

(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
4. Dezember 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/145658 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056504

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2008 (27.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07109148.2 29. Mai 2007 (29.05.2007) 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): **ASPRION, Norbert**
[DE/DE]; Klagenfurterstr. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).
LICHTFERS, Ute [DE/DE]; Julius-Bergmann-Str. 8,
76187 Karlsruhe (DE). **GARCIA ANDARCIA, Hugo**
Rafael [VE/DE]; L8/11, 68161 Mannheim (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, 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, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ABSORBENT FOR REMOVING ACID GASES WHICH COMPRISES A BASIC AMINOCARBOXYLIC ACID

(54) Bezeichnung: ABSORPTIONSMITTEL ZUM ENTFERNEN VON SAUREN GASEN, UMFASSEND EINE BASISCHE
AMINOCARBONSÄURE

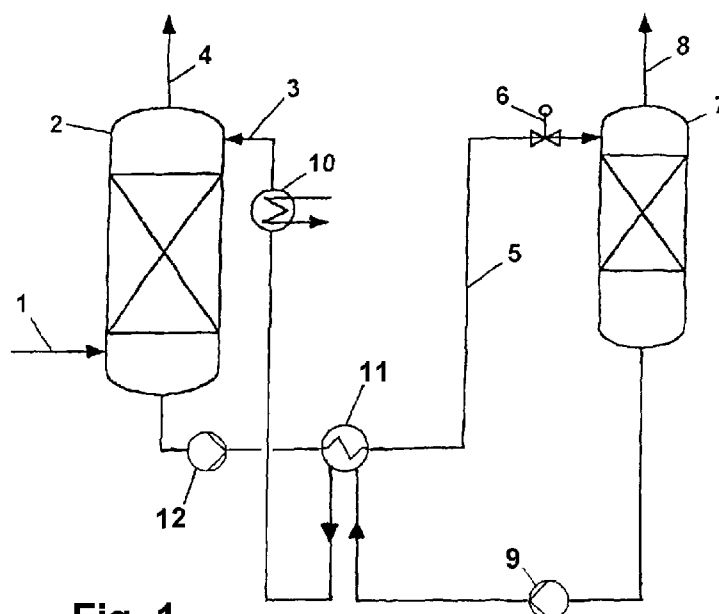


Fig. 1

(57) Abstract: An absorbent is described for removing acid gases from a fluid stream, which absorbent comprises an aqueous solution of at least one basic aminocarboxylic acid. The absorbent has a high absorption capacity for acid gases and its regeneration is possible with comparatively low energy usage.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/145658 A1



MC, MT, NL, NO, 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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Absorptionsmittel zum Entfernen von sauren Gasen aus einem Fluidstrom, das eine wässrige Lösung wenigstens einer basischen Aminocarbonsäure umfasst. Das Absorptionsmittel weist eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen auf und seine Regeneration ist mit vergleichsweise geringem Energieaufwand möglich.

Absorptionsmittel zum Entfernen von sauren Gasen, umfassend eine basische Amino-carbonsäure

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Absorptionsmittel und ein Verfahren zum Entfernen von sauren Gasen, insbesondere von Kohlendioxid, aus Fluidströmen.

10

Die Entfernung von Sauergasen, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Merkaptanen, aus Fluidströmen, wie Erdgas, Raffineriegas, Synthesegas, ist aus unterschiedlichen Gründen von Bedeutung. Kohlendioxid muss beispielsweise aus Erdgas entfernt werden, da eine hohe Konzentration an CO₂ den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO₂ in Verbindung mit Feuchtigkeit, die in den Fluidströmen häufig mitgeführt wird, zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen. Der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas muss durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übel riechend und, vor allem Schwefeldioxid, toxisch.

15

20

25

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.

30

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 die Sauergase mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmittel wieder verwendet werden.

35

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.

- 5 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 niedriger Reaktionsenthalpie auszuwählen.

10

Die GB 1 543 748 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von CO₂ und H₂S aus einem Crackgas unter Verwendung einer wässrigen Lösung eines Alkalimetallsalzes einer N-Dialkyl- α -aminomonocarbonsäure, wie Dimethylglycin.

- 15 Die US-A 4,094,957 offenbart die Entfernung von CO₂ aus Gasströmen mit einer Absorptionslösung, die ein basisches Alkalimetallsalz, ein sterisch gehindertes Amin und eine Aminosäure wie N,N-Dimethylglycin, enthält.

- 20 Die EP-A 671 200 beschreibt die Entfernung von CO₂ aus Verbrennungsgasen bei Atmosphärendruck mit einer wässrigen Lösung eines Aminosäuremetallsalzes und Piperazin.

- 25 Die ältere europäische Patentanmeldung 06114183.4 offenbart ein Absorptionsmittel, das eine Kombination einer Aminocarbon- oder Aminosulfonsäure mit einem Amin umfasst.

- 30 Die ältere europäische Patentanmeldung 06119660.6 offenbart ein Absorptionsmittel, das eine wässrige Lösung wenigstens eines tertiären Aminosäuresalzes und wenigstens eines primären Alkanolamins umfasst. Das Absorptionsmittel ist von anorganischen basischen Salzen im Wesentlichen frei.

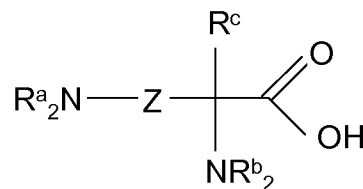
- Es besteht ein Bedarf nach Absorptionsmitteln, die eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen aufweisen und wobei die Regeneration mit vergleichsweise geringem Energieaufwand möglich ist.

35

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Absorptionsmittel, das eine wässrige Lösung wenigstens einer basischen Aminocarbonsäure umfasst.

