

(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
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087349 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/14**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002498

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2005 (09.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 429.3 9. März 2004 (09.03.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ASPRION, Norbert** [DE/DE]; Schwarzwaldstr. 25, 68163 Mannheim (DE). **CLAUSEN, Iven** [DE/DE]; Isoldestr. 11, 68199 Mannheim (DE). **LICHTFERS, Ute** [DE/DE]; Julius-Bergmann-Str. 8, 76187 Karlsruhe (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER - KINZEBACH**; Thalhammer, Wolfgang, Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE REMOVAL OF CARBON DIOXIDE FROM GAS FLOWS WITH LOW CARBON DIOXIDE PARTIAL PRESSURES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON KOHLENDIOXID AUS GASSTRÖMEN MIT NIEDRIGEN KOHLENDIOXID-PARTIALDRÜCKEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the removal of carbon dioxide from a gas flow with a carbon dioxide partial pressure in the gas flow of less than 200 mbar, whereby the gas flow is brought into contact with a liquid absorption agent, selected from an aqueous solution (A) of an amino compound with at least two tertiary amino groups in the molecule and (B) an activator, selected from the primary and secondary amines, or (A) a tertiary aliphatic amine, the reaction enthalpy $\Delta_R H$ for the protonation of which is greater than that for methyldiethanolamine and (B) an activator, selected from 3-methylaminopropylamine, piperazine, 2-methylpiperazine, N-methylpiperazine, homopiperazine, piperidine and morpholine. The method is particularly suitable for the treatment of flue gases and also relates to an absorption agent.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird 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, oder (A) eines tertiären aliphatischen Amins, dessen Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ seiner Protonierung die größer ist als diejenige von Methyldiethanolamin, und (B) eines Aktivators, der unter 3-Methylaminopropylamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin ausgewählt ist, umfasst. Das Verfahren eignet sich besonders zur Behandlung von Rauchgasen. Die Erfindung betrifft auch ein Absorptionsmittel.

WO 2005/087349 A1

Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus Gasströmen mit niedrigen Kohlendioxid-Partialdrücken

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus Gasströmen mit niedrigen Kohlendioxid-Partialdrücken, insbesondere zum Entfernen von Kohlendioxid aus Rauchgasen.

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

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

- 25 Rauchgase weisen sehr geringe Kohlendioxid-Partialdrücke auf, da sie in der Regel bei einem Druck nahe dem Atmosphärendruck anfallen und typischerweise 3 bis 13 Vol.-% Kohlendioxid enthalten. Um eine wirksame Entfernung von Kohlendioxid zu erreichen, muss das Absorptionsmittel eine hohe Sauergas-Affinität aufweisen, was in der Regel bedeutet, dass die Kohlendioxid-Absorption stark exotherm verläuft. Andererseits bedingt der hohe Betrag der Absorptionsreaktionsenthalpie einen erhöhten Energieaufwand bei der Regeneration des Absorptionsmittels.

30

- Dan G. Chapel et al. empfehlen daher in ihrem Vortrag "Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends" (vorgetragen beim Jahrestreffen der Canadian Society of Chemical Engineers, 4-6. Oktober, 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Kanada), zur Minimierung der erforderlichen Regenerationsenergie ein Absorptionsmittel mit relativ
- 35 niedriger Reaktionsenthalpie auszuwählen.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren anzugeben, das eine weitgehende Entfernung von Kohlendioxid aus Gasströmen mit niedrigem Kohlendioxid-Partialdrücken gestattet und bei dem die Regeneration des Absorptionsmittels mit ver-
- 40 gleichsweise geringem Energieaufwand möglich ist.

Die EP-A 558 019 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Verbrennungsgasen, bei dem das Gas bei Atmosphärendruck mit einer wässrigen Lösung eines sterisch gehinderten Amins, wie 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-(Methylamino)-ethanol, 2-(Ethylamino)-ethanol, 2-(Diethylamino)-ethanol und 2-(2-Hydroxyethyl)-piperidin, behandelt wird. Die EP-A 558 019 beschreibt außerdem ein Verfahren, bei dem das Gas bei Atmosphärendruck mit einer wässrigen Lösung eines Amins wie 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, t-Butyldiethanolamin und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, und eines Aktivators wie Piperazin, Piperidin, Morpholin, Glycin, 2-Methylaminoethanol, 2-Piperidinethanol und 2-Ethylaminoethanol, behandelt wird.

Die EP-A 879 631 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Verbrennungsgasen, bei dem das Gas bei Atmosphärendruck mit einer wässrigen Lösung eines eines sekundären und eines tertiären Amins behandelt wird.

