



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 730 T2 2005.03.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 355 725 B1**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/86**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 730.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL02/00075**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 700 886.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/060563**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.03.2005**

(30) Unionspriorität:

1017245 31.01.2001 NL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland,
Le Petten, NL**

(72) Erfinder:

**VAN DEN BRINK, Willem, Rudolf, NL-1064 MH
Amsterdam, NL; PELS, Remmert, Jan, NL-1827 KA
Alkmaar, NL**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND KATALYSATOR ZUR SIMULTANEN ENTFERNUNG VON STICKSTOFFOXIDEN
UND LACHGAS AUS GASSTRÖMEN**

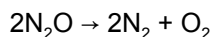
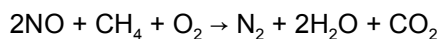
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden (NO_x) und Lachgas (N_2O) aus einem Gasstrom enthaltend Stickstoffoxide und Lachgas. In dieser Beschreibung umfassen die Stickstoffoxide (NO_x) NO , NO_2 und eine Mischung aus NO und NO_2 .

[0002] Li und Armor [Appl. Catal. B3, 55 – 60, 1993] beschreibt die durch Co-ZSM-5 katalysierte gleichzeitige Zersetzung von NO und N_2O in Anwesenheit von Methan oder Propan und Sauerstoff:



[0003] Man hat herausgefunden, dass obwohl NO mit einem höheren Umwandlungsgrad bei niedriger Temperatur umgewandelt wird, sich der Grad der Umwandlung von N_2O bei niedrigerer Temperatur deutlich verringert. Eine Temperatur in dem Bereich von 450°C bis 500°C ist für ein hohes Maß an Umwandlung von N_2O notwendig (siehe Li und Armor: Tabelle 1). Des Weiteren hat man herausgefunden, dass das Maß der Umwandlung von NO höher ist, wenn reiner Sauerstoff anstelle von N_2O als Sauerstoffquelle verwendet wird (siehe Li und Armor: Tabelle 2). Andererseits schreitet die Reduktion von N_2O weniger vorteilhaft voran, wenn sowohl Methan als auch Sauerstoff vorhanden sind (siehe Li und Armor: Tabelle 3). Das höchste Maß der Umwandlung wird bei 500°C erzielt; bei dieser Temperatur werden 97 % des N_2O und nur 30 % des NO umgewandelt. Dieses Verfahren hat daher den Nachteil, dass der Temperaturbereich in welchem eine akzeptierbare Umwandlung sowohl von NO als auch N_2O stattfindet, relativ eng ist. Zusätzlich ist diese Temperatur relativ hoch ($450 - 500^\circ\text{C}$). Des Weiteren hat die Zufuhr von Sauerstoff eine vorteilhafte Wirkung (höheres Maß der Umwandlung von NO), jedoch auch eine negative Wirkung (niedriges Maß der Umwandlung von N_2O).

[0004] Kögel et al. [Catal. Lett. 51, 23 – 25, 1998] beschreiben die Fe-MFI-katalysierte gleichzeitige Zersetzung von NO und N_2O in der Anwesenheit von Propan und Sauerstoff. Man hat herausgefunden, dass obwohl NO noch mit einem hohen Maß der Umwandlung bei niedriger Temperatur umgewandelt wird, sich das Maß der Umwandlung von N_2O stark bei niedrigerer Temperatur verringert (siehe Kögel et al.: Fig. 2): Das maximale Maß der Umwandlung von NO (40 %) wird bei 300°C erreicht, und bei dieser Temperatur beträgt das Maß der Umwandlung von N_2O nur ungefähr 5 %. Des Weiteren wird das unerwünschte CO als ein Nebenprodukt gebildet. Dieser Nachteil kann jedoch eliminiert werden, wenn ein Pt-unterstützter Fe-MFI verwendet wird (Oxidation von CO in CO_2). Dies weist jedoch eine negative Wirkung auf den Grad der Umwandlung von NO und N_2O auf (siehe Kögel et al.: Fig. 3). Eine mögliche Kombination dieser Art von Katalysator mit dem von Li und Amor beschriebenen Katalysator ist nicht naheliegend, da inter alia, die optimalen Temperaturen sehr unterschiedlich sind (300°C und $450 - 500^\circ\text{C}$).

[0005] Perez-Ramirez et al. [Appl. Catal. B, 25, 191 – 203, 2000] beschreibt ein duales katalytisches Bettsystem, welches zur Entfernung von Stickstoffoxiden (NO und NO_2) aus einem Gasstrom dienen soll. In dem ersten Schritt findet eine NO_x Umwandlung mit Hilfe eines Pt/AC Katalysators in Anwesenheit von Propan als Reduktionsmittel statt. Ein Hauptnachteil solch eines Katalysators ist, dass während der Umwandlung von NO die Bildung von Lachgas als Hauptreaktion stattfindet. Perez-Ramirez et al. haben daher auch untersucht, ob dieses gebildete Lachgas in einem zweiten Schritt effektiv in Stickstoff und Sauerstoff in Anwesenheit von Propan unter Verwendung von Fe-ZSM-5 umgewandelt werden kann. Die Verwendung dieser zwei Katalysatoren hat jedoch den Nachteil, dass zwei Reaktoren verwendet werden müssen, da der optimale Temperaturbereich für die zwei Katalysatoren weit auseinanderliegt (Pt/AC: Optimale Temperatur ungefähr 200°C ; Fe-ZSM-5: $> 430^\circ\text{C}$; siehe auch Perez-Ramirez et al.: Figur (10). Es ist wahr, dass die erforderliche Temperatur für den Fe-ZSM-5 Katalysator durch Zugabe von zusätzlichem Propan zu dem zweiten Reaktor etwas gesenkt werden kann (der Produktstrom aus dem ersten Reaktor enthält kein Propan mehr; siehe Seite 197, linke Spalte, zweiter Absatz; wenn Propan dem Reaktor, welcher Fe-ZSM-5 enthält, zugeführt wird, wird ein höheres Maß an Umwandlung von N_2O ermittelt; siehe Seite 199, rechte Spalte, zweiter Absatz), jedoch nicht auf einen ausreichend niedrigen Wert.

[0006] Die Reduktion von N_2O mit Hilfe eines gesättigten Kohlenwasserstoffes und einem Fe-Zeolith Katalysator ist in WO 99/49954 beschrieben. Die bevorzugte Temperatur bei welcher dieser Katalysator N_2O umwandelt, liegt unter 350°C . Es wird weder beschrieben noch vorgeschlagen, dass dieser Katalysator zusammen mit einem anderen Katalysator verwendet werden kann, um gleichzeitig Stickstoffoxide (NO und NO_2) und N_2O zu entfernen.

