



(10) **DE 10 2011 119 327 A1** 2013.05.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 119 327.1**

(22) Anmeldetag: **25.11.2011**

(43) Offenlegungstag: **29.05.2013**

(51) Int Cl.: **B01D 53/14 (2011.01)**
B01D 53/62 (2011.01)

(71) Anmelder:
Büttner, Hermann, Prof. Dr., 48565, Steinfurt, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

(74) Vertreter:
**JUNGBLUT & SEUSS Patentanwälte, 10589,
Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

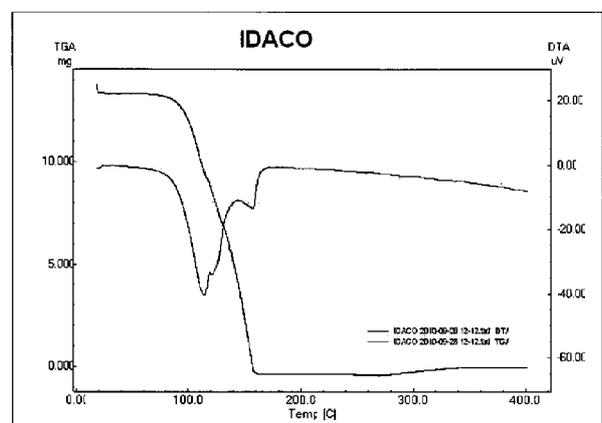
WO 2009/ 013 062 A1
WO 2010/ 100 100 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Aminocycloalkylaminen zur reversiblen CO₂-Absorption**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminocycloalkylaminen zur reversiblen CO₂-Absorption. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur reversiblen CO₂-Absorption aus Fluidgemischen, wie etwa Verbrennungsgasen, unter Verwendung von Aminocycloalkylaminen.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminocycloalkylaminen zur reversiblen CO₂-Absorption. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur reversiblen CO₂-Absorption aus Fluidgemischen, wie etwa Verbrennungsgasen, unter Verwendung von Aminocycloalkylaminen.

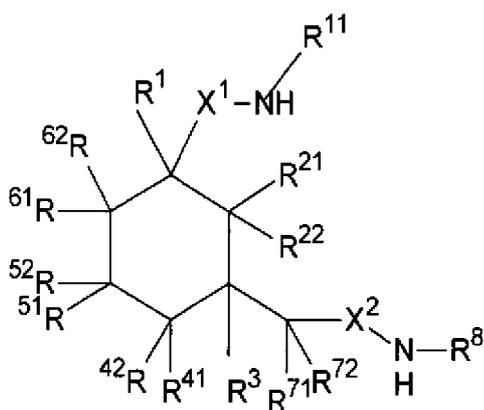
[0002] Die Abtrennung von CO₂ aus Fluidgemischen, wie beispielsweise Kraftwerkabgasen ist Stand der Technik und beispielsweise aus der DE 10 2004 011 428 A1 sowie dem hierin zitierten Stand der Technik bekannt. Hierbei wird das Fluidgemisch mit einer CO₂-absorbierenden Komponente, beispielsweise einer wässrigen Aminlösung versetzt, wobei sich entsprechende Reaktionsprodukte. Anschließend soll das CO₂ aus diesen Reaktionsprodukten wieder freigesetzt werden. Bei den Fluidgemischen kann es sich um Mischungen aus Absorber und Rauchgasen, Verbrennungsgasen, Biogasen, Gärgasen, Deponiegasen, Produktionsgasen, Synthesegasen, Erdgas aber auch Raumluft handeln, wie sie beispielsweise in Kraftwerken, Kraftfahrzeugen, Bioreaktoren, Produktionsstätten, Mülldeponien, Massentierhaltung, Kokereien, Metallverhüttung, Brauereien, Ammoniak- oder Harnstoffproduktion, Zementproduktion, Keramikindustrie, Industrieanlagen, Treibmittelexpositionen aber auch in klimatisierten Arbeits- und Wohnbereichen etc. entstehen.

[0003] Die Verfahren nach dem Stand der Technik benötigen aufwendige, insbesondere energieaufwendige Schritte zur endgültigen Freisetzung, da die nötige Freisetzung des CO₂ aus dem Reaktionsprodukt nicht ohne weiteres erfolgt. In der oben genannten DE 10 2004 011 428 A1 werden hierzu Schritte wie das Erwärmen oder Strippen vorgeschlagen. Diese Schritte sind jedoch aufwendig und vermindern das Potential der Abtrennverfahren deutlich.

[0004] Es stellt sich somit die Aufgabe, einen CO₂-Absorber zur Verfügung zu stellen, welcher in einem Verfahren zur CO₂-Abtrennung verwendet werden kann und welcher eine einfache und wenig energieintensive Freisetzung des CO₂ erlaubt.

[0005] Es wurde gefunden, dass die Verwendung von Aminocycloalkylaminen in einfacher Weise die Abtrennung von CO₂ aus Fluidgasen ermöglicht, in dem ein Absorptionsprodukt gebildet wird, welches in einfacher und wenig energieintensiver Weise die Wiederfreisetzung des gebundenen CO₂ erlaubt.

[0006] Es handelt sich dabei um Aminocycloalkylamine der allgemeinen Formel I



[Formel I]

worin

R¹, R¹¹, R²¹, R²², R³, R⁴¹, R⁴², R⁵¹, R⁵², R⁶¹, R⁶², R⁷¹, R⁷², R⁸ unabhängig voneinander die Bedeutung eines Wasserstoffatoms oder einer C₁-C₄ Alkylgruppe haben, welche geradkettig oder verzweigt sein kann, X¹, X² unabhängig voneinander die Bedeutung einer direkten Bindung oder einer C₁-C₄ Alkylkette haben, welche wiederum einfache Alkylsubstituenten haben kann.

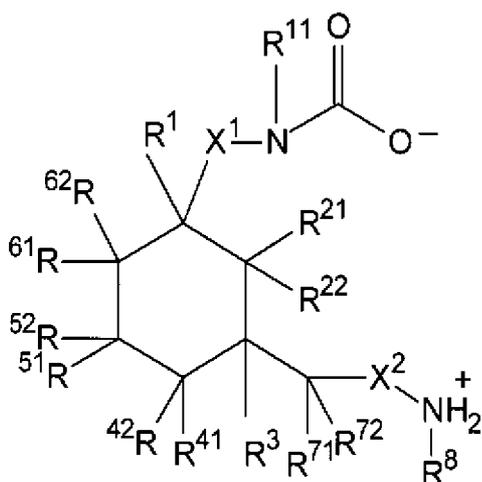
[0007] Beispiele für die Gruppen R¹, R¹¹, R²¹, R²², R³, R⁴¹, R⁴², R⁵¹, R⁵², R⁶¹, R⁶², R⁷¹, R⁷², R⁸ sind das Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe.

[0008] Vorzugsweise sind die meisten der Gruppen R¹, R¹¹, R²¹, R²², R³, R⁴¹, R⁴², R⁵¹, R⁵², R⁶¹, R⁶², R⁷¹, R⁷², R⁸ Wasserstoffatome und maximal 2 der genannten Gruppen eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

[0009] Beispiele für die Gruppen X^1 , X^2 sind direkte Bindungen sowie $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

[0010] Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind REACH-zertifizierte Cycloalkylamine Ganz besonders bevorzugt ist Isophorondiamin, besonders benannt Isophoron-Isomerenmischungen.

