

(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
10. Juli 2014 (10.07.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/106533 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/86 (2006.01) *C07C 273/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003900
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Dezember 2013 (20.12.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 000 013.0
2. Januar 2013 (02.01.2013) DE
- (71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).
- (72) Erfinder: **MÜLLER, Ivo**; Am Beilstück 26, 44225 Dortmund (DE). **SCHWEFER, Meinhard**; Auf'm Ufer 10, 59872 Meschede (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

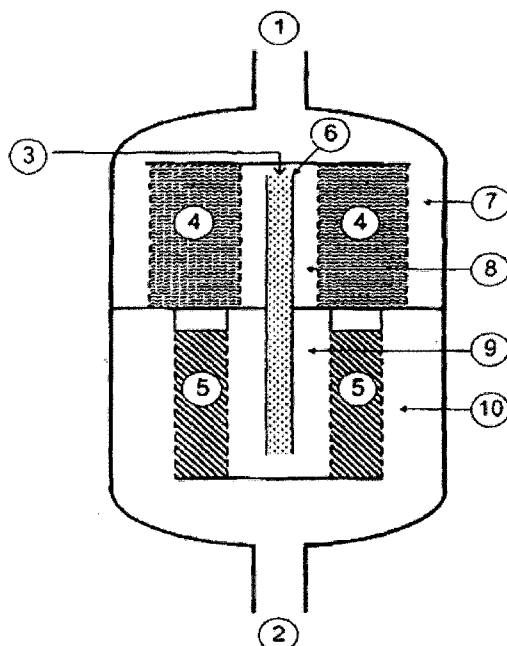
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELIMINATION OF AMMONIA AND LOWER ALKANES AND/OR HYDROGEN FROM WASTE GAS STREAMS IN INDUSTRIAL PLANTS

(54) Bezeichnung : BESEITIGUNG VON AMMONIAK UND NIEDEREN ALKANEN UND/ODER WASSERSTOFF IN ABGASSTRÖMEN IN INDUSTRIEANLAGEN

Fig. 6



(57) Abstract: The invention relates to a method for the combined elimination of both ammonia and lower alkanes and/or hydrogen, which are contained in one or more waste gas streams in an industrial plant, by combined oxidation and reduction according to the so-called reduction-oxidation process, wherein the ammonia and the lower alkanes and/or hydrogen are completely or partially reacted by chemical reaction to form nitrogen, carbon dioxide and water, wherein the waste gas stream containing ammonia and lower alkanes and/or hydrogen is passed over one or more catalysts for the combined oxidation and reduction, and the oxygen content in the waste gas stream is set in such a way that ammonia and the lower alkanes and/or hydrogen are oxidized first in an oxidation zone to form nitrogen, carbon dioxide and water and the nitrogen oxides resulting therefrom are subsequently reduced in a reduction zone to form elemental nitrogen.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur gemeinsamen Entfernung sowohl von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff, die in einem oder mehreren Abgasströmen in einer Industrieanlage enthalten sind, durch kombinierte Oxidation und Reduktion nach dem sogenannten Reduktions-Oxidations-Verfahren, wobei der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff durch chemische Reaktion ganz oder teilweise zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden, wobei der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



-
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Wasserstoff enthaltende Abgasstrom über einen oder mehrere Katalysatoren zur kombinierten Oxidation und Reduktion geleitet wird und der Sauerstoffgehalt im Abgasstrom so eingestellt wird, dass Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff zunächst in einer Oxidationszone zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert und die dabei anfallenden Stickoxide anschließend in einer Reduktionszone zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

Beseitigung von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff in Abgasströmen in Industrieanlagen

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gemeinsamen Entfernung von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff aus Abgasströmen in einer Industrieanlage durch deren kombinierte Oxidation und Reduktion. Dabei soll der Gehalt der niederen Alkane und/oder Wasserstoff desselben oder eines weiteren Abgasstroms der Industrieanlage teilweise als Reduktionsmittel für die bei der Oxidation des Ammoniaks freiwerdenden Stickoxide genutzt werden, wobei sowohl der Ammoniak als auch die niedrigen Alkane abgebaut werden. Somit dienen bei diesem neuartigen Verfahren die sowieso in den Prozessabgasen vorhandenen Schadstoffe einander als Reaktionspartner, um sich gegenseitig effizient abzubauen. Dies reduziert den Aufwand gegenüber einer getrennten Reinigung der jeweiligen Abgasströme.

[0002] In einigen Industrien, wie z. B. bei der Herstellung von Düngemitteln fallen in verschiedenen Verfahrensabschnitten Abgasströme an, die mit Ammoniak bzw. mit niederen Alkanen, wie beispielsweise Methan, belastet sind. Aufgrund der Umwelt- sowie der Geruchsbelastung, die derartige Verbindungen mit sich bringen, müssen diese Abgasströme vor Abgabe an die Umgebungsluft gereinigt werden müssen. Dabei handelt es sich beispielsweise um die Abgasströme des Niederdruck-Absorbers oder des atmosphärischen Absorbers in einer Harnstoffsynthesanlage. Derartige Abgasströme sind insofern problematisch, da ihre Emissionswerte der darin enthaltenen Schadstoffe weit oberhalb der empfohlenen Konzentrationen liegen, die in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Stand 2002, vorgeschlagen werden. Dabei wird für Ammoniak-Emissionen beispielsweise ein Wert von 50 mg/Nm³ gefordert.

[0003] Viele Prozesse zur separaten Reinigung von Ammoniak- oder Alkanhaltigen Strömen sind mittlerweile Stand der Technik und werden nachfolgend dargestellt. Der dabei verwendete Begriff Stickoxid ist eine gebräuchliche Sammelbezeichnung für die gasförmigen Oxide des Stickstoffs, wie z.B. Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂ (zusammen als NO_x bezeichnet) oder Distickstoffmonoxid N₂O (Lachgas).

[0004] Die Entfernung von Ammoniak aus Abluft wird in den in der Patentliteratur bekannten Verfahren mittels Zugabe von Schwefelsäure oder Salpetersäure erreicht. Dieses Verfahren ist auch unter dem Namen „saure Wäsche“, wie beispielsweise in US 3,607,022 ausgeführt, bekannt. Das Ammoniak wird hier über chemische Absorption

aus dem Abluftstrom entfernt, wobei Ammoniak im sauren Lösungsmittel in das korrespondierende Ammoniumsalz umgesetzt wird. Somit führt der Einsatz von Salpetersäure zur Bildung von Ammoniumnitrat, während bei Verwendung von Schwefelsäure Ammoniumsulfat gebildet wird. Diese Ammoniumsalz-haltigen

5 Lösungen bilden nun Abwasserströme, die nicht ohne weiteres an das Abwassersystem abgegeben werden können. Somit muss eine Lösung zur Entsorgung der produzierten Salzlösung gefunden werden. Zudem erfordert die saure Wäsche einen großen apparativen und logistischen Aufwand, da neben dem komplexen Wäscher auch entsprechende Mengen Säure gekauft und gelagert werden müssen.

10 **[0005]** Des Weiteren gehört zum Stand der Technik zur Beseitigung von Ammoniak-haltigen Abgasströmen die Verbrennung in Fackeln. Dabei werden aber zur Sicherstellung eines Mindestbrennwertes je nach Konzentration an Ammoniak und anderen brennbaren Verunreinigungen signifikante Mengen an Stützgas benötigt. Die in der Fackel unkontrolliert stattfindende Verbrennung von Ammoniak führt außerdem
15 zur Bildung von signifikanten Mengen an Stickoxiden, die ebenfalls Umweltschadstoffe darstellen und deren Entstehung somit zu vermeiden ist. Zudem werden in Europa offene Fackeln von Seiten der Behörden mangels möglicher Emissionsmessungen als problematisch für den kontinuierlichen Betrieb angesehen. Der Betrieb einer alternativen, geschlossenen Fackel, welche eine kontrollierte Verbrennung mit
20 nachfolgender Emissionsmessung ermöglicht, ist hingegen mit höherem apparativem Aufwand verbunden.

[0006] Ein weiteres in der Patentliteratur erwähntes Verfahren zur Reinigung von Ammoniak-haltigen Abgasströmen ist die selektive Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff, die beispielsweise in DE 695 30 024 T2 und EP 0 514 729 B1 beschrieben
25 ist, die mit Hilfe spezieller Katalysatoren durchgeführt wird. Diese Oxidation führt zur Freisetzung von Wärme, welche bei ungekühlten Reaktoren zu einem Anstieg der Reaktortemperatur führt. Bei höheren Temperaturen nimmt jedoch die Selektivität dieses Verfahrens ab, das heißt, der Anteil der gebildeten Stickoxide steigt an. Somit wird dieses Verfahren üblicherweise für Ströme verwendet, die mit geringen Mengen
30 an Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff verunreinigt sind.

[0007] In EP 1 350 552 B1 wird ein Verfahren zu Behandlung Ammoniak-haltiger Ströme unter Zuhilfenahme der SCR-Technologie (selektive katalytische Reduktion) erwähnt. In einem ersten Schritt findet die Verbrennung des Ammoniaks in einer thermischen Nachverbrennungsanlage statt, wobei unweigerlich Stickoxide entstehen.
35 Die Erfindung besteht nun darin, dass die Verbrennung des Ammoniaks nicht vollständig abläuft und der nicht-verbrannte Ammoniakanteil somit in einem weiteren

Schritt dazu genutzt wird, die Stickoxide mittels selektiver katalytischer Reduktion abzubauen. Bei diesem Verfahren ist mit einer aufwendigen Regelung zu rechnen, da der Verbrennungsgrad auf die gebildete Menge an Stickoxiden abgestimmt werden muss.