Unter einer "basischen Aminocarbonsäure" wird vorliegend eine α -Aminocarbonsäure oder eine β -Aminocarbonsäure verstanden, die neben der α - bzw. β -Aminogruppe wenigstens eine weitere basische Gruppe im Molekül enthält. Die basische Gruppe ist z. B. eine Amino-, Guanidiny- oder Imidazolylgruppe, wobei Aminogruppen bevorzugt sind. Die Aminogruppe kann unsubstituiert (primäre Aminogruppe -NH₂), einfach oder zweifach substituiert sein (sekundäre oder tertiäre Aminogruppe) Die Substituenten können z. B. C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl sein.

Bevorzugte basische Aminocarbonsäuren weisen die allgemeine Formel auf



worin

- 15 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, Amino-C₂-C₄-Alkyl, (C₁-C₄-Alkyl)amino-C₂-C₄-alkyl oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino-C₂-C₄-alkyl steht, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl,
- jedes R^b unabhängig für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, Amino-C₂-C₄-Alkyl, (C₁-C₄-Alkyl)amino-C₂-C₄-alkyl oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino-C₂-C₄-alkyl steht, vor-
- 20 zugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl,
- R^c für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht, vorzugsweise Wasserstoff, und
- Z für C₁-C₁₂-Alkylen steht, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherbindungen unterbrochen sein kann,
- 25 wobei R^c und/oder Z jeweils mit einer oder mehreren, z. B. zwei oder drei, Hydroxy-, Amino-, (C₁-C₄-Alkyl)amino- und/oder Di(C₁-C₄-alkyl)aminogruppen substituiert sein können.

Der Alkylenrest kann geradkettig, verzweigt oder cycloaliphatisch sein.

Vorzugsweise steht wenigstens ein Rest R^a und/oder R^b für Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen alle vier Reste R^a und R^b für Wasserstoff.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen wenigstens ein Rest R^a, insbesondere beide Reste R^a, für Wasserstoff und beide Reste R^b für C₁-C₄-Alkyl.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen beide Reste R^a für C₁-C₄-Alkyl und wenigstens ein Rest R^b, insbesondere beide Reste R^b, für Wasserstoff.

Z steht vorzugsweise für C₁-C₈-Alkylen, insbesondere C₁-C₅-Alkylen.

10 Eine besonders bevorzugte basische Aminocarbonsäure ist 2,6-Diaminohexansäure (Lysin).

15 Wenn die Aminocarbonsäure oder Aminosulfonsäure ein oder mehrere chirale Kohlenstoffatome aufweist, ist die Konfiguration unbeachtlich; es können sowohl die reinen Enantiomere/Diastereomere als auch beliebige Gemische oder Racemate verwendet werden.

20 In einer Ausführungsform liegt die basische Aminocarbonsäure in der wässrigen Lösung in Form ihres Salzes mit einem Erdalkalimetall- oder Alkalimetallkation, z. B. als Natrium- oder Kaliumsalz, vor. Eine geeignete Konzentration des Aminocarbonsäuresalzes beträgt z. B. 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung.

25 In einer anderen Ausführungsform liegt die basische Aminocarbonsäure in der wässrigen Lösung in freier Form (d. h. zwitterionischer Form) oder als Ammoniumsalz eines von der basischen Aminocarbonsäure verschiedenen Amins vor. Die wässrige Lösung enthält in dieser Ausführungsform im Wesentlichen kein Metallsalz der basischen Aminocarbonsäure. In dieser Ausführungsform ist die wässrige Lösung vorzugsweise von anorganischen basischen Salzen im Wesentlichen frei, d. h. sie enthält vorzugsweise weniger als etwa 10 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 5 Gew.-% anorganische
30 basische Salze.

35 Die basische Gruppe der erfindungsgemäß verwendeten basischen Aminosäuren steht für eine reversible Salzbildung mit den zu absorbierenden Sauer gasen zur Verfügung und verleiht dem Absorptionsmittel eine hohe Beladbarkeit mit Sauer gasen. Die Verringerung der Regenerationsenergie beruht vermutlich auf folgenden Zusammenhängen: Der Aminosäureanteil ist amphoter; seine Säurestärke (ausgedrückt durch den pK_s-Wert) ist temperaturabhängig, wobei der saure Charakter des Aminosäureanteils bei höheren Temperaturen ausgeprägter ist als bei niedrigeren Temperaturen. Da die Regeneration des Absorptionsmittels üblicherweise bei höherer Temperatur stattfindet

als die Sauergas-Absorption, unterstützt der stärker saure Charakter des Aminosäureanteils die Sauergas-Freisetzung aus dem beladenen Absorptionsmittel, wodurch der zur Regeneration erforderliche Energiebedarf verringert wird. Bei niedrigeren Temperaturen verhalten sich der Aminosäureanteil neutral oder nur schwach sauer, so dass die Absorptionskapazität bei niedrigeren Temperaturen nicht oder nur wenig beeinflusst wird.

Der ionische Charakter der erfindungsgemäß verwendeten basischen Aminosäuren bewirkt außerdem einen niedrigen Dampfdruck, so dass Absorptionsmittelverluste über den behandelten Fluidstrom oder die bei der Regeneration des Absorptionsmittels freigesetzten Sauergase gering sind.

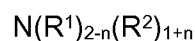
Im Allgemeinen enthält das Absorptionsmittel, bezogen auf das Gewicht des Absorptionsmittels, 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, der basischen Aminocarbonsäure.

In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Absorptionsmittel außerdem wenigstens ein von der basischen Aminocarbonsäure verschiedenes Amin. So kann das erfindungsgemäße Absorptionsmittel z. B. 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der basischen Aminocarbonsäure und 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer davon verschiedener Amine enthalten. In dieser Ausführungsform ist die wässrige Lösung vorzugsweise von anorganischen basischen Salzen im Wesentlichen frei, d. h. sie enthält vorzugsweise weniger als etwa 10 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 5 Gew.-% anorganische basische Salze.