[0011] Die Aminocycloalkylamine der allgemeinen Formel I reagieren mit CO_2 zu Carbamaten der allgemeinen Formel II,



[Formel II]

worin

R^1 , R^{11} , R^{21} , R^{22} , R^3 , R^{41} , R^{42} , R^{51} , R^{52} , R^{61} , R^{62} , R^{71} , R^{72} , R^8 , X^1 , X^2 die selbe Bedeutung haben wie in der Formel I haben.

[0012] Besonders geeignete Derivate der allgemeinen Formel I sind solche Aminocycloalkylamine, deren Carbamat der allgemeinen Formel II unlöslich in den genannten protischen/aprotischen Flüssigphasen ist. Carbamate, die unter den geschilderten Bedingungen flüssig sind, sind demgegenüber weniger bevorzugt. Besonders geeignete Derivate der allgemeinen Formel I sind solche Aminocycloalkylamine, deren Carbamat der allgemeinen Formel II eine Abscheidung des Carbamates bevorzugt als nicht mischbare flüssige Phase, noch bevorzugter eine Abscheidung als Feststoff ermöglichen.

[0013] Ein besonders geeignetes Beispiel von Verbindungen der allgemeinen Formel I ist 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin, auch als IDA bezeichnet. IDA reagiert in protisch/aprotischen Flüssigphasen zu [(3-ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate weiterhin als IDACO bezeichnet. Das bei der Umsetzung entstehende [(3-Ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate (IDACO) ist in den benannten protischen/aprotischen Flüssigphasen unlöslich und fällt aus diesen als kristalliner Niederschlag aus. Der Umsatz dieser Reaktion ist $> 95\%$. Die Selektivität ist $> 96\%$.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein reversibles Verfahren zum Abtrennen von CO_2 aus einem Fluidgemisch und/oder Fluidstrom umfassend den Schritt:

- a) Inkontaktbringen des Fluidgemisches und/oder Fluidstroms mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Aminocycloalkylamin, ein protisches Solvens und/oder ein aprotisches Solvens, so dass ein zumindest teilweise unlösliches Reaktionsprodukt entsteht.

[0015] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass durch das erfindungsgemäße Inkontaktbringen des Fluidgemisches und/oder Fluidstroms mit einem Aminocycloalkylamin, bevorzugt einem Aminocycloalkylamin der allgemeinen Formel I, besonders bevorzugt IDA, ein Reaktionsprodukt entsteht, welches so schwer in dem genannten Solvens löslich ist, dass es auf einfache Weise als separate feste oder flüssige Phase abgetrennt werden kann.

[0016] Die Absorption von CO_2 aus Gasen wird mit konventionellen Gaswäschertechnologien durchgeführt. Die Abtrennung der unlöslichen festen Carbamat- und Ammonium-Addukte wird mit konventionellen Feststoffabscheidetechnologien durchgeführt. Für die Desorption von CO_2 und sauren Begleitstoffen (saure Begleitstoff-

fe erst bei vorliegenden Meßdaten) werden ausschließlich die unlöslichen festen und flüssigen Carbamat- und Ammonium-Phasen eingesetzt. Die fraktionierte Desorption von CO₂ und sauren Begleitstoffen wird mit konventionellen thermischen Desorptionstechnologien durchgeführt, bevorzugt durch Erhitzen mit Wasserdampf, noch bevorzugter durch indirektes Erwärmen.

[0017] Das beispielhaft genannte 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin (IDA) ist ein REACH-zertifiziertes, sterisch gehindertes chirales 1,4-Diamin, das industriell aus Aceton in großem Maßstab als Mischung aller 4 Stereoisomere hergestellt wird. Die aprotische/protische Flüssigphase besteht aus Polyethylenglykoldialkylethern oder Polypropylenglykoldialkylethern als aprotische Komponenten und bevorzugt Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln, wie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyethylenglykolmonohydroxyglykolether, Polypropylenglykolmonohydroxyglykolether, Polyethylenglykolmonoalkylglykolether, Polypropylenglykolmonoalkylglykolether als protischer Komponente.

[0018] Der Wassergehalt kann zwischen 5 und 90%, der Gehalt aprotischer Komponenten kann zwischen 0,1 und 95% und der Gehalt von 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin (IDA) zwischen 4 und 95% variieren. Die gewählte Zusammensetzung bestimmt maßgeblich die Viskosität und die Dichte. Die maximale Temperatur für die Umsetzung von CO₂ in der genannten Flüssigphase wird von der Zersetzungstemperatur des gebildeten Carbamates bestimmt, die wiederum maßgeblich von der Zusammensetzung der aprotisch/protischen Flüssigphase abhängig ist. Der Fachmann auf dem Gebiet kann die für den gewünschten Zweck in den gewünschten Anlagen benötigten Zusammensetzungen und Prozessbedingungen in einfacher Weise optimieren, ohne erfinderisch tätig werden zu müssen.

[0019] Obgleich das oben genannte 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin das am meisten bevorzugte Aminocycloalkylamin darstellt, können auch die anderen Aminocycloalkylamine der allgemeinen Formel I verwendet werden. Weiterhin ist es möglich, Mischungen verschiedener Aminocycloalkylamine einzusetzen. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, Aminocycloalkylamine in einer Mischung mit anderen Aminen einzusetzen, bevorzugt mit REACH-zertifizierten tertiären Aminen, hier besonders benannt Trialkylamine und Trihydroxyalkylamine.

[0020] Die Ausfällung des Carbamates kann auch in Gegenwart von Wasser als alleinigem flüssigem Medium erfolgen. Dies ist ein besonderer Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Aminocycloalkylaminen.

[0021] Aufgrund der Reversibilität der oben beschriebenen Reaktion von IDA mit CO₂ und aufgrund der leichten Anpassbarkeit aller Verfahrensparameter an verschiedene Umgebungsbedingungen und/oder Anlagen hat das beschriebene Verfahren ein sehr großes Anwendungspotential in neuen energieeffizienten CCS-Technologien zur Reinigung von Rauchgasen, Erdgasen, Synthesegasen, Biogasen, Deponiegasen, Grubengasen, Verbrennungsgasen und Produktionsgasen aller Art.

[0022] Aufgrund der hohen Beladungskapazität des Absorbers, nämlich Aminocycloalkylaminen der allgemeinen Formel I, insbesondere IDA, oder deren Mischungen mit Kohlendioxid, dem hohen Beladungsgrad des festen Carbamates, der stofflichen Kompaktheit, der großen Hydrolysebeständigkeit, der stabilen Lagerungsfähigkeit und der Regenerierbarkeit, kommt der Anwendung dieser Erfindung speziell in der Abtrennung von Kohlendioxid aus Atemluft in der Medizintechnik, in klimatechnischen Anwendungen in Gebäuden sowie der Raum- und Luftfahrt und ganz speziell in wehrtechnischen Fahrzeugen und Anlagen eine ganz besondere Bedeutung zu. Weiterhin ist die Verwendung von Aminocycloalkylaminen, insbesondere IDA, hervorragend zur Abtrennung von Kohlendioxid aus kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten, insbesondere kohlenstoffhaltiges Wasser geeignet und kann daher die Korrosion durch Kohlenstoffdioxid wirkungsvoll verhindern.