[0007] Die Umwandlung von NO_x mit Hilfe von, inter alia, einem Co-Zeolith Katalysator, ist in derb US 5 149 512 beschrieben. Hierbei wird NO_x als eine Mischung von wenigstens zwei Stickstoffoxiden verstanden, umfassend Lachgas (siehe zum Beispiel Spalte 3, Zeile 55 – 59 und Spalte 4, Zeile 44 – 48). Die Tatsache, dass in diesem Patent NO_x nicht verwendet wird, um auf N_2O Bezug zu nehmen, wird durch die spätere Veröffentlichung von Li und Armor in Appl. Catal. B 3, 1993 auf Seite 56 bestätigt. Die Untersuchungen zeigen nur Umwandlungen von NO und nicht Umwandlungen von N_2O . US 5 149 512 beschreibt nicht ausdrücklich, ob solch ein Katalysator geeignet ist, um Lachgas zu reduzieren. Das beste Maß der Umwandlung wird bei 450°C erzielt (siehe US 5 149 512: Tabelle 2). Eine Kombination dieses Kobalt-Katalysators zur Umwandlung von NO mit, zum Beispiel, dem zuvor genannten Eisenkatalysator zur Umwandlung von N_2O würde auf der Basis der beschriebenen Werte zu einer Katalysatorkombination führen, mit vollständig unterschiedlichen Betriebstemperaturen für die unterschiedlichen Umwandlungen ($< 350^\circ\text{C}$ und 450°C) und würde vermutlich zu Graden der Umwandlung für NO führen, die zu gering sind. Im übrigen wäre es auf der Basis dieses Patentes (US 5 149 512) das beste, einen Rhodium-Katalysator für die Umwandlung von NO zu wählen (siehe US 5 149 512: Tabelle 1, 2, 5, 8 und 9, aus welchen deutlich wird, dass in Anwesenheit von CH_4 und O_2 der Rhodiumkatalysator zu einem Maß der Umwandlung von 55 % führt, verglichen mit 26, 34, 27 und 34 %).

[0008] Eine Kombination eines Iridiumkatalysators und eines Platinkatalysators ist in US 5 997 830 beschrieben.

[0009] In US 5 524 432 ist eine katalytische Reduktion von Stickstoffoxid (dieser Ausdruck umfasst Lachgas; siehe US 5 524 432: Spalte 5, Zeile 12 – 15) beschrieben, wobei ein reduzierendes Mittel verwendet wird, das kein Methan enthält (siehe US 5 524 432: Anspruch 1 und Spalte 4, Zeile 47 – 56). Der Vorteil dieses Verfahrens wird darin gesehen, dass Ammoniak nicht notwendig ist (siehe Beispiel 11, Zeile 19 – 21). Der katalytischen Reduktion folgt eine katalytische Oxidation des restlichen Methans in Kohlenstoffdioxid und Wasser. Der Katalysator, der für die katalytische Reduktion verwendet wird, umfasst einen kristallinen Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 2,5 oder mehr und der Zeolith enthält Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Chrom- und/oder Mangan-Kationen (siehe Spalte 4, Zeile 37 – 46). Co-ZSm-5 wird ausdrücklich in Beispiel 5 beschrieben. US 5 524 432 lehrt jedoch einem Fachmann nicht, dass dieser Katalysator für die Reduktion von Lachgas geeignet ist.

[0010] Das Dokument US-A-4 4003976 beschreibt ein katalytisches Verfahren zur Reduktion von Stickstoffoxiden. Verschiedene Alternativen sind in dieser Druckschrift für unterschiedliche Bestandteile des Katalysators beschrieben. Unter diesen Alternativen ist eine Kombination einer Co-haltigen Verbindung und einer Fe-haltigen Verbindung möglich, jedoch nicht spezifisch genannt. Es wird jedoch in der US-A-4003976 nicht auf die Behandlung von N_2O Bezug genommen.

[0011] Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile zu eliminieren, die oben beschrieben sind. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas aus einem Gasstrom enthaltend Stickstoffoxide und Lachgas, wobei ein erster Katalysator, welcher Kobalt und als ein Träger, ein anorganisches Metalloxid, enthält und ein zweiter Katalysator, welcher Eisen und als Träger, ein anorganisches Metalloxid, enthält, verwendet wird.

[0012] Man hat herausgefunden, dass die Verwendung einer spezifischen Abfolge (1. kobalthaltiger Katalysator, 2. eisenhaltiger Katalysator) der Katalysatoren zu besseren Ergebnissen führt als, zum Beispiel, eine Mischung der zwei Katalysatoren oder eine andere Abfolge. Die Erfindung betrifft daher insbesondere ein Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas aus einem Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, wobei

(a) der Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, mit einem reduzierenden Gas reagiert wird, wobei das reduzierende Gas einen gesättigten Kohlenwasserstoff enthält, in der Anwesenheit eines ersten Katalysators, welcher Kobalt und als Träger ein anorganisches Metalloxid enthält,

(b) das gasförmige Produkt aus Schritt (a) mit einem reduzierenden Gas reagiert wird, wobei das reduzierende Gas einen gesättigten Kohlenwasserstoff enthält, in der Anwesenheit eines zweiten Katalysators, welcher Eisen und als Träger ein anorganisches Metalloxid enthält.

[0013] Der Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die gleichzeitige Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas effektiv über einen breiten Temperaturbereich stattfinden kann. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass hohe Grade an Umwandlung bei niedrigen Temperaturen erzielt werden können, auch in dem Fall von hohen GHSV (gas hourly space velocities) Werten. Des weiteren ist es nicht notwendig, zusätzliches reduzierendes Gas in Schritt (b) zuzuführen. Des weiteren können die zwei Schritte (a) und (b) in einem durchgeführt werden, und es ist nicht notwendig, das Gas zwischen den Schritten (a) und (b) zu erwärmen oder

abzukühlen. Die Verwendung des Katalysators, welcher Kobalt enthält und als Träger ein anorganisches Metalloxid, in Schritt (a) weist den Vorteil auf, dass kein zusätzliches N_2O erzeugt wird.