Das von der basischen Aminocarbonsäure verschiedene Amin ist beispielsweise ausgewählt unter:

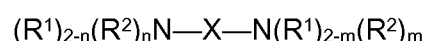
A1) tertiären Aminen

wie z. B. tertiäre Amine der allgemeinen Formel



worin R^1 für eine Alkylgruppe steht und R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe steht,

oder tertiäre Amine der allgemeinen Formel



5 worin R¹ für eine Alkylgruppe steht, R² für eine Hydroxyalkylgruppe steht, X für eine Alkylengruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Sauerstoff unterbrochen ist, steht und n und m für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht, oder zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundene Reste R¹ und R² zusammen für eine Alkylengruppe stehen.

10 R¹ steht beispielsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (C₁-C₁₀-Alkyl), vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (C₁-C₆-Alkyl), und speziell mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (C₁-C₄-Alkyl). R^b steht für eine Hydroxyalkylgruppe mit beispielsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (Hydroxy-C₂-C₁₀-alkyl), vorzugsweise für Hydroxy-C₂-C₆-alkyl und speziell für Hydroxy-C₂-C₄-alkyl. X steht für eine Alkylengruppe mit beispielsweise 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und speziell 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z. B.
15 zweifach oder dreifach, durch Sauerstoff unterbrochen ist. Zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundene Reste R¹ und R² können zusammen vorzugsweise für eine C₂-C₃-Alkylengruppe, insbesondere Ethylen stehen.

20 Besonders bevorzugt ist das tertiäre Amin ausgewählt unter Tris(2-hydroxyethyl)amin (Triethanolamin, TEA), Tris(2-hydroxypropyl)amin (Triisopropanol), Tributanolamin, Bis(2-hydroxyethyl)-methyamin (Methyldiethanolamin, MDEA), 2-Diethylaminoethanol (Diethylethanolamin, DEEA), 2-Dimethylaminoethanol (Dimethylethanolamin, DMEA), 3-Dimethylamino-1-propanol, 3-Diethylamino-1-propanol, 2-Diisopropylaminoethanol (DIEA), N,N-Bis(2-hydroxypropyl)methyamin (Methyldiisopropanolamin, MDIPA);
25

30 N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropandiamin (TMPDA), N,N,N',N'-Tetraethylpropandiamin (TEPDA), N,N-Dimethyl-N',N'-diethylethyldiamin (DMDEEDA) und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)-N,N-dimethylethanamin (Bis[2-(dimethylamino)ethyl]ether); 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO); N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N'-Dimethylpiperazin, N,N'-Bis(hydroxyethyl)piperazin,
35

und

A2) sterisch gehinderten Aminen, ausgewählt unter

- (i) Aminen mit einer primären Aminogruppe, die an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, wie 2-Amino-2-methyl-1-propanol (2-AMP)
- (ii) Aminen mit einer sekundären Aminogruppe, die an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, und
- (iii) Aminen, worin ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom in β -Position zur Aminogruppe angeordnet ist, wie 1-Amino-2-methylpropan-2-ol.
- Das Absorptionsmittel kann zusätzlich zu dem tertiären oder sterisch gehinderten Amin oder anstelle davon auch einen Aktivator enthalten. Der Aktivator ist üblicherweise ein primäres oder sekundäres Amin und beschleunigt die Kohlendioxid-Aufnahme durch intermediäre Bildung einer Carbamatstruktur. Der Aktivator ist bevorzugt ausgewählt unter
- C1) 5-, 6- oder 7-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,
- wie Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, N-Ethylpiperazin, N-Hydroxyethylpiperazin, N-Aminoethylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin, 4-Methylaminopiperidin, N-Aminoethylpiperidin und Morpholin,
- C2) primären oder sekundären Alkanolaminen,
- wie 2-Aminoethanol (Monoethanolamin, MEA), N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amin (Diethanolamin, DEA), N,N-Bis(2-hydroxypropyl)amin (Diisopropanolamin, DIPA), 2-(Methylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(n-Butylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol (2-AB), 3-Amino-1-propanol und 5-Amino-1-pentanol,
- C3) Alkylendiaminen der Formel
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2,$$
- worin R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen, das geradkettig oder verzweigt sein kann, steht,
- wie Hexamethyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,3-Diaminopropan, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan,

Alkylendiaminen der Formel



5 worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht,

wie 3-Methylaminopropylamin, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin

10 $(R^1)_2N-R^2-NH_2$

worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht,

15 3-(Dimethylamino)propylamin (DMAPA), 3-(Diethylamino)propylamin, 4-Dimethylaminobutylamin und 5-Dimethylaminopentylamin, 1,1,N,N-Tetramethylethandiamin, 2,2,N,N-Tetramethyl-1,3-propandiamin,



20

worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht,

wie N,N'-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin

25

C4) Polyalkylenpolyaminen

wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin, Tris(3-aminopropyl)amin, Tris(2-aminoethyl)amin, Bis(3-dimethylaminopropyl)amin, Methyl-bis(2-methylaminoethyl)amin.

30

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

35

Ein weiterer geeigneter Aktivator ist 2-(2-Aminoethoxy)ethanol.

Bevorzugte Ausführungsformen betreffen Absorptionsmittel, die wenigstens 30 Gew.-% Wasser und

- (i) 5 bis 35 Gew.-% basische Aminosäure und 20 bis 40 Gew.-% Amin A;
- (ii) 5 bis 35 Gew.-% basische Aminosäure und 20 bis 40 Gew.-% Amin C; oder
- 5 (iii) 5 bis 35 Gew.-% basische Aminosäure und Amin A und Amin C in solchen Mengen enthalten, dass die Summe von Amin A und Amin C 10 bis 50 Gew.-% beträgt und das Gewichtsverhältnis von Amin C zu Amin A 0,03 bis 3 beträgt.
- 10 Die Amine werden in Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt. Das Absorptionsmittel kann zusätzlich physikalische Lösungsmittel enthalten, die z. B. ausgewählt sind unter Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivaten, aliphatischen Säureamid
- 15 Dialkylethern von Polyethylenglykolen und Gemischen davon.