[0023] Es hat sich herausgestellt, dass durch ein solches Verfahren bei den meisten Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung zumindest einer oder mehrere der folgenden Vorteile erzielt werden kann:

- Dadurch, dass die Abtrennung des CO₂ mittels Ausfällung bzw. Abtrennung erfolgt, läßt sich dieser Schritt bei weitaus geringeren Temperaturen und kontrollierter durchführen als bei Verfahren aus dem Stand der Technik. Das Ausfällen oder Abtrennen erfolgt bei vielen Anwendungen sehr schnell, gerade deswegen ist dieses Verfahren auch für großtechnische Applikationen geeignet.
- Für eine große Vielzahl von Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung hat sich herausgestellt, dass diese bei moderaten Temperaturen und Bedingungen, wie sie ohnehin z. B. bei Kraftwerken oder chemischen großtechnischen Prozessen vorherrschen, durchgeführt werden können.
- Sowohl die Absorptionstemperaturen als auch die Desorptionstemperaturen können je nach konkreter Ausgestaltung modifiziert werden, was zusätzliche Anwendungen erschließt.

- Beispielsweise kann die Differenz zwischen der Absorptions- und der Desorptionstemperatur im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren signifikant kleiner sein. Damit werden aufwendige Erhitzungs- und Kühlverfahren unnötig, da dies macht das neue Verfahren billiger als konventionelle Verfahren.
- Bei vielen Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung hat sich herausgestellt, daß die übliche Abwärme des Kraftwerkes auch für die gezielte Freisetzung des CO₂ ausreicht. Bisher mußte hochwertige Wärme in Form von Dampf für die CO₂-Freisetzung verwendet werden.
- Da eine Verdampfung eines Lösungsmittelstromes (o. ä.) bei der potentiellen Regeneration der abgetrennten, unmischbaren festen oder flüssigen Addukt-Phase entfällt, lassen sich für eine große Vielzahl von Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung auch eine verbesserte Wärme- und Energiebilanzierung ebenso wie eine kleinere Dimensionierung der Prozeßführung erwarten.
- In herkömmlichen Verfahren enthält die Absorberflüssigkeit 70% Wasser. In diesem neu entwickelten Verfahren müssen gegenüber herkömmlichen Verfahren weder Wasser noch andere Lösungsmittel erhitzt, verdampft, kondensiert und abgekühlt werden, was ebenfalls zu einer erheblichen Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute beiträgt. Gegenüber herkömmlichen Verfahren ist der energetische Aufwand für die Desorption geringer.
- Die Verwendung einer hochsiedenden funktionalen Flüssigkeit mit geringer Wärmekapazität als Transportmittel des CO₂-Präzipitates verhindert dessen Verdunstung im Gegensatz zu konventionellen CO₂-Absorbern und muss nicht ständig in größeren Mengen zugeführt werden.
- In konventionellen Verfahren ist die Beladung des CO₂-Absorbers nicht vollständig, weil CO₂ bereits während des CO₂-Absorptionsvorganges vom Absorber wieder freigesetzt wird. Im neuen Verfahren wird das CO₂ als unlösliches Addukt bzw. Reaktionsprodukt vollständig ausgefällt oder abgeschieden. Dies führt zu einem geringeren Massenstrom und zu einer verbesserten Energiebilanz.
- Durch die thermisch günstigen Reaktionsbedingungen kann man für eine große Vielzahl von Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung mit verminderten Korrosionsphänomenen rechnen. So bilden z. B. Ethanolamine Komplexe mit Schwermetallen, die im Stahl enthalten sind. Es ist bekannt, daß Schwermetallkomplexe katalytisch aktiv sind. In diesem Fall kann man erwarten, daß durch die sterisch gehinderte Aminogruppe sowohl die Komplexbildung mit im Stahl enthaltenen Schwermetallen reduziert wird, als auch die Zersetzungsreaktionen der in der Erfindung benannten funktionellen Flüssigkeit.
- Gegenüber konventionellen Methoden kommt es auch zu einer verlangsamten Oxidation des Absorbers und/oder der Flüssigkeiten.
- Durch die Reduktion des Volumens des Desorbers im erfindungsgemäßen Verfahren eröffnet sich die Möglichkeit einer lokalen, dezentralen CO₂-Emissionsvermeidung. Das Amin-CO₂-Addukt oder Reaktionsprodukt kann transportiert werden und an einer dafür geeigneten zentralen Stelle ggf. wieder CO₂ freigeben (Blockheizkraftwerke, Produktionsstätten, Biogasanlagen, Deponiegasanlagen, klimatisierte Wohn- und Arbeitsbereiche),
- Das Verfahren bietet auch die Möglichkeit einer mobilen Emissionsvermeidung bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmaschinen, zum Beispiel: PKW's, Nutzfahrzeuge, Schienenfahrzeuge, Sonderfahrzeuge, Schiffe, U-Boote, Luft- und Raumfahrzeuge und die Anwendung in der Medizintechnik.
- In konventionellen Verfahren wird mit Absorberlösungen gearbeitet, die ca. 70% Wasser enthalten, welches erhitzt, verdampft und verarbeitet werden muß. Im hier dargestellten erfindungsgemäßen Verfahren wird durch das an den Absorber als Addukt gebundene CO₂ ausgefällt oder als unmischbare flüssige Phase abgetrennt. Dies führt zu einer drastischen Reduktion des Volumens an Absorberflüssigkeit.
- Aufgrund des geringen Volumens des neu gefundenen CO₂-Präzipitates können auch Kraftwerke nachgerüstet werden, bei denen kein Platz für konventionelle CO₂-Wäsche vorhanden ist.
- Aufgrund des geringen Platz- und Technologiebedarfs sind selbst kleine Blockheizkraftwerke oder selbst sogar private Haushalte, z. B. ein Ein-Familien-Haushalt, mit dem erfinderischen Verfahren nachrüstbar.

[0024] Der Term „Fluidgemisch oder Fluidstrom“ bezieht sich sowohl auf Flüssigkeiten, Dämpfe, dabei insbesondere auch verflüssigte Gase, wie auch auf Gase, dabei insbesondere Abgasströme von Kraftwerken und/oder Kraftfahrzeugen und/oder Synthesegasen und/oder Erdgas und/oder Biogasen und/oder Gärgasen und/oder Deponiegasen.

