

(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  
15. Oktober 2015 (15.10.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/155208 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01D 53/60** (2006.01) **B01D 53/75** (2006.01)  
**B01D 53/73** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/057569

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. April 2015 (08.04.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2014 105 030.4 9. April 2014 (09.04.2014) DE

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : **TISCHMACHER, Heinz** [DE/DE]; Am  
Ochsenhorn 6, 68723 Plankstadt (DE).

(74) Anwälte: **HAMEL, Armin** et al.; M7, 14, 68161  
Mannheim (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, DE, 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, 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, ST,  
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)
- mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING FERTILIZER FROM THE EXHAUST GASES OF A PRODUCTION SYSTEM

(54) **Bezeichnung :** VORRICHTUNG SOWIE VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON DÜNGEMITTELN AUS ABGASEN EINER PRODUKTIONSANLAGE

(57) **Abstract:** The invention relates to a device and a method for producing fertilizer from the exhaust gases of a production system, for example a system for producing cement. The exhaust gases are completely converted such that the exhaust gases are not released into the environment. For this purpose, the exhaust gases are introduced directly into the device from the production system. Exhaust gases such as NO<sub>x</sub> and/or SO<sub>2</sub> are first oxidized in said device and then reprocessed into NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> or (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CO<sub>2</sub> is reprocessed into NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> in the device while nitrogen is converted into ammonia, and the ammonium, among others, is used to produce NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> from CO<sub>2</sub>.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage, beispielsweise einer Anlage zur Zementherstellung, wobei die Abgase vollständig umgesetzt werden, so dass diese Abgase nicht in die Umwelt gelangen. Dazu werden die Abgase von der Produktionsanlage direkt in die Vorrichtung eingebracht. Abgase wie NO<sub>x</sub> und/oder SO<sub>2</sub> werden in dieser Vorrichtung zuerst oxidiert und anschließend zu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bzw. zu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> weiterverarbeitet. CO<sub>2</sub> wird in dieser Vorrichtung zu NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> weiterverarbeitet, während Stickstoff in Ammoniak umgewandelt wird und dieser Ammoniak unter anderem dazu verwendet wird, aus CO<sub>2</sub> NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> herzustellen.



WO 2015/155208 A1

**5           Vorrichtung sowie Verfahren zum Herstellen von Düngemitteln aus  
                  Abgasen einer Produktionsanlage**

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage.

10

Durch Produktionsanlagen, wie zum Beispiel Anlagen zur Zementherstellung, gelangt immer noch eine große Menge an Abgasen in die Atmosphäre.

Insbesondere der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung zugenommen, da CO<sub>2</sub> als Treibhausgas eingestuft wird. Dabei

15

wurde in den letzten Jahren versucht, durch entsprechende Gegenmaßnahmen, zum Beispiel durch Regenwaldaufforstung oder CO<sub>2</sub>-Speichersysteme, dem steigenden CO<sub>2</sub>-Ausstoß entgegenzuwirken. Solche Gegenmaßnahmen sind jedoch nicht nur sehr teuer, sondern teilweise – beispielsweise was CO<sub>2</sub>-Speichersysteme anbelangt – auch sehr umstritten.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, eine Vorrichtung sowie ein Verfahren bereitzustellen, mit denen es möglich ist, das gesamte Abgas einer Produktionsanlage sinnvoll zu verwerten, ohne dass Abgase in die Atmosphäre abgelassen werden müssen.

25

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung sowie durch ein Verfahren gelöst, wobei

a) in einem ersten Behälter der Vorrichtung ein Oxidationsmittel in einer wässrigen Säure bereitgestellt wird, wobei

30

b) ein Abgas enthaltend CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sowie NO<sub>x</sub> und/oder SO<sub>2</sub>, das aus einer Produktionsanlage kommt, in den ersten Behälter geleitet wird, wobei

c) NO<sub>x</sub> und/oder SO<sub>2</sub> oxidiert werden, während CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in einen zweiten Behälter abgeführt werden und wobei

- 5 d) in dem zweiten Behälter  $\text{CO}_2$  mit einer in dem zweiten Behälter vorgelegten Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  zu Ammoniumhydrogencarbonat reagiert.

[A01] Die Erfindung betrifft damit eine Vorrichtung zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage, wobei die Vorrichtung die Abgase direkt aus der entsprechenden Produktionsanlage erhält. Bei  
10 solchen Produktionsanlagen kann es sich beispielsweise um eine Anlage zur Herstellung von Zement handeln. Die Vorrichtung weist einen ersten Behälter auf, der über eine erste Leitung mit einer Produktionsanlage verbunden ist. Dabei wird über diese erste Leitung ein Abgas aus der Produktionsanlage in  
15 den ersten Behälter eingebracht. Dieses Abgas kann  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  enthalten, wobei in dem ersten Behälter  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  von  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  abtrennbar sind. Der erste Behälter ist über eine zweite Leitung mit einem zweiten Behälter verbunden, wobei über die zweite Leitung  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in den zweiten Behälter überführbar sind. In den zweiten Behälter ist  
20 über eine dritte Leitung eine Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  einbringbar, wobei die Temperatur in dem zweiten Behälter derart einstellbar ist, dass  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in der Lösung zu Ammoniumhydrogencarbonat reagieren. Dieses Ammoniumhydrogencarbonat kann als Dünger eingesetzt werden. Vorteilhaft ist dabei, dass das gesamte  $\text{CO}_2$  zu Ammoniumhydrogencarbonat verarbeitet  
25 wird und somit nicht mehr als Abgas in die Atmosphäre gelangt.

Von Vorteil ist ferner, dass solche Vorrichtungen direkt neben den entsprechenden Produktionsanlagen aufgebaut werden können. Auch ist es möglich, dass Abgase mehrerer Produktionsanlagen in dieser Vorrichtung zu  
30 Düngemitteln verarbeitet werden. Neben Düngemitteln können auch noch solche Produkte hergestellt werden, die als Edukte für die Düngemittelherstellung oder als Edukte in der Produktionsanlage eingesetzt werden können.