[0014] Der (erste) Katalysator, welcher in Schritt (a) verwendet wird, ist vorzugsweise der Kobalt-Katalysator, welcher in US 5 149 512 beschrieben ist und welche hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Dieser Katalysator ist vorzugsweise ein kristalliner Zeolith mit einem Silizium:Aluminiumverhältnis von 2,5 oder mehr, wobei der Zeolith mit einer wirksamen Menge eines Kobalt-Kations ausgetauscht wurde, vorzugsweise CO^{2+} . Insbesondere wurde der Zeolith mit 0,1 bis 15 % (m/m) Kation ausgetauscht, bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgetauschten Zeoliths.

[0015] Gemäß der Erfindung kann das Zeolith, nach dem Austausch mit Kobalt, auch mit ungefähr 0,01 bis 2,0 % (m/m) eines zusätzlichen Metalls ausgetauscht werden, bezogen auf das Gesamtgewicht des ausgetauschten Zeoliths, wobei das zusätzliche Metall ein Metall der dritten Periode der Gruppen 5 bis 11 in dem Periodensystem der Elemente ist. Das ausgetauschte Zeolith kann des weiteren mit 0,01 bis 15 % (m/m), insbesondere 0,1 bis 8,0 % (m/m) bezogen auf das Gesamtgewicht des getränkten, ausgetauschten Zeoliths, eines anionischen oder neutralen Materials getränkt werden, welches ein Metall der Gruppe 5, 6, 7 oder 11 des Periodensystems der Elemente enthält.

[0016] Die (zweiten) Katalysatoren, welche in Schritt (b) verwendet werden, sind vorzugsweise solche, welche in WO 99/49954 und NL A 1 012 983 beschrieben sind und welche hier durch Bezugnahme aufgenommen werden. Das heißt, dieser Katalysator ist vorzugsweise ein kristallines Zeolith mit einem $SiO_2:Al_2O_3$ Verhältnis von weniger als 100, vorzugsweise weniger als 65 und insbesondere weniger oder gleich 40, wobei das Zeolith mit einer wirksamen Menge eines Eisenkations vorzugsweise Fe^{2+} ausgetauscht ist. Der Zeolith wird vorzugsweise wenigstens teilweise mit $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ausgetauscht. Eine bevorzugte Ausführungsform des Katalysators, welcher in Schritt (b) verwendet wird, ist Fe-ZSM-5. Der in Schritt (b) verwendete Katalysator kann auch ein unterstützter Katalysator sein, wobei der Katalysator mit einem oder mehreren Edelmetallen unterstützt wird, wobei die Edelmetalle vorzugsweise Ruthenium, Rhodium, Palladium, Gold oder Platin sind. Ein mit Palladium unterstützter Fe-ZSM-5 Katalysator wird vorzugsweise verwendet.

[0017] Bevorzugte Ausführungsformen der Zeolithträger umfassen die MOR und MFI Typen. Die Zeolithe können in der Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Wasserstoffform verwendet werden. Der Zeolith, das Gegenion und auch das Si/Al-Verhältnis kann geeignet durch Fachleute ausgewählt werden. Dies wird, inter alia, in Standardwerken über Zeolithe beschrieben und auch in US 5 149 512 und WO 99/49954 und einer Anzahl weiterer genannter Dokumente.

[0018] Gemäß der Erfindung werden die Schritte (a) und (b) in einem Reaktor durchgeführt, wobei die beiden Katalysatoren in Reihe in einem gestapelten Bett verwendet werden.

[0019] Das reduzierende Gas ist vorzugsweise Methan, Propan, natürliches Gas, n-Butan oder LPG (wobei LPG eine Mischung ist, welche Propan und Butan enthält). Das Molarverhältnis des zugegebenen reduzierenden Mittels in Bezug auf die Summe der Konzentrationen an Lachgas und Stickstoffoxiden beträgt 0,1 bis 100 und vorzugsweise 0,1 bis 20.

[0020] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 150°C bis 700°C durchgeführt und insbesondere von 250°C bis 600°C. Der Druck liegt vorzugsweise bei 1 bis 15 bar absolut (bara) und insbesondere bei 1 bis 15 bar absolut.

[0021] Die Erfindung betrifft auch ein Katalysatorsystem zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas aus einem Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, mittels eines reduzierenden Gases, wobei das Katalysatorsystem den ersten und zweiten Katalysator, welche oben beschrieben sind, umfasst.

[0022] Das Katalysatorsystem kann zur Behandlung von Abgasen aus einer Salpetersäure-Anlage verwendet werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0023] Fig. 1: NO_x Umwandlung durch Katalysator I (Co-ZSM-5), Katalysator II (Fe-ZSM-5) und einer in Reihe geschalteten Kombination der beiden.

[0024] Fig. 2: N₂O Umwandlung durch Katalysator I (Co-ZSM-5), Katalysator II (Fe-ZSM-5) und einer in Reihe geschalteten Kombination der beiden.

[0025] Fig. 3: NO_x Umwandlung durch Katalysator II (Co-ZSM-5) und Katalysator (Pd-Fe-ZSM-5) als eine Mischung und in einer in Reihe geschalteten Kombination.

[0026] Fig. 4: N₂O Umwandlung durch Katalysator I (Co-ZSM-5) und Katalysator III (Pd-Fe-ZSM-5) als eine Mischung und in einer in Reihe geschalteten Kombination.

[0027] Fig. 5: NO_x und N₂O Umwandlung eines Katalysators mit gestapeltem Bett des Katalysators IV (III(Co-Pd-MOR) und III (Pd-Fe-ZSM-5) unter Verwendung von CH₄ als reduzierendes Gas.

Katalysatoren

Katalysator I

[0028] Ein mit Kobalt ausgetauschter Zeolith wurde durch Austauschen von 100 g Na-ZSM-5 (Alsi Penta SN 27, getrocknet für 24 Stunden bei 125°C) mit einer Lösung von 29,2 g Co(NO₃)₂·6H₂O (Merck) in 3 Liter Wasser für 24 Stunden bei 80°C hergestellt. Der Katalysator wurde anschließend mit Wasser gewaschen, getrocknet und für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Der Katalysator wies eine Beladung von 2,7 % (m/m) Kobalt auf.

Katalysator II

[0029] Ein mit Eisen ausgetauschter Zeolith wurde durch Zugabe von 100 g NH₄-ZSM-5 Pulver (Alsi Penta SM 27, getrocknet 24 Stunden bei 125°C) zu einer Lösung aus 38,9 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Merck) in 3 Litern Wasser hergestellt. Der Ionenaustausch findet für 24 Stunden bei 80°C statt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der Katalysator für 16 Stunden bei 80°C getrocknet und für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Der Katalysator wies eine Beladung von 2,3 % (m/m) Eisen auf.