- 5 **[0008]** Eine weitere Alternative für die Entfernung von Ammoniak aus Abgasen ist die Adsorption z. B. an Aktivkohle oder Zeolithen, wie in US 6,261,345 B1 offenbart. Nachteilig an diesem Verfahren ist ihr instationärer Betrieb bestehend aus Ad- und Desorptionsphasen, der sowohl den apparativen als auch den operativen Aufwand erhöht.
- 10 **[0009]** Die physikalische Absorption von Ammoniak mit Lösungsmittel wie Wasser oder Glykolen gehört nach US 5,230,877 ebenfalls zum Stand der Technik. Die hier erreichbaren Reinheiten des Abgases hängen jedoch stark von den Betriebsbedingungen der Wäsche, wie Temperatur und Druck ab. Vorteilhaft sind hoher Druck und niedrige Temperatur, die jedoch zusätzliche Investitions- und
- 15 Betriebskosten verursachen. Die Absorption mit Wasser wird beispielsweise für das Gasgemisch bestehend aus Ammoniak, Methan und Stickstoff, welches als Purge- und Flashgas bei der Ammoniaksynthese anfällt, eingesetzt. Hierbei wirkt sich insbesondere der bereits hohe Vordruck der Gase (ca. 200 bar) vorteilhaft für die physikalische Absorption aus.
- 20 **[0010]** Die ebenfalls in Abgasen anfallenden niederen Alkane gehören zu der Gruppe der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Hervorzuheben ist hierbei das Methan, welches als starkes Treibhausgas gilt, das bis zu 20- bis 30-mal schädlicher als Kohlenstoffdioxid ist.
- 25 **[0011]** Eine einfache Methode zur Reinigung der Alkan- und/oder Wasserstoffhaltigen Abgasströme ist die thermische Verwertung. Bei Anteilen an Ammoniak ist hierbei jedoch wieder die Problematik der Stickoxid-Emission durch eine unvollständige bzw. unselektive Verbrennung zu berücksichtigen. Zudem muss bei zu geringen Brennwerten der Abgase zusätzlicher Brennstoff wie z. B. Erdgas aufgewendet werden, um eine stabile Verbrennung zu gewährleisten.
- 30 **[0012]** Eine Verminderung des benötigten Brennstoffes zur Oxidation von organischen Bestandteilen kann durch den Einsatz der regenerativen katalytischen Nachverbrennung erreicht werden. Dabei erfolgt eine Reduktion der benötigten Verbrennungstemperatur durch die Gegenwart eines geeigneten Edelmetallkatalysators. Desweiteren wird die durch die Verbrennung freiwerdende

Wärme genutzt, um über mehrere, unterschiedlich verschaltbare Reaktorbetten das unbehandelte Rohgas vorzuheizen. Aufgrund des instationären Betriebs der einzelnen Reaktoren mit Aufheiz- und Abkühlphasen ist für den industriellen Einsatz eine komplexe Verschaltung und Regelung mehrere Reaktoren notwendig, was den Einsatz dieses Verfahrens aufwändig macht.

[0013] Die Reinigung eines Abgasstroms, welcher sowohl mit Ammoniak als auch mit niederen Alkanen verunreinigt ist, ist nach dem aktuellen Stand der Technik nur aufwändig möglich. Dies ist deshalb der Fall, da nach dem aktuellen Stand der Technik verschiedene Reinigungsschritte in sequentieller Abfolge kombiniert werden müssen, um die geforderten Grenzwerte insbesondere für die Stickoxide im Abgas zu erfüllen.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist es daher einen wirtschaftlichen Prozess zur Verfügung zu stellen, der die gemeinsame Beseitigung sowohl von Ammoniak als auch von niederen Alkanen in einfacher Weise erlaubt, so dass die gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte der Schadstoffe eingehalten werden. Der neuartige Prozess soll in bestehende Industrieanlagen integrierbar sein.

[0015] Dies wird erreicht durch den Einsatz eines Verfahrens zur gemeinsamen Entfernung sowohl von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff, die in einem oder mehreren Abgasströmen in einer Industrieanlage enthalten sind, durch kombinierte Oxidation und Reduktion nach dem sogenannten Reduktions-Oxidations-Verfahren, wobei der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff durch chemische Reaktion ganz oder teilweise zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden, wobei der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff enthaltende Abgasstrom über einen oder mehrere Katalysatoren zur kombinierten Oxidation und Reduktion geleitet wird und der Sauerstoffgehalt im Abgasstrom so eingestellt wird, dass Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff zunächst in einer Oxidationszone zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert und die dabei anfallenden Stickoxide anschließend in einer Reduktionszone zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

[0016] Die Ausbildung dieser Oxidations- und Reduktionszone wird dabei durch die gezielte Einstellung des Mengenverhältnisses der Summe der oxidierbaren Komponenten, d.h. z.B. von NH_3 und/oder H_2 und Sauerstoff bewirkt. In diesem Zusammenhang wird ein sog. Verbrennungsluftverhältnis definiert, welches die tatsächlich zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge im zu behandelnden Gemisch der Abgasströme ins Verhältnis setzt zur mindestens notwendigen stöchiometrischen

Sauerstoffmenge, die für eine vollständige Verbrennung (Oxidation) der vorhandenen Brennstoffe, d.h. oxidierbaren Komponenten benötigt wird.

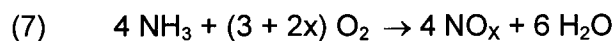
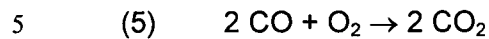
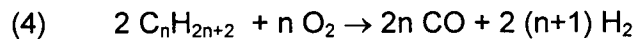
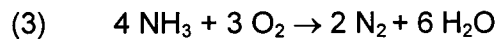
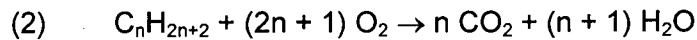
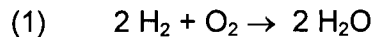
[0017] Erfindungsgemäß beträgt das Verbrennungsluftverhältnis 0,7 – 1,3, bevorzugt 0,8 – 1,2, besonders bevorzugt 0,9 – 1,1. Die Einstellung des
5 erfindungsgemäßen Verbrennungsluftverhältnisses gewährleistet, dass in der Oxidationszone ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, während in der Reduktionszone die Sauerstoffkonzentration vorteilhaft gering bleibt.

[0018] Zweckmäßig ist der zur Oxidation benötigte Sauerstoff in einem oder in mehreren, der zureinigenden Abgasströme zumindest teilweise bereits enthalten. Bei
10 einem Verbrennungsluftverhältnis von kleiner 1,0 kann der zur Oxidation benötigte Sauerstoff erfindungsgemäß als Reinstoff oder in Form von Luft in einen oder in mehrere der aufzureinigenden Abgasströme eingedüst werden. Bei einem Verbrennungsluftverhältnis von größer 1,0 kann die Einstellung des erfindungsgemäßen Verbrennungsluftverhältnis durch Zugabe von zur Reduktion
15 benötigten Alkane wie Methan und/oder Wasserstoff in einen oder in mehrere der aufzureinigenden Abgasströme erfolgen.

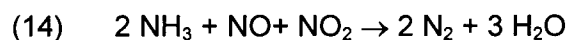
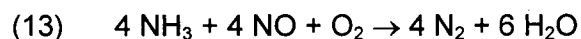
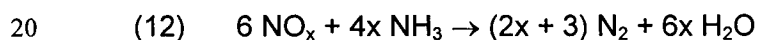
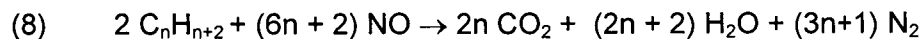
[0019] Die Messung und Einstellung des gewünschten Verbrennungsluftverhältnisses kann aufgrund von periodischen Probenanalysen oder auch mithilfe von kontinuierlichen Messungen vor und hinter dem Verfahrensschritt
20 umfassend die Oxidations- und Reduktionszone erfolgen. Dies kann beispielsweise mittels einer sogenannten Lambda-Sonde geschehen, wie sie auch im Abgasstrom eines Ottomotors eingesetzt wird. Gegebenfalls ist auch eine Regelung des Verbrennungsluftverhältnisses möglich.

[0020] Die nachfolgend aufgeführten Reaktionsschemata beschreiben die in der
25 Oxidations- und Reduktionszone ablaufenden chemischen Reaktionen. Diese sind exemplarisch und stellen nur einen Teil der möglichen Oxidations- und Reduktionsreaktionen dar.

[0021] Oxidationszone: Unter Anwesenheit von Sauerstoff findet hier die Oxidation der brennbaren, bzw. oxidierbaren Abgaskomponenten statt. Dabei werden Ammoniak
30 NH_3 , die niederen Alkane und Wasserstoff H_2 überwiegend nach den nachfolgenden Summengleichungen teilweise und/oder vollständig oxidiert. In den Gleichungen gibt der Index n die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkan $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und der Index x die Anzahl der Sauerstoffatome im Stickoxid NO_x an:



[0022] Reduktionszone: Durch die Oxidation wird der vorhandene Sauerstoff ganz oder teilweise verbraucht und die Sauerstoffkonzentration sinkt. In dem nun Sauerstoff-
 10 armen Gemisch können jetzt die zur Stickoxid-Reduktion notwendigen Reaktionen ablaufen. Dabei werden die bei der Oxidation von Ammoniak gebildeten Stickoxide und etwaig schon zuvor im Abgas vorhandene Stickoxide zu elementaren Stickstoff N_2 reduziert Neben ggfs. noch nicht umgesetzten Ammoniak werden auch die noch nicht oder nur teilweise oxidierten niederen Alkane und/oder Wasserstoff desselben oder
 15 eines weiteren Abgasstroms als Reduktionsmittel genutzt:



[0023] In praktischer Ausgestaltung der Erfindung werden die vorgenannten Reaktionen durch einen heterogenen Katalysator beschleunigt, wobei im
 25 Katalysatorbett ein fließender Übergang zwischen Oxidations- und Reduktionszone resultiert. Im Bereich hoher Sauerstoffkonzentration ist der Umsatz der

Oxidationsreaktionen (1)-(7) am größten. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration geht dieser jedoch zurück und der Umsatz der Reaktionen zur Stickoxid-Reduktion (8)-(14) steigt. Oxidation und Reduktion finden somit erfindungsgemäß gemeinsam in einem Verfahrensschritt statt, der im Folgenden als Oxidations-Reduktions-Verfahren
5 bezeichnet wird.

[0024] Durch die gezielte Wahl des Katalysators können dabei auch einzelne Reaktionen selektiv bevorzugt ablaufen. Die Auswahl geeigneter Katalysatoren, die dem Fachmann prinzipiell bekannt sind, wird im Folgenden erläutert.

[0025] Aufgrund des angestrebten einfachen Verfahrensprinzips ist der zu
10 verwendende Katalysator derart auszuwählen, dass dieser bei Anwesenheit von Sauerstoff Ammoniak, niedere Alkane und Wasserstoff oxidiert, während bei Sauerstoffmangel eine Reduktion der Stickoxide erfolgt.