5 [A02] In dem ersten Behälter ist ein Oxidationsmittel vorgesehen, das  $\text{NO}_x$   
und/oder  $\text{SO}_2$  oxidiert, wobei die entsprechenden Oxidationsprodukte von  $\text{NO}_x$   
und/oder  $\text{SO}_2$  in Lösung verbleiben. Dabei kann als Oxidationsmittel ein  
Peroxid, zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}_2$ , eingesetzt werden. Bei der Lösung, in der sich  
das Oxidationsmittel befindet, handelt es sich vorzugsweise um eine wässrige  
10 Säure und besonders bevorzugt um eine wässrige Lösung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diese  
Gase werden somit vollständig von dem  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasgemisch entfernt.

[A03] Die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat wird über eine  
vierte Leitung in eine Kristallisationsvorrichtung überführt. In dieser  
15 Kristallisationsvorrichtung fällt Ammoniumhydrogencarbonat aus.  
Anschließend kann Ammoniumhydrogencarbonat in dieser Lösung noch  
umkristallisiert werden, so dass schließlich reines  
Ammoniumhydrogencarbonat erhalten wird. Dieses  
Ammoniumhydrogencarbonat zeichnet sich durch sehr gute  
20 Düngereigenschaften aus.

[A04] Die saure Lösung mit den Oxidationsprodukten von  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$   
wird, zum Beispiel durch Abpumpen, aus dem ersten Behälter in einen dritten  
Behälter überführt. In diesem dritten Behälter wird diese saure Lösung mittels  
25 einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  neutralisiert. Vorteilhaft ist dabei, dass diese  
Oxidationsprodukte ebenfalls zu Düngemitteln weiterverarbeitet werden  
können.

[A05] Die Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  befindet sich in einem Tanklager. Dieses  
30 Tanklager ist über die dritte Leitung mit dem zweiten Behälter sowie über eine  
fünfte Leitung mit dem dritten Behälter verbunden ist. Es handelt sich hierbei  
um einen sehr einfachen Aufbau.

5 [A06] Die Produktionsanlage ist vorzugsweise eine Anlage zur  
Zementherstellung. Bei der Produktionsanlage kann es sich aber auch um  
eine Anlage zur Herstellung von Metallen handeln. In diesem Fall würde es  
sich bei dem Abgas um Hüttenrauch handeln. Vorteilhaft ist somit, dass diese  
Produktionsanlage zum Herstellen von Düngemitteln an jede Anlage  
10 angeschlossen werden kann, bei der  $\text{CO}_2$  entsteht.

[A07] Das Oxidationsmittel ist bevorzugt ein Peroxid, Ozon oder  
Permanganat. Diese Oxidationsmittel besitzen gute Oxidationseigenschaften  
und sind preiswert zu haben. Besonders bevorzugt wird  $\text{KMnO}_4$  eingesetzt, da  
15 dieses Oxidationsmittel ungiftig und deshalb einfach zu handhaben ist.

[A08] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln  
aus Abgasen einer Produktionsanlage, zum Beispiel aus Abgasen einer  
Anlage zur Zementherstellung. Das Verfahren umfasst dabei folgende  
20 aufeinanderfolgende Schritte:

- a) in einem ersten Behälter wird eine saure Lösung mit einem  
Oxidationsmittel bereitgestellt;
- b) es wird ein Abgas, das aus der Produktionsanlage stammt, in den  
ersten Behälter geleitet, wobei das Abgas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  sowie  $\text{NO}_x$  und/oder  
25  $\text{SO}_2$  enthält;
- c)  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  werden in dem ersten Behälter oxidiert, während  
 $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in einen zweiten Behälter abgeführt werden;
- d) in dem zweiten Behälter reagiert  $\text{CO}_2$  mit einer in diesem zweiten  
Behälter vorgelegten Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  zu  
30 Ammoniumhydrogencarbonat.

Vorteilhaft ist dabei, dass das gesamte  $\text{CO}_2$  zu einem Düngemittel  
weiterverarbeitet und somit nicht in die Atmosphäre abgegeben wird.

- 5 [A09] Die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat wird anschließend in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet. Dort kristallisiert Ammoniumhydrogencarbonat bei etwa 281 bis 283 K aus. Kristallisiert Ammoniumhydrogencarbonat bei diesen Temperaturen aus, so ist eine hohe Ausbeute zu erwarten.
- 10
- [A10] Danach findet gegebenenfalls noch eine Umkristallisation statt, wodurch sehr reines Ammoniumhydrogencarbonat erhalten wird.
- [A11] Nachdem Ammoniumhydrogencarbonat auskristallisiert und
- 15 gegebenfalls umkristallisiert wurde, wird der Feststoff von der Lösung abgetrennt, so dass ein Feststoff mit nur einem geringen Wasseranteil erhalten wird.
- [A12] Nachdem die Lösung entfernt wurde, wird der Feststoff getrocknet. Das
- 20 so erhaltene Ammoniumhydrogencarbonat kann dann entweder Stoff in einem Lager gelagert oder mit weiteren Zusätzen versehen werden, die die Düngeeigenschaften bzw. die Lagereigenschaften des Düngemittels noch weiter verbessern.
- [A13] Vorteilhaft ist, wenn  $N_2$  nicht einfach in die Atmosphäre abgegeben wird, sondern zu  $NH_3$  weiterverarbeitet wird. Dazu wird  $N_2$  aus dem zweiten
- 25 Behälter entfernt und in einen Reaktor enthaltend  $CaC_2$  eingeleitet. In diesem Reaktor reagiert  $N_2$  mit  $CaC_2$  zu  $CaCN_2$ . Anschließend wird  $CaCN_2$  in einen weiteren Reaktor eingebracht und mit Heißdampf versetzt, wobei  $CaCN_2$
- 30 hydrolysiert wird und  $CaCO_3$  und  $NH_3$  entsteht. Wird  $N_2$  zu  $NH_3$  weiterverarbeitet, so wird ein Prozess bereitgestellt, bei dem alle erforderlichen Edukte für die Herstellung von Ammoniumhydrogencarbonat aus den Abgasen der Produktionsanlage stammen.