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

20

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Entfernen von sauren Gasen aus einem Fluidstrom, wie einem Gasstrom, wobei man den Fluidstrom mit dem vorstehend definierten Absorptionsmittel in Kontakt bringt.

- 25 Zu den sauren Gasen, die mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel oder beim erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden, zählen Kohlendioxid und andere Sauerergase, wie z. B. H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS , NO_2 , HCl , Disulfide oder Mercaptane.

- 30 Im Allgemeinen beträgt der Gesamtdruck (absoluter Druck) im Absorptionsschritt 1 bis 120 bar.

- Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorptionsmittel ist geeignet zur Behandlung von Fluiden, insbesondere Gasströmen aller Art. Fluide, welche die sauren Gase enthalten, sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, 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).
- 35

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorptionsmittel ist zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Fluidströmen geeignet. Die enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol. Bei der Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Fluidströmen beträgt der Gesamtdruck im Absorptionsschritt vorzugsweise wenigstens 5 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar.

Bei dem Gasstrom kann es sich auch um einen Gasstrom handeln, der auf folgende Weise gebildet wird:

10

- a) Oxidation organischer Substanzen, z. B. Verbrennungs- oder Rauchgase (flue gas),
- b) Kompostierung und Lagerung organische Substanzen enthaltender Abfallstoffe, oder
- 15 c) bakterielle Zersetzung organischer Substanzen.

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 einem Gehalt an organischen Substanzen. Ausgangsstoffe der katalytischen (Partial-) Oxidation sind z. B. Methanol oder Methan, das zu Ameisensäure oder Formaldehyd umgesetzt werden kann.

25

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

Die Verbrennung der organischen 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.

35 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.

In den auf die vorstehenden Weisen a), b) oder c) gebildeten Gasströmen beträgt der Partialdruck des Kohlendioxids im Gasstrom in der Regel weniger als 200 mbar, meist 20 bis 150 mbar. Der Gesamtdruck (absoluter Druck) im Absorptionsschritt ist vorzugsweise nahe beim Atmosphärendruck und beträgt z. B. 1 bis 1,5 bar.

5

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

- 10 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, zu behandeln. Weitere Einsatzgebiete betreffen die Behandlung von Gasen, die in der Stahl- und Zementindustrie anfallen, z. B. Hochofengas oder Konvertergas.

15

Im Allgemeinen enthalten diese Gasströme bei Normalbedingungen weniger als 50 mg/m³ Schwefeldioxid.

- 20 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
25 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.
30

- Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 30 bis 100 °C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 30 bis 70 °C am Kopf der Kolonne und 40 bis 100 °C am Boden der Kolonne. Es wird ein an sauren
35 Gasbestandteilen armes, d. h. ein an diesen Bestandteilen abgereichertes Produktgas (Beigas) und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

Im Allgemeinen regeneriert man das beladene Absorptionsmittel durch

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

5 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
10 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
15 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.
20

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 7 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.
25
30

35 Sofern es sich bei dem zu behandelnden Gas um ein Rauchgas handelt, wird dieses vor der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel-Behandlung 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 Figuren näher erläutert.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des erfindungs-
5 gemäßen Verfahrens geeigneten Anlage, die sich beispielsweise zur Rauchgasbe-
handlung eignet.

Figur 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens mit einer Entspannungsstufe und einer Desorptionsstufe, wie sie zur erfin-
10 dungsgemäßen Behandlung von Erdgas geeignet ist.

Gemäß Fig. 1 wird über eine Zuleitung 1 ein geeignet vorbehandeltes, Kohlendioxid
enthaltendes Gas in einem Absorber 2 mit dem regenerierten Absorptionsmittel, das
über die Absorptionsmittelleitung 3 zugeführt wird, im Gegenstrom in Kontakt gebracht.
15 Das Absorptionsmittel entfernt Kohlendioxid durch Absorption aus dem Gas; dabei wird
über eine Abgasleitung 4 ein an Kohlendioxid armes Reingas gewonnen. Der Absorber
2 kann oberhalb des Absorptionsmitteleintritts Rückwaschböden oder Rückwaschsek-
tionen, die vorzugsweise mit Packungen ausgerüstet sind, aufweisen (nicht darge-
stellt), wo mit Hilfe von Wasser oder Kondensat mitgeführtes Absorptionsmittel aus
20 dem CO₂-abgereicherten Gas abgetrennt wird. Die Flüssigkeit auf dem Rückwaschbo-
den kann geeigneterweise über einen externen Kühler recycelt werden.