[0026] Geeignete Katalysatoren für das Oxidations-Reduktions-Verfahren müssen sowohl die Oxidation als auch Reduktion unterstützen und sind dem Fachmann bereits
15 für andere Einsatzzwecke und Schadstoffe bekannt (z. B. 3-Wegekatalysator im PKW). Vorzugsweise werden ein oder mehrere Katalysatoren enthaltend Elemente aus der Gruppe der Edelmetalle gewählt, wobei bevorzugt Palladium, Platin oder Rhodium sowie Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden. Die Katalysatoren können weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe wie Bindemittel und/oder Promotoren
20 enthalten.

[0027] Der Katalysator kann als Vollkatalysator oder Trägerkatalysator auf Basis von SiO_2 , Alumosilikat, Al_2O_3 oder anderen refraktären Oxiden ausgeführt werden. Der Katalysator kann als Formkörper beliebiger Größe und Geometrie vorliegen, bevorzugt in Geometrien, die ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufweisen und
25 bei deren Durchströmung ein möglichst geringer Druckverlust erzeugt wird. Typisch sind alle in der Katalyse bekannten Geometrien, wie z.B. Zylinder, Hohlzylinder, Mehrlochzylinder, Ringe, Granulatbruch, Trilobes oder Wabenstrukturen.

[0028] Einer oder mehrere der vorgenannten Katalysatoren sind in einem Reaktionsbehältnis (Reaktor) angeordnet, in welchen der reinigende Abgasstrom
30 eingeleitet wird. Der Reaktor, die Einbauten und der Katalysator sind so gewählt, dass der Abgasstrom den Katalysator durchströmt und dabei die bereits erwähnten Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. Das ganz oder teilweise von den Schadstoffen befreite Abgas wird anschließend aus dem Reaktor heraus geleitet. Die eventuell notwendige Zugabe von Alkanen und/oder Wasserstoff sowie Luft oder

Sauerstoff zum Abgasstrom kann in der Zuleitung zum Reaktor und/oder direkt im Reaktor erfolgen. Eine Messung der Gaszusammensetzung (z.B. kontinuierlich mittels einer Lambda-Sonde) erfolgt bevorzugt in der Abgasleitung unmittelbar vor dem Reaktor oder innerhalb des Reaktors vor Eintritt des Gasstroms in den katalytischen Bereich. Eine weitere zweite Messung nach Austritt des Gases aus dem katalytischen Bereich ist vorteilhaft, da anhand dieser zusätzlichen Messung die Funktion des Katalysators überwacht werden kann.

[0029] Das zu reinigenden Abgas wird beim Oxidations-Reduktions-Verfahren üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 2000 bis 200.000 h⁻¹, vorzugsweise von 3.000 bis 100.000 h⁻¹, insbesondere von 5.000 bis 50.000 h⁻¹ über den Katalysator geleitet. Der Begriff Raumgeschwindigkeit ist definiert als der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch (gemessen bei 0 °C und 1,014 bara) pro Stunde bezogen auf einen Volumenanteil Katalysator. Die Raumgeschwindigkeit kann somit über den Volumenstrom des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

[0030] Im Oxidations-Reduktions-Verfahren liegt die Temperatur üblicherweise zwischen 200°C und 800°C, vorzugsweise zwischen 250°C und 750°C und besonders bevorzugt zwischen 300°C und 700°C.

[0031] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung schließt sich an das Oxidations-Reduktions-Verfahren eine selektive-katalytische Reduktion zur Verminderung der entstandenen Stickoxide an.

[0032] Zum Ablauf der selektiven-katalytischen Reduktion wird ein Reduktionsmittel wie beispielsweise Ammoniak benötigt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn hierzu ein Teilstrom des zu behandelnden Ammoniak-haltigen Abgasstroms direkt der selektiven-katalytischen Reduktion zugeführt wird, um Stickoxide zu reduzieren. In weiterer Ausgestaltung wird in den Stickoxid-haltigen Abgasstrom, der die selektive-katalytische Reduktion durchläuft, zusätzlich ein Reduktionsmittel eingedüst, das aus einer Gruppe ausgewählt wird, die Ammoniak, Ammoniakwasser und Harnstofflösung enthält.

[0033] Bei zu geringer Sauerstoffkonzentration am Austritt des Reduktions-Oxidations-Prozeß kann der für die selektive-katalytische Reduktion benötigte Sauerstoff dem Stickoxid-haltigen Abgasstrom, der die selektive-katalytische Reduktion durchläuft, in Form von Luft oder reinem Sauerstoff zugeführt werden.

[0034] Die notwendige Menge an Reduktionsmittel und/oder Luft/Sauerstoff kann anhand von Probenanalysen oder auch unter Anwendung kontinuierlicher Messungen vor und hinter der selektive-katalytische Reduktion ermittelt werden. Dies kann beispielsweise mittels einer sogenannten NO_x-Sonde geschehen, wie sie auch im Abgasstrom eines Ottomotors eingesetzt wird. Gegebenenfalls ist auch eine Regelung der Zugabe Reduktionsmittel und/oder Luft/Sauerstoff möglich.

[0035] Dem Fachmann sind eine Vielzahl von einsetzbaren Katalysatoren (sog. DeNO_x-Katalysatoren) bekannt. Bevorzugt sind klassische Katalysatoren, insbesondere solche enthaltend Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetalloxide, wie z.B. Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Cobalt-, Mangan-, Rhodium-, Rhenium-, oder Vanadiumoxide oder metallisches Platin, Gold oder Palladium sowie Mischungen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren auf V₂O₅-TiO₂-Basis. Bevorzugt werden auch mit Übergangsmetallen beladene Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, besonders bevorzugt handelt es sich um Zeolithe vom Typ MFI, bspw ZSM-5 oder BEA. Die Katalysatoren enthalten überlicherweise weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel.

[0036] Die verwendeten DeNO_x-Katalysatoren können als Vollkatalysator oder Trägerkatalysator ausgeführt werden. Die möglichen Ausführungsformen sind analog den Formen, die bereits für den Oxidations-Reduktions-Katalysator aufgeführt wurden.

[0037] Die anzuwendenden Raumgeschwindigkeiten bei der selektiven-katalytischen Reduktion sind typischerweise von 2000 bis 200.000 h⁻¹, vorzugsweise von 3.000 bis 100.000 h⁻¹, insbesondere von 5.000 bis 50.000 h⁻¹.

[0038] Bei der selektiven-katalytischen Reduktion liegt die Temperatur üblicherweise zwischen 150°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 250°C und 550°C, besonders bevorzugt zwischen 300°C und 500°C.

[0039] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt vor dem Oxidations-Reduktionsverfahren eine selektive katalytische Oxidation von Ammoniak zu elementarem Stickstoff. Dies senkt die Ammoniak-Fracht für die nachfolgende Oxidationszone des Oxidations-Reduktions-Verfahren und reduziert dadurch die dortige Stickoxid-Bildung. Deswegen kann die anschließende Reduktionszone kleiner ausgelegt und/oder auf eine abschließende selektive Reduktion verzichtet werden.

[0040] Die einsetzbaren Katalysatoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Bevorzugt sind klassische Oxidationskatalysatoren, insbesondere solche enthaltend Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetalloxide, wie z.B. Eisen-, Nickel-, Kupfer-,

Chrom-, Cobalt-, Mangan-, Rhodiumoxide oder metallisches Platin, Silber oder Palladium sowie Mischungen von diesen Verbindungen. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren auf SiO_2 -, Alumosilikat- oder Al_2O_3 -Basis. Bevorzugt werden auch mit Übergangsmetallen beladene Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, besonders bevorzugt handelt es sich um einen Zeolithen vom Typ MFI, wie bspw. ZSM-5 oder vom Typ BEA. Die Katalysatoren enthalten überlicherweise weitere Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel.

[0041] Die verwendeten Katalysatoren zur selektiven Oxidation können als Vollkatalysator oder Trägerkatalysator ausgeführt werden. Die möglichen Ausführungsformen sind analog den Formen, die bereits für den Oxidations-Reduktions-Katalysator aufgeführt wurden.

[0042] Die anzuwendenden Raumgeschwindigkeiten bei der selektiven Oxidation sind gewöhnlich in einem Bereich von 2000 bis 200.000 h^{-1} , vorzugsweise von 3.000 bis 100.000 h^{-1} , insbesondere von 5.000 bis 50.000 h^{-1} .

[0043] Bei der selektiven Oxidation liegt die Temperatur üblicherweise zwischen 200°C und 450°C, vorzugsweise zwischen 250°C und 400°C, besonders bevorzugt zwischen 250°C und 350°C.

[0044] Optional können alle genannten Verfahrensschritte selektive Oxidation, Oxidation-Reduktion und selektive-katalytische Reduktion miteinander kombiniert werden.

[0045] Zweckmäßig ist das beanspruchte Verfahren für Abgase mit einem Ammoniakgehalt von 30 bis 50.000 mg/Nm^3 und einem Gehalt an niederen Alkanen von 0,1 bis 10 Gew.-% geeignet.

[0046] Optional wird das beanspruchte Verfahren zur gemeinsamen Beseitigung von Ammoniak und niederen Alkanen in Düngemittelanlagen angewandt. Vorteilhafterweise handelt es sich dabei um eine Harnstoffsyntheseanlage. In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung stammt der zu behandelnde Abgasstrom dabei aus einem Niederdruckabsorber und/oder einem atmosphärischen Absorber dieser Harnstoffsyntheseanlage.

[0047] Das vorgestellte Oxidations-Reduktions-Verfahren sowie dessen vorgestellten Verschaltungen können erfindungsgemäß in einer Vorrichtung realisiert werden, deren grundsätzlicher Aufbau bereits in EP 2 286 897 B1 für einen anderen Anwendungszweck, der Entfernung von Stickoxiden aus Gasströmen, vorgestellt

wurde. Während sich EP 2 286 897 B1 auf den Einsatz von zwei Katalysatorbetten beschränkt, können im vorliegenden Anwendungsfall nun abhängig von den verwendeten Verfahrensschritten mehrere Katalysatorbetten verwendet werden.

5 **[0048]** Gegenstand dieser Erfindung ist somit auch die folgende Vorrichtung zur gemeinsamen Entfernung sowohl von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff, die in einem oder mehreren Abgasströmen in einer Industrieanlage enthalten sind, umfassend:

- 10 A) ein Reaktor enthaltend wenigstens ein Katalysatorbett enthaltend einen oder mehrere Katalysatoren, welche vom zu reinigenden Abgas durchströmt wird,
- B) eine Vorrichtung zur Einbringung der Reduktions-, Oxidationsmittel in den Abgasstrom,
- C) einen Mischer, in dem der Abgasstrom mit dem Reduktions-, Oxidationsmittel gemischt wird.