Katalysator III

[0030] Ein unterstützter Katalysator wurde hergestellt indem 100 g des Katalysators gemäß Beispiel 2 mit 3,1 g einer Lösung aus Pd(NO₃)₂ (10% (m/m) in Salpetersäure, Aldrich) in entmineralisiertem Wasser getränkt wurden, so dass die Poren des Basismaterials präzise gefüllt wurden (sogenannte „eingeleitete Feuchtigkeitstränkung“). Die Konzentration des Edelmetall-Vorläufers wurde solchermaßen eingestellt, dass ein Gewichtsanteil von Pd von 0,15 bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators erhalten wurde. Schließlich wurde der Katalysator für 16 Stunden bei 80°C getrocknet und für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Der Katalysator wies eine Beladung von 2,7 % (m/m) Eisen und 0,15 (m/m) Palladium auf.

Testvorrichtung

[0031] Die Reaktion von NO, NO₂ und N₂O mit Propan wurde in einer automatisierten Flussanordnung untersucht. Die Gase N₂, Luft, NO, NO₂, N₂O und Propan wurden eingeführt und die Partialdrücke (siehe Tabelle 2) mittels eines kalibrierten Massenströmungswächters (Mass Flow Controllers) (Brooks) gesteuert. Wasser wurde über eine Liquiflow-Steuereinrichtung und einen gesteuerten Verdampfungsmischer (Bronkhorst) zugegeben. Die Analyse der nach außen geführten Gase wurde mittels eines kalibrierten FTIR Spektrometers (Elsag, Bailey, Hartmann & Braun, Modell MB 100) durchgeführt. Die Katalysatoren wurden in Form einer Tablette gepresst, gemahlen und gesiebt. Die Katalysatorpartikel befanden sich in einem rostfreien Stahlbehälter. Die Gase wurden durch einen Vorwärmbereich durchgeführt, bevor sie in Kontakt mit dem Katalysator kamen. Die Temperatur wurde mittels Thermoelementen an dem Einlass und dem Auslass des Katalysatorbettes gemessen. Die Temperatur an dem Einlass des Katalysatorbettes ist in den Testergebnissen angegeben. Der Druck in dem Testaufbau konnte auf 1 bis 5 bar absolut (bara) eingestellt werden. Das Trägergas in den Beispielen ist N₂.

Beispiel 1

[0032] In diesen Experimenten wurde das Maß der Umwandlung von NO, NO₂ und N₂O in einem gestapelten Bett der folgenden Katalysatoren bestimmt: Schritt (a) Co-ZSM-5 (Katalysator I) und Schritt (b) Fe-ZSM-5 (Katalysator II).

[0033] Die Bedingungen sind in Tabelle 1 angeführt, die Gaszusammensetzungen in Tabelle 2 und das Maß der Umwandlung in Tabelle 3.

Tabelle 1

Volumen	10 ml
Fluss	5 l/min
GHSV	30000 l/h
p	1 bar

Tabelle 2

N ₂ O	1.500 ppm	H ₂ O	0,5 %
NO	500 ppm	O ₂	2,5 %
NO ₂	0 ppm	C ₃ H ₈	1.500 ppm

[0034] Das Ausgangsmaterial in allen Untersuchungen war die Gasmischung in Tabelle 2 (es sei denn, es ist anders angegeben). Die Überprüfungen wurden unter Verwendung einer Mischung aus NO und NO₂ anstelle von NO als Ausgangsmaterial durchgeführt. Vergleichbare Ergebnisse wurden in diesen Untersuchungen erzielt.

Tabelle 3

Kat. Kat.-Bett	II 10 ml		I 10 ml		I + II 10 + 10 ml	
	N ₂ O(%)	NO _x (%)	N ₂ O(%)	NO _x (%)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
280	18	46	0	3	39	58
309	66	47	0	15	86	62
338	90	39	1	44	98	72
368	98	30	9	88	100	94
399	100	23	59	99	100	100
431	100	17	85	99	100	98
462	100	13	96	95	100	94
491	100	11	99	88	100	88

[0035] Die Resultate der Tabelle 3 sind als Kurve in Fig. 1 und 2 dargestellt, aus welchen deutlich wird, dass die gleichzeitige wirksame Umwandlung von NO_x und N₂O nur mit der Katalysatorkombination möglich ist.

Beispiel 2

[0036] Es sollte möglich sein, Kobalt- und Eisenkatalysatoren als eine Mischung zu verwenden. Ein Vergleichsbeispiel wird im folgenden angeführt, bei welchem das Maß der Umwandlung von NO_x und N₂O in einem Reaktor, in welchem die Katalysatoren als eine Mischung vorhanden sind, mit dem Maß der Umwandlung in einem gestapelten Katalysatorbett-System der vorliegenden Erfindung verglichen wird. Die Bedingungen sind in Tabelle 4 angegeben und die Testergebnisse in Tabelle 5. Die Gasmischung aus Tabelle 2 und der Kataly-

sator I (Co-ZSM-5) und III (Pd-Fe-ZSM-5) wurden in der Untersuchung verwendet.

Tabelle 4

Volumen	12,5 ml
Fluss	5 l/min
GHSV	24000 l/h
p	4 bar

Tabelle 5

I III	2,5 ml		10 ml	
	Mischung		Stapel	
Konfig.	N ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
T(°C)				
210	0	34	0	34
235	0	53	1	55
265	36	80	57	67
297	78	71	82	56
325	93	63	95	59
353	99	56	99	81
382	100	50	100	91
410	100	43	100	93
440	100	38	100	93
469	100	36	100	92
500	100	37	100	90

[0037] Die Testergebnisse aus Tabelle 5 sind in den **Fig. 3** und **4** dargestellt. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die N₂O Umwandlung unter diesen Bedingungen für den Stapelaufbau, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, vorteilhaft ist. Die NO_x Umwandlung zeigt einen wesentlichen Unterschied. Bis zu ungefähr 250°C erhöht sich das Maß der NO_x Umwandlung für die Mischung mit der sich erhöhenden Temperatur; oberhalb dieser Temperatur verringert sich das Maß der NO_x Umwandlung. Eine vollständige Umwandlung ist daher unmöglich unter Verwendung einer Mischung der Co und Fe Katalysatoren. Es überrascht, dass der gestapelte Aufbau unter diesen Bedingungen eine fast vollständige Umwandlung oberhalb von 380°C erzielt.