Die EP-A 647 462 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Verbrennungsgasen, bei dem das Gas bei Atmosphärendruck mit einer wässrigen Lösung eines tertiären Alkanolamins und eines Aktivators, wie Diethylentriamin, Triethylen-tetramin, Tetraethylenpentamin; 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, Hexamethylen-diamin, 1,4-Diaminobutan, 3,3-Iminotrispropylamin, Tris(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, 2-(Aminoethyl)ethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 2-(n-Butyl-amino)ethanol, behandelt wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, in dem der Partialdruck des Kohlendioxids im Gasstrom weniger als 200 mbar, meist 20 bis 150 mbar, beträgt, wobei man den Gasstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das eine wässrige Lösung

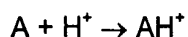
(A) einer Aminverbindung mit wenigstens zwei tertiären Aminogruppen im Molekül und
(B) eines Aktivators, der unter primären und sekundären Aminen ausgewählt ist, umfasst.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst durch 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) eines tertiären aliphatischen Amins und

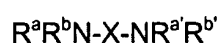
(B) eines Aktivators, der unter 3-Methylaminopropylamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin ausgewählt ist, umfasst,

- 5 wobei das tertiäre aliphatische Amin A gekennzeichnet ist durch eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion



- 10 die größer ist als diejenige von Methyl-diethanolamin.

Vorzugsweise weist die Aminverbindung die allgemeine Formel



- 15 auf, worin R^a , R^b , $R^{a'}$ und $R^{b'}$ unabhängig voneinander unter C_1 - C_6 -Alkylgruppen, C_2 - C_6 -Hydroxyalkylgruppen oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkylgruppen ausgewählt sind und X für eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, $-X^1-NR-X^2-$ oder $-X^1-O-X^2-$ steht, worin X^1 und X^2 unabhängig voneinander für C_2 - C_6 -Alkylengruppen stehen und R für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht.
- 20

In bevorzugten Ausführungsformen stehen R^a , R^b , $R^{a'}$ und $R^{b'}$ unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl.

- 25 X steht vorzugsweise für eine C_2 - C_3 -Alkylengruppe, $-X^1-NR-X^2-$ oder $-X^1-O-X^2-$, worin X^1 und X^2 unabhängig voneinander für C_2 - C_3 -Alkylengruppen stehen und R für eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe steht.

- 30 Besonders bevorzugte Aminverbindungen sind N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-propandiamin sowie Bis(dimethylaminoethyl)ether.

Der Aktivator ist bevorzugt ausgewählt unter

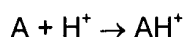
- 35 a) 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Heterocyclen mit wenigstens einer NH-Gruppe im Ring, die ein oder zwei weitere, unter Stickstoff und Sauerstoff ausgewählte Heteroatome im Ring enthalten können, oder
- 40 b) Verbindungen der Formel $R^1-NH-R^2-NH_2$, worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht.

Beispiele bevorzugter Aktivatoren sind Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin sowie 3-Methylaminopropylamin.

Als Komponente (A) können auch Gemische verschiedener Aminverbindungen bzw. als Komponente (B) Gemische verschiedener Aktivatoren verwendet werden.

- 5 Vorzugsweise weist die Aminverbindung einen pK_a -Wert (gemessen bei 25 °C; 1 mol/l) von 9 bis 11, insbesondere 9,3 bis 10,5, auf. Bei mehrbasischen Aminen liegt wenigstens ein pK_a -Wert im angegebenen Bereich.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Aminverbindungen sind gekennzeichnet durch einen Betrag der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion



- 15 (worin A für das tertiäre aliphatische Amin steht), der größer ist als derjenige von Methyldiethanolamin (bei 25 °C, 1013 mbar). Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion für Methyldiethanolamin beträgt etwa - 35 kJ/mol.

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ lässt sich nach der folgenden Gleichung mit guter Näherung aus den pK -Werten bei unterschiedlichen Temperaturen abschätzen:

20

$$\Delta_R H \approx R \cdot (pK_1 - pK_2) / (1/T_1 - 1/T_2) \cdot \ln(10)$$

Eine Zusammenstellung der nach der obigen Gleichung berechneten $\Delta_R H$ -Werte verschiedener tertiärer Amine findet sich in der nachstehenden Tabelle:

25

Amin	pK_1 (T_1)	pK_2 (T_2)	Reaktionsenthalpie - $\Delta_R H$ / kJ/mol
N-Methyldiethanolamin (MDEA)	8,52 (298K)	7,87 (333K)	35
N,N-Diethylethanolamin (DEEA)	9,76 (293K)	8,71 (333K)	49
N,N-Dimethylethanolamin (DMEA)	9,23 (293K)	8,36 (333K)	41
2-Diisopropylaminoethanol (DIEA)	10,14 (293K)	9,13 (333K)	47
N,N,N',N'- Tetramethylpropandiamin (TMPDA)	9,8 (298K)	9,1 (333K)	38
N,N,N',N'- Tetraethylpropandiamin (TEPDA)	10,5 (298K)	9,7 (333K)	43
1-Dimethylamino-2-	8,9 (298K)	8,2 (333K)	38

dimethylaminoethoxyethan (Niax)			
N,N-Dimethyl-N',N'- diethylethylendiamin (DMDEEDA)	9,6 (298K)	8,9 (333K)	38