15 **[0049]** In einer bevorzugten Ausführungsform der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Vorrichtung sind mehrere Katalysatorbetten in einem Behälter angeordnet, was die Apparatkosten deutlich senkt.

20 **[0050]** Das Katalysatorbett ist so angeordnet, dass es vom Abgas lateral oder axial durchströmt wird.

25 **[0051]** Die lateral durchströmten Katalysatorbetten sind beispielsweise in der Form von Hohlzylindern ausgestaltet, können aber auch andere Formen aufweisen. Die lateral durchströmten Katalysatorbetten können übereinander angeordnet sein oder es kann eine Kombination von axial und lateral durchströmten Katalysatorbetten gewählt werden. Dabei ist durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Gases so vorzugeben, dass die Katalysatorbetten in richtiger Reihenfolge durchströmt werden.

30 **[0052]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eines der Katalysatorbetten als Hohlkörper, besonders bevorzugt als Hohlzylinder ausgestaltet, der vom zu reinigenden Gas lateral durchströmt wird

[0053] Die Strömungsrichtung des Gases durch die Katalysatorschicht kann bei lateraler Strömungsführung von innen nach außen oder von außen nach innen verlaufen.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform liegen zwei oder drei radial durchströmte Katalysatorbetten, beispielsweise in Form von zwei oder drei Hohlzylindern, mit verschiedenen Abmessungen vor, wobei die Außen- und Innenmaße der Katalysatorbetten so gewählt werden, dass zwei oder drei Katalysatorbetten konzentrisch zueinander angeordnet werden können, und wobei durch geeignet angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Abgases so vorgegeben wird, dass die Katalysatorbetten in richtiger Reihenfolge durchströmt werden.

[0055] In der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird das Abgas nach Zugabe von Oxidations-, Reduktionsmittel oder Luft/Sauerstoff in einen Mischer geleitet, der vorzugsweise im Zentrum der Vorrichtung angeordnet ist.

[0056] Der Mischer dient zur innigen Verteilung des Reduktionsmittels im Abgasstrom. Der Mischer ist frei gestaltbar, beispielsweise als statischer Mischer mit entsprechenden Einbauten oder als dynamischer Mischer. Auch die einfachste Form eines vorzugsweise turbulent durchströmten Rohres ist als Mischer im Sinne der Erfindung anzusehen.

[0057] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Figuren näher erläutert.

Fig. 1: Schematische Verfahrensskizze des Oxidations-Reduktions-Prozesses

Fig. 2: Schematische Verfahrensskizze des Oxidations-Reduktions-Prozesses mit nachgeschalteter selektiver-katalytischer Reduktion

Fig. 3: Schematische Verfahrensskizze des Oxidations-Reduktions-Prozesses mit Abgas-Bypass und nachgeschalteter selektiv-katalytischer Reduktion

Fig. 4: Schematische Verfahrensskizze des Oxidations-Reduktions-Prozesses mit vorgeschalteter selektiver Oxidation

Fig. 5: Schematische Verfahrensskizze des Oxidations-Reduktions-Prozesses mit vorgeschalteter selektiver Oxidation und nachgeschalteter selektiv-katalytischer Reduktion

Fig. 6-11: Schematische Darstellung verschiedener Ausführungsformen eines Reaktors

[0058] Der in dieser Erfindung vorgeschlagene Oxidations-Reduktions-Prozessschritt ist in Figur 1 dargestellt.

[0059] In Fig. 1 wird ein unbehandelter Abgasstrom 1, der sowohl Ammoniak als auch niedere Alkane und/oder Wasserstoff enthält und beispielsweise aus einem
5 Niedrigdruckabsorber und/oder einem atmosphärischen Absorber einer Harnstoffsyntheseanlage stammt, in eine entsprechende Vorrichtung 5 zum Abbau der enthaltenden Alkane und des Ammoniaks geleitet. Die Vorrichtung 5 ist mit dem für den Oxidations-Reduktions-Prozess notwendigen Katalysatormaterial ausgestattet. Geringe Spuren an Wasserstoff im Abgas sind vorteilhaft für die Inbetriebnahme und
10 einen stabilen Betrieb, da dieses Element schon bei niedrigen Temperaturen oxidiert werden kann. Falls das Verbrennungsluftverhältnis des Abgasses bzw. der Abgas Mischung vom angestrebten Bereich zwischen 0,9 und 1,1 zu stark abweicht, kann über den Strom 8 zusätzliche Luft bzw. Sauerstoff oder Reduktionsmittel wie Alkane dem Prozess hinzugegeben werden. Die Umsetzungen von Ammoniak und der
15 niederen Alkane geschehen bei Temperaturen bis zu 750°C und es entsteht ein Strom 7, der sich aus Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser zusammensetzt. Die Menge an oxidierbarem Stoff in den hier vorgeschlagenen Abgasströmen ist üblicherweise ausreichend, so dass dem Prozess keine zusätzliche Energie zur Temperaturführung zugeführt werden muss. Falls die Gaseintrittstemperatur für das Oxidations-
20 Reduktions-Verfahren nicht ausreichend hoch ist, kann die Abwärme des Abgases mittels eines Wärmetauschers zum Aufheizen des unbehandelten Gasstromes genutzt werden. Um die Temperatur innerhalb des für das Oxidations-Reduktions-Verfahren gegebenenfalls zu reduzieren, ist die Zufuhr von chemisch inerten Komponenten wie Kohlendioxid oder Wasser/-dampf in den Abgasstrom oder direkt in das Oxidations-
25 Reduktions-Verfahren vorgesehen. Zu diesem Zweck ist es möglich, die Vorrichtung 5 mehrstufig auszuführen. Neben der Zugabe von Inerten kommt auch der Einsatz von Wärmetauschern zur Temperaturführung in Frage. Letztere können auch zur Beheizung verwendet werden, falls die freiwerdende Reaktionswärme nicht für einen autothermen Betrieb des Oxidations-Reduktions-Verfahrens ausreichend ist.

[0060] Der Abgasstrom 7 in Figur 1 enthält idealerweise keine Stickoxide mehr. Da deren Konzentration im Abgas des Oxidations-Reduktions-Prozesses jedoch stark von den ursprünglichen Verunreinigungen, der Temperaturführung im Reaktor und dem verwendeten Katalysator abhängig ist, sind im Folgenden verschiedene
30 Verfahrensmodifikationen aufgeführt, die eine weitere gezielte Reduktion der Stickoxide ermöglichen.

[0061] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung (Figur 2) wird der Oxidations-Reduktions-Prozess um eine nachgeschaltete, selektiv-katalytische Reduktionsstufe 6 zum Abbau der Stickoxide des aus dem Oxidations-Reduktions-Prozess austretenden Abgasstroms 2 erweitert.

- 5 **[0062]** Das für die selektive-katalytische Reduktion benötigte Reduktionsmittel (Ammoniak oder Harnstofflösung) wird als Strom 9 dem teilbehandelten Abgasstrom 2 zugegeben. In der Vorrichtung zur selektiven-katalytischen Reduktion werden dann die im Abgas 2 enthaltenen Stickoxide in einem Temperaturbereich von 150 bis 550°C im Wesentlichen nach der nachstehenden Summenreaktion katalytisch abgebaut:



Das dabei resultierende gereinigte Abgas 7 ist nahezu frei an Stickoxiden, Ammoniak, Methan und Wasserstoff und wird an die Umgebung abgegeben.

- [0063]** Die selektive-katalytische Reduktion benötigt eine gewisse Konzentration an Sauerstoff im Abgasstrom. Dagegen steht jedoch die vorteilhaft geringe
15 Sauerstoffkonzentration innerhalb der vorgeschalteten Reduktionszone. Falls die Betriebsbedingungen beider Prozessschritte hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration nicht in Übereinstimmung gebracht werden können, kann der selektiven-katalytischen Reduktion die fehlende Menge an Sauerstoff als Strom 12 in Form von Luft oder reinem Sauerstoff beigemischt werden.

- 20 **[0064]** Im Gegensatz zu einer in diesem Zusammenhang ebenfalls einsetzbaren konventionellen, katalytischen Verbrennung bietet die Oxidations-Reduktions-Stufe in der Verschaltung nach Figur 2 den Vorteil, dass die Stickoxidemissionen des teilbehandelten Stroms 2 geringer ausfallen, was eine kleinere Auslegung der selektiven-katalytischen Reduktion und Einsparungen bei den Betriebsmitteln
25 (Reduktionsmittel) erlaubt.

- [0065]** Eine weitere Einsparung an Reduktionsmittel ist möglich, falls wie in Figur 3 gezeigt, ein Teilstrom 4 des unbehandelten Abgasstroms 1 mit dem behandelten Strom 2 aus dem Oxidations-Reduktions-Prozess vermischt wird. Das im ursprünglichen Abgas vorhandene Ammoniak dient nun dem gemischten Strom 3 als
30 Reduktionsmittel für die selektive-katalytische Reduktion 6. Falls Teilstrom 4 auch genügend Sauerstoff für die selektive-katalytische Reduktion beinhaltet, kann auf eine separate Zufuhr des Sauerstoffs bei dieser Variante verzichtet werden.

[0066] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung (Figur 4) wird dem Oxidations-Reduktions-Verfahren ein Verfahrensschritt zur selektiven Oxidation von Ammoniak vorgeschaltet.

[0067] In der Vorrichtung zur selektiven Oxidation 10 wird Ammoniak mit hoher Selektivität nach Gleichung (3) in elementaren Stickstoff umgesetzt. Bei geeigneter Wahl der Reaktionstemperatur kann dabei die Bildung von Stickoxiden fast vollständig unterdrückt werden. Die Temperatur kann dabei niedrig gehalten werden, da die ebenfalls energiefreisetzende Oxidation der niederen Alkane erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Somit muss nur die durch die Ammoniakoxidation freiwerdende Wärme bei der Temperaturführung berücksichtigt werden. Im Anschluß daran wird dem vorbehandelten Strom 11 der Strom 8 bestehend aus Luft bzw. Sauerstoff und/oder Reduktionsmittel beigemischt. Diese Mischung wird dann wie vorstehend beschrieben in der Vorrichtung zum Oxidations-Reduktions-Verfahren 5 weiter behandelt. Der Vorteil dieser kombinierten Verschaltung liegt nun darin, dass die Vorrichtung selektive Oxidation 10 keinen vollständigen Ammoniakumsatz gewährleisten muss. Durch die Oxidations-Reduktions-Stufe 5 werden die im Strom 11 verbleibende Verunreinigungen wie nicht-umgesetzter Ammoniak, evtl. gebildete Stickoxide sowie Alkane und/oder Wasserstoff zersetzt. Der Vorteil der vorgeschalteten selektiven Oxidation für das Oxidations-Reduktions-Verfahren besteht darin, dass durch den Abbau des Großteils von Ammoniak die Oxidations-Reduktions-Stufe bei höheren Temperaturen arbeiten und die eventuell notwendige Kühlleistung verringert werden kann. Ohne die Kombination mit der selektiven Oxidation wäre dies nicht möglich, da der Oxidations-Reduktions-Prozess bei höheren Temperaturen und hoher Ammoniakbeladung des Abgases u.U. unzureichende Stickoxidemissionen verursacht. Der für die Oxidation evtl. zusätzlich benötigte Sauerstoff kann im Strom 8 vor und/oder nach der selektiven Reduktion dem Prozess zugeführt werden.

