

(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
5. August 2010 (05.08.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/086449 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/051204

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2010 (01.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09151885.2 2. Februar 2009 (02.02.2009) EP
09159104.0 29. April 2009 (29.04.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GARCIA ANDARCIA, Hugo, Rafael** [VE/DE]; L8/11, 68161 Mannheim (DE). **LICHTFERS, Ute** [DE/DE]; Julius-Bergmann-Str. 8, 76187 Karlsruhe (DE). **SIEDER, Georg** [DE/DE]; Robert-Stolz-Straße 5, 67098 Bad Dürkheim (DE). **SPUHL, Oliver** [DE/DE]; Liebigstr. 4, 68167 Mannheim (DE). **BRUGHMANS, Steven** [BE/DE]; Salierstr. 24, 67346 Speyer (DE).

(74) Anwalt: **PATENTANWÄLTE REITSTÖTTER KINZEBACH**; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

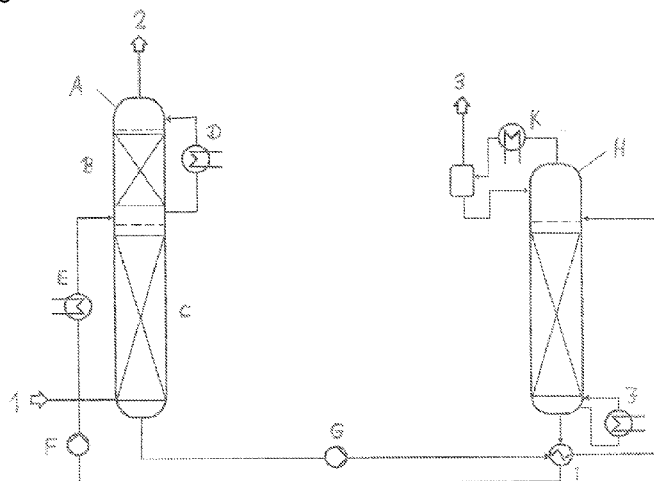
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ABSORBENT CONTAINING CYCLIC AMINES FOR REMOVING ACID GASES

(54) Bezeichnung : ZYKLISCHE AMINE ENTHALTENDES ABSORPTIONSMITTEL ZUM ENTFERNEN SAURER GASE

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to an absorbent for removing acid gases from a fluid flow, comprising an aqueous solution A) of at least one cyclic amine compound having exclusively tertiary amine groups and/or sterically hindered secondary amine groups, and B) of at least one cyclic amine compound having at least one sterically unhindered secondary amine group. The absorbent comprises, for example, an aqueous solution of A) 1-hydroxyethyl-piperidine and/or triethylenediamine and B) piperazine. The absorbent is suited especially for separating carbon dioxide from flue gases and meets the following criteria: (i) sufficient capacity at low CO₂ partial pressures; (ii) sufficiently fast absorption speed at low CO₂ partial pressures; (iii) stability toward oxygen; (iv) low vapor pressure in order to reduce solvent losses; and (v) low energy requirement for regenerating the absorbent.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/086449 A1



Ein Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom umfasst eine wässrige Lösung A) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit ausschließlich tertiären Amingruppen und/oder sterisch gehinderten sekundären Amingruppen, und B) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit wenigstens einer sterisch ungehinderten sekundären Amingruppe. Das Absorptionsmittel umfasst z. B. eine wässrige Lösung von A) 1-Hydroxyethyl-piperidin und/oder Triethylendiamin und B) Piperazin. Das Absorptionsmittel eignet sich besonders zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen und erfüllt folgende Kriterien: (i) Ausreichende Kapazität bei kleinen CO₂-Partialdrücken; (ii) ausreichend schnelle Absorptionsgeschwindigkeit bei kleinen CO₂-Partialdrücken; (iii) Stabilität gegenüber Sauerstoff; (iv) geringer Dampfdruck zur Verminderung von Lösungsmittelverlusten; und (v) geringer Energiebedarf zur Regeneration des Absorptionsmittels.

Zyklische Amine enthaltendes Absorptionsmittel zum Entfernen saurer Gase

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von sauren Gasen aus Fluidströmen, insbesondere zum Entfernen von Kohlendioxid aus Rauchgasen.

Die Entfernung von Kohlendioxid aus Rauchgasen ist aus verschiedenen Gründen wünschenswert, insbesondere aber zur Verminderung der Emission von Kohlendioxid,
10 die als Hauptursache für den so genannten Treibhauseffekt angesehen wird.

Im industriellen Maßstab werden zur Entfernung von Sauer gasen, wie Kohlendioxid, aus Fluidströmen häufig wässrige Lösungen organischer Basen, z. B. Alkanolamine, als Absorptionsmittel eingesetzt. Beim Lösen von Sauer gasen bilden sich dabei aus
15 der Base und den Sauer gasbestandteilen ionische Produkte. Das Absorptionsmittel kann durch Erwärmen, Entspannen auf einen niedrigeren Druck oder Strippen regeneriert werden, wobei die ionischen Produkte zu Sauer gasen zurück reagieren und/oder die Sauer gase mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmittel wiederverwendet werden.

20 Rauchgase weisen sehr geringe Kohlendioxid-Partialdrücke auf, da sie in der Regel bei einem Druck nahe dem Atmosphärendruck anfallen und typischerweise 3 bis 20 Vol.-% Kohlendioxid enthalten. Anders als Fluide wie Erdgas oder Synthesegas enthalten Rauchgase außerdem Sauerstoff. Der Sauerstoff löst sich in geringen Spuren auch im
25 Absorptionsmittel und kann dort bei erhöhten Temperaturen zu einer Degradation des Amins führen. Ein Absorptionsmittel zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen sollte folgende Kriterien erfüllen: (i) Ausreichende Kapazität bei kleinen CO₂-Partialdrücken; (ii) ausreichend schnelle Absorptionsgeschwindigkeit bei kleinen CO₂-Partialdrücken; (iii) Stabilität gegenüber Sauerstoff; (iv) geringer Dampfdruck zur Verminderung von Lösungsmittelverlusten; und (v) geringer Energiebedarf zur Regenera
30 tion des Absorptionsmittels.

Unter der Bezeichnung Fluor Econamine ist eine auf Monoethanolamin (MEA) basierende Technologie zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen bekannt (vgl.
35 z.B. Second National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Department of Energy, Alexandria VA, USA, May 5-8, 2003 unter dem Titel: Fluor's Econamine FG PlusSM Technology; An Enhanced Amine-Based CO₂ Capture Process).

2

Gemische aus MDEA und Piperazin werden in der Literatur als ebenfalls geeignete Lösungsmittel zur CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen beschrieben (Closman, F.; Nguyen, T.; Rochelle, G.T: MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture, GHGT-9, Washington DC, USA 2008, Nov 16 – 20).

5

Technologien auf Basis von Monoethanolamin zeichnen sich zwar durch eine hohe Reaktivität zwischen dem Amin und Kohlendioxid aus. Die hohe Reaktivität geht aber nachteilig mit einer hohen Absorptionsenthalpie und damit einem hohen Energiebedarf zur Regeneration einher. Andere Alkanolamine wie etwa Diethanolamin oder Methyl-
10 diethanolamin, die einen geringeren Energiebedarf zur Regeneration aufweisen, eignen sich auf Grund ihrer langsameren Reaktionskinetik zwischen Kohlendioxid und Amin für diese Trennaufgabe nur bedingt.