Überraschenderweise eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren Amine mit einem relativ hohen Betrag der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Protonierungsreaktion proportional zur Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ist. Bei Aminen mit hoher Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ist die Temperaturabhängigkeit der Lage des Protonierungsgleichgewichts stärker ausgeprägt. Da die Regeneration des Absorptionsmittels bei höherer Temperatur erfolgt als der Absorptionsschritt, gelingt die Bereitstellung von Absorptionsmitteln, die im Absorptionsschritt eine wirksame Entfernung von Kohlendioxid selbst bei geringen Kohlendioxid-Partialdrücken erlauben, aber mit relativ geringem Energieeinsatz regeneriert werden können.

Üblicherweise beträgt die Konzentration der Aminverbindung 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, und die Konzentration des Aktivators 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels.

Die Amine 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.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel kann weitere funktionelle Bestandteile enthalten, wie Stabilisatoren, insbesondere Antioxidantien, vgl. z. B. die DE 102004011427.

Sofern vorhanden, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren neben Kohlendioxid üblicherweise auch andere Sauergase, wie z. B. H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS , NO_2 , HCl , Disulfide oder Mercaptane, aus dem Gasstrom entfernt.

Bei dem Gasstrom handelt es sich im Allgemeinen um einen Gasstrom, der auf folgende Weise gebildet wird:

- 35 a) Oxidation organischer Substanzen z. B. Rauchgase (flue gas),

- b) Kompostierung und Lagerung organische Substanzen enthaltender Abfallstoffe, oder
- c) bakterielle Zersetzung organischer Substanzen.
- 5 Die Oxidation kann unter Flammenerscheinung, d. h. als herkömmliche Verbrennung, oder als Oxidation ohne Flammenerscheinung, 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
- 10 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,
- 15 sind typischerweise Hausmüll, Kunststoffabfälle oder Verpackungsmüll.
- 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
- 20 Abluft derartiger Anlagen kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.
- Als organische Substanzen für bakterielle Zersetzung werden üblicherweise Stalldung, Stroh, Jauche, Klärschlamm, Fermentationsrückstände und dergleichen verwendet.
- 25 Die bakterielle Zersetzung erfolgt z.B. in üblichen Biogasanlagen. Die Abluft derartiger Anlagen kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.
- Das Verfahren eignet sich auch zur Behandlung der Abgase von Brennstoffzellen oder chemischer Syntheseanlagen, die sich einer (Partial-) Oxidation organischer Substanzen bedienen.
- 30
- Daneben kann das erfindungsgemäße Verfahren natürlich auch angewendet werden, um unverbrannte fossile Gase, wie Erdgas, z. B. so genannte Coal-seam-Gase, d. h. bei der Förderung von Kohle anfallende Gase; die gesammelt und komprimiert werden,
- 35 zu behandeln.
- Im Allgemeinen enthalten diese Gasströme bei Normalbedingungen weniger als 50 mg/m³ Schwefeldioxid.

Die Ausgangsgase können 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 abweicht.

- 5 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
10 im Gegenstrom. Der Gasstrom wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

Geeignet zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind auch Waschkolonnen aus Kunststoff, wie Polyolefinen oder Polytetrafluorethylen, oder Waschkolonnen, deren innere Oberfläche ganz oder teilweise mit Kunststoff oder Gummi ausgekleidet ist. Weiterhin eignen sich Membrankontaktoren mit Kunststoffgehäuse.
15

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.
20

Im Allgemeinen regeneriert man das beladene Absorptionsmittel durch
25

- a) Erwärmung, z. B. auf 70 bis 110 °C,
- b) Entspannung,
- c) Strippen mit einem inerten Fluid

30 oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen.

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 vorzuwärmen. Durch den Wärmetausch wird das beladene Absorptionsmittel auf eine höhere Temperatur gebracht, so dass im Regenerationsschritt ein
35
40 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-gemischphasige Strom wird in ein Phasentrenngefäß geleitet, aus dem das Kohlendioxid abgezogen wird; die Flüssigphase wird zur vollständigen Regeneration des Absorptionsmittels in die Desorptionskolonne geleitet.

Vielfach wird das in der Desorptionskolonne freigesetzte Kohlendioxid anschließend verdichtet und z. B. einem Drucktank oder einer Sequestrierung zugeführt. In diesen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Regeneration des Absorptionsmittels bei einem höheren Druck, z. B. 2 bis 10 bar, vorzugsweise 2,5 bis 5 bar durchzuführen. Das beladene Absorptionsmittel wird hierzu mittels einer Pumpe auf den Regenerationsdruck verdichtet und in die Desorptionskolonne eingebracht. Das Kohlendioxid fällt auf diese Weise auf einem höheren Druckniveau an. Die Druckdifferenz zum Druckniveau des Drucktanks ist geringer und man kann unter Umständen eine Kompressionsstufe einsparen. Ein höherer Druck bei der Regeneration bedingt eine höhere Regenerationstemperatur. Bei höherer Regenerationstemperatur kann eine geringere Restbeladung des Absorptionsmittels erreicht werden. Die Regenerationstemperatur ist in der Regel nur durch die thermische Stabilität des Absorptionsmittels begrenzt.

