

(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
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/168067 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/14 (2006.01) **C10L 3/10** (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) **F23J 15/04** (2006.01)
C07D 211/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059479

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2012 (22.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11169507.8 10. Juni 2011 (10.06.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROLKER, Jörn**
[DE/DE]; Bernhardstraße 28, 63755 Alzenau (DE).
SEILER, Matthias [DE/DE]; Beethovenstr. 6, 64347
Griesheim (DE). **SCHNEIDER, Rolf** [DE/DE]; John-
Wesley-Str. 2, 63584 Gründau-Rothenbergen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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.

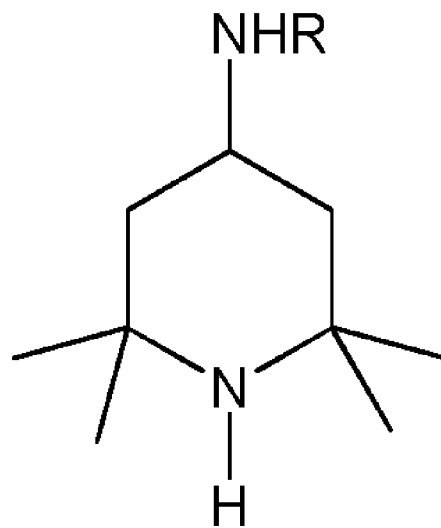
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR ABSORPTION OF CO₂ FROM A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ABSORPTION VON CO₂ AUS EINER GASMISCHUNG



(57) Abstract: A method for absorption of CO₂ from a gas mixture by contacting the gas mixture with an absorption medium comprising water and at least two different amines of the formula (I), where R is an n-alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, makes possible a high absorption capacity for CO₂ and also avoids precipitation of a solid during the absorption of CO₂ without addition of a solvent.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung durch in Kontakt bringen der Gasmischung mit einem Absorptionsmedium umfassend Wasser und mindestens zwei unterschiedliche Amine der Formel (I), worin R ein n-Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, ermöglicht eine hohe Absorptionskapazität für CO₂ und vermeidet auch ohne Zusatz eines Lösungsmittels die Ausfällung eines Feststoffs bei der Absorption von CO₂.



WO 2012/168067 A1

Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung, insbesondere aus einem Verbrennungsabgas.

- 5 In zahlreichen industriellen und chemischen Prozessen treten Gasströme auf, die einen unerwünschten Gehalt von CO₂ aufweisen, dessen Gehalt für die weitere Verarbeitung, für den Transport oder für die Vermeidung von CO₂-Emissionen verringert werden muss.
- 10 Im industriellen Maßstab werden zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung üblicherweise wässrige Lösungen von Alkanolaminen als Absorptionsmedium eingesetzt. Das beladene Absorptionsmedium wird durch Erwärmen, Entspannen auf einen niedrigeren Druck oder Strippen regeneriert,
- 15 wobei das Kohlendioxid desorbiert wird. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmedium wieder verwendet werden. Diese Verfahren sind zum Beispiel in Rolker, J.; Arlt, W.; „Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption“ in Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, Seiten 416 bis 424 sowie in Kohl, A. L.; Nielsen, R. B., „Gas Purification“, 5. Aufl., Gulf Publishing, Houston 1997 beschrieben.

Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass zur Abtrennung von CO₂ durch Absorption und nachfolgende

25 Desorption relativ viel Energie benötigt wird und dass bei der Desorption nur ein Teil des absorbierten CO₂ wieder desorbiert wird, so dass in einem Zyklus aus Absorption und Desorption die Kapazität des Absorptionsmediums nicht ausreichend ist.

- 30 US 7,419,646 beschreibt ein Verfahren zur Entsäuerung von Abgasen, bei dem ein Absorptionsmedium verwendet wird, das bei der Absorption des sauren Gases zwei voneinander trennbare Phasen ausbildet. Als reaktive Verbindung zur

Absorption eines sauren Gases wird in Spalte 6 unter anderem 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin genannt. Das Verfahren von US 7,419,646 hat den Nachteil, dass zusätzliche Apparate für die Trennung der bei der

5 Absorption anfallenden zwei Phasen erforderlich sind. Bei Verwendung von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin als reaktive Verbindung kann es außerdem schon bei geringen Konzentrationen von CO₂ im sauren Gas zur Ausfällung eines Carbamatsalzes kommen.