15

In der EP-A 558019 werden wässrige Lösungen sterisch gehinderter Amine zur Entfernung von Kohlendioxid aus Rauchgasen beschrieben.

20

Die WO 2007/144372 offenbart ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, in dem der Partialdruck des Kohlendioxids im Gasstrom weniger als 200 mbar beträgt, z. B. aus Rauchgas, durch Inkontaktbringen mit einer wässrigen
Lösung eines tertiären aliphatischen Alkanolamins und eines Aktivators, insbesondere
3-Methylaminopropylamin.

25

Die WO 2005/087349 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, in dem der Partialdruck des Kohlendioxids im Gasstrom weniger als
200 mbar beträgt, wobei man den Gasstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in
Kontakt bringt, das eine wässrige Lösung (A) einer Aminverbindung mit wenigstens
zwei tertiären Aminogruppen im Molekül und (B) eines Aktivators, der unter primären
und sekundären Aminen ausgewählt ist, umfasst.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus Fluidströmen, insbesondere zur Entfernung von Kohlendioxid aus Rauchgasen, anzugeben, das die obigen Anforderungen besser erfüllt als die aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmittel.

35

Die Erfindung stellt ein Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluid bereit, das eine wässrige Lösung

A) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit ausschließlich tertiären Aminogruppen und/oder sterisch gehinderten sekundären Aminogruppen und

3

B) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit wenigstens einer sterisch ungehinderten sekundären Amingruppe umfasst.

Die zyklische Aminverbindung A) weist vorzugsweise eine Molmasse von 250 g/mol oder weniger auf. Die zyklische Aminverbindung B) weist vorzugsweise eine Molmasse von 200 g/mol oder weniger auf.

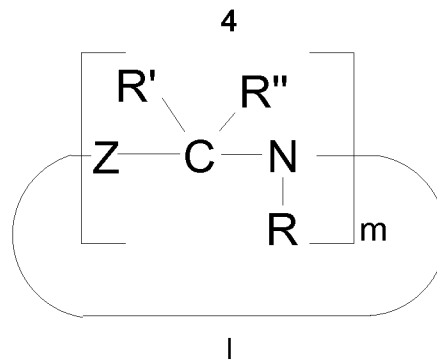
Die erfindungsgemäß verwendeten zyklischen Aminverbindungen umfassen einen gesättigten Heterozyklus mit wenigstens einem Stickstoffatom als Ringatom. Unter tertiären Amingruppen werden vorliegend Amingruppen verstanden, worin das Stickstoffatom mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden ist. Unter sterisch gehinderten sekundären Amingruppen werden vorliegend Amingruppen verstanden, worin das Stickstoffatom mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden ist und wenigstens ein zum Stickstoffatom benachbartes Kohlenstoffatom (α -Kohlenstoff) nicht mehr als ein Wasserstoffatom trägt. Mit anderen Worten trägt wenigstens ein α -Kohlenstoff wenigstens einen exozyklischen, von Wasserstoff verschiedenen Substituenten. Sterisch ungehinderte sekundäre Amingruppen sind solche, worin alle α -Kohlenstoffe als CH_2 -Gruppen vorliegen.

Das Gewichtsverhältnis von A) zu B) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4, insbesondere 1 bis 3.

Im Allgemeinen beträgt die Gesamtkonzentration von A) + B) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%.

Die Aminverbindungen werden in Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt. Die Lösungen können zusätzlich physikalische Lösungsmittel enthalten, die z. B. ausgewählt sind unter Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivaten, aliphatischen Säureamiden (Acetylmorpholin, N-Formylmorpholin), N-alkylierten Pyrrolidonen und entsprechenden Piperidonen, wie N-Methylpyrrolidon (NMP), Propylencarbonat, Methanol, Dialkylethern von Polyethylenglykolen und Gemischen davon. In bestimmten Ausführungsformen enthält das Absorptionsmittel kein physikalisches Lösungsmittel, d. h. das Absorptionsmittel besteht im Wesentlichen aus den Aminverbindungen A) und B) und Wasser.

In bevorzugten Ausführungsformen weist die zyklische Aminverbindung A) einen 5- bis 7-gliedrigen Ring der allgemeinen Formel I auf,

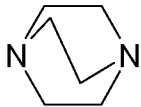


5 worin m für 1, 2 oder 3 steht; R für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht; oder für den Fall, dass m für 2 steht, zwei Reste R gemeinsam eine C₂-C₃-Alkylenbrücke bilden können; R' für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht; R'' für H oder C₁-C₄-Alkyl steht; Z für eine Bindung oder C₁-C₆-Alkylen steht, mit der Maßgabe, dass in jeder Wiederholungseinheit wenigstens einer der Reste R, R' oder R'' von H verschieden ist.

10

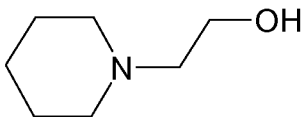
Spezifische Beispiele für die zyklische Aminverbindung A) sind:

Triethylendiamin

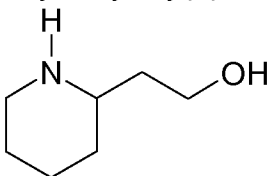


15

1-Hydroxyethylpiperidin

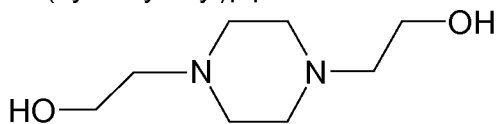


2-Hydroxyethylpiperidin

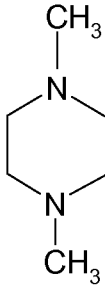


20

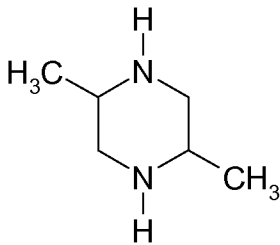
Bis(hydroxyethyl)piperazin



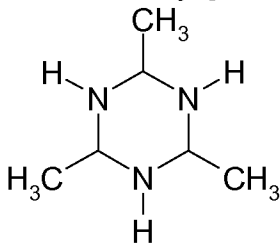
25 N,N'-Dimethylpiperazin



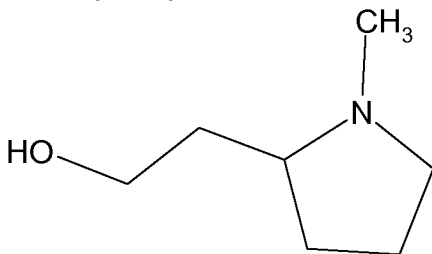
2,5-Dimethylpiperazin



5 2,4,6-Trimethyl-[1,3,5]triazinan

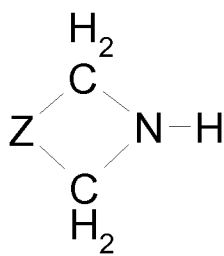


1-Methyl-2-pyrrolidinethanol



10

In bevorzugten Ausführungsformen weist die zyklische Aminverbindung B) die allgemeine Formel II auf,



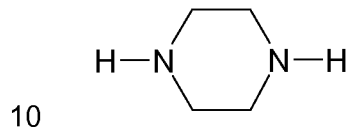
15

II

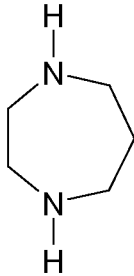
worin Z für C₂-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch O oder eine Gruppe NR^{'''} unterbrochen ist, worin R^{'''} für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht, und das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach substituiert ist.