Über eine Absorptionsmittelleitung 5, eine Pumpe 12, einen Solvent-Solvent-
Wärmetauscher 11, in dem das mit Sauer gas beladene Absorptionsmittel mit der
25 Wärme des aus dem Sumpf der Desorptionskolonne 7 austretenden, regenerierten
Absorptionsmittels aufgeheizt wird, und ein Drosselventil 6 wird das mit Kohlendioxid
beladene Absorptionsmittel einer Desorptionskolonne 7 zugeleitet. Im unteren Teil der
Desorptionskolonne 7 wird das beladene Absorptionsmittel mittels eines (nicht darge-
stellten) Aufheizers erwärmt und regeneriert. Das dabei freigesetzte Kohlendioxid ver-
lässt die Desorptionskolonne 7 über die Abgasleitung 8. Die Desorptionskolonne 7
30 kann oberhalb des Absorptionsmitteleintritts Rückwaschböden oder Rückwaschsek-
tionen, die vorzugsweise mit Packungen ausgerüstet sind, aufweisen (nicht dargestellt),
wo mit Hilfe von Wasser oder Kondensat mitgeführtes Absorptionsmittel aus dem frei-
gesetzten CO₂ abgetrennt wird. In der Leitung 8 kann ein Wärmetauscher mit Kopfver-
teiler oder Kondensator vorgesehen sein. Das regenerierte Absorptionsmittel wird an-
schließend mittels einer Pumpe 9 über den Solvent-Solvent-Wärmetauscher 11, in dem
das regenerierte Absorptionsmittel das mit Sauer gas beladenen Absorptionsmittel auf-
heizt und selbst dabei abkühlt, und einen Wärmetauscher 10 der Absorptionskolonne 2
35 wieder zugeführt. Um die Akkumulierung von absorbierten Substanzen, die bei der
Regenerierung nicht oder unvollständig ausgetrieben werden, oder von Zersetzungs-
produkten im Absorptionsmittel zu vermeiden, kann man einen Teilstrom des aus der
40

Desorptionskolonne 7 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
5 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.

Gemäß Fig. 2 wird das Feedgas über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers
10 2 eingespeist. Das Absorptionsmittel wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen abgereicherte Gas verlässt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verlässt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird über eine Entspannungsturbine 19 in den oberen Bereich der Hochdruck-
15 Entspannungskolonnen 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des CO₂-Partialdrucks des dem Absorber zugeführten Rohgases liegt. Bei der Entspannung werden der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonnen 6 über Kopf ausgeschleust. Die an der Entspannungsturbine 19 anfallende Energie kann zum Betrieb der Pumpe 16 verwendet
20 werden.

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verlässt die Hochdruck-Entspannungskolonnen über Leitung 8 und wird im Wärmetauscher 9 durch indirekten Wärmetausch mit regeneriertem Absorptionsmittel aufgeheizt,
25 das über die Leitung 15 herangeführt wird.

Das aufgeheizte beladene Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Desorberkolonne 10 eingeleitet. Die Kolonne 10 verfügt über eine indirekte Sumpfbeheizung
30 über den Wärmetauscher 18. In der Kolonne 10 werden ein Teil des CO₂ und H₂S durch Flashen freigesetzt, der Rest wird im unteren Teil der Kolonne 10 praktisch vollständig durch Strippen ausgetrieben. Am Kopf der Kolonne 10 ist ein Rückflusskühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren
35 Gases verlässt den Rückflusskühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Kolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel verlässt die Kolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird über den Wärmetauscher 9 mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum Ausgleich des mit den Gasen ausge-
40 tragenen Wassers eingespeist werden.

Beispiel:

- 5 Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beruhen auf Gleichgewichtsmessungen bei 40 und 120°C. Diese Messungen wurden mit Hilfe eines Glasdruckgefäßes durchgeführt. In dieses Gefäß wurde eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Absorptionsmittels vorgelegt, durch Evakuierung entgast und auf die Versuchstemperatur temperiert. Anschließend wurde stufenweise Kohlendioxid über ein definiertes Gasvolumen zudosiert und nach Einstellung des Gleichgewichts der Druck gemessen. Die gelöste Menge an Kohlendioxid lässt sich aus der jeweils zudosierten Menge nach Korrektur des in der Gasphase befindlichen CO₂ bei den entsprechenden Bedingungen (Temperatur und Druck) ermitteln.
- 10
- 15 Beruhend auf den Gleichgewichtsdaten wurde für die Systeme eine Auswertung durchgeführt, um die Kapazität der verschiedenen Absorptionsmittel für die Aufnahme von CO₂ zu ermitteln.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

- 20 Es wurde für alle Absorptionsmittel angenommen, dass sie in einem Absorber verwendet werden, der bei einem Gesamtdruck von einem bar mit einem CO₂-haltigen Rauchgas von 0,13 bar CO₂-Partialdruck (=13% CO₂-Gehalt) beaufschlagt werden. Für die Abschätzung wurde angenommen, dass im Absorbersumpf eine Temperatur von
- 25 40°C vorliegt. Bei der Regeneration herrschen im Desorbersumpf etwa 120°C. Für die Abschätzung der Kapazität wird angenommen, dass im Absorbersumpf Gleichgewicht erreicht wird, d.h. der Gleichgewichtspartialdruck ist gleich dem Feedgas-Partialdruck von 13 kPa.
- 30 Die Desorption wird üblicherweise etwa 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 hier ein CO₂-Partialdruck von 5 kPa im Desorbersumpf angenommen. Auch hier wird das Erreichen des Gleichgewichts als Näherung unterstellt.
- 35 Die Kapazität der verschiedenen Absorptionsmittel wurde somit wie folgt ermittelt

- a) aus der Beladung in mol CO₂ pro kg Lösung am Schnittpunkt der 40°-Gleichgewichtskurve mit der Linie konstanten Feedgas- CO₂-Partialdrucks 13 kPa (beladenes Absorptionsmittel am Absorbersumpf im Gleichgewicht)

5 und

- b) aus dem Schnittpunkt der 120°-GG-Kurve mit der Linie des konstanten CO₂-Partialdrucks von 5 kPa (regeneriertes Absorptionsmittel am Desorbersumpf im Gleichgewicht)

10

Die Differenz beider Beladungen ist die Kreislaukapazität des jeweiligen Absorptionsmittels. Eine große Kapazität bedeutet, dass weniger Absorptionsmittel im Kreis gefahren werden muss und damit die Apparate wie z.B. Pumpen, Wärmetauscher aber auch die Rohrleitungen kleiner gewählt werden können. Weiterhin beeinflusst die Umlauf-

15 menge auch die zum Regenerieren notwendige Energie.