10 US 2009/0199709 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem nach Absorption des sauren Gases durch Erhitzen des beladenen Absorptionsmediums zwei voneinander trennbare Phasen ausgebildet und voneinander getrennt werden. Auch hier wird als geeignete reaktive Verbindung zur Absorption

15 eines sauren Gases anderem 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin genannt.

FR 2900841 und US 2007/0286783 beschreiben Verfahren zur Entsäuerung von Abgasen, bei denen aus dem beladenen Absorptionsmedium die mit CO₂ umgesetzte reaktive

20 Verbindung durch Extraktion abgetrennt wird. Als reaktive Verbindung zur Absorption eines sauren Gases wird unter anderem 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin genannt.

WO 2010/089257 beschreibt ein Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung mit einem Absorptionsmedium, das

25 Wasser und ein 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin umfasst, wobei das Amin an der 4-Aminogruppe alkyliert sein kann. WO 2010/089257 beschreibt den Zusatz von Lösungsmitteln, wie Sulfolan oder ionischen Flüssigkeiten, um das Absorptionsmedium einphasig zu halten und eine

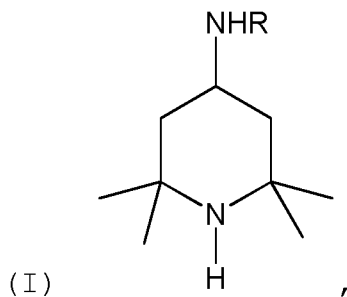
30 höhere Absorptionskapazität für CO₂ zu erzielen.

Es besteht deshalb weiterhin ein Bedarf nach einem Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung, das sich zur Absorption von CO₂ aus Verbrennungsabgasen eignet und mit dem sich eine gegenüber 4-Amino-

2,2,6,6-tetramethylpiperidin verbesserte
 Absorptionskapazität für CO₂ erreichen lässt, wobei sich im
 Verfahren auch ohne Zusatz eines Lösungsmittels die
 Ausfällung eines Feststoffs bei der Absorption von CO₂
 5 vermeiden lässt.

Es wurde nun gefunden, dass sich diese Aufgabe mit einem
 Absorptionsmedium lösen lässt, das Wasser und mindestens
 zwei unterschiedliche an der 4-Aminogruppe mit nur einer
 n-Alkylgruppe substituierte Derivate von 4-Amino-
 10 2,2,6,6-tetramethylpiperidin enthält.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur
 Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung durch in Kontakt
 bringen der Gasmischung mit einem Absorptionsmedium, das
 Wasser und mindestens zwei unterschiedliche Amine der
 15 Formel (I)



worin R ein n-Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,
 20 umfasst.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete
 Absorptionsmedium umfasst Wasser und mindestens zwei
 unterschiedliche Amine der Formel (I), wobei R ein
 n-Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. R kann
 25 demnach ein Methylrest, ein Ethylrest, ein n-Propylrest
 oder ein n-Butylrest sein. Vorzugsweise umfasst das
 Absorptionsmedium ein erstes Amin der Formel (I), für das R
 ein Methylrest ist, und ein zweites Amin der Formel (I),
 für das R ein n-Butylrest oder ein n-Propylrest und
 30 vorzugsweise ein n-Butylrest ist. Amine der Formel (I)

können aus handelsüblichem Triacetonamin durch reduktive Aminierung, d.h. durch Umsetzung von Triacetonamin mit einem Amin der Formel RNH_2 und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators hergestellt werden.

5 Das Absorptionsmedium enthält vorzugsweise zwei unterschiedliche Amine der Formel (I) in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:5 und am meisten bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:2. Das
10 Absorptionsmedium umfasst vorzugsweise insgesamt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% Amine der Formel (I).

Das Absorptionsmedium kann zusätzlich zu Wasser und den Aminen der Formel (I) noch ein oder mehrere physikalische
15 Lösungsmittel enthalten. Der Anteil an physikalischen Lösungsmitteln kann dabei bis zu 50 Gew.-% betragen. Als physikalische Lösungsmittel eignen sich Sulfolan, aliphatische Säureamide, wie N-Formylmorpholin, N-Acetylmorpholin, N-Alkylpyrrolidone, insbesondere
20 N-Methyl-2-pyrrolidon, oder N-Alkylpiperidone, sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykole und deren Alkylether, insbesondere Diethylenglykolmonobutylether. Vorzugsweise enthält das Absorptionsmedium jedoch kein physikalisches Lösungsmittel.