[0025] Der Term „Inkontaktbringen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet dabei insbesondere und gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einfach ein Einleiten, Einbringen, Einsprühen (z. B. mittels Sprühabsorber, Festbettabsorber) bzw. Mischen, die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0026] Es sei zur Klarstellung angemerkt, dass der Begriff „Solvens“ bzw. feste oder flüssige Addukt-Phase nicht bedeuten soll, dass das jeweilige Solvens bzw. feste oder flüssige Addukt-Phase (nur) aus einer Komponente besteht. Der Begriff „Solvens“ umfasst im Sinne der Erfindung auch eine Mischung verschiedener Komponenten und wurde aus Gründen der Lesbarkeit im Singular gefasst. Falls beschrieben wird, dass „das

Solvens" bzw. die feste oder flüssige Addukt-Phase bestimmte Eigenschaften hat (z. B. protisches Solvens, aprotisches Solvens) ist im Sinne der Erfindung bei Vorhandensein gemeint, dass die Mischung dieser Komponenten diese Eigenschaft besitzt und/oder jede einzelne Komponenten diese Eigenschaft aufweisen.

[0027] Somit beinhaltet gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung das Verfahren die folgenden weiteren Schritte:

- b) Abtrennen der festen oder flüssigen Addukt-Phase
- c) Freisetzen des CO₂ durch Erhitzen der festen oder flüssigen Addukt-Phase.

[0028] Schritt b) kann z. B. durch Zentrifugieren, Dekantieren, Filtrieren, Flotieren, Sieben, Sichten, Sedimentieren, elektrostatische Abtrennung, Pumpen oder Abschöpfen erfolgen, ist im Sinne der Erfindung aber nicht darauf beschränkt; ebenso kann in einem Batch-Verfahren oder kontinuierlich gearbeitet werden. Im kontinuierlichen Verfahren kann ggf. bereits während der CO₂-Absorption die Ausfällung als Feststoff oder die Abscheidung als flüssige Phase durchgeführt werden. Dies führt zu einer schnelleren Prozessführung.

[0029] Schritt c) kann alternativ auch durch Erhitzen der festen oder flüssigen Addukt-Phase in einem inerten Wärmeträgermedium erfolgen, das mit dem unbeladenen Absorber nicht mischbar ist.

[0030] Durch ein solches bevorzugtes Verfahren kann bei den meisten Anwendungen innerhalb der vorliegenden Erfindung zumindest einer oder mehrere der folgenden Vorteile erzielt werden:

- Die Temperaturdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionszustand in der konventionellen CCS-post-combustion-Technology lt. dem Stand der Technik ist erheblich größer, als die Temperaturdifferenz zwischen Absorptions- und Desorptionszustand gemäß dieser Ausführungsform.
- IDA kann bis maximal 130°C CO₂ absorbieren, während es bei 140°C CO₂ wieder abgibt. Durch die hohe CO₂-Absorptionstemperatur und die geringe Differenz zur Desorptionstemperatur werden neue Anwendungen erschlossen, z. B. zur Abgasreinigung bei mobilen und stationären Verbrennungsmaschinen,
- die in der Desorptionsphase einzubringende Wärmemenge für die Desorption des Kohlendioxids aus dem beladenen wässrigen MEA System in der konventionellen MEA-Flüssigphasen-Aminwäsche-Technologie ist sehr viel größer, als die in der Desorptionsphase einzubringende Wärmemenge gemäß der erfindungsgemäßen Ausführungsform.
- Gegenüber konventionellen Verfahren kann CO₂ bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ($T < 50^{\circ}\text{C}$) absorbiert werden und bei hoher Temperatur wieder abgegeben werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Absorption und Desorption kann eingestellt werden und kann wesentlich größer sein als in konventionellen Verfahren.
- Im konventionellen Verfahren beträgt die Temperatur des Rauchgases 50°C, möglicherweise um die Absorption von CO₂ an die Absorber zu ermöglichen. Die bei 50°C im Rauchgas noch vorhandene Restwärme kann im neuen Verfahren genutzt werden, weil das neue Verfahren auch bei Raumtemperatur, auch bei Minusgraden funktioniert. Dies führt zu einer zusätzlichen Steigerung des Kraftwerkwirkungsgrades.
- die in der Desorptionsphase zu erwärmenden Massenströme des mit Kohlendioxid beladenen wässrigen MEA Systems in der konventionellen MEA-Flüssigphasen-Aminwäsche-Technologie auf Grund des zusätzlich zu erwärmenden Wassers sind erheblich größer als die in der Desorptionsphase zu erwärmenden Massenströme gemäß der erfindungsgemäßen Ausführungsform.
- die nach der Desorption in der Regenerationsphase einzubringende Kühlleistung für die Wiederbereitstellung des Absorptionssystem ist in der konventionellen MEA-Flüssigphasen-Aminwäsche-Technologie erheblich größer, als die nach der Desorption in der Regenerationsphase einzubringende Kühlleistung für die Regenerierung und Wiederbereitstellung des Aminocycloalkylamins gemäß der erfindungsgemäßen Ausführungsform bei der ausschließlich das Aminocycloalkylamin erhitzt und gekühlt wird.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise in einer Anlage durchgeführt werden, wie sie beispielhaft in der [Fig. 6](#) dargestellt ist, ist aber in keiner Weise darauf beschränkt.

[0032] Die erfindungsgemäße Verwendung von Aminocycloalkylaminen kann in der Medizintechnik und insbesondere in Transportmitteln mit Verbrennungsmaschinen, wie beispielsweise PKWs, Nutzfahrzeuge, Schiffen, U-Booten etc. eingesetzt werden und das durch Verbrennung entstehende CO₂ durch die oben geschilderter Adduktbildung während der Fahrt effektiv binden. Beispielsweise durch Verwendung von Kartuschen kann das entstehende Carbamat-Addukt einfach abgetrennt werden. Die Kartuschen können dann zu beliebigen Zeitpunkten ausgetauscht werden. Die verbrauchten Kartuschen können der Wiederverwertung zugeführt werden. Entsprechende Einsatzmöglichkeiten ergeben sich in U-Booten, Bunkern, Sicherheitsanlagen, Panzern, Luft- und Raumfahrzeugen. Gerade zu den genannten Einsatzzwecken ist es wichtig, dass das Kohlen-

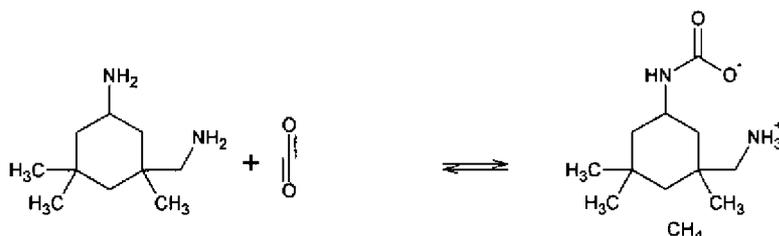
dioxid effektiv gebunden wird und das entstehende Produkt, nämlich das Carbamat der allgemeinen Formel II auch stabil gelagert werden kann.