[0068] Alle vorgestellten Verfahrensvarianten (Figuren 1-4) sind miteinander kombinierbar und dabei in einem oder mehreren Apparaten integrierbar. Ein kombinierter Prozess, bestehend aus einer selektiven Oxidation, der Oxidations-Reduktions-Stufe und der anschließenden selektiven Reduktion ist in Fig. 5 dargestellt.

[0069] Figuren 6 bis 11 beschreiben bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Längsschnitt beispielhaft für zwei verwendete Katalysatorbetten. Anwendungsfälle für zwei Katalysatorbetten wären erfindungsgemäß die Kombination von Oxidations-Reduktions-Verfahren mit vorgeschalteter selektiver Oxidation oder die Variante mit nachgeschalteter selektiver katalytischer Reduktion.

[0070] Figur 6 stellt eine erfindungsgemäße Vorrichtung mit Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) dar. Im oberen, dem Gaseintritt (1) zugewandten Innenraum ist das erste Katalysatorbett in Form eines Hohlzylinders (4) angeordnet und befindet sich auf einer Trennwand, die den Raum der Vorrichtung in zwei Hälften aufteilt. Ferner ist die obere Seitenfläche des Hohlzylinders (4) durch eine Trennwand verschlossen. Das zu 5
reinigende Abgas strömt durch den Gaseintritt (1) und über den Ringspalt des Eintritts (7) des ersten Katalysatorbettes in den Ringspalt des Austritts (8) des ersten Katalysatorbettes radial durch das erste Katalysatorbett. Von dort strömt es in den Mischer (6), an dessen Eintrittsseite eine Eintrittsleitung (3) für die notwendigen 10
Zusatzstoffe (Reduktions-, Oxidationsmittel) mündet. Mischer (6) wird durch die Trennwand geführt und das Abgas strömt sodann durch den Ringspalt des Eintritts (9) des unter dem ersten Katalysatorbett (4) angeordneten zweiten Katalysatorbettes (5) in den Ringspalt des Austritts (10) des zweiten Katalysatorbettes (5) radial durch das zweite Katalysatorbett. Von dort verlässt das gereinigte Abgas die Vorrichtung über 15
den Gasaustritt (2).

[0071] Figur 7 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 1 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) unterhalb des zweiten Katalysatorbettes (5) angeordnet ist und dass Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) seitlich in der Vorrichtung angeordnet sind. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der 20
Beschreibung von Figur 1 aufgeführte Bedeutung.

[0072] Figur 8 stellt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Gaseintritt (1) und Gasaustritt (2) dar. Erstes Katalysatorbett (4) und zweites Katalysatorbett (5) sind hier in Form von zwei konzentrisch ineinander angeordneten Hohlzylindern ausgestaltet. Das erste Katalysatorbett (4) befindet sich 25
außerhalb einer konzentrischen Trennwand (11), die die untere Seitenfläche des Katalysatorbettes (4), die Ringspalte (7) und (8) sowie den Innenraum der Vorrichtung und die obere Seitenfläche des zweiten Katalysatorbettes (5) abschließt. Das zu
reinigende Abgas tritt durch den Gaseintritt (1) in die Vorrichtung ein, durchströmt das erste Katalysatorbett vom Ringspalt Eintritt (7) radial von außen nach innen in den 30
Ringspalt Austritt (8). Von dort strömt es in den Mischer (6), an dessen Eintrittsseite eine Eintrittsleitung (3) für die notwendigen Zusatzstoffe (Reduktions-, Oxidationsmittel) mündet. Mischer (6) mündet in den Innenraum des zweiten Katalysatorbetts (5), das nach unten durch eine Trennwand verschlossen ist. Das Abgas strömt sodann durch den Ringspalt des Eintritts (9) des zweiten Katalysatorbettes (5) in den Ringspalt des 35
Austritts (10) des zweiten Katalysatorbettes (5) radial nach außen durch das zweite

Katalysatorbett. Von dort verlässt das gereinigte Gas die Vorrichtung über den Gasaustritt (2).

[0073] Figur 9 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 8 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) den inneren Hohlzylinder bildet und das zweite Katalysatorbett (5) den äußeren Hohlzylinder bildet. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der Beschreibung von Figur 8 aufgeführte Bedeutung.

[0074] Figur 10 beschreibt eine Ausführungsform, in der ein axial und ein radial durchströmtes Katalysatorbett vorgesehen sind. Das Abgas strömt über den Gaseintritt (1) axial durch das erste Katalysatorbett (4) und in den Mischer (6). In der Vorrichtung befindet sich eine Trennwand, die den Raum der Vorrichtung in zwei Hälften aufteilt. An der Eintrittsseite des Mischers (6) mündet eine Eintrittsleitung (3) für die notwendigen Zusatzstoffe (Reduktions-, Oxidationsmittel). Von Mischer (6) strömt das Gas in den Ringspalt des Eintritts (9) des zweiten Katalysatorbettes (5) und durch dieses radial in den Ringspalt des Austritts (10). Von dort verlässt das gereinigte Gas die Vorrichtung über den Gasaustritt (2).

[0075] Figur 11 beschreibt eine ähnliche Ausführungsform wie Figur 5 mit der Abänderung, dass das erste Katalysatorbett (4) radial und das zweite Katalysatorbett (5) axial durchströmt werden. Die übrigen Bezugszeichen haben die bei der Beschreibung von Figur 8 aufgeführte Bedeutung.

[0076] Vorteile, die sich aus der Erfindung ergeben:

- in bestehende Industrieanlagen leicht zu integrierender Prozess
- Verwendung von an sich bereits etablierten Verfahren
- herkömmliche, aber aufwändige Behandlung der Abluftströme mittels Säuren oder Fackeln ist nicht mehr notwendig.
- aufwändige Entsorgung der Salzlösung, wie sie z.B. bei der sauren Wäsche anfällt, entfällt, was mit einer Kostenersparnis verbunden ist.
- verbesserte Umweltverträglichkeit durch Überführung von Methan in Kohlenstoffdioxid, das weniger umweltschädlich ist.
- keine bzw. nur in geringem Maße Betriebsmittel zur Durchführung des Prozesses notwendig.

- Oxidations-Reduktions-Verfahren innerhalb eines Verfahrensschritts durchführbar.

[0077] Bezugszeichenliste (Figur 1-5)

- | | |
|----|---|
| 1 | unbehandelter Abgasstrom |
| 2 | Abgasstrom aus der Vorrichtung zum Oxidations-Reduktions-Verfahren |
| 3 | Einsatzgemisch für die selektive-katalytische Reduktion |
| 4 | Teilstrom des unbehandelten Abgasstroms |
| 5 | Vorrichtung zum Oxidations-Reduktions-Verfahren |
| 6 | Vorrichtung zur selektiven-katalytischen Reduktion |
| 7 | gereinigtes Abgas |
| 8 | Strom zur Zugabe von Luft bzw. Sauerstoff und/oder Reduktionsmittel |
| 9 | Strom zur Zugabe von Ammoniak, -wasser oder Harnstofflösung |
| 10 | Vorrichtung zur selektiven Oxidation |
| 11 | Abgasstrom aus der Vorrichtung zur selektiven Oxidation |
| 12 | Strom zur optionalen Zugabe von Luft oder Sauerstoff |

Ansprüche

1. Verfahren zur gemeinsamen Entfernung sowohl von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff, die in einem oder mehreren Abgasströmen in einer Industrieanlage enthalten sind, durch kombinierte Oxidation und Reduktion nach dem sogenannten Reduktions-Oxidations-Verfahren, wobei der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff durch chemische Reaktion ganz oder teilweise zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff enthaltende Abgasstrom über einen oder mehrere Katalysatoren zur kombinierten Oxidation und Reduktion geleitet wird und der Sauerstoffgehalt im Abgasstrom so eingestellt wird, dass Ammoniak und die niederen Alkane und/oder Wasserstoff zunächst in einer Oxidationszone zu Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert und die dabei anfallenden Stickoxide anschließend in einer Reduktionszone zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zur Oxidation benötigte Sauerstoff in einem oder in mehreren, der zureinigenden Abgasströmen zumindest teilweise enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einem Verbrennungsluftverhältnis von kleiner 1,0 der zur Oxidation benötigte Sauerstoff als Reinstoff oder in Form von Luft in einen oder in mehrere der zureinigenden Abgasströme eingedüst wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei einem Verbrennungsluftverhältnis von größer 1,0 die zur Reduktion benötigten Alkane wie Methan und/oder Wasserstoff in einen oder in mehrere der zureinigenden Abgasströme eingedüst werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verbrennungsluftverhältnis im zu behandelnden Abgas vor Eintritt in den Katalysatoren auf einen Wert von 0,7 – 1,3 eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt des zur Oxidation benötigten Sauerstoffs so eingestellt wird, dass ein Verbrennungsluftverhältnis in einem Bereich von 0,8 – 1,2, bevorzugt 0,9 – 1,1, eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Überwachung und Einstellung des Verbrennungsluftverhältnisses mittels periodischer Probeanalysen oder kontinuierlicher Messungen erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Regelung des Verbrennungsluftverhältnisses erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** einer oder mehrere Katalysatoren enthaltend Elemente aus der Gruppe der Edelmetalle gewählt werden, wobei bevorzugt Palladium, Platin oder Rhodium sowie Mischungen dieser Verbindungen verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst das Reduktions-Oxidations-Verfahren durchgeführt wird, an die sich eine selektive-katalytische-Reduktion zur Verminderung der in der Reduktions-Oxidations-Stufe entstandenen Stickoxide anschließt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die selektive-katalytische Reduktion einer oder mehrere DeNO_x-Katalysatoren gewählt werden, wobei bevorzugt Katalysatoren enthaltend Elemente aus der Gruppe der Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetalloxide oder metallisches Platin, Gold oder Palladium sowie Mischungen dieser Verbindungen gewählt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die selektive Reduktion Katalysatoren auf SiO₂-Basis, Alumosilikat-Basis oder Al₂O₃-Basis, bevorzugt auch mit Übergangsmetallen beladene Zeolith-