25 Das Absorptionsmedium kann zusätzlich noch weitere Additive, wie Korrosionsinhibitoren, benetzungsfördernde Additive und Entschäumer aufweisen.

Als Korrosionsinhibitoren können im Absorptionsmedium alle Stoffe verwendet werden, die dem Fachmann zur Absorption
30 von CO_2 unter Verwendung von Alkanolaminen als geeignete Korrosionsinhibitoren bekannt sind, insbesondere die in US 4,714,597 beschriebenen Korrosionsinhibitoren. Die Menge an Korrosionsinhibitoren kann im erfindungsgemäßen Verfahren deutlich geringer als bei einem üblichen, Ethanolamin

enthaltenden Absorptionsmedium gewählt werden, da das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Absorptionsmedium gegenüber metallischen Werkstoffen deutlich weniger korrosiv ist als die üblicherweise verwendeten Ethanolamin
5
enthaltenden Absorptionsmedien.

Als benetzungsförderndes Additiv werden vorzugsweise die aus WO 2010/089257 Seite 11, Zeile 18 bis Seite 13, Zeile 7 bekannten nichtionischen Tenside, zwitterionischen Tenside und kationischen Tenside verwendet.

10 Als Entschäumer können im Absorptionsmedium alle Stoffe verwendet werden, die dem Fachmann zur Absorption von CO₂ unter Verwendung von Alkanolaminen als geeignete Entschäumer bekannt sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Absorption von CO₂
15 aus einer Gasmischung wird die Gasmischung mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmedium in Kontakt gebracht.

Die Gasmischung kann ein Erdgas, ein Methan enthaltendes Biogas aus einer Fermentation, Kompostierung oder Kläranlage, ein Verbrennungsabgas, ein Abgas aus einer
20 Kalzinierungsreaktion, wie dem Brennen von Kalk oder der Herstellung von Zement, ein Restgas aus einem Hochofenprozess zur Eisenherstellung oder eine aus einer chemischen Umsetzung resultierende Gasmischung, wie
25 beispielsweise ein Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltendes Synthesegas oder ein Reaktionsgas einer Wasserstoffherstellung durch Dampfreformieren sein. Vorzugsweise ist die Gasmischung ein Verbrennungsabgas oder eine Gasmischung aus der Vergärung oder Kompostierung von Biomasse, besonders bevorzugt ein Verbrennungsabgas, zum
30 Beispiel aus einem Kraftwerk.

Die Gasmischung kann zusätzlich zu CO₂ noch weitere saure Gase enthalten, wie beispielsweise COS, H₂S, CH₃SH oder SO₂. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die

Gasmischung zusätzlich zu CO₂ noch H₂S. Ein
Verbrennungsabgas wird vorzugsweise vorher entschwefelt,
d.h. SO₂ wird aus der Gasmischung mit einem aus dem Stand
der Technik bekannten Entschwefelungsverfahren,
5 vorzugsweise durch eine Gaswäsche mit Kalkmilch, entfernt
bevor das erfindungsgemäße Absorptionsverfahren
durchgeführt wird.

Vorzugsweise wird die CO₂ enthaltende Gasmischung bei einem
anfänglichen Partialdruck von CO₂ von 0,01 bis 0,5 bar mit
10 dem Absorptionsmedium in Kontakt gebracht. Besonders
bevorzugt beträgt der anfängliche Partialdruck von CO₂ in
der Gasmischung von 0,05 bis 0,5 bar, insbesondere von 0,1
bis 0,5 bar und am meisten bevorzugt von 0,1 bis 0,2 bar.
Der Gesamtdruck der Gasmischung liegt vorzugsweise im
15 Bereich von 0,8 bis 10 bar, besonders bevorzugt 0,9 bis
5 bar.

Die Gasmischung weist vor dem in Kontakt bringen mit dem
Absorptionsmedium vorzugsweise einen Gehalt an CO₂ im
Bereich von 0,1 bis 50 Vol-% auf, besonders bevorzugt im
20 Bereich von 1 bis 20 Vol-% und am meisten bevorzugt im
Bereich von 10 bis 20 Vol-%.