[0033] Weiterhin betrifft die Erfindung die erfindungsgemäße Verwendung von Aminocycloalkylaminen zur absorptiven Trennung von CO₂ aus Prozessgasen von:

- Kohle- bzw. Gaskraftwerke
- Ölverarbeitung, Öl-Raffinerie
- Chemische Industrie: insbesondere bei der Herstellung von Ammoniak, Harnstoff,
- Zementherstellung
- Müllverbrennungsanlagen,
- Stahlproduktion, Metallurgie, Stahl- und Metallproduktion (z. B. beim Rösten von Kupferkiesen)
- Klimateanlagen,
- Erdgas- und Erdölförderung
- Biogasanlagen.
- Automobile sowie geeignete Nutz- und Spezialfahrzeuge
- Hersteller von Nutz- und Spezialfahrzeuge
- Industrieschweißanlagen (z. B. bei der Automobilfertigung)
- Baukeramikindustrie (Brennen von Ziegelsteinen)
- Kalkherstellung, Kalkindustrie
- Herstellung und Betrieb von Blockheizkraftwerken (industriell und privat)
- Herstellung und Betreiber von CO₂-Pipelines (insbesondere trockenes CO₂)
- Kokereien bei Koksherstellung
- Halbleiterindustrie (Reinraum)
- Gärprozesse (Weinkellereien, Güllegruben zur Arbeitsplatzsicherheit)
- Tunnelbetrieb und -bau (bei Brand im Tunnel als Sicherheitsmaßnahme; bzw. beim Tunnelbau)

Beispiel 1:

[0034] Die technische Isomerenmischung (IDA) reagiert in aprotisch/protischen Lösungsmitteln unter Bildung von [(3-Ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate, das aus der aprotisch/protischen Flüssigphase als weißes, kristallines Präzipitat, in den weiteren Ausführungen als IDACO bezeichnet, ausfällt.



3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamine

Molecular Formula = C₁₀H₂₂N₂

Formula Weight = 170.29508

Composition = C(70.53%) H(13.02%) N(16.45%)

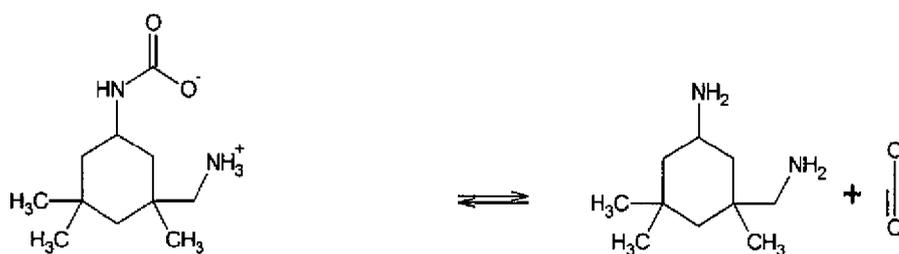
[(3-ammoniomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexyl]carbamate

Molecular Formula = C₁₁H₂₂N₂O₂

Formula Weight = 214.30458

Composition = C(61.65%) H(10.35%) N(13.07%) O(14.93%)

[0035] Das Präzipitat ist bei Raumtemperatur in aprotischen und protischen Lösungsmitteln nicht löslich und bis 100°C in Wasser hydrolysebeständig. [(3-Ammonio-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate ist bei Raumtemperatur stabil lagerfähig. Beim Erwärmen auf Temperaturen größer 130°C reagiert [(3-Ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate unter Decarboxylierung zu 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin. Der Umsatz dieser Reaktion ist größer 95%, die Selektivität ist größer 95%.



[3-(ammoniomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexyl]carbamate

CH₄

3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamine

Molecular Formula = C₁₁H₂₂N₂O₂

Formula Weight = 214.30458

Composition = C(61.65%) H(10.35%) N(13.07%) O(14.93%)

Molecular Formula = C₁₀H₂₂N₂

Formula Weight = 170.29508

Composition = C(70.53%) H(13.02%) N(16.45%)

[0036] Analysenergebnisse von IDA und IDACO sowie der Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktion finden sich in den [Fig. 1–Fig. 5](#).

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

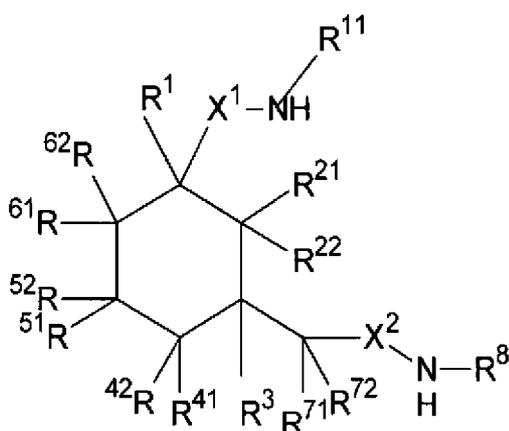
Zitierte Patentliteratur

- DE 102004011428 A1 [0002, 0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zum reversiblen Abtrennen von CO₂ aus einem Fluidgemisch und/oder Fluidstrom, durch Inkontaktbringen des Fluidgemisches und/oder Fluidstroms mit einer Mischung enthaltend mindestens ein Amin, ein protisches Solvens und/oder ein aprotisches Solvens, so dass ein zumindest teilweise unlösliches festes oder flüssiges CO₂-Addukt oder Reaktionsprodukt entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Amin ein Aminoalkylcycloalkylamin ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoalkylcycloalkylamin die allgemeine Formel I



[Formel 1]

aufweist, worin

R¹, R¹¹, R²¹, R²², R³, R⁴¹, R⁴², R⁵¹, R⁵², R⁶¹, R⁶², R⁷¹, R⁷², R⁸ unabhängig voneinander die Bedeutung eines Wasserstoffatoms oder einer C₁-C₄ Alkylgruppe haben, welche geradkettig oder verzweigt sein kann und worin

X¹, X² unabhängig voneinander die Bedeutung einer direkten Bindung oder einer C₁-C₄ Alkylkette haben, welche wiederum einfache Alkylsubstituenten haben kann.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoalkylcycloalkylamin IDA ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das protische Solvens ausgewählt ist aus der Gruppe H₂O, Alkanole, Glykole, Glykolmonoether und deren Derivate (auch Oligo/Polyglykole) oder Mischungen daraus.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das aprotische Solvens ausgewählt aus der Gruppe enthaltend das aprotische Solvens, welches mindestens eine Ether und/oder Estergruppe enthält ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Dialkylether, cyclische Ether, Dialkyl-Carbonate, cyclische Carbonate, Ethylenglykoldialkylester, Ethylenglykoldialkylether, Propylenglykoldialkylester, Propylenglykoldialkylether, Polyethylenglykolether, Polyethylenglykolester, Polypropylenglykolether, Polypropylenglykolester oder Mischungen aus den Genannten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, zusätzlich umfassend die folgenden Schritte:

b) ggf. Abtrennen des Amin-CO₂-Addukts oder Reaktionsprodukts

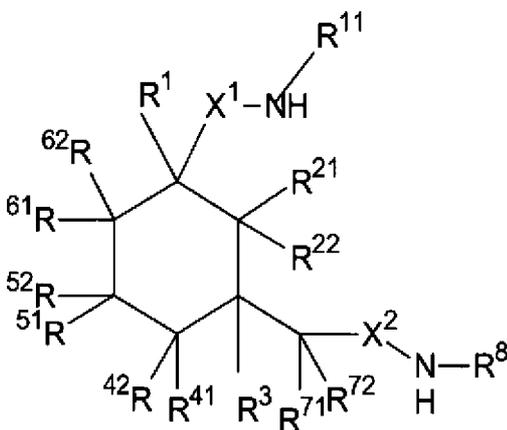
c) Freisetzen des CO₂ durch Erhitzen, bevorzugt durch Erhitzen auf ≥ 130°C.