Beispiel 3

[0038] In diesem Beispiel werden verschiedene Abfolgen des Katalysators I und II (siehe Beispiel 1) verglichen. Die Bedingungen sind in Tabelle 6 angeführt und die Resultate in Tabelle 7. Die Gaszusammensetzung entsprach Beispiel 4. Aus Tabelle 7 wird klar deutlich, dass viel bessere Ergebnisse mit der Abfolge I – II erzielt werden, was insbesondere aus dem Maß der NO_x Umwandlung deutlich wird.

Tabelle 6

Volumen	0,3 ml
Fluss	0,15 l/min
GHSV	30.000 l/h
p	1 bar

Tabelle 7

	I	0,15 ml	II	0,15 ml
	II	0,15 ml	I	0,15 ml
T(°C)	N ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
300	6	29	3	29
320	23	38	16	40
340	63	47	52	56
359	88	48	82	64
378	98	67	95	60
396	100	88	100	53
414	99	93	100	41
433	98	92	100	26
451	87	99	100	16
489	99	94	100	6

Beispiel 4

[0039] In diesem Beispiel wurde die Wirkung der Zugabe des Katalysators III auf die CO Konzentration bestimmt. Der Katalysator III ist der Katalysator II mit 0,15 % (m/m) Pd gemäß Beispiel 3.

[0040] Es wird deutlich, dass das Ersetzen der Hälfte des Katalysators II durch den Katalysator III zu einer deutlichen Reduktion der Emission von CO führt (siehe Tabelle 8 für die Bedingungen und Tabelle 9 für die Ergebnisse). Das Maß der NO_x und N₂O Umwandlung wird nicht nachteilig durch das Hinzufügen des Katalysators III beeinflusst. Die Gaszusammensetzung war wie in Beispiel 1.

Tabelle 8

Volumen	20 ml
Fluss	5 l/min
GHSV	15.000 l/h
p	1 bar

Tabelle 9

Kat.	I 10 ml II 10 ml				I 10 ml II 5 ml III 5 ml			
	Emission		Konvertierung		Emission		Konvertierung	
T (°C) (ppm)	CO (ppm)	C ₃ H ₈ (%)	N ₂ O (%)	NO _x (ppm)	CO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	N ₂ O (%)	NO _x (%)
288	1588	561	39	58	111	494	48	54
316	1799	254	86	62	78	206	88	59
345	1816	159	98	72	61	106	99	73
375	1540	59	100	94	43	42	100	88
407	714	4	100	100	28	6	100	96
437	284	0	100	98	17	0	100	96
466	147	0	100	94	11	0	100	92
495	114	0	100	88	7	0	100	87

Beispiel 5

[0041] In diesem Beispiel wird gezeigt, dass die Kombination des Katalysators I und III zu hohen Maßen der Umwandlung von NO_x und N₂O führt, ohne nachteilige Bildung von CO. Es wird in diesem Beispiel auch gezeigt, dass ein hoher Grad an Umwandlung von NO_x und N₂O mit Raumgeschwindigkeiten möglich sind, die doppelt so hoch sind (30.000 h⁻¹ anstelle von 15.000 h⁻¹). Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 10 und 11 angeführt. Die Gaszusammensetzung entsprach Beispiel 1.

Tabelle 10

Volumen	10 ml
Fluss	5 l/min
GHSV	30.000 l/h
p	4 bar

Tabelle 11

Kat.	I 5 ml		I 5 ml	
	II 2,5 ml		III 5 ml	
	III 2,5 ml			
T(°C)	N ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
288	54	67	57	57
316	82	72	85	77
345	94	82	86	97
375	97	88	87	99
407	99	90	95	99
437	100	90	100	98
466	100	88	100	95
495	100	86	100	91

Beispiel 6

[0042] In diesem Beispiel wird die Wirkung des Drucks bestimmt. Man fand heraus, dass mehr NO_x und N₂O bei höherem Druck umgewandelt wird. Die Wirkung für NO_x ist bei niedriger Temperatur besonders deutlich. Die CO Emission ist niedriger bei höherem Druck. Die Bedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst und die Ergebnisse in Tabelle 13. Die Gaszusammensetzung entsprach Beispiel 4.

Tabelle 12

I	10 ml	Volumen	20 ml
II	5 ml	Fluss	5 l/min
III	5 ml	GHSV	15.000 l/h
		p	1 bis 4 bar

Tabelle 13

Druck	1 bara			2 bara			4 bara			
	T(°)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
	288	111	48	54	69	72	68	22	81	82
	316	78	88	59	23	95	67	13	98	89
	345	61	99	73	17	100	78	10	100	97
	375	43	100	88	12	100	90	8	100	99
	407	28	100	96	7	100	96	7	100	99
	437	17	100	96	4	100	96	5	100	98
	466	11	100	92	4	100	94	4	100	96
	495	7	100	87	4	100	90	3	100	93

Beispiel 7

[0043] Die Reaktion, bei welcher für den Co Katalysator ein Mordeniträger anstelle eines ZSM-5 Trägers (siehe Katalysator I) gewählt wurde, ist in diesem Beispiel beschrieben. Methan wurde auch anstelle von Propan ausgewählt (siehe Tabelle 2). Für diese Reaktion wurde ein Katalysator IV, Co-Mordenit zunächst hergestellt durch Tränken von 5 g MOR (Mordenit aus Zeolith CBV21A) mit 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Lösung (Dichte 1,34 g/ml). Der Katalysator wurde mit einer geringen Menge an Pd (0,37 % (m/m) Pd) unterstützt. Die End-Co-Konzentration liegt bei 2,2 % (m/m).

[0044] Wie oben beschrieben, wurde ein Reaktor enthaltend ein gestapeltes Bett verwendet, der erste Katalysator in diesem Beispiel ist der Co-Pd-MOR Katalysator, (Katalysator IV) und der zweite Katalysator der Pd-Fe-ZSM-5 Katalysator (Katalysator III). Die Bedingungen sind in Tabelle 14 angegeben. Die Gaszusammensetzung ist in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 14

Volumen	30 ml
Fluss	5 l/h
GHSV	10.000 l/h
p	4 bar

Tabelle 15

N ₂ O	1.500 ppm	H ₂ O	0,5 %
NO	500 ppm	O ₂	2,5 %
NO ₂	0 ppm	CH ₄	2.500 ppm

[0045] Die Testresultate sind in Tabelle 16 angegeben und als Kurven in Fig. 5 dargestellt.