Spezifische Beispiele für die zyklische Aminverbindung B) sind:

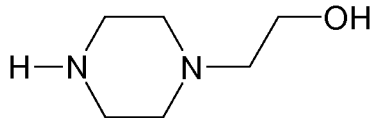
Piperazin



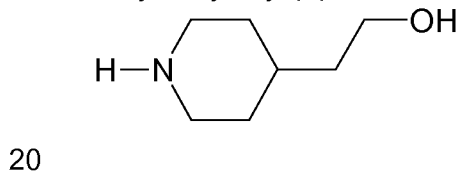
Homopiperazin



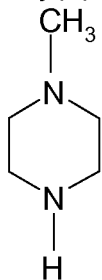
15 1-Hydroxyethyl-piperazin



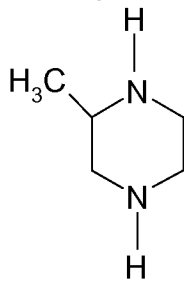
4-Hydroxyethyl-piperidin



1-Methylpiperazin



2-Methylpiperazin



5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Absorptionsmittel umfassen eine wässrige Lösung von

- A) 1-Hydroxyethyl-piperidin und/oder Triethylendiamin; und
- B) Piperazin.

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

15 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Entfernen saurer Gase, insbesondere von Kohlendioxid, aus einem Fluidstrom, wobei man den Fluidstrom mit einem oben definierten Absorptionsmittel in Kontakt bringt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorptionsmittel ist geeignet zur Behandlung von Fluiden, insbesondere Gasströmen aller Art. Bei den sauren Gasen handelt es sich insbesondere um CO₂, H₂S, COS und Mercaptane. Außerdem können auch SO₃, SO₂, CS₂ und HCN entfernt werden.

25 Fluide, welche die sauren Gase enthalten, sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Spaltgas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas, Deponiegase und Verbrennungsgase, und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids).

30 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorptionsmittel ist besonders zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Fluidströmen geeignet.

In bevorzugten Ausführungsformen entstammt der Fluidstrom

- a) der Oxidation organischer Substanzen,

8

- b) der Kompostierung oder Lagerung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe, oder
- c) der bakteriellen Zersetzung organischer Substanzen.

5 In einigen Ausführungsformen beträgt der Partialdruck von Kohlendioxid im Fluidstrom weniger als 500 mbar, z. B. 30 bis 150 mbar.

Die Oxidation kann unter Flammerscheinung, d. h. als herkömmliche Verbrennung, oder als Oxidation ohne Flammerscheinung, z. B. in Form einer katalytischen Oxidation oder Partialoxidation, durchgeführt werden. Organische Substanzen, die der Verbrennung unterworfen werden, sind üblicherweise fossile Brennstoffe wie Kohle, Erdgas, Erdöl, Benzin, Diesel, Raffinate oder Kerosin, Biodiesel oder Abfallstoffe mit einem Gehalt an organischen Substanzen. Ausgangsstoffe der katalytischen (Partial-) Oxidation sind z. B. Methanol oder Methan, das zu Ameisensäure oder Formaldehyd umgesetzt werden kann.

Abfallstoffe, die der Oxidation, der Kompostierung oder Lagerung unterzogen werden, sind typischerweise Hausmüll, Kunststoffabfälle oder Verpackungsmüll.

20 Die Verbrennung der organische Substanzen erfolgt meistens in üblichen Verbrennungsanlagen mit Luft. Die Kompostierung und Lagerung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe erfolgt im Allgemeinen auf Mülldeponien. Das Abgas bzw. die Abluft derartiger Anlagen kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.

25 Als organische Substanzen für bakterielle Zersetzung werden üblicherweise Stalldung, Stroh, Jauche, Klärschlamm, Fermentationsrückstände und dergleichen verwendet. Die bakterielle Zersetzung erfolgt z.B. in üblichen Biogasanlagen. Die Abluft derartiger Anlagen kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.

30 Das Verfahren eignet sich auch zur Behandlung der Abgase von Brennstoffzellen oder chemischer Synthesenanlagen, die sich einer (Partial-) Oxidation organischer Substanzen bedienen.

35 Die Fluidströme der obigen Genese a), b) oder c) können beispielsweise entweder den Druck aufweisen, der etwa dem Druck der Umgebungsluft entspricht, also z. B. Normaldruck oder einen Druck, der vom Normaldruck um bis zu 1 bar davon abweicht.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtungen umfassen wenigstens eine Waschkolonne, z. B. Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, und/oder andere Absorber wie Membrankontaktoren, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rotations-Sprühwäscher. Die Behandlung des Gasstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Waschkolonne im Gegenstrom. Der Gasstrom wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 30 bis 70°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 30 bis 60°C am Kopf der Kolonne und 40 bis 70°C am Boden der Kolonne. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d. h. ein an diesen Bestandteilen abgereichertes Produktgas (Beigas) und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

In einer vorteilhaften Ausführungsform führt man die Entfernung des Sauerstoffes in einer im Gegenstrom betriebenen Waschkolonne, bei der sich im Inneren eine diskontinuierliche flüssige Phase ausbildet, in Gegenwart von im Inneren der Waschkolonne vorhandenen Aktivkohle durch. Die einzusetzende Waschkolonne enthält zudem die üblicherweise verwendeten Einbauten wie beispielsweise Füllkörper oder Packungen. Die Aktivkohle weist bevorzugt einen Kohlenstoffgehalt von über 90 Gew.-% und eine BET-Oberfläche von 300 bis 2000 m²/g auf. Ihre Konzentration beträgt im Allgemeinen 1 bis 2000 g Aktivkohle pro m³ Volumen der Waschkolonne. Die Aktivkohle kann auf verschiedene Arten zugeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird sie im flüssigen Absorptionsmittel suspendiert. In diesem Fall liegt ihre Partikelgröße bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1000 µm, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 µm. Bezogen auf das flüssige Absorptionsmittel beträgt die Konzentration der suspendierten Aktivkohle bevorzugt 0,01 bis 20 kg pro m³, besonders bevorzugt 1 bis 10 kg pro m³. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird sie in örtlich fixierter Form innerhalb der Waschkolonne angebracht. In diesem Fall befindet sich die Aktivkohle beispielsweise in fest angebrachten flüssigkeits- und gasdurchlässigen Taschen (etwa in Form von Aktivkohle-Pellets) oder in mit Aktivkohle beschichteten Packungen oder Füllkörpern fixiert in der Waschkolonne. Bezogen auf das Volumen der Waschkolonne beträgt die Konzentration der fixierten Aktivkohle bevorzugt 1 g bis 2 kg pro m³, besonders bevorzugt 100 g bis 1 kg pro m³. Durch die Gegenwart von Aktivkohle wird die Absorptionsgeschwindigkeit des flüssigen Absorptionsmittels gesteigert, was zu einer noch effektiveren Verfahrensführung führt. Weitere Details zum Einsatz von Aktivkohle in der Absorption von Sauerstoffen in wässrigen alkalischen Absorptionsmitteln sind in der europäischen Prioritätsschrift mit dem Aktenzeichen EP-Az. 09 154 427.0 beschrieben.

Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel kann das Kohlendioxid in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vorzugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

Im Allgemeinen regeneriert man das beladene Absorptionsmittel durch

- a) Erwärmung, z. B. auf 70 bis 130 °C,
- 10 b) Entspannung,
- c) Strippen mit einem inerten Fluid

oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen.

15 In der Regel wird das beladene Absorptionsmittel zur Regeneration erwärmt und das freigesetzte Kohlendioxid wird z. B. in einer Desorptionskolonne abgetrennt. Bevor das regenerierte Absorptionsmittel wieder in den Absorber eingeführt wird, wird es auf eine geeignete Absorptionstemperatur abgekühlt. Um die im heißen regenerierten Absorptionsmittel enthaltene Energie auszunutzen, ist es bevorzugt, das beladene Absorptionsmittel aus dem Absorber durch Wärmetausch mit dem heißen regenerierten Absorptionsmittel vorzuerwärmen. Durch den Wärmetausch wird das beladene Absorptionsmittel auf eine höhere Temperatur gebracht, so dass im Regenerationsschritt ein geringerer Energieeinsatz erforderlich ist. Durch den Wärmetausch kann auch bereits eine teilweise Regenerierung des beladenen Absorptionsmittels unter Freisetzung von Kohlendioxid erfolgen. Der erhaltene gas-flüssig-gemischtphasige Strom wird in ein Phasentrenngefäß geleitet, aus dem das Kohlendioxid abgezogen wird; die Flüssigphase wird zur vollständigen Regeneration des Absorptionsmittels in die Desorptionskolonne geleitet.

30 Vor der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel-Behandlung wird das Rauchgas vorzugsweise einer Wäsche mit einer wässrigen Flüssigkeit, insbesondere mit Wasser, unterzogen, um das Rauchgas abzukühlen und zu befeuchten (quenchen). Bei der Wäsche können auch Stäube oder gasförmige Verunreinigungen wie Schwefeldioxid entfernt werden.

35

Die Erfindung wird durch die beigefügten Zeichnungen und die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Figur 1 zeigt eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage.

Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Doppelrührzelle, die zur Bestimmung
5 der relativen Absorptionsraten verschiedener Absorptionsmittel dient.

In Figur 1 haben die verwendeten Bezugszeichen folgende Bedeutung:

10	1	=	Rauchgas
	2	=	An Kohlendioxid verarmtes Rauchgas
	3	=	Abgetrenntes Kohlendioxid
	A	=	Absorptionskolonne
	B	=	Wasserwäsche
15	C	=	Absorption
	D	=	Kühler
	E	=	Kühler
	F	=	Pumpe
	G	=	Pumpe
20	H	=	Desorptionskolonne
	I	=	Wärmetauscher
	J	=	Verdampfer (Reboiler)
	K	=	Kondensator

25 Gemäß Figur 1 wird Rauchgas 1 in den unteren Teil der Absorptionskolonne A geleitet und im Gegenstrom mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht. Das an Kohlendioxid verarmte Rauchgas wird im oberen Teil der Absorptionskolonne mit Wasser ge-
waschen und über Kopf als Strom 2 aus der Kolonne geführt. Das mit Kohlendioxid
30 beladene Absorptionsmittel wird am Boden der Absorptionskolonne A entnommen und über die Pumpe G und dem Wärmetauscher I in die Desorptionskolonne H geführt. Im unteren Teil der Desorptionskolonne wird das beladene Absorptionsmittel über den
Verdampfer J erwärmt. Durch die Temperaturerhöhung geht ein Teil des absorbierten Kohlendioxids wieder in die Gasphase über. Diese wird am Kopf der Desorptionsko-
35 lonne H abgeführt und im Kondensator K abgekühlt. Auskondensiertes Absorptionsmittel wird über den Kopf wieder zurückgeführt. Das gasförmige Kohlendioxid wird als Strom 3 entnommen. Das regenerierte Absorptionsmittel wird über die Pumpe F und dem Kühler E wieder zur Absorptionskolonne A rückgeführt.

In der Figur 2 haben verwendeten Bezugszeichen folgende Bedeutung:

- A = Kohlendioxid-Vorratsbehälter
B = Doppelrührzelle
C = Thermostatierung
5 D = Dosierventil
E = Druckmeßgerät

In der Doppelrührzelle B liegt eine untere flüssige Phase des zu testenden Absorptionsmittels vor, die über eine Phasengrenzfläche mit der darüberliegenden Gasphase in
10 Kontakt steht. Flüssig- und Gasphase sind jeweils mit einem Rührer durchmischbar. Die Doppelrührzelle B ist über das Dosierventil D mit einem Kohlendioxid-Vorratsbehälter verbunden. Der Druck in der Doppelrührzelle B kann mit dem Druckmeßgerät E bestimmt werden. Bei der Messung wird der Kohlendioxid-Volumenstrom aufgezeichnet, der sich einstellt, um einen vorgegebenen Druck in der Doppelrührzelle
15 B einzuhalten.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- MEA = Monoethanolamin
20 MDEA = Methyldiethanolamin
TEDA = Triethylendiamin
1-HEPi = 1-Hydroxyethylpiperidin
PIP = Piperazin
MPE = 1-Methyl-2-pyrrolidinethanol
25 AC = Aktivkohle

Beispiel 1: Relative Kreislaufkapazität und relativer Dampfmengenbedarf zur Regeneration bei erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Absorptionsmitteln

30 Zur Bestimmung der Kohlendioxid-Kreislaufkapazität und des Regenerationsbedarfs wurden Laborversuche mit verschiedenen, mit Kohlendioxid beladenen Absorptionsmitteln durchgeführt. Als Vergleichsbasis dient eine 30 Gew.-%ige Lösung von Monoethanolamin in Wasser sowie ein mit Piperazin aktiviertes Methyldiethanolamin-Lösungsmittel.

35 Zur Ermittlung der relativen Kreislaufkapazität und der Abschätzung des relativen Dampfmengenbedarfs zur Regeneration des Absorptionsmittels wurden die Gleichgewichtsbeladungen von Kohlendioxid im Absorptionsmittel in Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Partialdruck bei 40 (für Absorbersumpf) und 120°C (für Desorbersumpf) be-

stimmt. Diese Messungen wurden für alle in der Tabelle 1 aufgeführten Systeme durchgeführt. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung wurde ein Glasdruckgefäß mit einem Volumen von ca. 100 cm³ eingesetzt. In diesem wurde eine definierte Menge des Absorptionsmittel vorgelegt, das Gefäß evakuiert, und bei konstanter Temperatur Kohlendioxid stufenweise über ein definiertes Gasvolumen zudosiert. Die in der Flüssigphase gelöste Menge Kohlendioxid wurde unter Berücksichtigung der Gasraumkorrektur durch die darüberstehende Gasphase berechnet.