7. Verwendung des Verfahrens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in, für und/oder bei

- Kohle- bzw. Gaskraftwerke
- Ölverarbeitung, Öl-Raffinerie
- Chemische Industrie: insbesondere bei der Herstellung von Ammoniak, Harnstoff, Epoxiden
- Zementherstellung
- Müllverbrennungsanlagen,
- Stahlproduktion, Metallurgie, Stahl- und Metallproduktion (z. B. beim Rösten von Kupferkiesen)
- Klimaanlage,
- Medizintechnik,

- Erdgas- und Erdölförderung
- Biogasanlagen.
- Automobile sowie geeignete Nutz- und Spezialfahrzeugen
- Hersteller von Nutz- und Spezialfahrzeuge
- Industrieschweißanlagen (z. B. bei der Automobilfertigung)
- Baukeramikindustrie (Brennen von Ziegelsteinen)
- Kalkherstellung, Kalkindustrie
- Herstellung und Betrieb von Blockheizkraftwerken (industriell und privat)
- Herstellung und Betreiber von CO₂-Pipelines (insbesondere trockenes CO₂)
- Kokereien bei Koksherstellung
- Halbleiterindustrie (Reinraum)
- Gärprozesse (Weinkellereien, Güllegruben zur Arbeitsplatzsicherheit)
- Tunnelbetrieb und -bau (bei Brand im Tunnel als Sicherheitsmaßnahme; bzw. beim Tunnelbau).
- Umluftunabhängige Systeme in der Wehrtechnik (z. B. Panzer, Raumfahrttechnik, unterseeische Anwendungen (z. B. U-Boote).

8. Verwendung von Aminoalkylcycloalkylamin der allgemeinen Formel I



[Formel 1]

worin

R¹, R¹¹, R²¹, R²², R³, R⁴¹, R⁴², R⁵¹, R⁵², R⁶¹, R⁶², R⁷¹, R⁷², R⁸ unabhängig voneinander die Bedeutung eines Wasserstoffatoms oder einer C₁-C₄ Alkylgruppe haben, welche geradkettig oder verzweigt sein kann und worin

X¹, X² unabhängig voneinander die Bedeutung einer direkten Bindung oder einer C₁-C₄ Alkylkette haben, welche wiederum einfache Alkylsubstituenten haben kann, zur Abtrennung von CO₂ aus einem Fluidgemisch und/oder Fluidstrom.

9. Verwendung von Aminoalkylcycloalkylamin der allgemeinen Formel I zur Abtrennung von CO₂ aus einem Fluidgemisch und/oder Fluidstrom gemäß Anspruch 8, wobei als Aminoalkylcycloalkylamin 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin (IDA) eingesetzt wird.

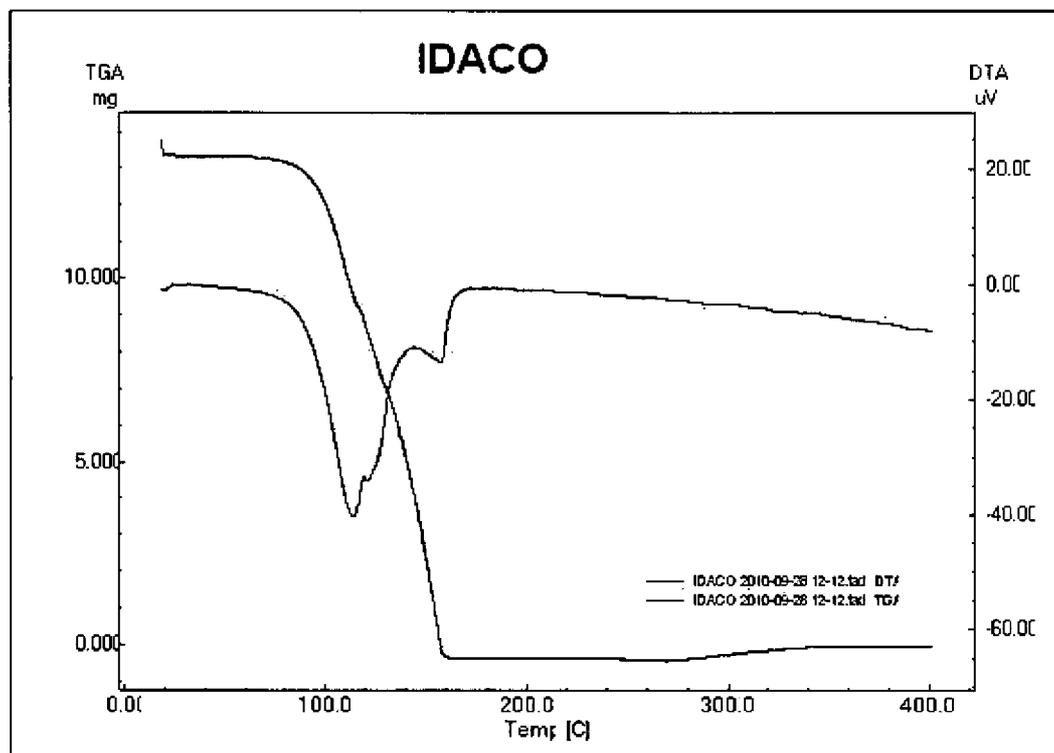
Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