Tabelle 16

IV	15 ml	
III	15 ml	
T(°C)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
290	20	1
317	27	8
345	45	33
374	71	76
404	91	97
433	96	96
463	92	100

[0046] Aus diesen Werten wird deutlich, dass hohe Maße an Umwandlung bis zur fast vollständigen Umwandlung auch mit Methan über einen breiten Temperaturbereich erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren für die gleichzeitige Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas aus einem Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, wobei ein erster Katalysator, welcher Kobalt und als Träger ein anorganisches Metalloxid enthält, und ein zweiter Katalysator, welcher Eisen und als Träger ein anorganisches Metalloxid enthält, verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

(a) der Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, in der Anwesenheit des ersten Katalysators mit einem reduzierenden Gas reagiert wird, wobei das reduzierende Gas einen gesättigten Kohlenwasserstoff umfasst,

(b) das gasförmige Produkt aus Schritt (a) in der Anwesenheit des zweiten Katalysators mit einem reduzierenden Gas reagiert wird, wobei das reduzierende Gas einen gesättigten Kohlenwasserstoff umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Schritte (a) und (b) in einem Reaktor durchgeführt werden.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das anorganische Metalloxid ein Zeolith ist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das reduzierende Gas Methan, Propan, Erdgas, n-Butan oder LPG ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Träger für den ersten Katalysator ein kristallines Zeolith ist, mit einem Silizium:Aluminium Verhältnis von 2,5 oder mehr.

7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Träger für den zweiten Katalysator ein kristallines Zeolith ist mit einem SiO₂:Al₂O₃ Verhältnis von weniger als 100, vorzugsweise weniger als 65 und insbesondere weniger als oder gleich 40.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der zweite Katalysator einen aktivierten Katalysator (promoted catalyst) umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der aktivierte, Katalysator durch Pt, Pd, Ru, Au oder Rh aktiviert wurde.

10. Katalysatorsystem zur gleichzeitigen Entfernung von Stickstoffoxiden und Lachgas aus einem Gasstrom, welcher Stickstoffoxide und Lachgas enthält, mittels eines reduzierenden Gases, wobei das Katalysa-

torsystem einen ersten Katalysator enthält, welcher Kobalt und als Träger ein anorganisches Metalloxid umfasst, und einen zweiten Katalysator enthält, welcher Eisen und als Träger ein anorganisches Metalloxid umfasst.

11. Katalysatorsystem nach Anspruch 10, wobei die Katalysatoren in Reihe in einem Reaktor vorhanden sind.
12. Katalysatorsystem nach Anspruch 10 oder 11, wobei das anorganische Metalloxid ein Zeolith ist.
13. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 10 – 12, wobei der Träger des ersten Katalysators ein kristallines Zeolith ist, mit einem Silizium:Aluminium Verhältnis von 2,5 oder mehr.
14. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 10 – 13, wobei der Träger für den zweiten Katalysator ein kristallines Zeolith ist, mit einem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis von weniger als 100, vorzugsweise weniger als 65 und insbesondere weniger als oder gleich 40.
15. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 10 – 14, wobei der zweite Katalysator einen aktivierten Katalysator umfasst.
16. Katalysatorsystem nach Anspruch 15, wobei der aktivierte Katalysator durch Pt, Pd, Ru, Au oder Rh aktiviert wurde.
17. Verwendung des Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 10 – 16 zur Behandlung der Abgase aus Salpetersäureanlagen.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Fig 1