- 5 [A14] Das entstandene  $\text{CaCO}_3$  kann dabei als Edukt wieder in den Produktionskreislauf zurückgeführt werden. Möglich ist aber auch, dass  $\text{CaCO}_3$  aus dem Prozess entfernt und als Dünger verwendet oder weiterverarbeitet wird.
- 10 [A15] Das bei dem Herstellungsprozess entstandene  $\text{NH}_3$  wird in einen Absorber geleitet. Durch anschließendes Einleiten von Wasser in den Absorber kann das absorbierte  $\text{NH}_3$  wieder in Lösung überführt und in das Tanklager geleitet werden. Dabei kann die Konzentration von  $\text{NH}_3$  in der Lösung genau eingestellt werden, so dass eine hohe Ausbeute an
- 15 Ammoniumhydrogencarbonat erhalten wird

- [A16] In dem Tanklager steht  $\text{NH}_3$  dem Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln wieder zur Verfügung. Da das  $\text{NH}_3$  in diesem Herstellungsprozess erhalten wird, ist es deshalb nicht erforderlich,
- 20 zusätzliches  $\text{NH}_3$  bereitzustellen.

- [A17] Vorteilhafterweise ist das Oxidationsmittel ein Peroxid und die wässrige Säure eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. In dieser wässrigen Säure enthaltend das Peroxid wird  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert. Besonders bevorzugt wird als
- 25 Peroxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt, weil  $\text{H}_2\text{O}_2$  recht gut zu handhaben und preiswert zu erhalten ist. Als Oxidationsmittel kann jedoch auch Permanganat oder Ozon eingesetzt werden, wobei bevorzugt  $\text{KMnO}_4$  verwendet wird, weil  $\text{KMnO}_4$  ungiftig und leicht zu handhaben ist.

- 30 [A18] In einem dritten Behälter wird die saure Lösung enthaltend  $\text{SO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{NO}_3^-$  mit einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  versetzt und somit neutralisiert.

5 [A19] Diese neutralisierte Lösung wird in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet, in der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auskristallisieren. Die so erhaltenen Stoffe weisen eine hohe Reinheit auf, wobei natürlich noch eine Umkristallisation stattfinden kann, um mögliche Fremdstoffe zu entfernen.

10 [A20] Die beiden Feststoffe  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  werden von der Lösung abgetrennt und anschließend getrocknet.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  können wiederum als stickstoffhaltiges Düngemittel eingesetzt werden.

[A21] Ammoniumhydrogencarbonat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  finden als  
15 Dünger Verwendung. Vorteilhaft bei dem Verfahren ist somit, dass alle Abgase weiterverarbeitet werden, so dass kein Gas, insbesondere kein  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  oder  $\text{SO}_2$ , in die Atmosphäre gelangt.

Die Erfindung wird anhand von Figuren beschrieben und im Folgenden näher  
20 erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung der Vorrichtung zum Herstellen von Düngemitteln und

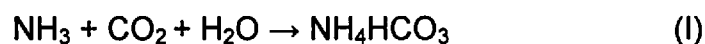
Figur 2 eine schematische Darstellung einer Anlage zum Herstellen von  
25  $\text{NH}_3$ , die Teil der Vorrichtung gemäß Figur 1 ist.

**Figur 1** zeigt eine Vorrichtung 1 zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage 2. Bei dieser Produktionsanlage 2 kann es sich beispielsweise um eine Anlage zur Zementherstellung oder eine Anlage  
30 zur Metallherstellung handeln. Kommt das Abgas aus einer Anlage zur Zementherstellung, so enthält das Abgas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$ . Handelt es sich um ein bei der Metallherstellung anfallendes Hüttengas, so kann es

- 5      beispielsweise CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sowie SO<sub>2</sub> enthalten. Allgemein formuliert, kann das Abgas somit CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sowie NO<sub>x</sub> und/oder SO<sub>2</sub> enthalten.

In dem in Figur 1 gezeigten Ausführungsbeispiel handelt es sich bei der Produktionsanlage 2 um eine Anlage zur Zementherstellung, so dass das  
10      Abgas CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> enthält, wobei NO<sub>x</sub> zum Beispiel 95 % NO und 5 % NO<sub>2</sub> aufweisen kann. Über eine erste Leitung 3 wird dabei das bei der Zementherstellung entstehende Abgas in einen ersten Behälter 4 eingeleitet, wobei es sich bei dem Behälter 4 um einen Reaktor handeln kann. In dem Behälter 4 befindet sich eine saure Lösung enthaltend ein Oxidationsmittel,  
15      z.B. KMnO<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> oder ein Peroxid. In dem Behälter 4 werden NO<sub>x</sub> sowie SO<sub>2</sub> oxidiert, wohingegen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> nicht oxidiert werden und den Behälter 4 über eine zweite Leitung 5 verlassen. Über diese zweite Leitung 5 gelangt CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in einen zweiten Behälter 6. In diesem zweiten Behälter 6 ist eine Lösung enthaltend NH<sub>3</sub> vorgelegt, durch die die Gasmischung enthaltend CO<sub>2</sub>  
20      und N<sub>2</sub> geleitet wird. Dabei ist die Temperatur in dem zweiten Behälter 6 derart einstellbar, dass aufgrund der Kinetik NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in der Lösung zu Ammoniumhydrogencarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) reagieren, wobei das Ammoniumhydrogencarbonat im Wesentlichen in der wässrigen Lösung gelöst bleibt.

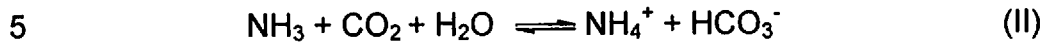
25



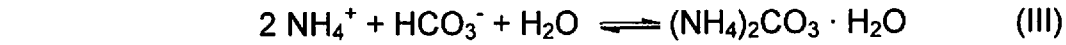
Die Reaktionstemperatur in dem Behälter 6 liegt dabei zwischen 303 und 313 K und vorzugsweise bei 308 K.

- 30      Neben NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> entstehen, in Abhängigkeit der molaren Verhältnisse der Edukte H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> sowie der Temperatur, jedoch noch andere Verbindungen als Nebenprodukte (Reaktionen II bis VI).

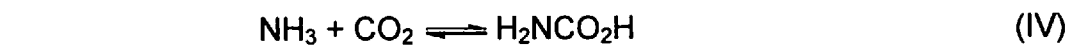
So entsteht aufgrund des folgenden Gleichgewichts



neben  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  noch Ammoniumcarbonat (Reaktion III).



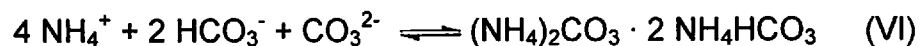
Ferner wird als Nebenprodukt auch eine Carbaminsäure gebildet (Reaktion IV).