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.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Figur näher erläutert.

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

Gemäß Fig. 1 wird über eine Zuleitung 1 ein geeignet vorbehandeltes, Kohlendioxid enthaltendes Verbrennungsgas in einem Absorber 3 mit dem regenerierten Absorptionsmittel, das über die Absorptionsmittelleitung 5 zugeführt wird, im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Das Absorptionsmittel entfernt Kohlendioxid durch Absorption aus dem Verbrennungsgas; dabei wird über eine Abgasleitung 7 ein an Kohlendioxid armes Reingas gewonnen. Der Absorber 3 kann oberhalb des Absorptionsmitteleintritts Rückwaschböden oder Rückwaschsektionen, die vorzugsweise mit Packungen ausgerüstet sind, aufweisen (nicht dargestellt), wo mit Hilfe von Wasser oder Kondensat mitgeführtes Absorptionsmittel aus dem CO₂-angereicherten Gas abgetrennt wird. Die

Flüssigkeit auf dem Rückwaschboden wird geeigneterweise über einen externen Kühler recycelt.

Über eine Absorptionsmittelleitung 9 und ein Drosselventil 11 wird das mit Kohlendioxid beladene Absorptionsmittel einer Desorptionskolonne 13 zugeleitet. Im unteren Teil der Desorptionskolonne 13 wird das beladene Absorptionsmittel mittels eines (nicht dargestellten) Aufheizers erwärmt und regeneriert. Das dabei freigesetzte Kohlendioxid verlässt die Desorptionskolonne 13 über die Abgasleitung 15. Die Desorptionskolonne 13 kann oberhalb des Absorptionsmitteleintritts Rückwaschböden oder Rückwaschsektionen, die vorzugsweise mit Packungen ausgerüstet sind, aufweisen (nicht dargestellt), wo mit Hilfe von Wasser oder Kondensat mitgeführtes Absorptionsmittel aus dem freigesetzten CO₂ abgetrennt wird. In der Leitung 15 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator vorgesehen sein. Das regenerierte Absorptionsmittel wird anschließend mittels einer Pumpe 17 über einen Wärmetauscher 19 der Absorptionskolonne 3 wieder zugeführt. Um die Akkumulierung von absorbierten Substanzen, die bei der Regenerierung nicht oder unvollständig ausgetrieben werden, oder von Zersetzungsprodukten im Absorptionsmittel zu vermeiden, kann man einen Teilstrom des aus der Desorptionskolonne 13 abgezogenen Absorptionsmittels einem Verdampfer zuführen, in dem schwerflüchtige Neben- und Zersetzungsprodukte als Rückstand anfallen und das reine Absorptionsmittel als Brüden abgezogen wird. Die kondensierten Brüden werden wieder dem Absorptionsmittelkreislauf zugeführt. Zweckmäßigerweise kann man dem Teilstrom eine Base, wie Kaliumhydroxid, zusetzen, welches z. B. mit Sulfat- oder Chloridionen schwerflüchtige Salze bildet, die zusammen mit dem Verdampferrückstand dem System entzogen werden.

25

Beispiele

In den nachstehenden Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- 30 DMEA: N,N-Dimethylethanolamin
DEEA: N,N-Diethylethanolamin
TMPDA N,N,N',N'-Tetramethylpropandiamin
MDEA: N-Methyldiethanolamin
MAPA: 3-Methylaminopropylamin
35 Niax: 1-Dimethylamino-2-dimethylaminoethoxyethan

Alle Angaben in % sind gewichtsbezogen.

Beispiel 1: CO₂-Stoffübergangsgeschwindigkeit

40

Die Stoffübergangsgeschwindigkeit wurde in einer Laminarstrahlkammer mit wasserdampfgesättigtem CO₂ bei 1 bar und 50°C bzw. 70°C, Strahlkammerdurchmesser 0,94 mm, Strahllänge 1 bis 8 cm, Volumenstrom des Absorptionsmittels 1,8 ml/s bestimmt und wird als Gasvolumen in Normalkubikmeter pro Oberfläche des Absorptionsmittels, Druck und Zeit angegeben (Nm³/m²/bar/h).

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefasst. Die in der Tabelle angegebene CO₂-Stoffübergangsgeschwindigkeit ist auf die CO₂-Stoffübergangsgeschwindigkeit eines Vergleichsabsorptionsmittels bezogen, das 35 Gew.-% MDEA und 5 Gew.-% Piperazin enthält.