In Tabellen 1, 2 und 4 sind die Kreislaukapazitäten verschiedener wässriger Amin/Aminosäurelösungen gezeigt. Man sieht, dass bei gleichem Gewichtsanteil des Amins die relative Kapazität erhöht werden kann. Bei Hexamethyldiamin (HMD) erhöht sich die Kapazität um 56%. Die bereits sehr hohe Kapazität von 2-Amino-2-

20 methyl-1-propanol (2-AMP) lässt sich durch Zugabe des Lysins um weitere 11 % steigern. Die Kapazität von Monoethanolamin (MEA) lässt sich durch Zugabe des Lysins um 74 % steigern.

25 In Tabelle 3 sieht man die Ergebnisse für die Zugabe von Lysin zu einer KOH-Lösung. Damit lässt sich die Kapazität um 153 % steigern.

Die Ergebnisse für die wässrige 2-AMP-Lösung, KOH-Lösung und MEA-Lösung (jeweils ohne Zugabe von Aminosäure) beruhen auf Berechnungen mit einem Phasengleichgewichtsmodell (Elektrolyt-NRTL-Modell; Chen, C.C, Evans, L.B., A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Solutions, AIChE J., 1986, 32(3), 444-454; die Parameter wurden an Messdaten angepasst).

30

Tab. 1:

Absorptionsmittel	Relative Kapazität in %
HMD (30%)	100
HMD (30%) / Lysin (30%)	156

35

Tab. 2

Absorptionsmittel	Relative Kapazität in %
2-AMP (30%)	100
2-AMP (30%) / Lysin (30%)	111

Tab. 3

Absorptionsmittel	Relative Kapazität in %
KOH (16,1%)	100
KOH (16,1%) / Lysin (39,3%)	253

Tab. 4

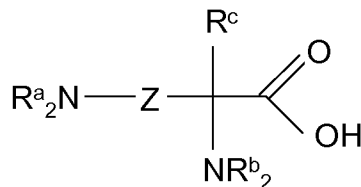
Absorptionsmittel	Relative Kapazität in %
MEA (30%)	100
MEA (30%) / Lysin (30%)	174

Patentansprüche

1. Absorptionsmittel zum Entfernen von sauren Gasen aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung wenigstens einer basischen Aminocarbonsäure.

5

2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei die basische Aminocarbonsäure die allgemeine Formel aufweist



10

worin

jedes R^a unabhängig für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, Amino- C_2 - C_4 -Alkyl, (C_1 - C_4 -Alkyl)amino- C_2 - C_4 -alkyl oder Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino- C_2 - C_4 -alkyl steht,

15

jedes R^b unabhängig für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, Amino- C_2 - C_4 -Alkyl, (C_1 - C_4 -Alkyl)amino- C_2 - C_4 -alkyl oder Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino- C_2 - C_4 -alkyl steht,

R^c für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht, und

20

Z für C_1 - C_{12} -Alkylen steht, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome in Etherbindungen unterbrochen sein kann,

wobei R^c und/oder Z jeweils mit einer oder mehreren Hydroxy-, Amino-, (C_1 - C_4 -Alkyl)amino- und/oder Di(C_1 - C_4 -alkyl)aminogruppen substituiert sein können.

25

3. Absorptionsmittel nach Anspruch 2, wobei wenigstens ein Rest R^a und/oder R^b für Wasserstoff steht.

4. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei die basische Aminocarbonsäure 2,6-Diaminohexansäure ist.

30

5. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend außerdem wenigstens ein von der basischen Aminocarbonsäure verschiedenes Amin.

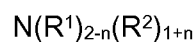
6. Absorptionsmittel nach Anspruch 5, wobei das weitere Amin ausgewählt ist unter

35

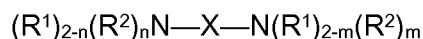
A1) tertiären Aminen,

A2) sterisch gehinderten Aminen, ausgewählt unter (i) Aminen mit einer primären Aminogruppe, die an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, (ii) Aminen mit einer sekundären Aminogruppe, die an ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, und (iii) Aminen, worin ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom in β -Position zur Aminogruppe angeordnet ist.

7. Absorptionsmittel nach Anspruch 6, wobei das tertiäre Amin die allgemeine Formel



worin R^1 für eine Alkylgruppe steht und R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe steht, oder



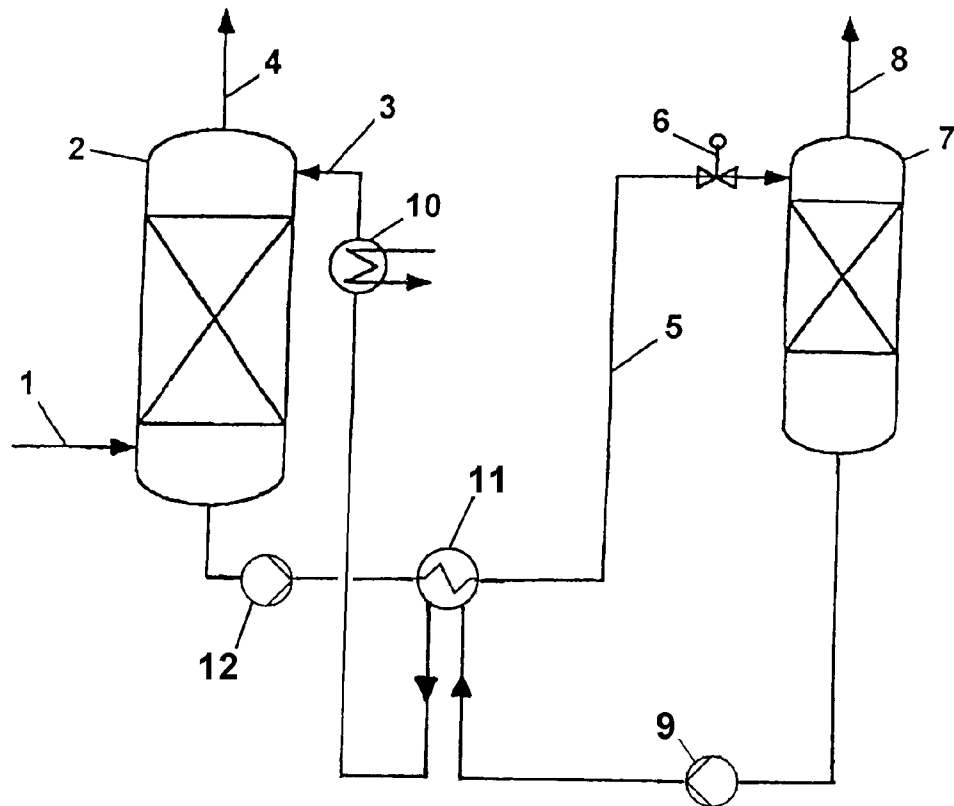
Aufweist, worin R^1 für eine Alkylgruppe steht, R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe steht, X für eine Alkylengruppe, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Sauerstoff unterbrochen ist, steht und n und m jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht, oder zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundene Reste R^1 und R^2 zusammen für eine Alkylengruppe stehen.