$\text{H}_2\text{NCO}_2\text{H}$  ist recht instabil und reagiert mit  $\text{NH}_3$  weiter zu Ammoniumcarbamat (Reaktion V).



Weiterhin kann ein Sesqui-Carbonat entstehen (Reaktion VI).



Abhängig von der Temperatur liegen die unter II bis VI entstandenen Nebenprodukte als Feststoffe vor. Allerdings liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite der Edukte.

Die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat (Reaktion I) sowie die anderen Produkte (vergleiche Reaktionen II bis VI) wird über eine vierte

30

- 5 Leitung 11 in eine Kristallisationsvorrichtung 12 überführt. In dieser Kristallisationsvorrichtung 12 können diese Produkte bei etwa 281 bis 283 K auskristallisieren. Ist das Molverhältnis von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{NH}_3$  größer als 0,78, so entsteht fast ausschließlich Ammoniumhydrogencarbonat. Dabei kann eine Umkristallisation erfolgen, wobei aufgrund der Gibbsschen Phasenregel
- 10 letztendlich nur eine feste Phase, nämlich Ammoniumhydrogencarbonat entsteht, weil dieser Feststoff die stabilste Verbindung darstellt. Es versteht sich, dass vor der Auskristallisation des Ammoniumhydrogencarbonats die Lösung noch entgast werden kann.
- 15 Die Kühlung der Kristallisationsvorrichtung 12 erfolgt mittels einer Wasser-Lithiumbromid-Absorptionskältemaschine. Dieses Ammoniumhydrogencarbonat wird getrocknet, zum Beispiel in einer Trockenkammer 16. Nachdem das Ammoniumhydrogencarbonat getrocknet wurde, kann es als Dünger verwendet werden. Dazu kann dem
- 20 Ammoniumhydrogencarbonat zusätzlich ein Additiv zugegeben werden, damit das Ammoniumhydrogencarbonat gut gelagert werden kann und sich nicht zersetzt. Die Lösung enthaltend das auskristallisierte Ammoniumhydrogencarbonat wird in eine Kammer 13 überführt, in der das feste Ammoniumhydrogencarbonat von der Lösung getrennt wird. Dies kann
- 25 beispielsweise durch Abzentrifugieren geschehen. Ammoniumhydrogencarbonat kann aber auch in Pressen oder Nutschen getrocknet werden. Die dadurch erhaltene Mutterlauge wird in ein Tanklager 14 für die Mutterlauge geleitet. Diese Mutterlauge kann dann wieder dem Prozesskreislauf zugeführt und mit der aus dem Tanklager 10 kommenden
- 30 Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  vermischt werden. Das Lösungsgemisch enthaltend die Mutterlauge sowie die Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  wird über eine Leitung 15 wieder in den Behälter 6 eingebracht, in dem  $\text{CO}_2$  mit  $\text{NH}_3$  umgesetzt wird.
- $\text{N}_2$  strömt dabei durch den Behälter 6, ohne eine Reaktion mit der  $\text{NH}_3$ -Lösung
- 35 einzugehen, und verlässt den Behälter 6 wieder über eine Leitung 7. Über

5 diese Leitung 7 wird  $N_2$  in eine Anlage 8 zur Herstellung von  $NH_3$  geleitet, wobei diese Anlage 8 Teil der Vorrichtung 1 zum Herstellen von Düngemitteln aus den Abgasen der Produktionsanlage 2 ist. Das in der Anlage 8 hergestellte gasförmige  $NH_3$  wird in einen Kessel 9 eingeleitet, in dem ein Absorber angeordnet ist, der das gasförmige  $NH_3$  absorbiert. In diesen Kessel  
10 kann Wasser eingebracht werden, um das  $NH_3$  zu lösen. Es entsteht somit eine Lösung enthaltend  $NH_3$ . Diese  $NH_3$ -Lösung wird in ein Tanklager 10 für die  $NH_3$ -Lösung geleitet.

In dem ersten Behälter 4 ist in einer sauren Lösung ein Oxidationsmittel  
15 vorgesehen, vorzugsweise ein Peroxid und besonders bevorzugt  $H_2O_2$ . Weitere Oxidationsmittel können  $O_3$  oder Permanganat, z.B.  $KMnO_4$ , sein. Als saure Lösung wird vorzugsweise eine wässrige  $H_2SO_4$ -Lösung eingesetzt. Mit dem Oxidationsmittel reagiert  $SO_2$  zu  $SO_4^{2-}$  und  $NO$  bzw.  $NO_2$  zu  $NO_3^-$ . Dabei wird in dem Behälter 4  $SO_2$  zuerst zu  $SO_3$  oxidiert, wobei  $SO_3$  in der sauren  
20 Lösung zu  $SO_4^{2-}$  bzw.  $HSO_4^-$  weiterreagiert, abhängig vom pH-Wert.

$NO$  wird durch das vorhandene Oxidationsmittel zumindest teilweise zu  $NO_2$  oxidiert, wobei  $NO$  und  $NO_2$  in der wässrigen  $H_2SO_4$ -Lösung zu  $NO_2^-$  reagieren. Durch das Oxidationsmittel wird  $NO_2^-$  schließlich weiter zu  $NO_3^-$   
25 umgesetzt.

Die Vorrichtung 1 umfasst auch einen dritten Behälter 18, in dem über eine fünfte Leitung 17 eine Lösung enthaltend  $NH_3$  zugeführt werden kann. Die  $NH_3$ -Lösung kommt aus dem Tanklager 10. Die  $NH_3$ -Lösung wird dabei als  
30 Base vorgelegt, um die saure Lösung enthaltend  $NO_3^-$  sowie  $SO_4^{2-}$  zu neutralisieren. Sobald die  $NH_3$ -Lösung vorgelegt wurde, wird über eine dritte Leitung 19 die Lösung enthaltend  $NO_3^-$  sowie  $SO_4^{2-}$  hinzugefügt. Dabei kann die Lösung aus dem ersten Behälter 4 in den dritten Behälter 18 gepumpt werden. Anschließend wird die Lösung aus dem Behälter 18 über eine weitere  
35 Leitung 20 in eine Kristallisationsvorrichtung 21 überführt, beispielsweise