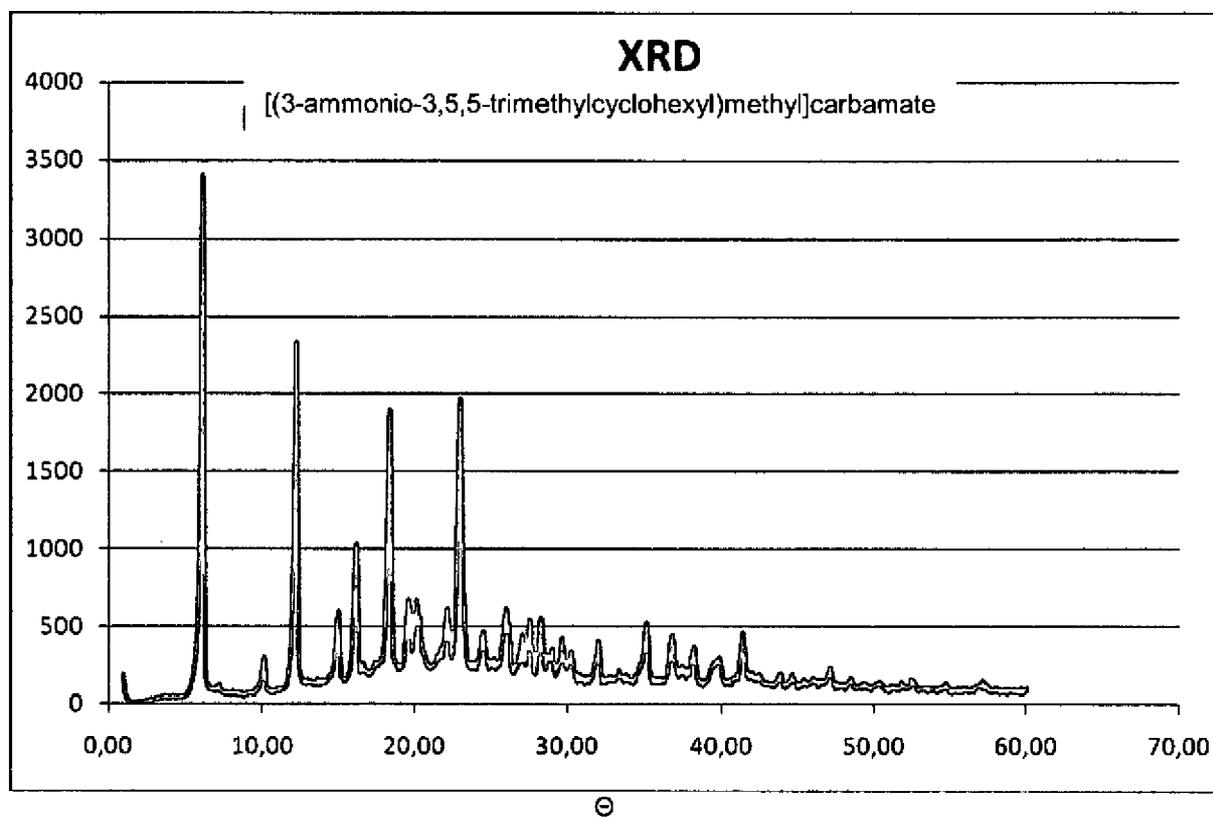
Figur 1

Thermogravimetrie/Thermoanalyse

[(3-ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate

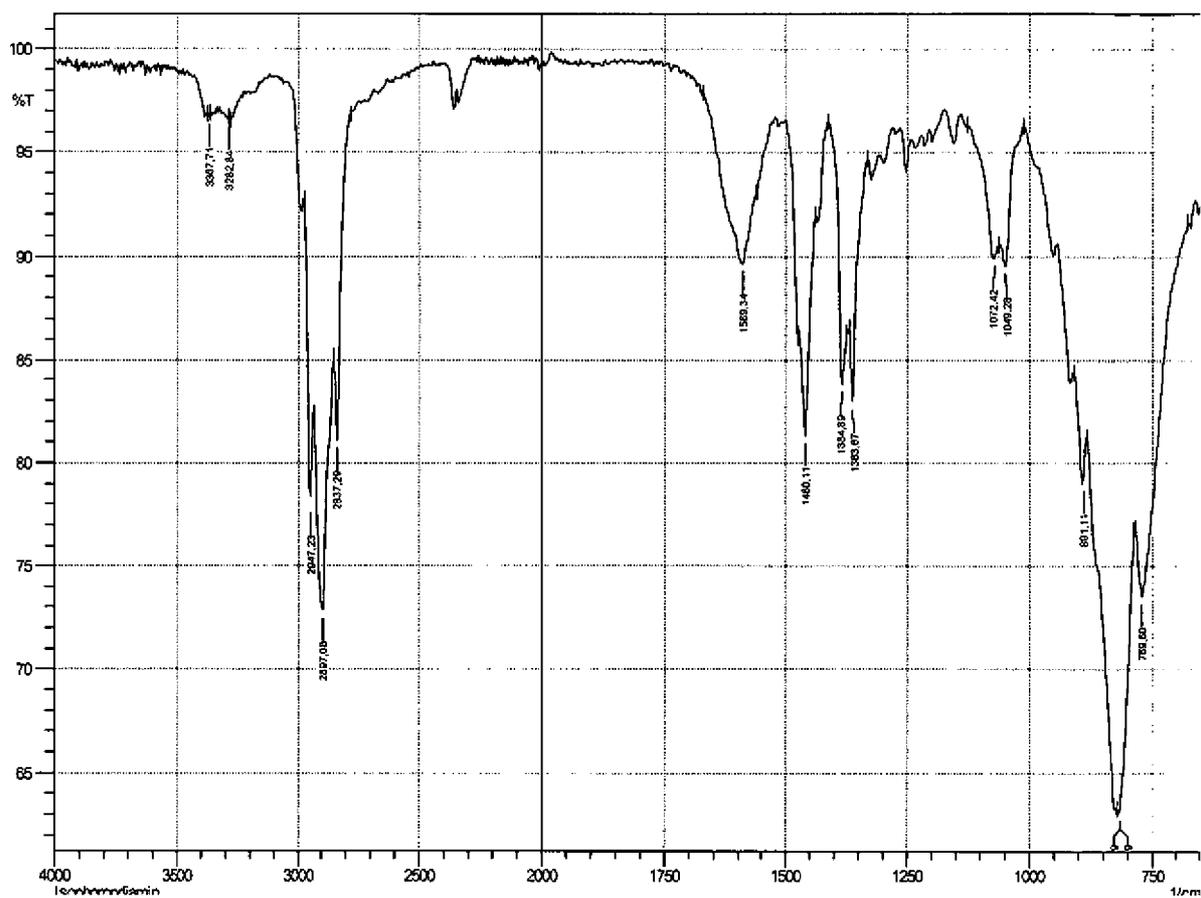


Figur 2



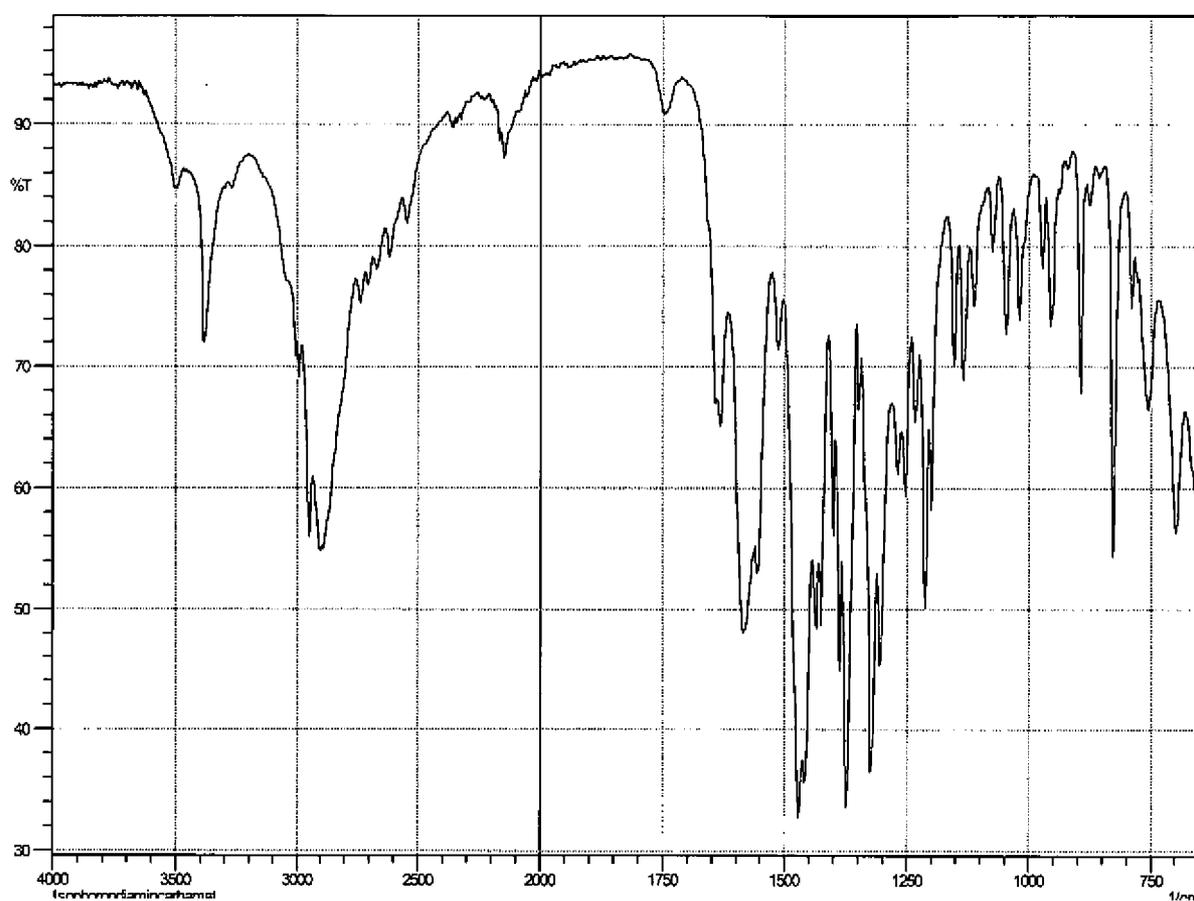
Figur 3

FT-MIR-ATR 3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamine



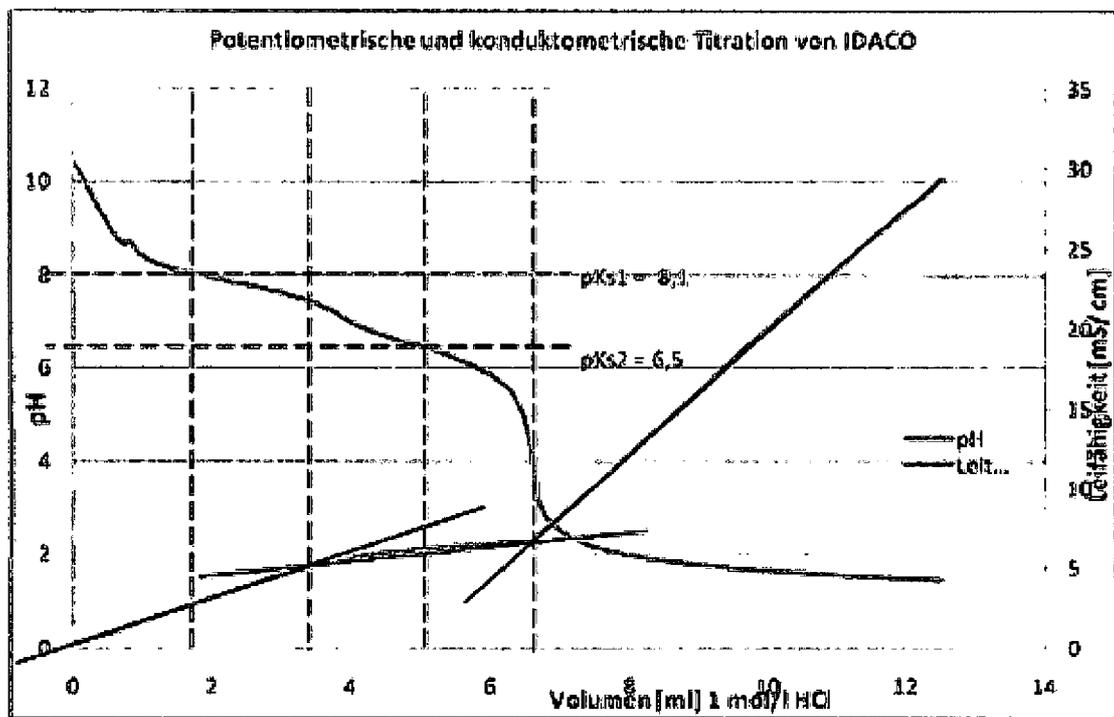
Figur 4