Katalysatoren eingesetzt, besonders bevorzugt Zeolithe vom Typ MFI, eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teilstrom des zu behandelnden Ammoniak-haltigen Abgasstroms direkt der selektiven-katalytischen Reduktion zugeführt wird, um Stickoxide zu reduzieren.
14. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Stickoxid-haltigen Abgasstrom, der die selektive-katalytische Reduktion durchläuft, zusätzlich ein Reduktionsmittel eingedüst wird, das aus einer Gruppe ausgewählt wird, die Ammoniak, Ammoniakwasser und Harnstofflösung enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei zu geringer Sauerstoffkonzentration am Austritt des Reduktions-Oxidations-Prozeß der für die selektive-katalytische Reduktion benötigte Sauerstoff dem Stickoxid-haltigen Abgasstrom, der die selektive-katalytische Reduktion durchläuft, in Form von Luft oder reinem Sauerstoff zugeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Reduktions-Oxidations-Verfahren eine selektive Oxidation von Ammoniak erfolgt, um die Ammoniak-Fracht der Reduktions-Oxidations-Stufe zu senken um damit die Stickoxid-Emissionen zu reduzieren.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die selektive Oxidation einer oder mehrere Oxidations-Katalysatoren gewählt werden, insbesondere enthaltend Übergangsmetalle und/oder Übergangsmetalloxide oder metallisches Platin, Silber oder Palladium sowie Mischungen dieser Verbindungen, bevorzugt auch mit Übergangsmetallen beladene Zeolith-Katalysatoren, besonders bevorzugt Zeolithe vom Typ MFI eingesetzt werden.
18. Verfahren nach den vorherstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verfahrensschritte in der Reihenfolge von selektive Oxidation, Reduktions-Oxidations-Verfahren, und selektive-katalytische Reduktion miteinander kombiniert werden.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Abgase mit einem Ammoniakgehalt von 30 bis 50.000 mg/Nm³ eingesetzt werden.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Abgase mit einem Gehalt von niederen Alkanen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren zur kombinierten Beseitigung von Ammoniak und niederen Alkanen in Düngemittelanlagen geeignet ist.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren zur kombinierten Beseitigung von Ammoniak und niederen Alkanen in Harnstoffsynthesanlagen geeignet ist.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zu behandelnde Abgasstrom aus einem Niederdruckabsorber und/oder einem atmosphärischen Absorber einer Harnstoffsynthesanlage stammt.
24. Vorrichtung zur gemeinsamen Entfernung sowohl von Ammoniak und niederen Alkanen und/oder Wasserstoff, die in einem oder mehreren Abgasströmen in einer Industrieanlage enthalten sind, umfassend
 - A) ein Reaktor enthaltend wenigstens ein Katalysatorbett enthaltend einen oder mehrere Katalysatoren, welche vom zu reinigenden Abgas durchströmt wird,
 - B) eine Vorrichtung zur Einbringung der Reduktions-, Oxidationsmittel in den Abgasstrom,
 - C) einen Mischer, in dem der Abgasstrom mit dem Reduktions-, Oxidationsmittel gemischt wird.
25. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Katalysatorbett so angeordnet ist, dass es vom Abgas lateral oder axial durchströmt wird.
26. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei oder mehr lateral durchströmte Katalysatorbetten übereinander angeordnet sind, oder eine Kombination von übereinander angeordneten axial und lateral

durchströmten Katalysatorbetten vorliegt, wobei durch angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Abgases so vorgegeben wird, dass die Katalysatorbetten in richtiger Reihenfolge durchströmt werden.

27. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei oder mehr lateral durchströmte Katalysatorbetten mit verschiedenen Abmessungen vorliegen, wobei die Außen- und Innenmaße der Katalysatorbetten so gewählt sind, dass zwei oder mehr Katalysatorbetten konzentrisch zueinander angeordnet werden können, und wobei durch angebrachte Trennflächen zwischen den Katalysatorbetten der Weg des Abgases so vorgegeben wird, dass die Katalysatorbetten in richtiger Reihenfolge durchströmt werden.
28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24-27, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischer im Zentrum des Reaktors angeordnet ist.
29. Vorrichtung nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mischer als statischer Mischer oder als dynamischer Mischer ausgestaltet ist, vorzugsweise in Form eines durchströmten Rohres.