Tabelle 1:

Amin [35 Gew.-%]	Aktivator [5 Gew.-%]	Temperatur [°C]	rel. CO ₂ -Stoffübergangsgeschwindigkeit [%]
DEEA	Piperazin	50	121,60
DEEA	Piperazin	70	117,24
TMPDA	Piperazin	50	157,60
TMPDA	Piperazin	70	145,98

15

Beispiel 2: CO₂-Aufnahmekapazität und Regenerations-Energiebedarf

Um die Kapazität verschiedener Absorptionsmittel für die Aufnahme von CO₂ zu ermitteln und den Energieverbrauch bei der Regeneration der Absorptionsmittel abzuschätzen, wurden zunächst Messwerte für die CO₂-Beladung bei 40 und 120 °C unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Diese Messungen wurden für die Systeme CO₂/Niax/MAPA/Wasser; CO₂/TMPDA/MAPA/Wasser; CO₂/DEEA/MAPA/Wasser; CO₂/DMEA/MAPA/Wasser; CO₂/Niax/Piperazin/Wasser; CO₂/TMPDA/Piperazin/Wasser in einem Glas-Druckgefäß (Volumen = 110cm³ bzw. 230 cm³) durchgeführt, in dem man eine definierte Menge des Absorptionsmittels vorgelegte, evakuierte und bei konstanter Temperatur Kohlendioxid stufenweise über ein definiertes Gasvolumen zudosierte. Die in der Flüssigphase gelöste Menge Kohlendioxid wurde nach Gasraumkorrektur der Gasphase berechnet. Die Gleichgewichtsmessungen für das System CO₂/MDEA/MAPA/Wasser wurden im Druckbereich > 1 bar mit einer Hochdruck-Gleichgewichtszelle ausgeführt, im Druckbereich < 1 bar wurden die Messungen mit Hilfe von Headspace-Chromatographie durchgeführt. Die Gleichgewichtsdaten für das System CO₂/MDEA/Piperazin/Wasser wurden nach dem Elektrolyt-Ansatz nach Pitzer (Kenneth S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd

ed., CRC-Press, 1991, Chapt. 3, Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation; die Parameter wurden an Messdaten angepasst) berechnet.

5 Für die Abschätzung der Absorptionsmittel-Kapazität wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Der Absorber wird bei einem Gesamtdruck von einem bar mit einem CO₂-haltigen Rauchgas von 0,13 bar CO₂-Partialdruck (=13% CO₂-Gehalt) beaufschlagt.
- 10 2. Im Absorbersumpf herrscht eine Temperatur von 40°C.
3. Bei der Regeneration herrscht im Desorbersumpf eine Temperatur von 120°C.
- 15 4. Im Absorbersumpf wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, d.h. der Gleichgewichtspartialdruck ist gleich dem Feedgas-Partialdruck von 13 kPa.
- 20 5. Bei der Desorption herrscht ein CO₂-Partialdruck von 5 kPa im Desorbersumpf (Die Desorption wird typischerweise bei 200 kPa betrieben. Bei 120°C besitzt reines Wasser einen Partialdruck von etwa 198 kPa. In einer Aminlösung ist der Partialdruck von Wasser etwas geringer, deshalb wird ein CO₂-Partialdruck von 5 kPa angenommen).
- 25 6. Bei der Desorption wird ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Kapazität des Absorptionsmittels wurde (i) aus der Beladung (mol CO₂ pro kg Lösung) am Schnittpunkt der 40°-Gleichgewichtskurve mit der Linie des konstanten Feedgas-CO₂-Partialdrucks von 13 kPa (beladene Lösung am Absorbersumpf im Gleichgewicht); und (ii) aus dem Schnittpunkt der 120°-Gleichgewichtskurve mit der Linie des konstanten CO₂-Partialdrucks von 5 kPa (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 z.B. Pumpen, Wärmetauscher aber auch die Rohrleitungen kleiner dimensioniert werden können.

35 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 (bzw. p-X-Diagramm) des Desorbers. Für die Verhältnisse im Sumpf des Desorbers liegt die Arbeitsgerade in der

40

Regel sehr nahe bei der Gleichgewichtslinie, so dass die Steigung der Gleichgewichtskurve näherungsweise der Steigung der Arbeitsgerade gleichgesetzt werden kann. Bei konstanter Flüssigkeitsbelastung ist zur Regeneration eines Absorptionsmittels mit einer großen Steigung der Gleichgewichtskurve eine geringere Strippdampfmenge erforderlich. Der Energiebedarf zur Erzeugung des Strippdampfes trägt wesentlich zum Gesamtenergiebedarf des CO₂-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 absorbierter CO₂-Menge ermöglicht.