5 durch Pumpen der Lösung in die Kristallisationsvorrichtung 21. In dieser Kristallisationsvorrichtung 21 werden bei niedriger Temperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von 278 bis 288 K und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 281 bis 283 K,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auskristallisiert. Die Kühlung erfolgt dabei mittels der Wasser-Lithiumbromid-  
10 Absorptionskältemaschine.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  können zusätzlich noch umkristallisiert werden, um  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in reiner Form zu erhalten. Die Lösung enthaltend die Kristalle von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  werden in einen weiteren Behälter 22 eingebracht. In diesem Behälter 22 werden die Feststoffe von der Lösung abgetrennt und anschließend getrocknet. Das  
15 Abtrennen der Lösung kann beispielsweise in einer oder mehrerer Zentrifugen geschehen. Dabei können die Feststoffe in einer Trockenkammer 23 getrocknet werden. Die Energie zur Trocknung dieser Feststoffe kann aus der Wasser-Lithiumbromid-Absorptionskältemaschine bezogen werden.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  können als Dünger verwendet werden oder können einer  
20 Düngemittelmischung zugegeben werden. Die abgetrennte Lösung (Mutterlauge) wird anschließend in ein Tanklager 24 eingebracht. Die Mutterlauge kann in einer weiteren Leitung 25 mit dem in der sauren Lösung befindlichen Oxidationsmittel vermischt werden und über diese Leitung 25 in den ersten Behälter 4 geleitet werden. Das in der sauren Lösung befindliche  
25 Oxidationsmittel wird dazu in einem Vorratstank 26 bereitgestellt.

Dadurch dass  $\text{SO}_2$  vollständig zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  umgesetzt wird, können auch Edukte in den Produktionsanlagen eingesetzt werden, die einen hohen Schwefelgehalt aufweisen, da die Umwelt nicht mit schwefelhaltigen Gasen  
30 belastet wird. Auch kommt es nicht zur Belastung der Umwelt mit  $\text{NO}_x$ , weil dieses Gas ebenfalls vollständig umgesetzt wird.

**Figur 2** zeigt eine schematische Darstellung einer Anlage 8 zum Herstellen von  $\text{NH}_3$ , die Teil der Vorrichtung 1 gemäß Figur 1 ist. Der aus dem zweiten  
35 Behälter 6 kommende Stickstoff wird in einen Reaktor 27 geleitet, in dem

5 CaC<sub>2</sub> vorgelegt wurde. Vorzugsweise wird N<sub>2</sub>, bevor dieses Gas in den  
Reaktor 27 geleitet wird, von Spurengasen gereinigt, was jedoch in der  
Figur 2 nicht gezeigt ist. Bei einer Temperatur von über 1023 K, vorzugsweise  
bei einer Temperatur von über 1273 K, findet eine Azotierung statt, bei der  
CaCN<sub>2</sub> entsteht. CaCN<sub>2</sub> wird in einen weiteren Reaktor 29 eingebracht, in  
10 dem CaCN<sub>2</sub> hydrolysiert wird (Reaktion VII), wobei NH<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> entsteht.  
Dazu wird Heißdampf (HD) in den Reaktor 29 eingeleitet (Pfeil 32), das heißt,  
es wird Wasserdampf in den Reaktor 29 eingebracht, der eine Temperatur  
von 573 bis 873 K aufweist.



CaCO<sub>3</sub> fällt als Feststoff an und kann somit einfach aus dem Reaktor 29  
entfernt werden. Nach Trocknung des CaCO<sub>3</sub>, beispielsweise in einer  
Trockenkammer 30, kann CaCO<sub>3</sub> zur Herstellung von Düngemitteln verwendet  
20 werden oder wieder als Edukt in der Produktionsanlage, zum Beispiel bei  
einer Anlage zur Zementherstellung, eingesetzt werden.

Das gasförmige NH<sub>3</sub> wird über eine Leitung 31, bei der es sich – wie auch bei  
den anderen Leitungen der Vorrichtung 1 – um eine Rohrleitung handeln  
25 kann, in den Absorber 9 geleitet. Dort wird NH<sub>3</sub> absorbiert. Durch Zuführung  
von H<sub>2</sub>O (Pfeil 33) kann nun eine Lösung enthaltend NH<sub>3</sub> hergestellt werden,  
die anschließend in das Tanklager 10 geleitet werden kann. Die in dem  
Tanklager 10 bereitgestellte Lösung enthaltend NH<sub>3</sub> kann nun wieder dem  
Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln zur Verfügung gestellt werden.

30

Alternativ kann jedoch auch auf eine Hydrolyse von CaCN<sub>2</sub> verzichtet und  
CaCN<sub>2</sub> als Dünger eingesetzt werden.

5

**Bezugszeichenliste**

	1	Vorrichtung
	2	Produktionsanlage
	3	Leitung
10	4	Behälter
	5	Leitung
	6	Behälter
	7	Leitung
	8	Anlage
15	9	Kessel
	10	Tanklager
	11	Leitung
	12	Kristallisationsvorrichtung
	13	Kammer
20	14	Tanklager
	15	Leitung
	16	Trockenkammer
	17	Leitung
	18	Behälter
25	19	Leitung
	20	Leitung
	21	Kristallisationsvorrichtung
	22	Behälter
	23	Trockenkammer
30	24	Tanklager
	25	Leitung
	26	Vorratstank
	27	Reaktor
	28	-
35	29	Reaktor
	30	Trockenkammer
	31	Leitung

5      32 Pfeil  
         33 Pfeil

5

**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- 10 - die Vorrichtung (1) einen ersten Behälter (4) aufweist, der über eine erste Leitung (3) mit der Produktionsanlage (1) verbunden ist, wobei über diese erste Leitung (3) ein Abgas aus der Produktionsanlage (2) in den ersten Behälter (4) einbringbar ist, wobei das Abgas  $N_2$ ,  $CO_2$  sowie  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  enthält;
- 15 - in dem ersten Behälter (4)  $N_2$  und  $CO_2$  von  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  abtrennbar sind;
- der erste Behälter (4) über eine zweite Leitung (5) mit einem zweiten Behälter (6) verbunden ist, wobei über die zweite Leitung (5)  $CO_2$  und  $N_2$  in den zweiten Behälter (6) überführbar sind und
- 20 - in den zweiten Behälter (6) über eine dritte Leitung (15) eine Lösung enthaltend  $NH_3$  einbringbar ist, wobei die Temperatur in dem zweiten Behälter (6) derart einstellbar ist, dass  $NH_3$  und  $CO_2$  in der Lösung zu Ammoniumhydrogencarbonat reagieren.