Fig. 1

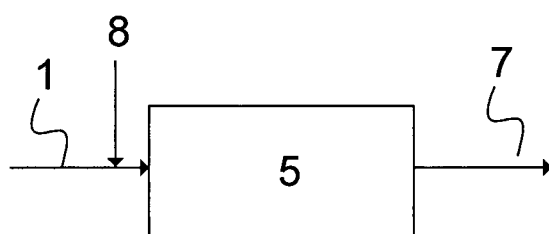


Fig. 2

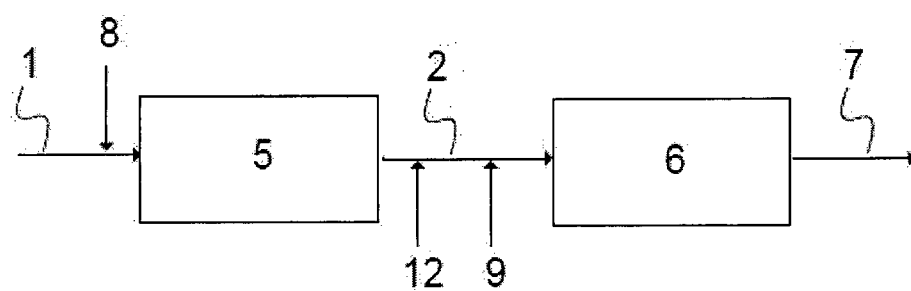


Fig. 3

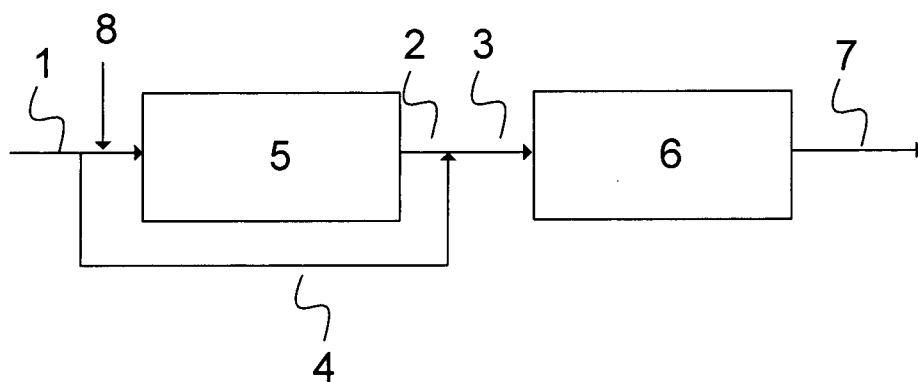


Fig. 4

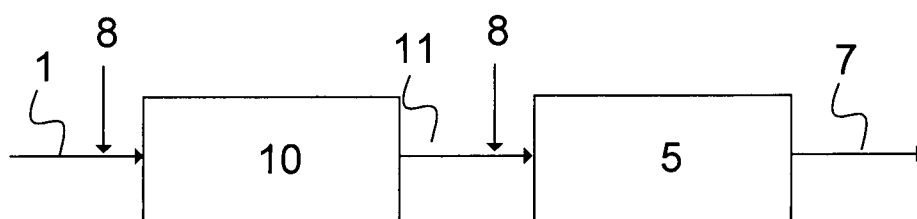


Fig. 5

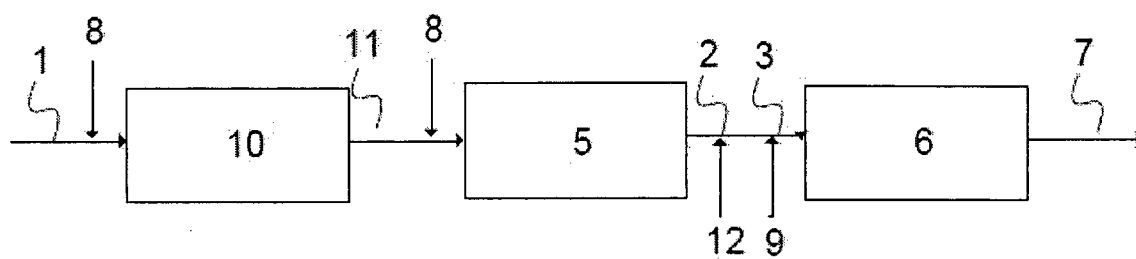


Fig. 6

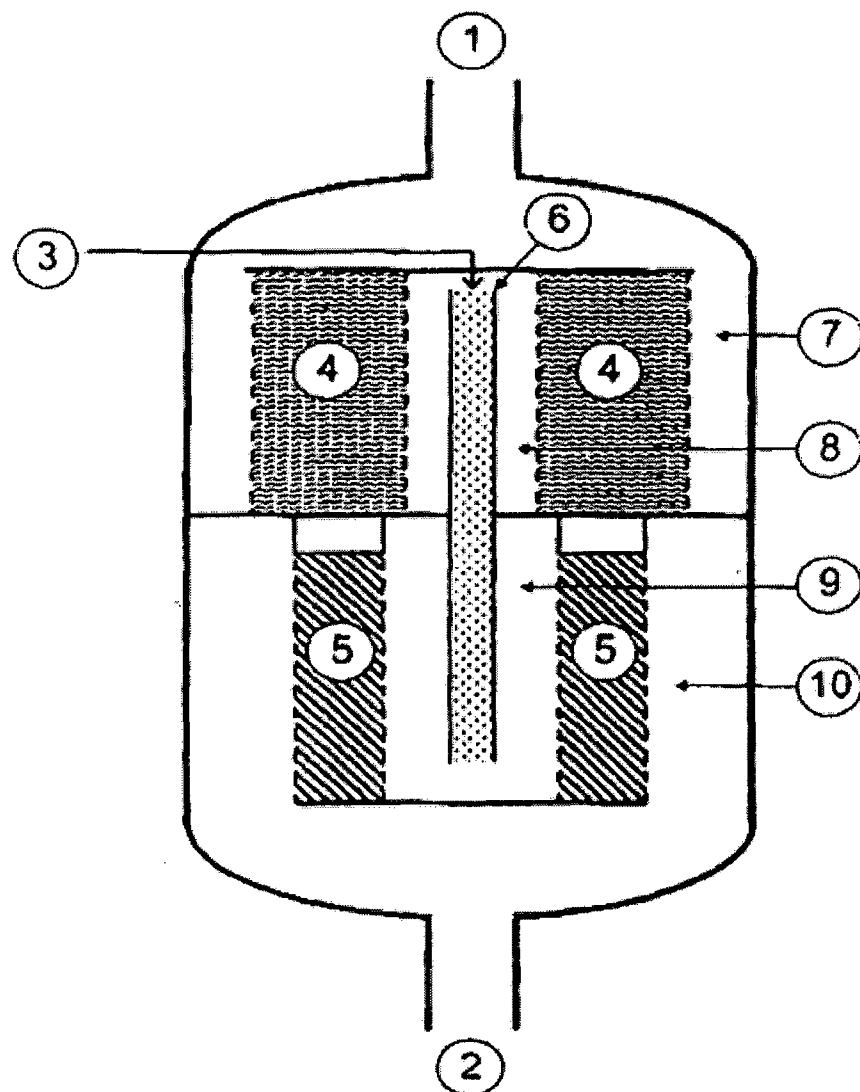


Fig. 7

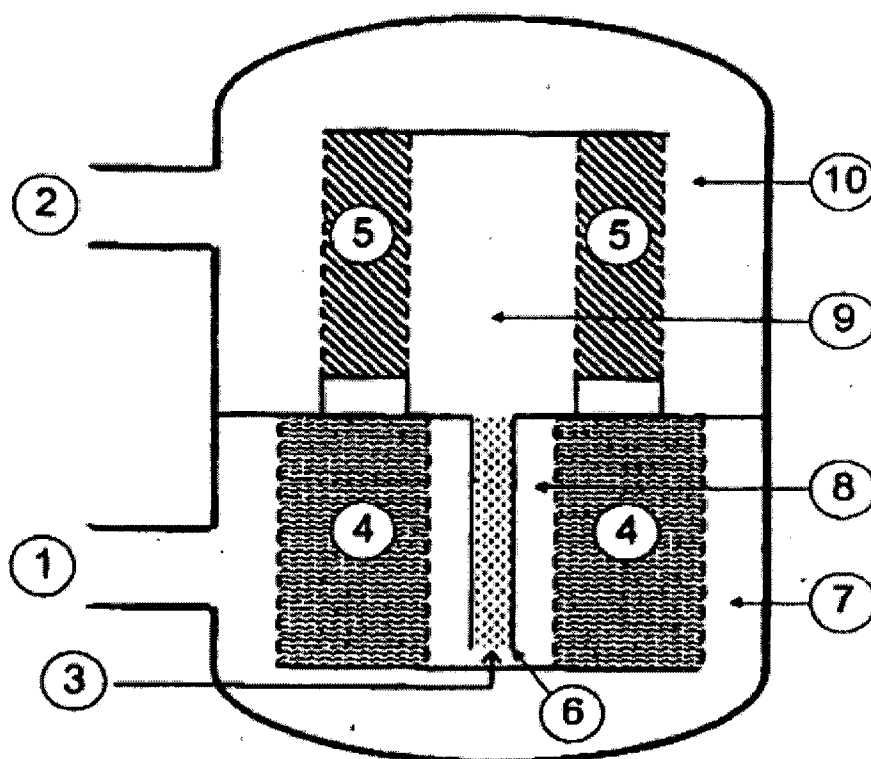


Fig. 8

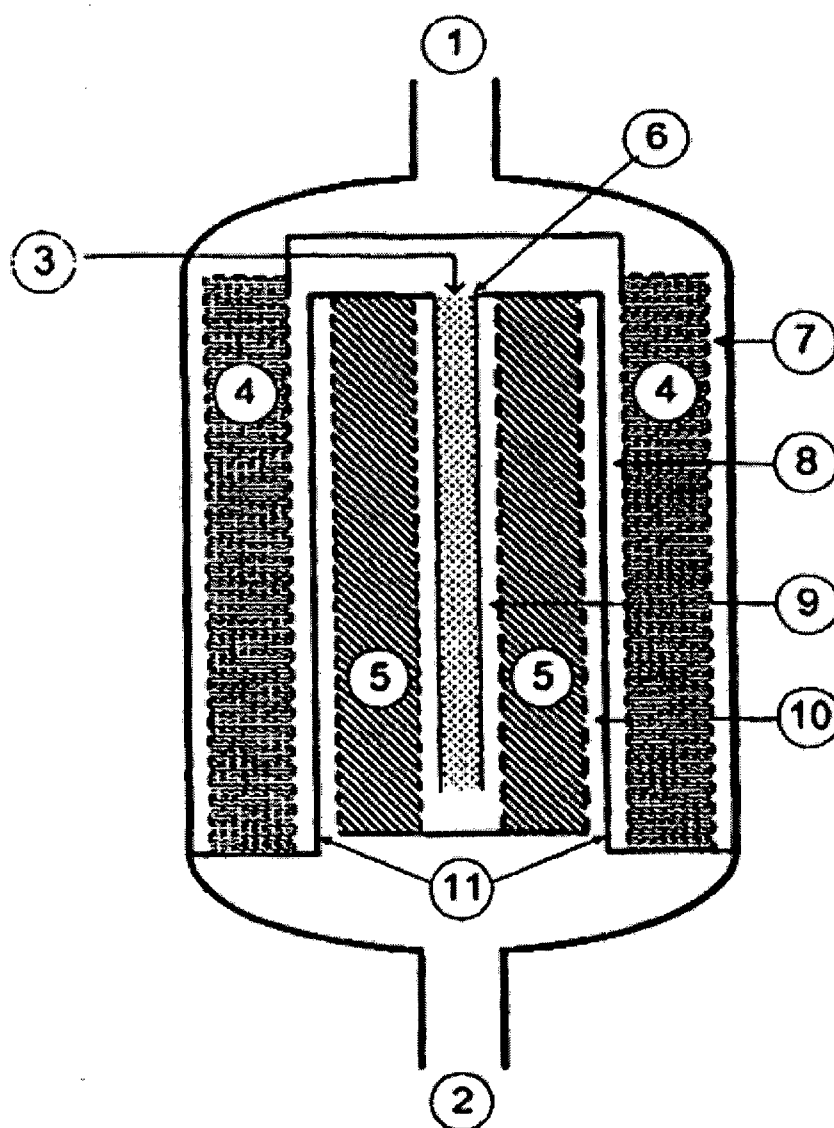


Fig. 9

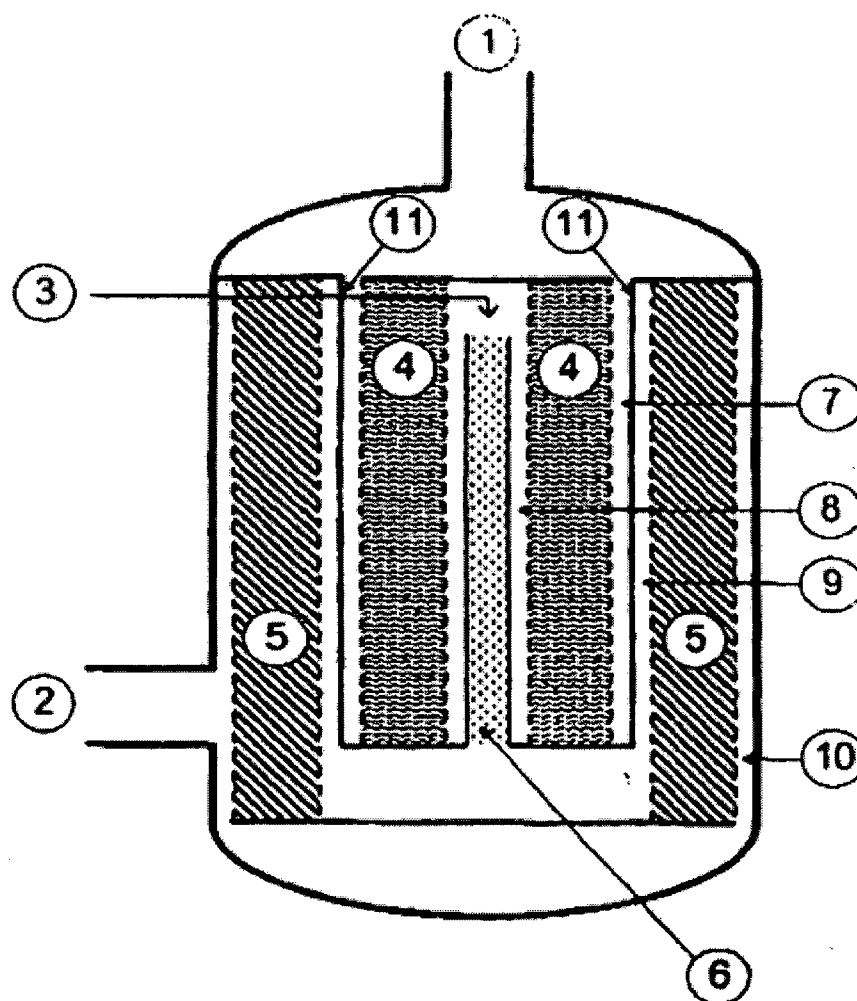


Fig. 10

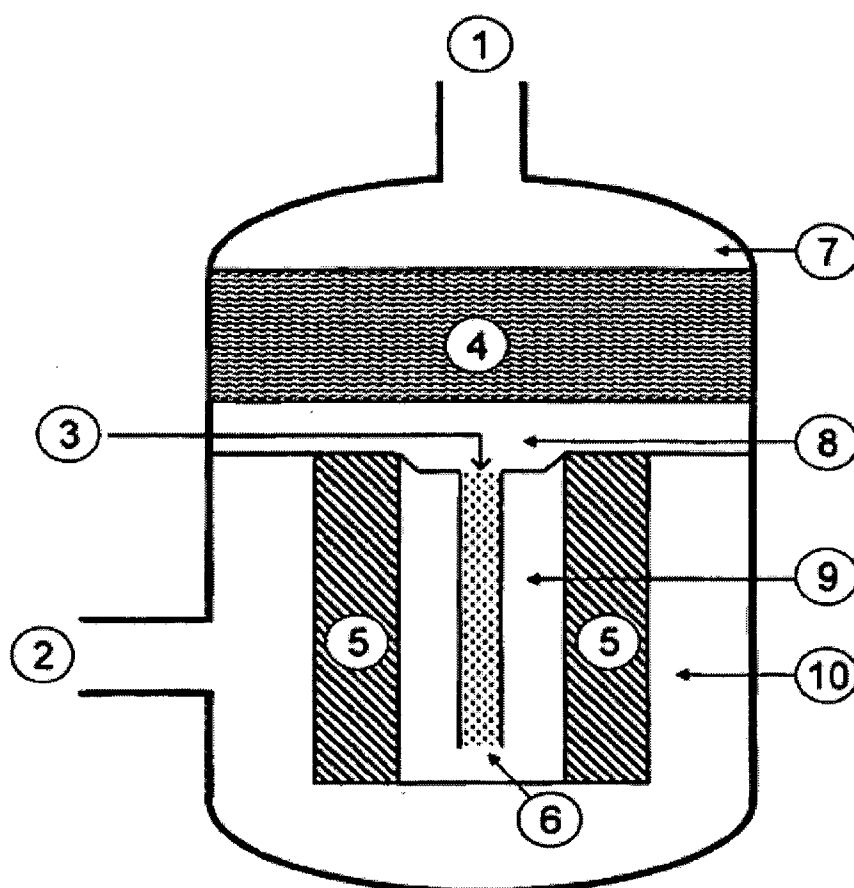
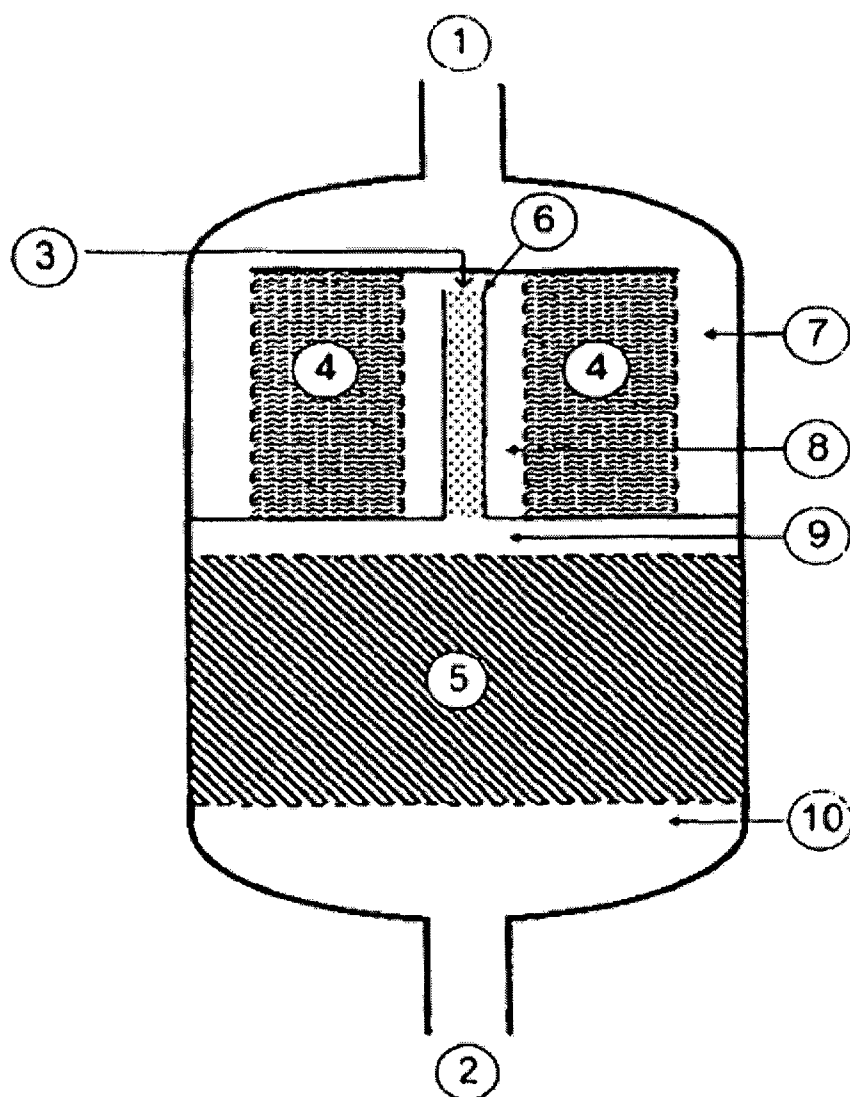


Fig. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/86 C07C273/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/046675 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; ROE STEPHEN PHILIP [GB]) 29 April 2010 (2010-04-29) abstract page 8, paragraphs 3,4 page 1, paragraph 2 page 9, lines 4-6 -----	1
X	WO 03/105998 A1 (UHDE GMBH [DE]; SCHWEFER MEINHARD [DE]; GROVES MICHAEL [DE]; SIEFERT R) 24 December 2003 (2003-12-24) abstract; claims 15-22; figures 1-4 -----	24-29
X	WO 2010/105778 A1 (UHDE GMBH [DE]; MUELLER IVO [DE]; JOHANNING JOACHIM [DE]) 23 September 2010 (2010-09-23) paragraph [0020] ----- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2014

Date of mailing of the international search report

28/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/003900

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2013/087181 A2 (THYSENKRUPP UHDE GMBH [DE]) 20 June 2013 (2013-06-20) page 22, lines 1-29 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010046675	A1	29-04-2010	
		AU 2009306144 A1	29-04-2010
		CN 102186579 A	14-09-2011
		CO 6331453 A2	20-10-2011
		EP 2352583 A1	10-08-2011
		JP 2012505743 A	08-03-2012
		KR 20110091681 A	12-08-2011
		US 2011200515 A1	18-08-2011
		WO 2010046675 A1	29-04-2010

WO 03105998	A1	24-12-2003	
		AT 518579 T	15-08-2011
		AU 2003236729 A1	31-12-2003
		CA 2489109 A1	24-12-2003
		CN 1658956 A	24-08-2005
		CO 5631413 A2	28-04-2006
		DE 10226461 A1	22-01-2004
		DK 1515791 T3	14-11-2011
		DK 2286897 T3	01-10-2012
		EG 24866 A	02-11-2010
		EP 1515791 A1	23-03-2005
		EP 2286897 A1	23-02-2011
		ES 2369078 T3	25-11-2011
		ES 2391380 T3	23-11-2012
		KR 20050020998 A	04-03-2005
		MX 264791 B	27-02-1999
		PL 209337 B1	31-08-2011
		PL 214529 B1	30-08-2013
		PT 1515791 E	04-10-2011
		PT 2286897 E	16-10-2012
		RU 2318581 C2	10-03-2008
		US 2006051277 A1	09-03-2006
		WO 03105998 A1	24-12-2003
		ZA 200409479 A	18-11-2005

WO 2010105778	A1	23-09-2010	
		AU 2010225178 A1	22-09-2011
		CA 2755811 A1	23-09-2010
		CN 102355934 A	15-02-2012
		DE 102009013691 A1	30-09-2010