Für die Abschätzungen der Kreislaufkapazität des Absorptionsmittels wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Der Absorber wird bei einem Gesamtdruck von einem bar mit einem Kohlendioxid-haltigen Rauchgas mit einem Kohlendioxid-Partialdruck von 130 hPa (entspricht in etwa 13 Vol.-% Kohlendioxid im Rauchgas bei Atmosphärendruck) beaufschlagt.
2. Im Absorbersumpf herrscht eine Temperatur von 40°C.
3. Bei der Regeneration herrscht im Desorbersumpf eine Temperatur von 120°C.
4. Im Absorbersumpf wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. Der Kohlendioxid-Gleichgewichtspartialdruck ist somit gleich dem Feedgas-Partialdruck von 130 hPa.
5. Bei der Desorption herrscht ein Kohlendioxid-Partialdruck von 100 hPa im Desorbersumpf.
6. Bei der Desorption wird ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Kapazität des Absorptionsmittels wurde aus der Beladung (in Nm³ Kohlendioxid / t Absorptionsmittel) am Schnittpunkt der 40°C-Gleichgewichtskurve mit der Linie des konstanten Feedgas-Kohlendioxid-Partialdruckes von 13 kPa (beladene Lösung am Absorbersumpf im Gleichgewicht) und aus der Beladung am Schnittpunkt der 120°C-Gleichgewichtskurve mit der Linie des konstanten Partialdrucks von 100 hPa (regenerierte Lösung am Desorbersumpf im Gleichgewicht) ermittelt. Die Differenz beider Beladungen ist die Kreislaufkapazität des jeweiligen Lösungsmittels. Eine große Kapazität bedeutet, dass weniger Lösungsmittel im Kreis gefahren werden muss und damit die Apparate wie beispielsweise Pumpen, Wärmetauscher aber auch Rohrleitungen kleiner dimensioniert werden können. Weiterhin beeinflusst die Umlaufmenge auch die zum Regenerieren notwendige Energie.

Ein weiteres Maß für die Anwendungseigenschaften eines Absorptionsmittels ist die Steigung der Arbeitsgeraden im McCabe-Thiele-Diagramm des Desorbers. Für die Verhältnisse im Sumpf des Desorbers liegt die Arbeitsgerade in der Regel sehr nahe bei der Gleichgewichtslinie, so dass die Steigung der Gleichgewichtskurve näherungs-

weise der Steigung der Arbeitsgeraden gleichgesetzt werden kann. Bei konstanter Flüssigkeitsbelastung ist zur Regeneration eines Absorptionsmittels mit einer großen Steigung der Gleichgewichtskurve eine geringere Stripddampfmenge erforderlich. Der Energiebedarf zur Erzeugung des Stripddampfes trägt wesentlich zum Gesamtenergiebedarf des Kohlendioxid-Absorptionsprozesses bei.

Zweckmäßigerweise gibt man den Reziprokwert der Steigung an, da dieser direkt proportional zur benötigten Dampfmenge pro Kilogramm Absorptionsmittel ist. Dividiert man den Reziprokwert durch die Kapazität des Absorptionsmittels, so erhält man einen Vergleichswert, der direkt eine relative Aussage über die benötigte Dampfmenge pro absorbiertes Kohlendioxid-Menge ermöglicht.

In Tabelle 1 sind für erfindungsgemäße Absorptionsmittel die Werte der relativen Kreislaufkapazität und des relativen Dampfmengebedarfs dargestellt (normiert auf MEA). Im Vergleich zu 30 Gew.-% MEA ist die relative Kreislaufkapazität beim Einsatz eines erfindungsgemäßen Lösungsmittel zwischen 3 und 46 % größer. Der relative Dampfmengebedarf ist für die erfindungsgemäße Lösungsmittel signifikant niedriger als für das Vergleichslösungsmittel MEA, was in der großtechnischen Anwendung ein enormes Sparpotenzial darstellt. Das Vergleichsabsorptionsmittel aus MDEA und Piperazin zeigt hinsichtlich der Kapazität und des Energiebedarfes ebenfalls eine deutliche Verbesserung gegenüber Monoethanolamin.

Beispiel 2: Relative Absorptionsraten bei erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Absorptionsmitteln

Zur Bestimmung der Stofftransportgeschwindigkeit des Kohlendioxids aus dem Gasstrom in das Absorptionsmittel wurden Messungen in einer Doppelrührzelle (Figur 2) durchgeführt. Die Stofftransportgeschwindigkeit setzt sich bei einer Reaktivabsorption sowohl aus dem physikalischen Stofftransport als auch der Reaktionskinetik zwischen dem Absorptionsmittel und dem Kohlendioxid zusammen. Diese beiden Einflussgrößen können in der Doppelrührzelle als summarischer Parameter gemessen werden. Als Vergleichsbasen dienten 31,2 Gew.-% Monoethanolamin (MEA) in Wasser, sowie 25 Gew.-% Methyldiethanolamin mit 15 Gew.-% Piperazin in Wasser. Die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel enthielten 15 bis 30 Gew.-% des zyklischen tertiären Amines und 15 Gew.-% Piperazin.

Die Doppelrührzelle hatte einen inneren Durchmesser von 85 mm und ein Volumen von 509 ml. Die Zelle wurde während der Versuche auf 50°C thermostatisiert. Zur Durchmischung der Gas- und Flüssigphase war die Zelle gemäß der schematischen

Darstellung mit zwei Rührern ausgerüstet. Vor Beginn des Versuches wurde die Doppelrührzelle evakuiert. Ein definiertes Volumen des entgasten Absorptionsmittels wurde in die Doppelrührzelle gefördert und auf 50°C thermostatisiert. Während des Aufheizens des unbeladenen Absorptionsmittels wurden bereits die Rührer eingeschaltet. Die

5 Rührerdrehzahl wurde so gewählt, dass sich eine ebene Phasengrenzfläche zwischen der Flüssigphase und Gasphase einstellt. Eine Wellenbildung an der Phasengrenzfläche ist zu vermeiden, da hierdurch keine definierte Phasengrenzfläche vorliegen würde. Nachdem die gewünschte Versuchstemperatur erreicht wurde, wurde über ein Regelventil Kohlendioxid in den Reaktor eingeleitet. Der Volumenstrom wurde so geregelt, dass in der Doppelrührzelle während des Versuchs ein konstanter Druck von

10 50 hPa abs (entspricht Kohlendioxid-Partialdruck) herrschte. Mit zunehmender Versuchsdauer nahm der Volumenstrom an Kohlendioxid ab, da das Absorptionsmittel mit der Zeit gesättigt wurde und somit die Absorptionsrate abnahm. Der Volumenstrom an Kohlendioxid, der in die Doppelrührzelle strömte, wurde über die gesamte Versuchsdauer registriert. Das Versuchsende war erreicht sobald kein Kohlendioxid mehr in die

15 Doppelrührzelle strömte. Das Absorptionsmittel lag am Versuchsende nahezu im Gleichgewichtszustand vor.

Zur Auswertung der Versuche wurde die Absorptionsrate in mol CO₂ / (m³ Absorptionsmittel · min) in Abhängigkeit von der Beladung des Absorptionsmittels bestimmt. Die Absorptionsrate wurde aus dem registrierten Volumenstrom an Kohlendioxid und dem eingefüllten Volumen an Absorptionsmittel berechnet. Die Beladung wurde aus der akkumulierten Menge an Kohlendioxid, die der Doppelrührzelle zugeführt wurde, und der eingefüllten Masse an Absorptionsmittel bestimmt.