Die Gasmischung kann zusätzlich zu CO₂ noch Sauerstoff
enthalten, vorzugsweise mit einem Anteil von 0,1 bis
25 Vol-% und besonders bevorzugt mit einem Anteil von 0,1
bis 10 Vol-%.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle zum in
Kontakt bringen einer Gasphase mit einer Flüssigphase
geeigneten Apparate verwendet werden, um die Gasmischung
mit dem Absorptionsmedium in Kontakt zu bringen.
30 Vorzugsweise werden aus dem Stand der Technik bekannte
Gaswäscher oder Absorptionskolonnen verwendet,
beispielsweise Membrankontaktoren, Radialstromwäscher,
Strahlwäscher, Venturi-Wäscher, Rotations-Sprühwäscher
Füllkörperkolonnen, Packungskolonnen oder Bodenkolonnen.

Besonders bevorzugt werden Absorptionskolonnen im Gegenstrombetrieb verwendet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Absorption von CO₂ vorzugsweise bei einer Temperatur des Absorptionsmediums im Bereich von 10 bis 80°C, besonders bevorzugt 20 bis 50°C, durchgeführt. Bei Verwendung einer Absorptionskolonne im Gegenstrombetrieb beträgt die Temperatur des Absorptionsmediums besonders bevorzugt 30 bis 60°C beim Eintritt in die Kolonne und 35 bis 70°C beim Austritt aus der Kolonne.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Absorptionsmedium absorbiertes CO₂ durch Erhöhen der Temperatur und/oder Verringern des Drucks wieder desorbiert und das Absorptionsmedium nach dieser Desorption von CO₂ wieder zur Absorption von CO₂ verwendet. Vorzugsweise erfolgt die Desorption durch Erhöhen der Temperatur. Durch einen solchen zyklischen Prozess aus Absorption und Desorption kann CO₂ aus der Gasmischung ganz oder teilweise abgetrennt und getrennt von anderen Komponenten der Gasmischung erhalten werden.

Alternativ zum Erhöhen der Temperatur oder dem Verringern des Drucks oder zusätzlich zu einer Temperaturerhöhung und/oder Druckverringerung kann auch eine Desorption durch Strippen des mit CO₂ beladenen Absorptionsmediums mit einem inerten Gas, wie zum Beispiel Luft oder Stickstoff, durchgeführt werden.

Wenn bei der Desorption von CO₂ zusätzlich auch Wasser aus dem Absorptionsmedium entfernt wird, kann dem Absorptionsmedium vor der Wiederverwendung zur Absorption gegebenenfalls noch Wasser zugesetzt werden.

Für die Desorption können alle Apparate verwendet werden, die aus dem Stand der Technik zur Desorption eines Gases aus einer Flüssigkeit bekannt sind. Vorzugsweise wird die

Desorption in einer Desorptionskolonne durchgeführt.
Alternativ kann die Desorption von CO₂ auch in einer oder mehreren Flash-Verdampfungsstufen durchgeführt werden.