25 2. Vorrichtung nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem ersten Behälter (4) ein Oxidationsmittel vorgesehen ist, das  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  oxidiert, wobei die Oxidationsprodukte von  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  in der Lösung verbleiben.

30 3. Vorrichtung nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat über eine vierte Leitung (11) in eine Kristallisationsvorrichtung (12) überführbar ist und in dieser Kristallisationsvorrichtung (12) Ammoniumhydrogencarbonat auskristallisierbar ist.

- 5 4. Vorrichtung nach Patentanspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung aus dem ersten Behälter (4) in einen dritten Behälter (18) überführbar ist und dass diese Lösung in dem dritten Behälter (18) mittels einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  neutralisierbar ist.
- 10 5. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Patentansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Tanklager (10) vorgesehen ist, in der die Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  bereitgestellt wird, und dass das Tanklager (10) über die dritte Leitung (15) mit dem zweiten Behälter (6) sowie über eine fünfte Leitung (17) mit dem dritten Behälter (18) verbunden ist.
- 15 6. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Patentansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Produktionsanlage (2) eine Anlage zur Zementherstellung und/oder eine Anlage zur Metallherstellung ist.
- 20 7. Vorrichtung nach Patentanspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel ein Peroxid, Ozon oder Permanganat ist.
8. Verfahren zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage umfassend folgende aufeinanderfolgende Schritte:
- 25 a) in einem ersten Behälter der Vorrichtung wird ein Oxidationsmittel in einer wässrigen Säure bereitgestellt;
- b) es wird ein Abgas, das aus einer Produktionsanlage kommt, in den ersten Behälter geleitet, wobei das Abgas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  sowie  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  enthält;
- 30 c)  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  werden oxidiert, während  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in einen zweiten Behälter geleitet werden;

- 5 d) in dem zweiten Behälter reagiert  $\text{CO}_2$  mit einer in dem zweiten Behälter bereitgestellten Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  zu Ammoniumhydrogencarbonat.
9. Verfahren nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  
10 Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet wird, in der Ammoniumhydrogencarbonat auskristallisiert.
10. Verfahren nach Patentanspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der  
15 Kristallisationsvorrichtung eine Umkristallisation erfolgt, wodurch reines Ammoniumhydrogencarbonat erhalten wird.
11. Verfahren nach Patentanspruch 10 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
20 Ammoniumhydrogencarbonat nach der Auskristallisation von der Lösung abgetrennt wird.
12. Verfahren nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das  
von der Lösung abgetrennte Ammoniumhydrogencarbonat getrocknet wird.
- 25 13. Verfahren nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{N}_2$  aus dem zweiten Behälter entfernt und zu  $\text{NH}_3$  weiterverarbeitet wird, wobei das Verfahren zur Herstellung von  $\text{NH}_3$  folgende aufeinanderfolgende Schritte aufweist:
- 30 a)  $\text{N}_2$  wird in einem Reaktor enthaltend  $\text{CaC}_2$  eingebracht, in dem  $\text{N}_2$  mit  $\text{CaC}_2$  zu  $\text{CaCN}_2$  reagiert;
- b)  $\text{CaCN}_2$  wird mittels Heißdampf zu  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NH}_3$  umgesetzt.

- 5 14. Verfahren nach Patentanspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{CaCO}_3$  als Edukt in der Anlage zur Zementherstellung eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Patentanspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{NH}_3$  in einen Absorber überführt wird und dass  $\text{NH}_3$  in diesem Absorber mit  
10 Wasser versetzt wird, so dass eine Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  entsteht.
16. Verfahren nach Patentanspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  
Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  wieder zur Herstellung von  
Ammoniumhydrogencarbonat eingesetzt wird.  
15
17. Verfahren nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das  
Oxidationsmittel ein Peroxid, ein Permanganat oder Ozon ist und die wässrige  
Säure eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ist, wobei  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_3^-$   
oxidiert wird.  
20
18. Verfahren nach Patentanspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  
Lösung enthaltend  $\text{SO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{NO}_3^-$  in einen dritten Behälter überführt und  
die Lösung in diesem dritten Behälter mittels einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$   
versetzt wird.  
25
19. Verfahren nach Patentanspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die  
Lösung in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet wird, in der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auskristallisieren.
- 30 20. Verfahren Patentanspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von der Lösung abgetrennt werden und diese Feststoffe  
anschließend getrocknet werden.

- 5 21. Verwendung des nach dem Verfahren nach den Patentansprüchen 8 bis 20 hergestellten Ammoniumhydrogencarbonats,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Dünger.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 11 September 2015 (11.09.15)

5

1. Vorrichtung zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage, **wobei**

- 10 - die Vorrichtung (1) einen ersten Behälter (4) aufweist, der über eine erste Leitung (3) mit der Produktionsanlage (1) verbunden ist, wobei über diese erste Leitung (3) ein Abgas aus der Produktionsanlage (2) in den ersten Behälter (4) einbringbar ist, wobei das Abgas  $N_2$ ,  $CO_2$  sowie  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  enthält;
- 15 - in dem ersten Behälter (4)  $N_2$  und  $CO_2$  von  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  abtrennbar sind;
- der erste Behälter (4) über eine zweite Leitung (5) mit einem zweiten Behälter (6) verbunden ist, wobei über die zweite Leitung (5)  $CO_2$  und  $N_2$  in den zweiten Behälter (6) überführbar sind und
- 20 - in den zweiten Behälter (6) über eine dritte Leitung (15) eine Lösung enthaltend  $NH_3$  einbringbar ist, wobei die Temperatur in dem zweiten Behälter (6) derart einstellbar ist, dass  $NH_3$  und  $CO_2$  in der Lösung zu Ammoniumhydrogencarbonat reagieren, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat über eine vierte Leitung (11) in eine Kristallisationsvorrichtung (12) überführbar ist
- 25 und in dieser Kristallisationsvorrichtung (12) Ammoniumhydrogencarbonat auskristallisierbar ist.

- 30 2. Vorrichtung nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem ersten Behälter (4) ein Oxidationsmittel vorgesehen ist, das  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  oxidiert, wobei die Oxidationsprodukte von  $NO_x$  und/oder  $SO_2$  in der Lösung verbleiben.