In der Tabelle 2 sind die Werte der Absorptionsmittel-Kapazität und des Dampfmengebedarfs auf das Gemisch von MDEA/Piperazin normiert. In der Tabelle 3 sind die Werte der Absorptionsmittel-Kapazität und des Dampfmengebedarfs auf das Gemisch von MDEA/MAPA normiert.

Man erkennt, dass Absorptionsmittel mit einem tertiären Amin, dessen Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion größer ist als diejenige von Methyldiethanolamin, eine höhere Kapazität aufweisen und zur Regeneration eine niedrigere Dampfmenge erfordern.

Tabelle 2

25

Absorptionsmittel	Relative Kapazität [%]	Relativer Dampfmengebedarf [%]
Niax (37%)/Piperazin (3%)	162	52
TMPDA (37%)/Piperazin (3%)	186	57
MDEA (37%)/MAPA (3%)*	100	100

Tabelle 3

Absorptionsmittel	Relative Kapazität [%]	Relativer Dampfmengebedarf [%]
Niax (37%)/MAPA (3%)	162	43
MDEA (37%)/MAPA (3%)*	100	100
TMPDA (37%)/MAPA (3%)	180	69

DMEA (37%)/MAPA (3%)	174	70
DEEA (37%)/MAPA (3%)	180	72

*Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

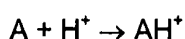
1. Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, in dem der Partialdruck des Kohlendioxids im Gasstrom weniger als 200 mbar beträgt, wobei man den Gasstrom mit einem flüssigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, das eine wässrige Lösung

- (A) einer Aminverbindung mit wenigstens zwei tertiären Aminogruppen im Molekül und
(B) eines Aktivators, der unter primären und sekundären Aminen ausgewählt ist, umfasst.

2. 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

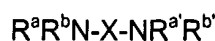
- (A) eines tertiären aliphatischenamins und
(B) eines Aktivators, der unter 3-Methylaminopropylamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin ausgewählt ist, umfasst,

wobei das tertiäre aliphatische Amin A gekennzeichnet ist durch eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion



die größer ist als diejenige von Methyldiethanolamin.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aminverbindung die allgemeine Formel



- aufweist, worin R^a , R^b , $R^{a'}$ und $R^{b'}$ unabhängig voneinander unter C_1 - C_6 -Alkylgruppen, C_2 - C_6 -Hydroxyalkylgruppen oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkylgruppen ausgewählt sind und X für eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, $-X^1-NR-X^2-$ oder $-X^1-O-X^2-$ steht, worin X^1 und X^2 unabhängig voneinander für C_2 - C_6 -Alkylengruppen stehen und R für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Aminverbindung unter N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-propandiamin und Bis(dimethylaminoethyl)ether ausgewählt ist.
- 5
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Aktivator ausgewählt ist unter
- a) 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Heterocyclen mit wenigstens einer NH-Gruppe im Ring oder
- 10 b) Verbindungen der Formel $R^1-NH-R^2-NH_2$, worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Aktivator unter Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morphin ausgewählt ist.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei es sich bei dem Aktivator um 3-Methylaminopropylamin handelt.
- 20
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Konzentration der Aminverbindung 20 bis 60 Gew.-% und die Konzentration des Aktivators 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gasstrom
- 25
- a) der Oxidation organischer Substanzen,
- b) der Kompostierung oder Lagerung organischer Substanzen enthaltender Abfallstoffe, oder
- c) der bakteriellen Zersetzung organischer Substanzen
- 30
- entstammt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das beladene Absorptionsmittel durch
- 35
- a) Erwärmung,
- b) Entspannung,
- c) Strippen mit einem inerten Fluid
- 40
- oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen regeneriert.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man das beladene Absorptionsmittel durch Erwärmen bei einem Druck von 2 bis 10 bar regeneriert.

- 5 12. Absorptionsmittel zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, umfassend eine wässrige Lösung

(A) einer Aminverbindung der Formel



15 worin R^a , R^b , R^a und R^b unabhängig voneinander unter C_1 - C_6 -Alkylgruppen, C_2 - C_6 -Hydroxyalkylgruppen oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkylgruppen ausgewählt sind und X für eine C_2 - C_6 -Alkylengruppe, $-X^1-NR-X^2-$ oder $-X^1-O-X^2-$ steht, worin X^1 und X^2 unabhängig voneinander für C_2 - C_6 -Alkylengruppen stehen und R für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe steht, und

(B) eines Aktivators, der unter primären und sekundären Aminen ausgewählt ist.