Die Desorption wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 180°C durchgeführt. Bei einer Desorption durch Erhöhen der Temperatur wird die Desorption von CO₂ vorzugsweise bei einer Temperatur des Absorptionsmediums im Bereich von 50 bis 180°C, besonders bevorzugt 80 bis 150°C, durchgeführt. Die Temperatur bei der Desorption liegt dabei vorzugsweise mindestens 20 °C, besonders bevorzugt mindestens 50 °C, oberhalb der Temperatur bei der Absorption.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Desorption durch Strippen mit einem Inertgas, wie beispielsweise Luft oder Stickstoff, in einer Desorptionskolonne. Das Strippen in der Desorptionskolonne erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur des Absorptionsmediums im Bereich von 60 bis 100°C. Durch das Strippen kann mit geringem Energiebedarf ein niedriger Restgehalt des Absorptionsmediums an CO₂ nach Desorption erreicht werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Zusammensetzung des Absorptionsmediums so gewählt, dass bei einer Temperaturanhebung zur Desorption eine Entmischung des mit CO₂ beladenen Absorptionsmittels in eine wässrige CO₂-reiche und eine organische CO₂-arme flüssig Phase erfolgt. Dies ermöglicht eine Regenerierung bei niedrigeren Temperaturen und eine Einsparung von Energie bei der Regenerierung, indem nur die CO₂-reiche Phase regeneriert wird und die CO₂-arme direkt in die Absorption zurückgeführt wird. In diesen Fällen kann bereits ein energetisch günstiger Flash ausreichend sein, um das mit CO₂ beladene Absorptionsmittel zu regenerieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Absorptionsmedium nach dem in Kontakt bringen mit der Gasmischung auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine Phasentrennung in eine wässrige CO₂-reiche und eine organische CO₂-arme flüssig Phase erfolgt und aus der resultierenden zweiphasigen Mischung wird CO₂ durch Strippen mit einem Inertgas desorbiert. Als Inertgas eignen sich dabei alle Gase, die unter den Bedingungen der Desorption keine Reaktion mit den Aminen der Formel (I) eingehen, insbesondere Stickstoff und Luft. Wegen der geringen Zahl an Apparaten und des niedrigen Energiebedarfs hat diese Ausführungsform den Vorteil geringer Investitions- und Betriebskosten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Absorptionsmedium nach dem in Kontakt bringen mit der Gasmischung auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine Phasentrennung in eine wässrige CO₂-reiche und eine organische CO₂-arme flüssige Phase erfolgt und aus der wässrigen flüssigen Phase durch Reduktion des Drucks und/oder Zufuhr von Wärme CO₂ desorbiert. Die dabei resultierende flüssige Phase wird mit der bei der Phasentrennung erhaltenen organischen flüssigen Phase vereinigt und die vereinigten flüssigen Phasen werden wieder als Absorptionsmedium mit der Gasmischung in Kontakt gebracht.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung, ohne jedoch den Gegenstand der Erfindung zu beschränken.

Beispiele

Die untersuchten Absorptionsmedien sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der CO₂-Beladung, des CO₂-Hubs und der relativen Absorptionsrate wurden 150 g Absorptionsmedium in

einem thermostatisierbaren Behälter mit aufgesetztem und auf 3°C gekühltem Rückflusskühler vorgelegt. Nach Aufheizen auf 40°C bzw. 100°C wurde über eine Fritte am Behälterboden eine Gasmischung aus 14 Vol-% CO₂, 80 Vol-% Stickstoff und 6 Vol-% Sauerstoff mit einer Flussrate von 59 l/h durch das Absorptionsmedium geleitet und die CO₂-Konzentration im aus dem Rückflusskühler austretenden Gasstrom über die IR-Absorption mit einem CO₂-Analyser bestimmt. Durch Integration der Differenz des CO₂-Gehalts im eingeleiteten Gasstrom und im austretenden Gasstrom wurde die aufgenommene CO₂-Menge ermittelt und die Gleichgewichtsbeladung des Absorptionsmediums mit CO₂ berechnet. Der CO₂-Hub wurde als Differenz der bei 40°C und 100°C aufgenommenen CO₂-Mengen berechnet. Aus der Steigung der Kurve der CO₂-Konzentration im austretenden Gasstrom für den Konzentrationsanstieg von 1 Vol-% auf 12 Vol-% wurde eine relative Absorptionsrate von CO₂ im Absorptionsmedium bestimmt. Die so bestimmten Gleichgewichtsbeladungen bei 40 und 100°C in mol CO₂ / mol Amin, der CO₂-Hub in mol CO₂ / kg Absorptionsmedium und die auf Beispiel 1 mit 100 % bezogene relative Absorptionsrate von CO₂ sind in Tabelle 1 angeführt.

Abkürzungen in Tabelle 1:

| | |
|----------|--|
| MEAs: | Ethanolamin |
| 25 TADs: | 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin |
| Me-TADs: | 4-Methylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin |
| Pr-TADs: | 4-(n-Propylamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin |
| Bu-TADs: | 4-(n-Butylamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin |

11

Tabelle 1

| Beispiel | 1* | 2* | 3* | 4* | 5* | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|------|------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| Anteile in Gew.-% | | | | | | | | | | |
| Wasser | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| MEA | 30 | | | | | | | | | |
| TAD | | 30 | | | | | | | | |
| Me-TAD | | | 30 | | | 15 | 10 | 20 | | |
| Pr-TAD | | | | 30 | | 15 | | | 10 | 20 |
| Bu-TAD | | | | | 30 | | 20 | 10 | 20 | 10 |
| Beladung bei 40°C in mol/mol | 0,45 | 1,08 | ** | 1,53 | 1,38 | 1,72 | 1,40 | 1,40 | 1,38 | 1,28 |
| Beladung bei 100°C in mol/mol | 0,22 | 0,54 | ** | 0,39 | 0,20 | 0,36 | 0,28 | 0,16 | 0,30 | 0,26 |
| CO ₂ -Hub in mol/kg | 1,15 | 1,04 | ** | 1,71 | 1,66 | 2,17 | 1,71 | 2,04 | 1,56 | 1,51 |
| Relative Absorptionsrate in % | 100 | 178 | ** | 41 | 50 | 62 | 90 | 72 | 22 | 58 |

*nicht erfindungsgemäß

** Beim Begasen fiel Feststoff aus

Die Beispiele zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein höherer CO₂-Hub erzielt wird als bei Verfahren, die eine vergleichbare Menge an Ethanolamin oder TAD enthalten.

5 Für die Absorptionsmedien der Beispiele 3 bis 11 wurde außerdem die Temperatur bestimmt, bei der eine Entmischung des mit CO₂ beladenen und des CO₂-freien Absorptionsmediums beim Erhitzen eintritt. Zum Beladen mit CO₂ wurde das
10 Absorptionsmedium vor dem Verschließen des Glasbehälters mit reinem CO₂ bei 1 bar und 20°C gesättigt. Das Absorptionsmedium wurde dann in einem verschlossenen druckfesten Glasbehälter langsam erhitzt, bis eine Trübung oder Trennung in zwei flüssige Phasen erkennbar war. Die so
15 bestimmten Entmischungstemperaturen sind in Tabelle 2 angeführt. Ein mit dem Symbol > gekennzeichnete Eintrag bedeutet, dass bis zu dieser Temperatur keine Entmischung eintrat und der Versuch aus Sicherheitsgründen bei der angegebenen Temperatur beendet wurde.

Die Beispiele zeigen, dass sich durch die Verwendung einer
20 Mischung von zwei unterschiedlichen Aminen der Formel (I) eine Ausfällung von Feststoff bei der Absorption von CO₂ vermeiden lässt, wie sie bei der Verwendung von Me-TAD oder Pr-TAD als einzigem Absorptionsmittel auftritt.

Tabelle 2

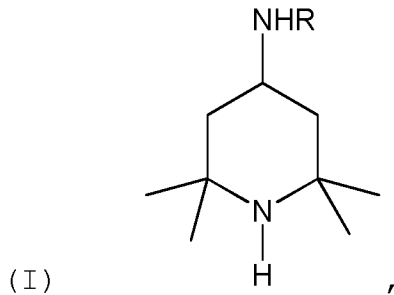
| Beispiel | Entmischungstemperatur CO ₂ -beladen in °C | Entmischungstemperatur ohne CO ₂ in °C |
|----------|--|--|
| 3* | ** | > 120 |
| 4* | ** | 70 |
| 5* | 90 | 45 |
| 6 | 107 | 80 |
| 7 | 74 | 81 |
| 8 | 94 | 100 |
| 9 | 75 | 72 |
| 10 | 98 | 45 |

* nicht erfindungsgemäß

** Beim Beladen mit CO₂ fiel Feststoff aus

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Absorption von CO₂ aus einer Gasmischung durch in Kontakt bringen der Gasmischung mit einem Absorptionsmedium umfassend Wasser und mindestens zwei
5 unterschiedliche Amine der Formel (I)