25 In Tabelle 2 sind die mittleren relativen Absorptionsraten von verschiedenen Absorptionsmitteln, normiert auf die mittlere Absorptionsrate von 25 Gew.-% MDEA/15 Gew.-% PIP, dargestellt. Die mittlere Absorptionsrate wurde wie folgt ermittelt: Ausgehend von der maximalen Beladung des Absorptionsmittel (nahezu Gleichgewichtszustand bei

30 einem CO₂-Partialdruck von 50 hPa und einer Temperatur von 50 °C) wurden die Absorptionsraten bei 75, 50 und 20 % Beladung der maximalen Beladung bestimmt und gemittelt. Absorptionsraten bei kleiner 20 % Beladung werden bei der Mittelung nicht berücksichtigt, da das Absorptionsmittel im technischen Prozess mit einer Restbeladung an CO₂ in den Absorptionsapparat gelangt.

35 Im Vergleich zu dem MDEA/PIP-Absorptionsmittel sind die Absorptionsraten der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel größer, teilweise sogar größer als die von Monoethanolamin, das sehr reaktiv gegenüber CO₂ ist.

Für das Absorptionsmittel bestehend aus 15 Gew.-% PIP und 25 Gew.-% TEDA und 0,1 Gew.-% Aktivkohle konnte eine weitere Erhöhung der Absorptionsraten im Vergleich zu einem Absorptionsmittel bestehend aus 15 Gew.-% PIP und 25 Gew.-% TEDA beobachtet werden. Durch die Zugabe der Aktivkohle hat sich die Absorptionsrate um
5 mehr als den Faktor 2 erhöht.

Unter Berücksichtigung von Beispiel 1 wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bei Betrachtung aller drei Kriterien – zyklische Kapazität, Regenerationsbedarf und Absorptionsrate – sowohl gegenüber MEA als auch der Mischung bestehend aus MDEA und PIP Vorteile aufzeigt. So würde eine wässrige MEA-Lösung
10 zwar eine sehr hohe Absorptionsrate aufweisen, aber ebenso auch einen sehr hohen Energiebedarf bei der Regeneration. Umgekehrt würde eine wässrige Mischung aus MDEA und PIP nur eine unzureichend niedrige Absorptionsrate aufweisen, was bei der technischen Umsetzung eine wesentlich größere Absorberkolonne erfordern würde.
15 Die Beispiele 1 und 2 belegen, dass durch den Einsatz einer entsprechenden Mischung überraschenderweise ein sehr ausgewogenes Absorptionsmittel erhalten wird, welches sowohl eine hohe Absorptionsrate aufweist als auch einen sehr niedrigen Energiebedarf zur Regeneration erfordert.

20 Beispiel 3: Sauerstoffstabilität von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Absorptionsmittel

Zur Untersuchung der Sauerstoffstabilität der wässrigen Aminmischungen wurden die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. In einem durch ein Ölbad
25 beheizbaren Autoklaven wurden etwa 150 ml der Absorptionsmittel vorgelegt. Bei einer Temperatur von 40 °C wurde in diese Probe kontinuierlich ein Gasgemisch ($V = 7,5$ NI/h) bestehend aus 33 Vol% CO₂, 14 Vol% Sauerstoff und 53 Vol% Stickstoff geleitet, zusätzlich wurde die Flüssigkeit mit 10 NI/h Stickstoff überdeckt. Zur Verteilung des Gases in die gesamte Flüssigkeit wurde eine Metallfritte verwendet. Zur Verhinderung
30 von Absorptionsverlusten befindet sich oberhalb des Autoklaven ein Rückflusskühler, der bei einer Temperatur von 4 °C betrieben wird. Die Konzentration an CO₂ am Austritt des Rückflusskühlers wird mittels einer IR-Sonde bestimmt. Sobald das Absorptionsmittel vollständig mit CO₂ beladenen ist, steigt die mit der IR-Sonde gemessene CO₂-Konzentration sprunghaft an. Die Zufuhr an Gas wird gestoppt und die Probe wird
35 auf 100 °C aufgeheizt. Zum Strippen der Probe wird nun ausschließlich Stickstoff in das Absorptionsmittel geleitet. Während des Strippens der Probe wird die Konzentration am Austritt des Rückflusskühlers ebenfalls mit der IR-Sonde überwacht. Sobald die CO₂-Konzentration nahezu 0 beträgt, wird der Inhalt des Autoklaven auf 40 °C abgekühlt und der Zyklus wiederholt sich von neuem. Durch diesen Zyklus wird der Absorp-

tionsvorgang und Desorptionsvorgang nachgestellt. Nach jedem Zyklus wird eine kleine Probe des Absorptionsmittels entnommen und mittels Gaschromatographie auf seine Bestandteile (Amingehalte) untersucht. Diese Versuche werden über mehrere hundert Stunden durchgeführt und erlauben somit eine Aussage über die Stabilität des Absorptionsmittels. Es wird somit ein Summenparameter für die Stabilität ermittelt, da sowohl die Sauerstoffstabilität, die thermische Stabilität als auch die Stabilität des Amins gegenüber CO₂ bestimmt wird.

Für die in Tabelle 3 aufgeführten Beispiele wurde jeweils eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der mindestens 2 Autoklaven parallel betrieben wurde. Ein Autoklav wurde mit einer 30 Gew.-% Monoethanolaminlösung betrieben, der zweite mit einem zu testenden Absorptionsmittel. Als Maß wurde der relative Aminverlust der Aminverbindung A) im Vergleich zum Verlust an MEA dargestellt. D.h. bei 100 % ist die Aminverbindung A) genauso stabil wie MEA bzw. bei 10 % um den Faktor 10 stabiler.

Die Stabilität von Piperazin wurde bereits von Freeman et al. untersucht. Die Ergebnisse sind u.a. beschrieben in Freeman, S. A.; Dugas, R. van Wagener, D., Nguyen, T.; Rochelle G.T.: Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine, GHGT-9, 2008 Nov 16 -20, Washington DC, USA. In diesen Untersuchungen wurde gefunden, dass Piperazin im Vergleich zu Monoethanolamin 4-mal stabiler gegenüber Sauerstoff ist, und im Vergleich zu Monoethanolamin keine thermische Degradation zeigt.