FT-MIR-ATR [(3-ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamate

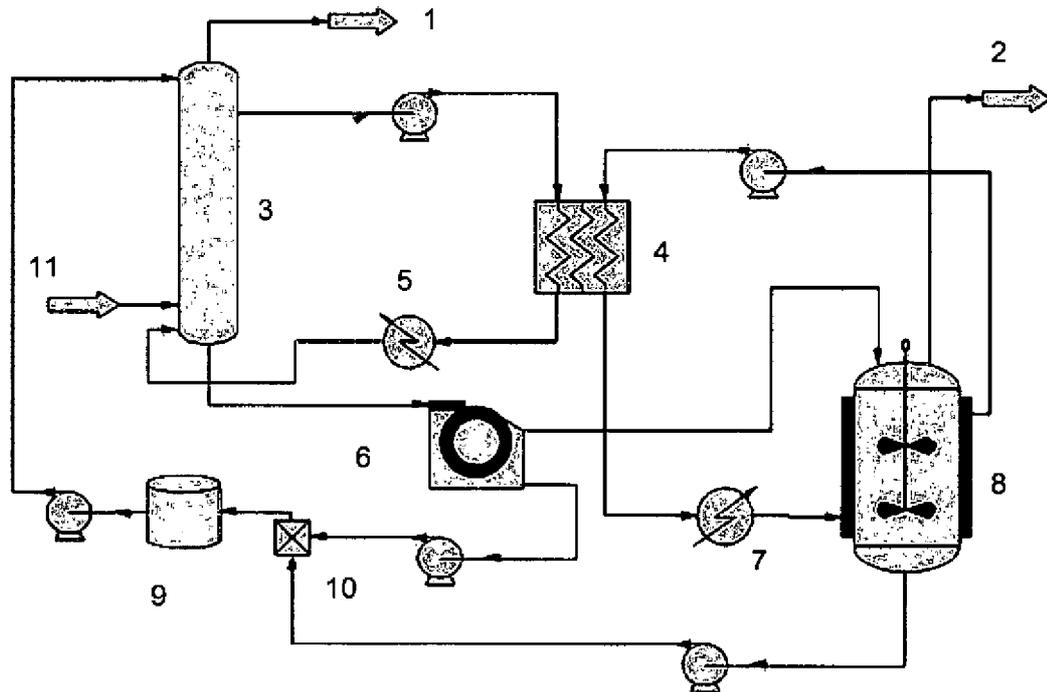


Figur 5

Potentiometrische und konduktometrische Titration von
[(3-ammonio-3,5,5-trimethylcyclohexyl)methyl]carbamat



Figur 6

Legende

- 1: CO₂-armes Gas
- 2: CO₂
- 3: Absorber
- 4: Wärmetauscher
- 5: Wärmetauscher
- 6: Vakuumfilter
- 7: Wärmetauscher
- 8: Desorber
- 9: Tank
- 10: Mixer
- 11: CO₂-reiches Gas