Absorptionsmittel nach Anspruch 6 oder 7, wobei das tertiäre Amin ausgewählt ist unter Tris(2-hydroxyethyl)amin, Tris(2-hydroxypropyl)amin, Tributanolamin, Bis(2-hydroxyethyl)-methylamin, 2-Diethylaminoethanol, 2-Dimethylaminoethanol, 3-Dimethylamino-1-propanol, 3-Diethylamino-1-propanol, 2-Diisopropylaminoethanol, N,N-Bis(2-hydroxypropyl)methylamin (Methyldiisopropanolamin, MDIPA), N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropan-diamin, N,N,N',N'-Tetraethylpropandiamin, N,N-Dimethyl-N',N'-diethylethylendiamin und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)-N,N-dimethylethanamin; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO); N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N'-Dimethylpiperazin und N,N'-Bis(hydroxyethyl)piperazin

8. Absorptionsmittel nach Anspruch 6, wobei das sterisch gehinderte Amin ausgewählt ist unter 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 1-Amino-2-methylpropan-2-ol.

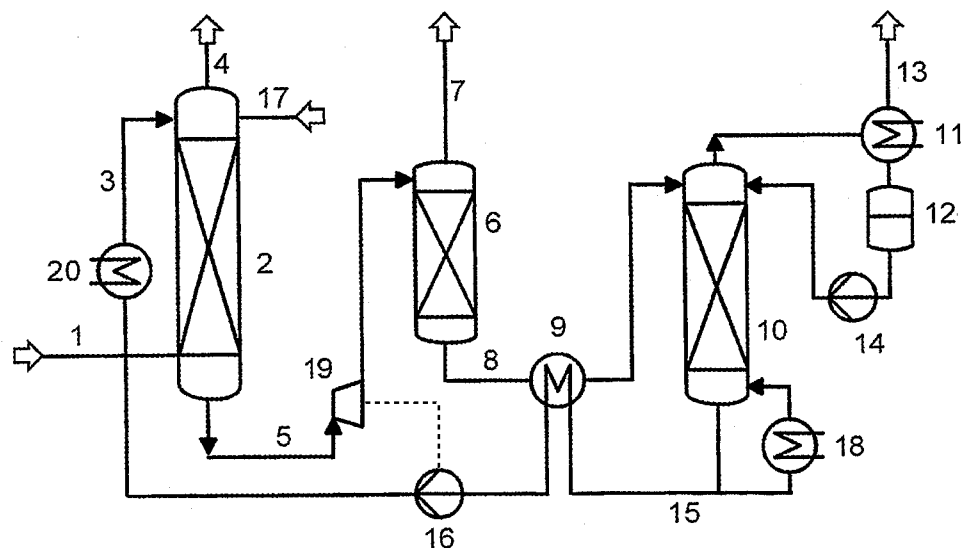
9. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das Absorptionsmittel ein primäres oder sekundäres Amin als Aktivator enthält.
- 5 10. Absorptionsmittel nach Anspruch 9, wobei der Aktivator ausgewählt ist unter
- C1) 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclen mit wenigstens einer NH-Gruppe im Ring, die ein oder zwei weitere, unter Stickstoff und Sauerstoff ausgewählte Heteroatome im Ring enthalten können,
- 10 C2) primären oder sekundären Alkanolaminen,
- C3) Alkylendiaminen der Formel
- 15 $H_2N-R^2-NH_2$,
- $R^1-NH-R^2-NH_2$ oder
- $(R^1)_2N-R^2-NH_2$
- 20 $R^1-NH-R^2-NH-R^1$
- worin R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl steht und R^2 für C_2 - C_6 -Alkylen steht,
- 25 C4) Polyalkylenpolyaminen.
11. Absorptionsmittel nach Anspruch 10, wobei der Aktivator ausgewählt ist unter
- 30 C1) Piperazin, 2-Methylpiperazin, N-Methylpiperazin, N-Ethylpiperazin, N-Aminoethylpiperazin, Homopiperazin, Piperidin und Morpholin,
- C2) 2-Aminoethanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(2-hydroxypropyl)amin, 2-(Methylamino)ethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-(n-Butylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 3-Amino-1-propanol und 5-Amino-1-pentanol,
- 35

- 5 C3) Hexamethyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,3-Diaminopropan, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 3-Methylaminopropylamin, 3-(Dimethylamino)-propylamin, 3-(Diethylamino)propylamin, 4-Dimethylaminobutylamin und 5-Dimethylaminopentylamin, 1,1,N,N-Tetramethylethandiamin, 2,2,N,N-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N'-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)ethyldiamin,
- 10 C4) Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin, Tris(3-aminopropyl)amin, Tris(2-aminoethyl)amin, Bis(3-dimethylamino-propyl)amin, Methyl-bis(2-methylaminoethyl)amin.
- 15 12. Verfahren zum Entfernen von Kohlendioxid aus einem Fluidstrom, wobei man den Fluidstrom mit einem Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt bringt.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei man das beladene Absorptionsmittel durch
- a) Erwärmung,
 - b) Entspannung,
 - c) Strippen mit einem inerten Fluid,
- oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen regeneriert.