Tabelle 1: Relative Kreislaufkapazität und Dampfmengenbedarf normiert auf MEA

Zusammensetzung in Gew.-%	relative zyklische Kapazität	relativer Dampfmengenbedarf
30 % MEA	100%	100%
25% MDEA + 15 % PIP	116%	48%
15 % TEDA + 15 PIP	103%	60%
25 % TEDA + 15 % PIP	124%	52%
15 % 1-HEPi + 15 % PIP	108%	61%
30 % 1-HEPi + 15 % PIP	146%	39%
30 % 2-HEPi + 15 % PIP	135%	73%
30% MPE 15% PIP	143%	45%

Tabelle 2: Relative mittlere Absorptionsrate von verschiedenen Absorptionsmittel normiert auf 25 Gew.-% MDEA und 15 Gew.-% PIP

Zusammensetzung in Gew.-%	mittlere relative Absorptionsrate
30 % MEA	181%
25 % MDEA + 15 % PIP	100%
30 % 1-HEPi + 15 % PIP	156%
15 % 1-HEPi + 15 % PIP	203%
15 % TEDA + 15 % PIP	167%
25 % TEDA + 15 % PIP	112%
25 % TEDA + 15 % PIP + 0,1 % AC*	253%

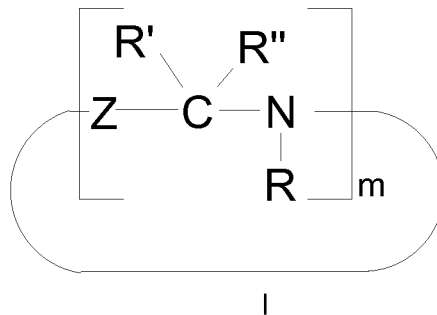
* Norit SA Super (BET-Oberfläche 1150 m²/g)

5 Tabelle 3: Relative Stabilität von tertiären zyklischen Aminen im Vergleich zu MEA

Tertiäres Amin	Versuchsdauer	Stabilität = relativer Aminverlust im Vergleich zu MEA
	[h]	-
1-HEPi	650	11%
TEDA	350	3%
MPE	300	47%

Patentansprüche

1. Absorptionsmittel zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung
- 5 A) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit ausschließlich tertiären Amingruppen und/oder sterisch gehinderten sekundären Amingruppen, und
- B) wenigstens einer zyklischen Aminverbindung mit wenigstens einer sterisch ungehinderten sekundären Amingruppe.
- 10 2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von A) zu B) 0,5 bis 4 beträgt.
3. Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Gesamtkonzentration von A) + B) 10 bis 60 Gew.-% beträgt.
- 15 4. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zyklische Aminverbindung A) einen 5- bis 7-gliedrigen Ring der allgemeine Formel I aufweist,



20

worin m für 1, 2 oder 3 steht; R für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht; oder für den Fall, dass m für 2 steht, zwei Reste R gemeinsam eine C₂-C₃-

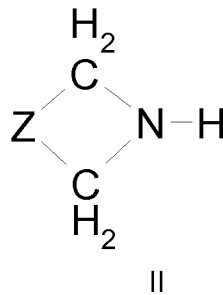
25 Alkylenbrücke bilden können; R' für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht; R'' für H oder C₁-C₄-Alkyl steht; Z für eine Bindung oder C₁-C₆-Alkylen steht, mit der Maßgabe, dass in jeder Wiederholungseinheit wenigstens einer der Reste R, R' oder R'' von H verschieden ist.

- 30 5. Absorptionsmittel nach Anspruch 4, wobei die zyklische Aminverbindung A) ausgewählt ist unter:

20

Triethylendiamin, 1-Hydroxyethylpiperidin, 2-Hydroxyethylpiperidin, Bis(hydroxyethyl)piperazin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 2,4,6-Trimethyl-[1,3,5]triazinan und 1-Methyl-2-pyrrolidinethanol.

- 5 6. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zyklische Aminverbindung B) die allgemeine Formel II aufweist



10

worin Z für C₂-C₄-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch O oder eine Gruppe NR''' unterbrochen ist, worin R''' für H, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht, und das gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl ein- oder mehrfach substituiert ist.

15

7. Absorptionsmittel nach Anspruch 6, wobei die zyklische Aminverbindung B) ausgewählt ist unter Piperazin, Homopiperazin, 1-Hydroxyethyl-piperazin, 4-Hydroxyethyl-piperidin, 1-Methylpiperazin und 2-Methylpiperazin.

20

8. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend eine wässrige Lösung von
- A) 1-Hydroxyethyl-piperidin und/oder Triethylendiamin; und
- B) Piperazin.

25

9. Verfahren zum Entfernen saurer Gase aus einem Fluidstrom, wobei man den Fluidstrom mit einem Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt bringt.

30

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Partialdruck von Kohlendioxid im Fluidstrom weniger als 500 mbar beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei der Fluidstrom

a) der Oxidation organischer Substanzen,

- b) der Kompostierung oder Lagerung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe, oder
- c) der bakteriellen Zersetzung organischer Substanzen

5 entstammt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei man den Fluidstrom in einer im Gegenstrom betriebenen Waschkolonne in Gegenwart von im Inneren der Waschkolonne vorhandener Aktivkohle mit dem Absorptionsmittel in Kontakt
10 bringt, wobei sich im Inneren der Waschkolonne eine diskontinuierliche flüssige Absorptionsmittelpphase ausbildet.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei man das beladene Absorptionsmittel durch
15

- a) Erwärmung,
- b) Entspannung,
- c) Strippen mit einem inerten Fluid

20 oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen regeneriert.