20

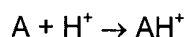
13. Absorptionsmittel zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, umfassend eine wässrige Lösung

(A) eines tertiären aliphatischen Amins und

- 25 (B) eines Aktivators, der unter 3-Methylaminopropylamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin ausgewählt ist, umfasst,

wobei das tertiäre aliphatische Amin A gekennzeichnet ist durch eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Protonierungsreaktion

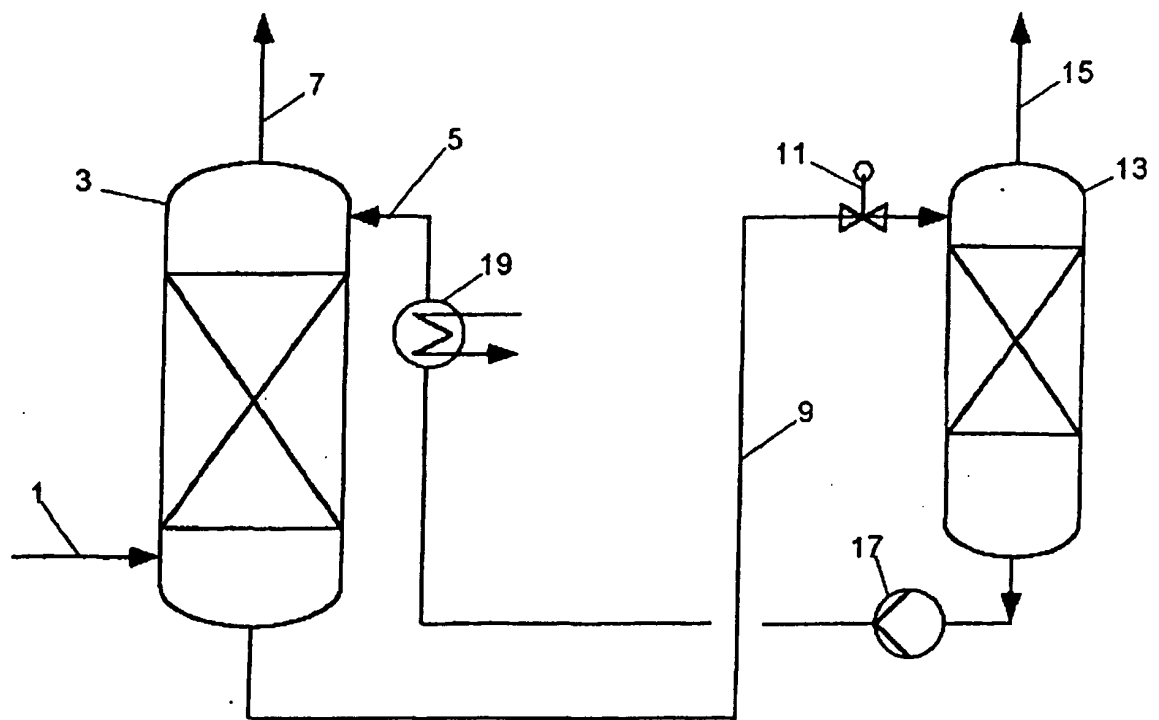
30



die größer ist als diejenige von Methyldiethanolamin.

35

14. Absorptionsmittel nach Anspruch 13, wobei das tertiäre aliphatische Amin unter N,N-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, 2-Diisopropylaminoethanol, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-propandiamin und Bis(dimethylaminoethyl)ether ausgewählt ist.
- 40



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002498

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)

EPO-Internal, PAJ, 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 6 267 939 B1 (GEMES ISTVAN ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) claims 1,4,6	1,12
Y	EP 0 368 422 A (UNION CARBIDE CANADA LIMITED) 16 May 1990 (1990-05-16) page 5, line 34 - line 43 page 6, line 16 - line 20 page 6, line 39 - line 41	2-11,13, 14
Y	US 2004/036055 A1 (ASPRION NORBERT ET AL) 26 February 2004 (2004-02-26) claims 1-5	2-11,13, 14
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

23/05/2005

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 252430 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE; MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 1 October 1996 (1996-10-01) abstract -----	1-14
A	WO 02/09849 A (CONTINENTAL ENGINEERING B.V; DE WIT, JACOBUS, JOHANNES) 7 February 2002 (2002-02-07) page 2, line 19 - page 3, line 22 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/JP2005/002498