- 5 3. Vorrichtung nach Patentanspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung aus dem ersten Behälter (4) in einen dritten Behälter (18) überführbar ist und dass diese Lösung in dem dritten Behälter (18) mittels einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  neutralisierbar ist.
- 10 4. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Patentansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Tanklager (10) vorgesehen ist, in der die Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  bereitgestellt wird, und dass das Tanklager (10) über die dritte Leitung (15) mit dem zweiten Behälter (6) sowie über eine fünfte Leitung (17) mit dem dritten Behälter (18) verbunden ist.
- 15 5. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Patentansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Produktionsanlage (2) eine Anlage zur Zementherstellung und/oder eine Anlage zur Metallherstellung ist.
- 20 6. Vorrichtung nach Patentanspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel ein Peroxid, Ozon oder Permanganat ist.
7. Verfahren zum Herstellen von Düngemitteln aus Abgasen einer Produktionsanlage umfassend folgende aufeinanderfolgende Schritte:
- 25 a) in einem ersten Behälter der Vorrichtung wird ein Oxidationsmittel in einer wässrigen Säure bereitgestellt;
- b) es wird ein Abgas, das aus einer Produktionsanlage kommt, in den ersten Behälter geleitet, wobei das Abgas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  sowie  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  enthält;
- 30 c)  $\text{NO}_x$  und/oder  $\text{SO}_2$  werden oxidiert, während  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in einen zweiten Behälter geleitet werden;

- 5 d) in dem zweiten Behälter reagiert  $\text{CO}_2$  mit einer in dem zweiten Behälter bereitgestellten Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  zu Ammoniumhydrogencarbonat
- e) die Lösung enthaltend Ammoniumhydrogencarbonat in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet wird, in der
- 10 Ammoniumhydrogencarbonat auskristallisiert.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Kristallisationsvorrichtung eine Umkristallisation erfolgt, wodurch reines Ammoniumhydrogencarbonat erhalten wird.

15

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ammoniumhydrogencarbonat nach der Auskristallisation von der Lösung abgetrennt wird.

- 20 10. Verfahren nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das von der Lösung abgetrennte Ammoniumhydrogencarbonat getrocknet wird.

11. Verfahren nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{N}_2$  aus dem zweiten Behälter entfernt und zu  $\text{NH}_3$  weiterverarbeitet wird, wobei

25 das Verfahren zur Herstellung von  $\text{NH}_3$  folgende aufeinanderfolgende Schritte aufweist:

- a)  $\text{N}_2$  wird in einem Reaktor enthaltend  $\text{CaC}_2$  eingebracht, in dem  $\text{N}_2$  mit  $\text{CaC}_2$  zu  $\text{CaCN}_2$  reagiert;
- b)  $\text{CaCN}_2$  wird mittels Heißdampf zu  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NH}_3$  umgesetzt.

30

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{CaCO}_3$  als Edukt in der Anlage zur Zementherstellung eingesetzt wird.

- 5 13. Verfahren nach Patentanspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{NH}_3$  in einen Absorber überführt wird und dass  $\text{NH}_3$  in diesem Absorber mit Wasser versetzt wird, so dass eine Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  entsteht.
- 10 14. Verfahren nach Patentanspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  wieder zur Herstellung von Ammoniumhydrogencarbonat eingesetzt wird.
- 15 15. Verfahren nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel ein Peroxid, ein Permanganat oder Ozon ist und die wässrige Säure eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ist, wobei  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wird.
- 20 16. Verfahren nach Patentanspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung enthaltend  $\text{SO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{NO}_3^-$  in einen dritten Behälter überführt und die Lösung in diesem dritten Behälter mittels einer Lösung enthaltend  $\text{NH}_3$  versetzt wird.
- 25 17. Verfahren nach Patentanspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung in eine Kristallisationsvorrichtung geleitet wird, in der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auskristallisieren.
- 30 18. Verfahren Patentanspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von der Lösung abgetrennt werden und diese Feststoffe anschließend getrocknet werden.
19. Verwendung des nach dem Verfahren nach den Patentansprüchen 7 bis 18 hergestellten Ammoniumhydrogencarbonats,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und/oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Dünger.



