994
		US 5209914 A	11-05-1993
		DD 283777 A	24-10-1994
		NO 932630 A	24-01-1994
EP 0705637 A	10-04-1996	JP 8103630 A	23-04-1996
		JP 8252430 A	01-10-1996
		JP 8257354 A	08-10-1996
		JP 8257355 A	08-10-1996
		CN 1127156 A	24-07-1996
		EP 0880990 A	02-12-1998
		EP 0879631 A	25-11-1998
		EP 0880991 A	02-12-1998
		NO 953103 A	09-04-1996
		US 5618506 A	08-04-1997
US 4217238 A	12-08-1980	US 4094957 A	13-06-1978
		AU 515976 B	14-05-1981
		AU 3096777 A	15-11-1979
		BR 7708271 A	15-08-1978
		CA 1098506 A	31-03-1981
		DE 2755569 A	15-06-1978
		FR 2374071 A	13-07-1978
		GB 1587874 A	08-04-1981
		IT 1088901 B	10-06-1985
		JP 1464254 C	28-10-1988
		JP 53081490 A	18-07-1978
		JP 63007813 B	18-02-1988
		MY 4883 A	31-12-1983
		NL 7712558 A	16-06-1978