		EA 201190186 A1	30-04-2012
		EP 2408541 A1	25-01-2012
		ES 2400298 T3	08-04-2013
		US 2012009108 A1	12-01-2012
		WO 2010105778 A1	23-09-2010

WO 2013087181	A2	20-06-2013	
		DE 102011121188 A1	20-06-2013
		WO 2013087181 A2	20-06-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01D53/86 C07C273/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01D C07C

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	WO 2010/046675 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; ROE STEPHEN PHILIP [GB]) 29. April 2010 (2010-04-29) Zusammenfassung Seite 8, Absätze 3,4 Seite 1, Absatz 2 Seite 9, Zeilen 4-6 -----	1
X	WO 03/105998 A1 (UHDE GMBH [DE]; SCHWEFER MEINHARD [DE]; GROVES MICHAEL [DE]; SIEFERT R) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Zusammenfassung; Ansprüche 15-22; Abbildungen 1-4 -----	24-29
X	WO 2010/105778 A1 (UHDE GMBH [DE]; MUELLER IVO [DE]; JOHANNING JOACHIM [DE]) 23. September 2010 (2010-09-23) Absatz [0020] ----- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. April 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2013/087181 A2 (THYSENKRUPP UHDE GMBH [DE]) 20. Juni 2013 (2013-06-20) Seite 22, Zeilen 1-29 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 2010046675	A1	29-04-2010	AU	2009306144 A1		29-04-2010
			CN	102186579 A		14-09-2011
			CO	6331453 A2		20-10-2011
			EP	2352583 A1		10-08-2011
			JP	2012505743 A		08-03-2012
			KR	20110091681 A		12-08-2011
			US	2011200515 A1		18-08-2011
			WO	2010046675 A1		29-04-2010

WO 03105998	A1	24-12-2003	AT	518579 T		15-08-2011
			AU	2003236729 A1		31-12-2003
			CA	2489109 A1		24-12-2003
			CN	1658956 A		24-08-2005
			CO	5631413 A2		28-04-2006
			DE	10226461 A1		22-01-2004
			DK	1515791 T3		14-11-2011
			DK	2286897 T3		01-10-2012
			EG	24866 A		02-11-2010
			EP	1515791 A1		23-03-2005
			EP	2286897 A1		23-02-2011
			ES	2369078 T3		25-11-2011
			ES	2391380 T3		23-11-2012
			KR	20050020998 A		04-03-2005
			MX	264791 B		27-02-1999
			PL	209337 B1		31-08-2011
			PL	214529 B1		30-08-2013
			PT	1515791 E		04-10-2011
			PT	2286897 E		16-10-2012
			RU	2318581 C2		10-03-2008
			US	2006051277 A1		09-03-2006
			WO	03105998 A1		24-12-2003
			ZA	200409479 A		18-11-2005

WO 2010105778	A1	23-09-2010	AU	2010225178 A1		22-09-2011
			CA	2755811 A1		23-09-2010
			CN	102355934 A		15-02-2012
			DE	102009013691 A1		30-09-2010
			EA	201190186 A1		30-04-2012
			EP	2408541 A1		25-01-2012
			ES	2400298 T3		08-04-2013
			US	2012009108 A1		12-01-2012
			WO	2010105778 A1		23-09-2010

WO 2013087181	A2	20-06-2013	DE	102011121188 A1		20-06-2013
			WO	2013087181 A2		20-06-2013