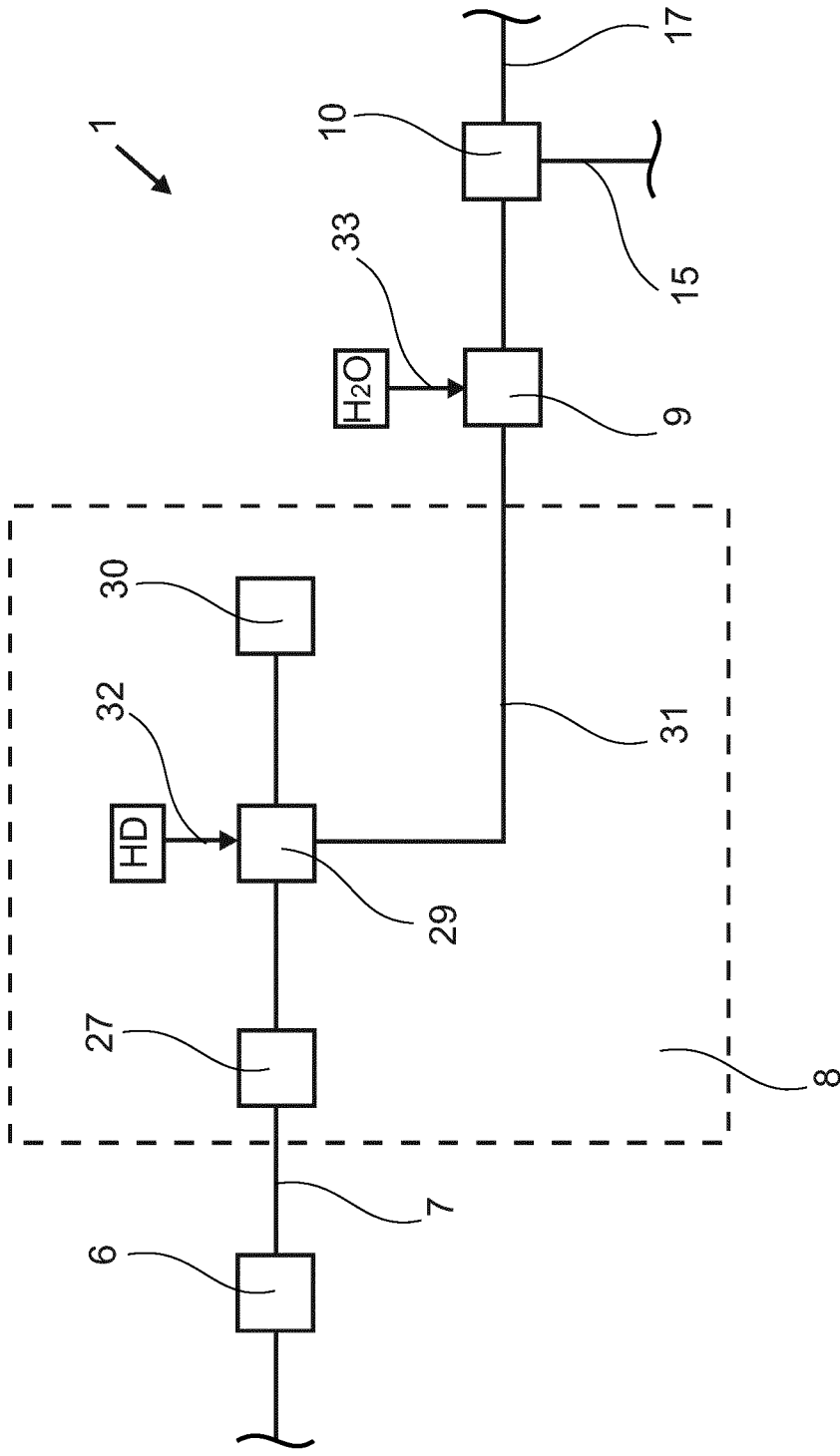


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/057569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. B01D53/60 B01D53/73 B01D53/75  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B01D  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/036436 A1 (NEUMANN SYSTEMS GROUP INC [US]; NEUMANN DAVID KURT [US]; MILLER NICHOL) 1 April 2010 (2010-04-01) claims paragraph [0186] - paragraph [0188]; claims figure 31 paragraph [0209] - paragraph [0213] paragraph [0225] - paragraph [0226] paragraph [0264] paragraph [0313] ----- -/--	1-5, 7-12, 17-21 13-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <b>9 July 2015</b>	Date of mailing of the international search report <b>24/07/2015</b>
---	---

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  <b>Rodriguez Fontao, M</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/057569

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 201348 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-G36658 XP002741713, &amp; CN 202 683 045 U (CAO G) 23 January 2013 (2013-01-23) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
Y	<p>US 2 777 813 A (FRIEDRICH TOTZEK) 15 January 1957 (1957-01-15) column 1, line 34 - line 40</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	13-16
A	<p>WO 2012/176161 A1 (ECOSPRAY TECHNOLOGIES S R L [IT]; ARCHETTI MAURIZIO [CH]) 27 December 2012 (2012-12-27) claims 1,2 page 7, line 1 - line 27 page 8, line 3 - line 6</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
A	<p>DATABASE WPI Week 199719 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-207261 XP002741714, &amp; JP H09 57052 A (KYOEI KOGYO KK) 4 March 1997 (1997-03-04) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/057569
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010036436	A1	01-04-2010	
		AU 2009297005 A1	01-04-2010
		CA 2737637 A1	01-04-2010
		CN 102217152 A	12-10-2011
		EP 2329567 A1	08-06-2011
		JP 2012503541 A	09-02-2012
		KR 20110091658 A	12-08-2011
		NZ 592100 A	29-11-2013
		WO 2010036436 A1	01-04-2010
-----			
CN 202683045	U	23-01-2013	NONE
-----			
US 2777813	A	15-01-1957	NONE
-----			
WO 2012176161	A1	27-12-2012	
		EP 2723474 A1	30-04-2014
		US 2014134089 A1	15-05-2014
		WO 2012176161 A1	27-12-2012
-----			
JP H0957052	A	04-03-1997	
		JP 2940855 B2	25-08-1999
		JP H0957052 A	04-03-1997
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B01D53/60 B01D53/73 B01D53/75  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/036436 A1 (NEUMANN SYSTEMS GROUP INC [US]; NEUMANN DAVID KURT [US]; MILLER NICHOL) 1. April 2010 (2010-04-01)	1-5, 7-12, 17-21
Y	Ansprüche Absatz [0186] - Absatz [0188]; Ansprüche Abbildung 31 Absatz [0209] - Absatz [0213] Absatz [0225] - Absatz [0226] Absatz [0264] Absatz [0313]	13-16
	----- -/--	



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. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2015

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

Rodriguez Fontao, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Week 201348  Thomson Scientific, London, GB;  AN 2013-G36658  XP002741713,  &amp; CN 202 683 045 U (CAO G)  23. Januar 2013 (2013-01-23)  Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
Y	<p>US 2 777 813 A (FRIEDRICH TOTZEK)  15. Januar 1957 (1957-01-15)  Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 40</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	13-16
A	<p>WO 2012/176161 A1 (ECOSPRAY TECHNOLOGIES S  R L [IT]; ARCHETTI MAURIZIO [CH])  27. Dezember 2012 (2012-12-27)  Ansprüche 1,2  Seite 7, Zeile 1 - Zeile 27  Seite 8, Zeile 3 - Zeile 6</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
A	<p>DATABASE WPI  Week 199719  Thomson Scientific, London, GB;  AN 1997-207261  XP002741714,  &amp; JP H09 57052 A (KYOEI KOGYO KK)  4. März 1997 (1997-03-04)  Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/057569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010036436 A1	01-04-2010	AU 2009297005 A1	01-04-2010
		CA 2737637 A1	01-04-2010
		CN 102217152 A	12-10-2011
		EP 2329567 A1	08-06-2011
		JP 2012503541 A	09-02-2012
		KR 20110091658 A	12-08-2011
		NZ 592100 A	29-11-2013
		WO 2010036436 A1	01-04-2010
-----			
CN 202683045 U	23-01-2013	KEINE	
-----			
US 2777813 A	15-01-1957	KEINE	
-----			
WO 2012176161 A1	27-12-2012	EP 2723474 A1	30-04-2014
		US 2014134089 A1	15-05-2014
		WO 2012176161 A1	27-12-2012
-----			
JP H0957052 A	04-03-1997	JP 2940855 B2	25-08-1999
		JP H0957052 A	04-03-1997
-----			