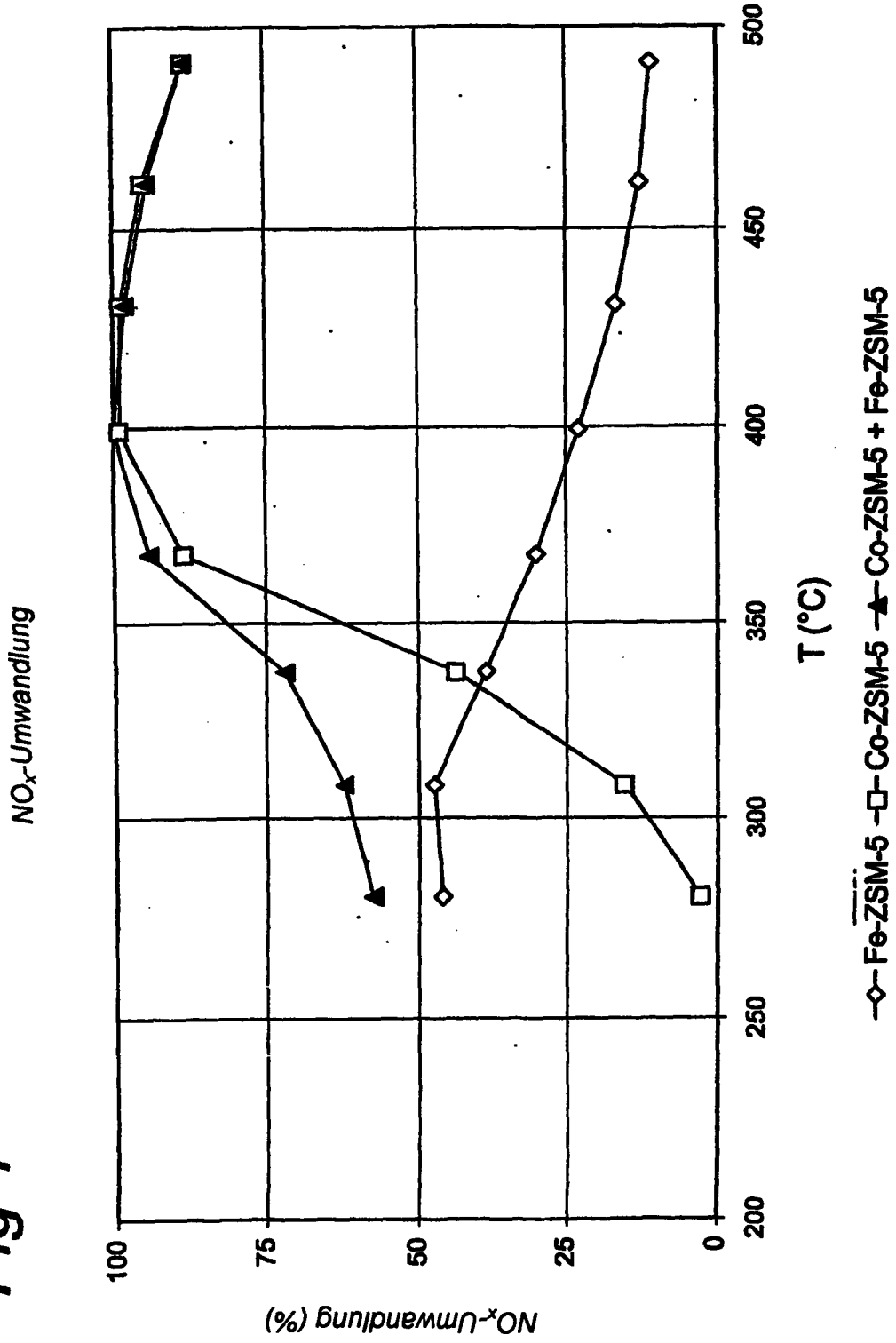


Fig 2

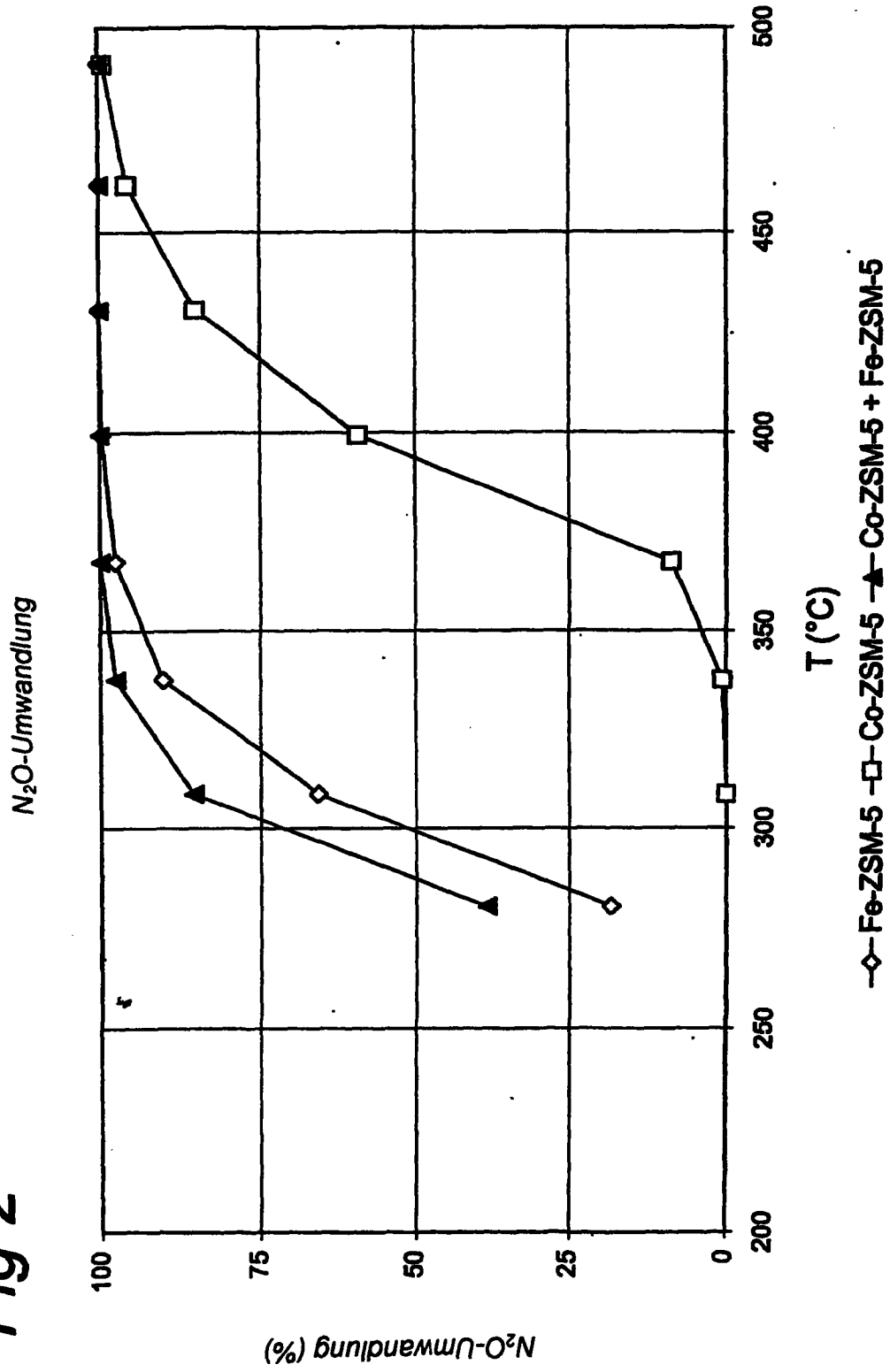


Fig 3