Fig. 1

5

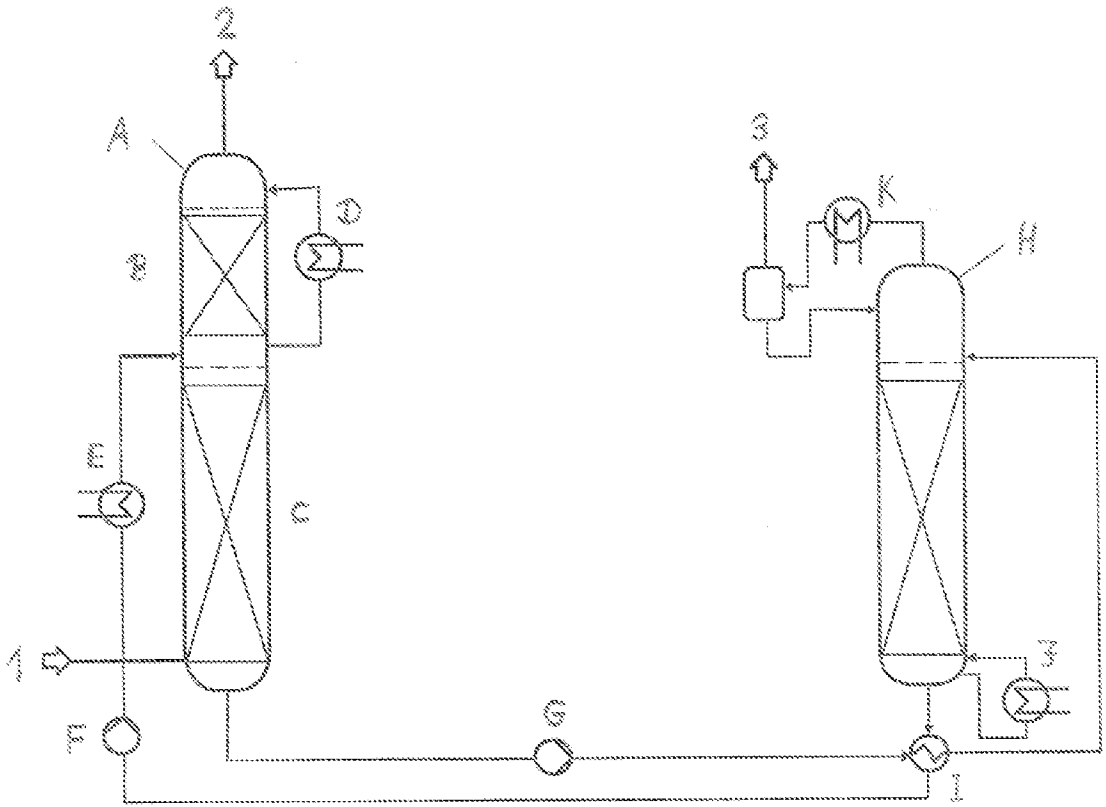
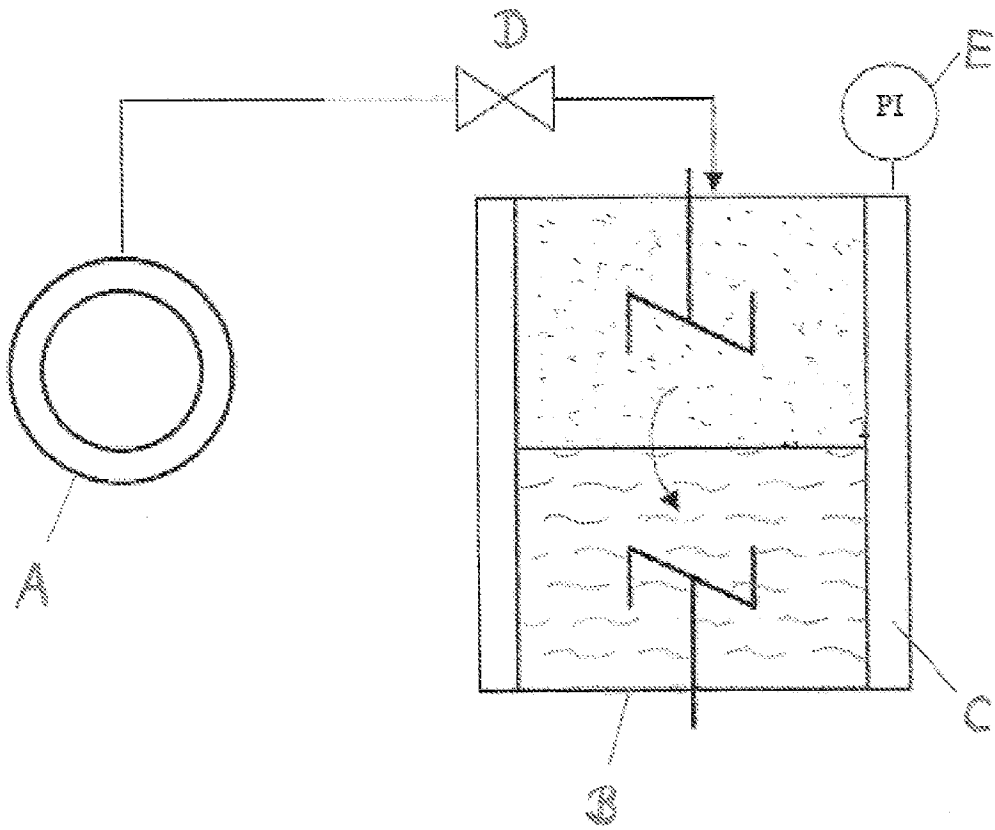


Fig. 2

5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/051204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D53/14
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 096 085 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 20 June 1978 (1978-06-20) column 2, line 11 - line 59	1-13
X	US 5 618 506 A (H. SUZUKI ET AL.) 8 April 1997 (1997-04-08) column 7, line 61 - column 8, line 21	1-13
X	US 2005 0202 967 A1 (F. HOEFER ET AL.) 15 September 2005 (2005-09-15) claims 1-4	1-13
X	US 2008 0078 292 A1 (T. MIMURA ET AL.) 30 March 2008 (2008-03-30) paragraphs [0011], [0 24]; claim 10	1-13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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

30 March 2010

Date of mailing of the international search report

09/04/2010

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

Luethe, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/051204

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 880 991 A1 (MITSUBISHI JKK) 30 March 2008 (2008-03-30) page 5, line 36 - page 6, line 32 page 7, line 2 - line 33 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/051204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4096085	A	20-06-1978	NONE
US 5618506	A	08-04-1997	CN 1127156 A 24-07-1996 DE 69522772 D1 25-10-2001 DE 69522772 T2 17-10-2002 DE 69522837 D1 25-10-2001 DE 69522837 T2 28-03-2002 DE 69526525 D1 29-05-2002 DE 69526525 T2 31-10-2002 DE 69526874 D1 04-07-2002 DE 69526874 T2 14-11-2002 EP 0705637 A1 10-04-1996 NO 953103 A 09-04-1996 NO 20022033 A 09-04-1996
US 20050202967	A1		NONE
US 20080078292	A1		NONE
EP 880991	A1	02-12-1998	EP 0880990 A1 02-12-1998 EP 0879631 A1 25-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/051204

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/14
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 096 085 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 20. Juni 1978 (1978-06-20) Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 59	1-13
X	US 5 618 506 A (H. SUZUKI ET AL.) 8. April 1997 (1997-04-08) Spalte 7, Zeile 61 - Spalte 8, Zeile 21	1-13
X	US 2005 0202 967 A1 (F. HOEFER ET AL.) 15. September 2005 (2005-09-15) Ansprüche 1-4	1-13
X	US 2008 0078 292 A1 (T. MIMURA ET AL.) 30. März 2008 (2008-03-30) Absätze [0011], [0 24]; Anspruch 10	1-13

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"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
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"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
"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)	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"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	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. März 2010	09/04/2010
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 Luethé, Herbert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 880 991 A1 (MITSUBISHI JKK) 30. März 2008 (2008-03-30) Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 32 Seite 7, Zeile 2 - Zeile 33 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4096085	A	20-06-1978	KEINE	
US 5618506	A	08-04-1997	CN	1127156 A 24-07-1996
			DE	69522772 D1 25-10-2001
			DE	69522772 T2 17-10-2002
			DE	69522837 D1 25-10-2001
			DE	69522837 T2 28-03-2002
			DE	69526525 D1 29-05-2002
			DE	69526525 T2 31-10-2002
			DE	69526874 D1 04-07-2002
			DE	69526874 T2 14-11-2002
			EP	0705637 A1 10-04-1996
			NO	953103 A 09-04-1996
			NO	20022033 A 09-04-1996
US 20050202967	A1		KEINE	
US 20080078292	A1		KEINE	
EP 880991	A1	02-12-1998	EP	0880990 A1 02-12-1998
			EP	0879631 A1 25-11-1998