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6267939	B1	31-07-2001	HU	9701269 A2		28-07-1999
			AU	8553398 A		16-02-1999
			BR	9810763 A		20-11-2001
			EP	1001838 A1		24-05-2000
			WO	9904885 A1		04-02-1999
			JP	2001513417 T		04-09-2001
			NO	20000325 A		21-01-2000
EP 0368422	A	16-05-1990	AT	119060 T		15-03-1995
			AU	624873 B2		25-06-1992
			AU	4449889 A		17-05-1990
			AU	4449989 A		17-05-1990
			CN	1043269 A ,C		27-06-1990
			CN	1043445 A		04-07-1990
			DE	68921416 D1		06-04-1995
			DE	68921416 T2		06-07-1995
			DK	557389 A		10-05-1990
			DK	557489 A		10-05-1990
			EP	0368422 A2		16-05-1990
			EP	0368423 A2		16-05-1990
			ES	2018941 A6		16-05-1991
			GR	89100709 A		31-12-1990
			GR	89100739 A		31-12-1990
			HU	54068 A2		28-01-1991
			HU	54069 A2		28-01-1991
			IE	72217 B1		09-04-1997
			JP	2000108 C		08-12-1995
			JP	2258012 A		18-10-1990
			JP	7022677 B		15-03-1995
			PL	162490 B1		31-12-1993
			RU	2018353 C1		30-08-1994
			US	5019361 A		28-05-1991
			YU	213589 A1		28-02-1991
			YU	213689 A1		28-02-1991
			ZA	8908512 A		26-06-1991
US 2004036055	A1	26-02-2004	DE	10036173 A1		07-02-2002
			AU	8974001 A		05-02-2002
			DE	50102151 D1		03-06-2004
			WO	0207862 A1		31-01-2002
			EP	1303345 A1		23-04-2003
			JP	2004504131 T		12-02-2004
JP 08252430	A	01-10-1996	JP	3197183 B2		13-08-2001
			CN	1127156 A ,C		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
			EP	0880990 A1		02-12-1998
			EP	0879631 A1		25-11-1998
			EP	0880991 A1		02-12-1998
			NO	953103 A		09-04-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08252430 A		NO 20022033 A US 5618506 A	09-04-1996 08-04-1997
WO 0209849 A	07-02-2002	NL 1015827 C2 AU 8814201 A EP 1303344 A2 WO 0209849 A2	01-02-2002 13-02-2002 23-04-2003 07-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002498

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)

EPO-Internal, PAJ, 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 6 267 939 B1 (GEMES ISTVAN ET AL) 31. Juli 2001 (2001-07-31) Ansprüche 1,4,6	1,12
Y	EP 0 368 422 A (UNION CARBIDE CANADA LIMITED) 16. Mai 1990 (1990-05-16) Seite 5, Zeile 34 - Zeile 43 Seite 6, Zeile 16 - Zeile 20 Seite 6, Zeile 39 - Zeile 41	2-11,13, 14
Y	US 2004/036055 A1 (ASPRION NORBERT ET AL) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Ansprüche 1-5	2-11,13, 14
	----- -/-	



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 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

13. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) & JP 08 252430 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE; MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 1. Oktober 1996 (1996-10-01) Zusammenfassung -----	1-14
A	WO 02/09849 A (CONTINENTAL ENGINEERING B.V; DE WIT, JACOBUS, JOHANNES) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 2, Zeile 19 - Seite 3, Zeile 22 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6267939	B1	31-07-2001	HU 9701269 A2 28-07-1999
			AU 8553398 A 16-02-1999
			BR 9810763 A 20-11-2001
			EP 1001838 A1 24-05-2000
			WO 9904885 A1 04-02-1999
			JP 2001513417 T 04-09-2001
			NO 20000325 A 21-01-2000
EP 0368422	A	16-05-1990	AT 119060 T 15-03-1995
			AU 624873 B2 25-06-1992
			AU 4449889 A 17-05-1990
			AU 4449989 A 17-05-1990
			CN 1043269 A ,C 27-06-1990
			CN 1043445 A 04-07-1990
			DE 68921416 D1 06-04-1995
			DE 68921416 T2 06-07-1995
			DK 557389 A 10-05-1990
			DK 557489 A 10-05-1990
			EP 0368422 A2 16-05-1990
			EP 0368423 A2 16-05-1990
			ES 2018941 A6 16-05-1991
			GR 89100709 A 31-12-1990
			GR 89100739 A 31-12-1990
			HU 54068 A2 28-01-1991
			HU 54069 A2 28-01-1991
			IE 72217 B1 09-04-1997
			JP 2000108 C 08-12-1995
			JP 2258012 A 18-10-1990
			JP 7022677 B 15-03-1995
			PL 162490 B1 31-12-1993
			RU 2018353 C1 30-08-1994
			US 5019361 A 28-05-1991
			YU 213589 A1 28-02-1991
			YU 213689 A1 28-02-1991
			ZA 8908512 A 26-06-1991
US 2004036055	A1	26-02-2004	DE 10036173 A1 07-02-2002
			AU 8974001 A 05-02-2002
			DE 50102151 D1 03-06-2004
			WO 0207862 A1 31-01-2002
			EP 1303345 A1 23-04-2003
			JP 2004504131 T 12-02-2004
JP 08252430	A	01-10-1996	JP 3197183 B2 13-08-2001
			CN 1127156 A ,C 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
			EP 0880990 A1 02-12-1998
			EP 0879631 A1 25-11-1998
			EP 0880991 A1 02-12-1998
			NO 953103 A 09-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 08252430	A		NO	20022033 A	09-04-1996
			US	5618506 A	08-04-1997
WO 0209849	A	07-02-2002	NL	1015827 C2	01-02-2002
			AU	8814201 A	13-02-2002
			EP	1303344 A2	23-04-2003
			WO	0209849 A2	07-02-2002