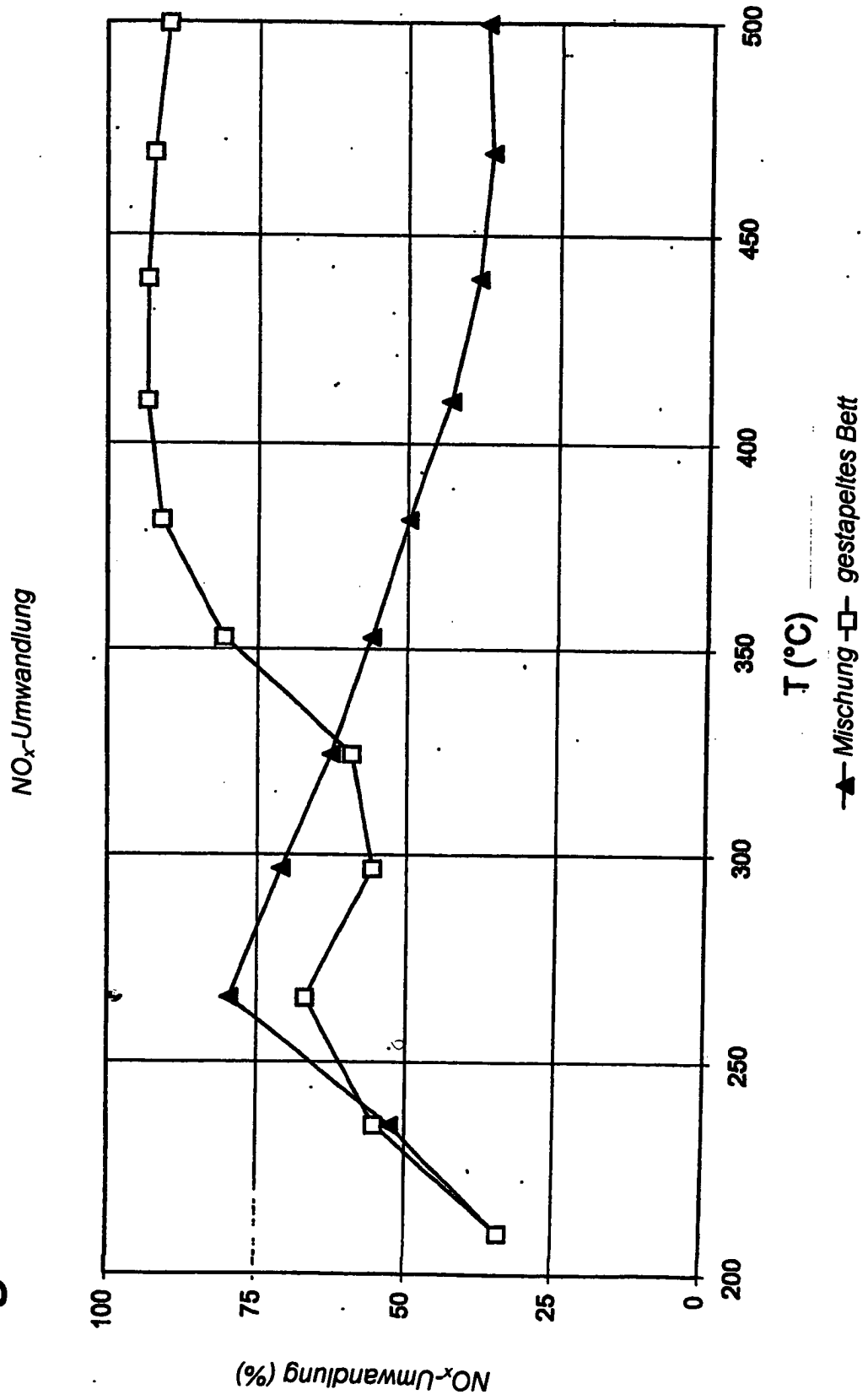


Fig 4

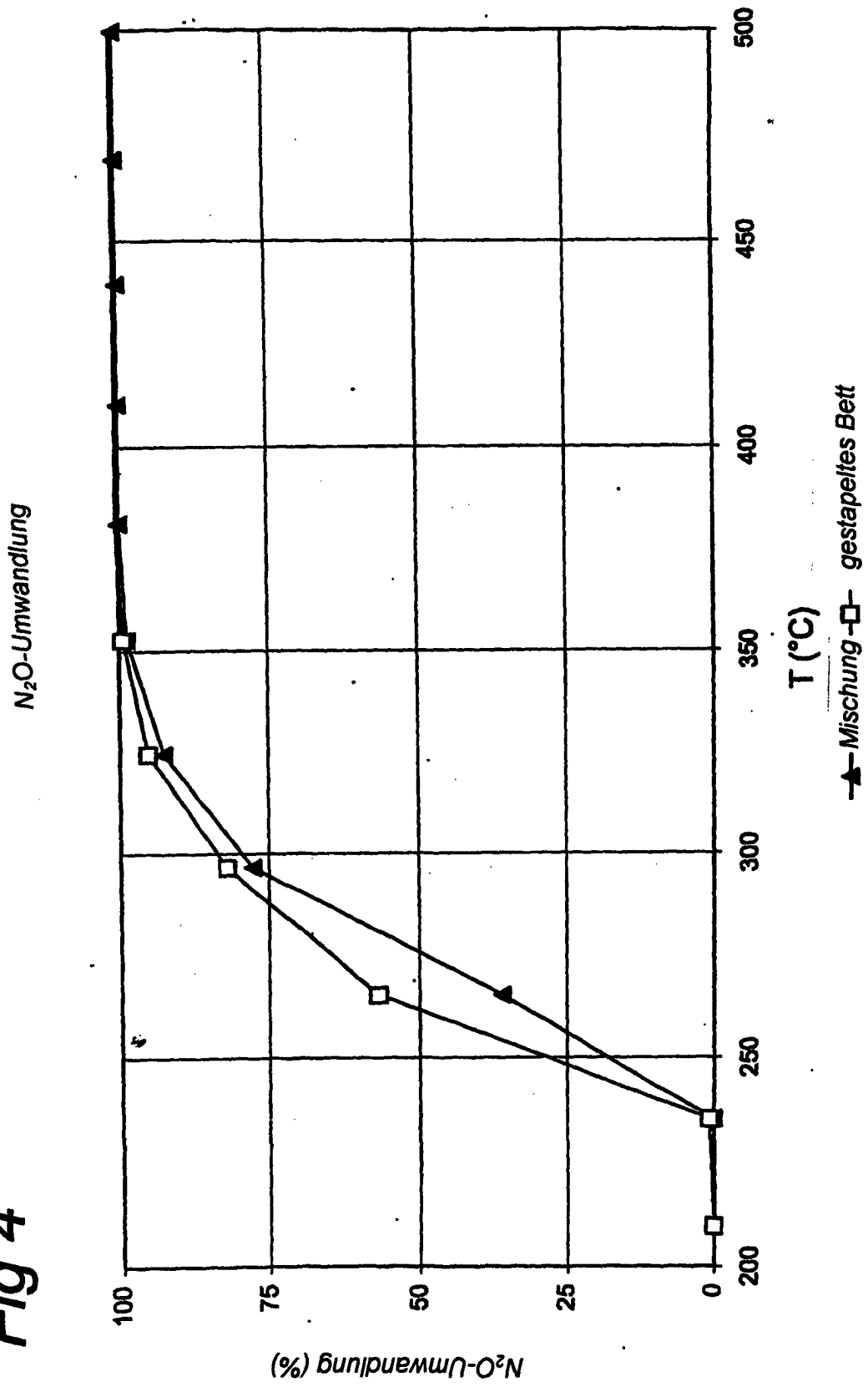


Fig 5

Umwandlung von NO und N₂O mit CH₄