**Fig. 1**

2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
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 4 217 238 A (SARTORI GUIDO [US] ET AL) 12 August 1980 (1980-08-12) column 4, line 40 - line 63	1-3, 5-13
Y	column 10, line 25 - column 27, line 68	4
X	US 5 749 941 A (JANSEN ALBERT EDWARD [NL] ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) column 1, line 6 - line 14	1-13
Y	column 10, line 1 - line 65; claims 3, 17, 18	4
X	US 4 871 468 A (JEFFREY GAINES C [US]) 3 October 1989 (1989-10-03)	1, 5-13
Y	column 11, line 5 - line 25; claims 1, 2	4
	----- -/--	

☒ 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

3 September 2008

Date of mailing of the international search report

11/09/2008

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

de Biasio, Arnaldo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/056504

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 25 780 A1 (BASF AG) 16 December 1976 (1976-12-16) page 4, line 5 - line 11 claims 1,2	1,5-13
P,X	WO 2007/135028 A (BASF AG [DE]; WAGNER RUPERT [DE]; LICHTFERS UTE [DE]; ASPRION NORBERT) 29 November 2007 (2007-11-29) page 3, line 18 - page 6, line 40; claims 1-3,7,8; figures 1-3	1,5-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/056504

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4217238	A	12-08-1980	AU 515976 B2	14-05-1981
			AU 3096777 A	15-11-1979
			BR 7708271 A	15-08-1978
			CA 1098506 A1	31-03-1981
			DE 2755569 A1	15-06-1978
			FR 2374071 A1	13-07-1978
			GB 1587874 A	08-04-1981
			IT 1088901 B	10-06-1985
			JP 1464254 C	28-10-1988
			JP 53081490 A	18-07-1978
			JP 63007813 B	18-02-1988
			MY 4883 A	31-12-1983
			NL 7712558 A	16-06-1978
			US 4094957 A	13-06-1978
US 5749941	A	12-05-1998	AT 204200 T	15-09-2001
			BR 9507191 A	09-09-1997
			CA 2186461 A1	05-10-1995
			DE 69522213 D1	20-09-2001
			DE 69522213 T2	08-05-2002
			DK 751815 T3	08-10-2001
			EP 0751815 A1	08-01-1997
			ES 2160157 T3	01-11-2001
			JP 3828146 B2	04-10-2006
			JP 10500612 T	20-01-1998
			NL 9401233 A	01-11-1995
			WO 9526225 A1	05-10-1995
			NO 963914 A	19-11-1996
			PL 316446 A1	20-01-1997
US 4871468	A	03-10-1989	NONE	
DE 2525780	A1	16-12-1976	NONE	
WO 2007135028	A	29-11-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056504

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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 4 217 238 A (SARTORI GUIDO [US] ET AL) 12. August 1980 (1980-08-12) Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 63	1-3,5-13
Y	Spalte 10, Zeile 25 - Spalte 27, Zeile 68 -----	4
X	US 5 749 941 A (JANSEN ALBERT EDWARD [NL] ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 14	1-13
Y	Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 65; Ansprüche 3,17,18 -----	4
X	US 4 871 468 A (JEFFREY GAINES C [US]) 3. Oktober 1989 (1989-10-03) Spalte 11, Zeile 5 - Zeile 25; Ansprüche 1,2 -----	1,5-13
Y	----- -/--	4

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2008

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

de Biasio, Arnaldo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056504

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 25 780 A1 (BASF AG) 16. Dezember 1976 (1976-12-16) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 11 Ansprüche 1,2 -----	1,5-13
P,X	WO 2007/135028 A (BASF AG [DE]; WAGNER RUPERT [DE]; LICHTFERS UTE [DE]; ASPRION NORBERT) 29. November 2007 (2007-11-29) Seite 3, Zeile 18 - Seite 6, Zeile 40; Ansprüche 1-3,7,8; Abbildungen 1-3 -----	1,5-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4217238	A	12-08-1980	AU 515976 B2 14-05-1981
		AU 3096777 A	15-11-1979
		BR 7708271 A	15-08-1978
		CA 1098506 A1	31-03-1981
		DE 2755569 A1	15-06-1978
		FR 2374071 A1	13-07-1978
		GB 1587874 A	08-04-1981
		IT 1088901 B	10-06-1985
		JP 1464254 C	28-10-1988
		JP 53081490 A	18-07-1978
		JP 63007813 B	18-02-1988
		MY 4883 A	31-12-1983
		NL 7712558 A	16-06-1978
		US 4094957 A	13-06-1978
US 5749941	A	12-05-1998	AT 204200 T 15-09-2001
		BR 9507191 A	09-09-1997
		CA 2186461 A1	05-10-1995
		DE 69522213 D1	20-09-2001
		DE 69522213 T2	08-05-2002
		DK 751815 T3	08-10-2001
		EP 0751815 A1	08-01-1997
		ES 2160157 T3	01-11-2001
		JP 3828146 B2	04-10-2006
		JP 10500612 T	20-01-1998
		NL 9401233 A	01-11-1995
		WO 9526225 A1	05-10-1995
		NO 963914 A	19-11-1996
		PL 316446 A1	20-01-1997
US 4871468	A	03-10-1989	KEINE
DE 2525780	A1	16-12-1976	KEINE
WO 2007135028	A	29-11-2007	KEINE