worin R ein n-Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
10 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Absorptionsmedium ein erstes Amin der Formel
(I), für das R ein Methylrest ist, und ein zweites Amin
15 der Formel (I), für das R ein n-Butylrest oder ein
n-Propylrest ist, umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Absorptionsmedium zwei unterschiedliche Amine
20 der Formel (I) in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis
1:20 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Absorptionsmedium 15 bis 50 Gew.-% Amine der
25 Formel (I) umfasst.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Absorptionsmedium kein Lösungsmittel enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der anfängliche Partialdruck von CO₂ in der
Gasmischung von 0,01 bis 0,5 bar beträgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Gasmischung ein Verbrennungsabgas ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Gasmischung aus der Vergärung oder
Kompostierung von Biomasse stammt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Gasmischung von 0,1 bis 25 Vol-% Sauerstoff
15 enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Absorptionsmedium absorbiertes CO₂ durch Erhöhen
der Temperatur und/oder Verringerung des Drucks wieder
20 desorbiert wird und das Absorptionsmedium nach dieser
Desorption von CO₂ wieder zur Absorption von CO₂
verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Absorption bei einer Temperatur im Bereich von
10 bis 80°C und die Desorption bei einer Temperatur im
Bereich von 30 bis 180°C durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass mit CO₂ beladenes Absorptionsmedium zur Desorption
mit einem inerten Gas gestrippt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01D53/14 B01D53/62 C07D211/58 C10L3/10 F23J15/04
 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 C07D C10L F23J

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, CHEM ABS Data

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | EP 1 582 250 A2 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 5 October 2005 (2005-10-05) paragraphs [0001] - [0003], [0014], [0020], [0024], [0026], [0052], [0070], [0072], [0073], [0077] ----- | 1-12 |
| X | WO 2010/089257 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; EVONIK ENERGY SERVICES GMBH [DE]; EVONIK STE) 12 August 2010 (2010-08-12) cited in the application page 3, line 2 - line 7 page 4, line 8 - line 16 page 5, line 1 - line 26 claim 6 ----- | 1-12 |

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 12 September 2012 | Date of mailing of the international search report 21/09/2012 |
|--|--|

| | |
|--|---|
| 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 Burkhardt, Thorsten |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059479

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--------------------|
| EP 1582250 | A2 | 05-10-2005 | CA 2500046 A1 |
| | | | DE 102004011427 A1 |
| | | | EP 1582250 A2 |
| | | | JP 2005254233 A |
| | | | US 2005202967 A1 |
| ----- | | | |
| WO 2010089257 | A1 | 12-08-2010 | AU 2010211074 A1 |
| | | | CN 102300622 A |
| | | | DE 102009000543 A1 |
| | | | EP 2391434 A1 |
| | | | EP 2468386 A1 |
| | | | JP 2012516761 A |
| | | | KR 20110122695 A |
| | | | TW 201041641 A |
| | | | US 2012017762 A1 |
| | | | WO 2010089257 A1 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/059479

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/14 B01D53/62 C07D211/58 C10L3/10 F23J15/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C07D C10L F23J

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 1 582 250 A2 (BASF AG [DE] BASF SE [DE]) 5. Oktober 2005 (2005-10-05) Absätze [0001] - [0003], [0014], [0020], [0024], [0026], [0052], [0070], [0072], [0073], [0077] ----- | 1-12 |
| X | WO 2010/089257 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; EVONIK ENERGY SERVICES GMBH [DE]; EVONIK STE) 12. August 2010 (2010-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 2 - Zeile 7 Seite 4, Zeile 8 - Zeile 16 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 26 Anspruch 6 ----- | 1-12 |

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 | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 12. September 2012 | 21/09/2012 |

| | |
|--|--|
| 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 Burkhardt, Thorsten |
|--|--|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059479

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1582250 | A2 | 05-10-2005 | |
| | | CA 2500046 A1 | 09-09-2005 |
| | | DE 102004011427 A1 | 29-09-2005 |
| | | EP 1582250 A2 | 05-10-2005 |
| | | JP 2005254233 A | 22-09-2005 |
| | | US 2005202967 A1 | 15-09-2005 |
| ----- | | | |
| WO 2010089257 | A1 | 12-08-2010 | |
| | | AU 2010211074 A1 | 25-08-2011 |
| | | CN 102300622 A | 28-12-2011 |
| | | DE 102009000543 A1 | 12-08-2010 |
| | | EP 2391434 A1 | 07-12-2011 |
| | | EP 2468386 A1 | 27-06-2012 |
| | | JP 2012516761 A | 26-07-2012 |
| | | KR 20110122695 A | 10-11-2011 |
| | | TW 201041641 A | 01-12-2010 |
| | | US 2012017762 A1 | 26-01-2012 |
| | | WO 2010089257 A1 | 12-08-2010 |
| ----- | | | |