

(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
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51415 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 21/26,
B01J 29/06, B01D 53/86

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00158

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2001 (09.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 01 540.9 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-
Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Mein-
hard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund
(DE). **MAURER, Rainer** [DE/DE]; Martinstrasse 14,
58332 Schwelm (DE). **TUREK, Thomas** [DE/DE];
Mathystrasse 35, 76133 Karlsruhe (DE).

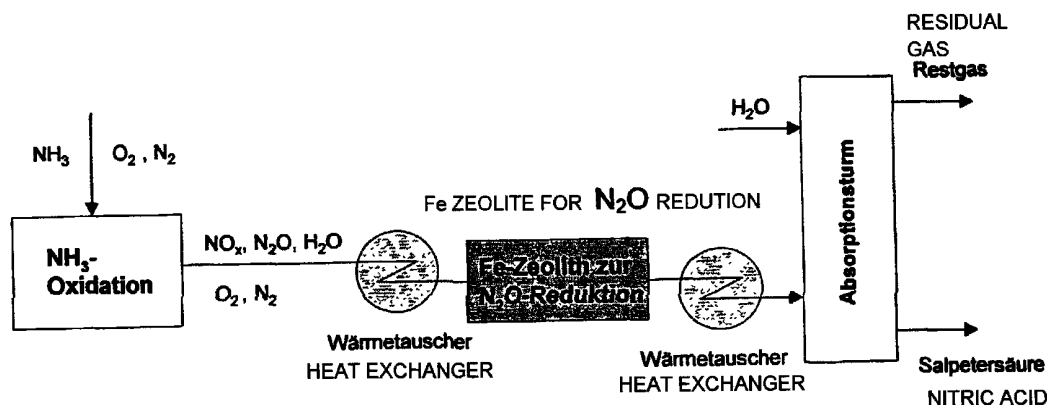
(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 111326,
60048 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REMOVAL OF LAUGHING GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

(54) Bezeichnung: BESEITIGUNG VON LACHGAS BEI DER SALPETERSÄUREPRODUKTION



Skizze zur erfindungsgemäßen N₂O-Reduktion
DIAGRAM OF N₂O REDUCTION ACCORDING TO THE INVENTION

(57) Abstract: A method and device for removal of N₂O in nitric acid production are disclosed. The device is arranged after a heat exchanger, post ammonia burning, before the absorption tower and contains a catalyst, which essentially comprises one or several iron-loaded zeolites.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Beseitigung von N₂O bei der Salpetersäureproduktion. Die Vorrichtung ist hinter einem Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung und vor dem Absorptionsturm angeordnet und beinhaltet einen Katalysator, der im Wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

WO 01/51415 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

5

Beseitigung von Lachgas bei der Salpetersäureproduktion

10

15

Bei der Ammoniakoxidation im Verlaufe der Salpetersäureproduktion entsteht neben dem gewünschten Stickstoffmonoxid NO auch das unerwünschte Lachgas N_2O . Dieses trägt in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt bei. Nach Reduzierung der Lachgasemissionen der Adipinsäureindustrie stellt die Salpetersäureproduktion die größte Quelle industrieller Lachgasemissionen dar. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen bei der Salpetersäureproduktion zu reduzieren. Eine Übersicht über den Ablauf der Salpetersäureproduktion und deren verschiedene Verfahrensvarianten ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) gegeben.

20

Eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Entfernung von N_2O aus industriellen Abgasen besteht in der Zersetzung von N_2O in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff mit Hilfe eines geeigneten Katalysators.

25

Zur Beseitigung von N_2O bei der HNO_3 -Produktion existieren zahlreiche Vorschläge, welche zumeist auf einen katalytischen Abbau des N_2O zwischen den Pt-Netzen und den ersten Wärmetauschern basieren.

30

So beschreibt US-A-4,973,457 ein Verfahren zur Beseitigung von Distickstoffoxid, welches während der NH_3 -Verbrennung gebildet wird, durch Retention der Gase für 0,1 bis 3 Sekunden bevor diese abgekühlt werden. Nach dem hier beschriebenen Verfahren soll bis zu 90% N_2O in N_2 und O_2 zersetzt werden. Alternativ wird angegeben, daß die Gase zur selektiven Zersetzung und zur Verminderung der Retentionszeit auch mit einem Metall- oder Metalloxidkatalysator zusammengebracht werden können.

DE-A-19 805 202 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, bei dem zur Vermeidung der Freisetzung von Lachgas die Reaktionsgase stromabwärts des Platinnetzes vor der Kühlung über einen temperaturstabilen Katalysator für die Umwandlung des in den Reaktionsgasen enthaltenen N_2O geführt werden. Der Katalysator wird hierbei einer extremen Wärmebelastung von 800 bis 1000°C, wie sie unmittelbar nach dem Austritt der Reaktionsgase aus dem Katalysatornetz vorherrscht, ausgesetzt. Als Katalysatoren werden vorzugsweise Edelmetalle oder Keramik eingesetzt.

In DE 198 19 882 A1 wird ebenfalls ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von N_2O beschrieben, bei dem die Reaktionsgase der Ammoniakverbrennung vor Abkühlung, d.h. vor Kontakt mit einem Wärmetauscher über einen Katalysator geleitet werden, der vorzugsweise aus 8 Gew.% CuO, 30 Gew.% ZnO und 62 Gew.% Al_2O_3 besteht. Die Verweilzeit zur N_2O -Zersetzung ist vorzugsweise $<0,1$ sec.

US-A-5,478,549 beansprucht ein Verfahren zur Herstellung von NO durch Oxidation von Ammoniak an Katalysatoren von Platingruppenmetallen, bei dem das unerwünscht entstehende N_2O zusammen mit dem Reaktionsgas zunächst über ein Fängersystem zur Rückgewinnung von flüchtigen Platingruppenmetallen geführt wird, und dann zur Zersetzung des N_2O über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid geleitet wird. Die Temperatur des Bettes soll $\geq 600^\circ C$ betragen.

Eine Anordnung direkt hinter den Pt-Netzen erscheint deshalb als besonders erstrebenswert, da im Idealfall nur die den Pt-Netzen nachgeschaltete Schüttung von Raschigringen gegen eine entsprechende Katalysatorschüttung ausgetauscht werden müßte. Von Nachteil sind allerdings die extremen Bedingungen. Bei Temperaturen um 900°C, Wassergehalten im Bereich von 17% und NO-Gehalten von 10% werden nicht nur hohe Anforderungen an die Aktivität und Selektivität des Katalysators gestellt, sondern auch an dessen mechanische und thermische Beständigkeit. Ferner kann sich der Pt-Abbrand der Pt-Netze auf der Katalysatorschüttung niederschlagen und zu einer verminderten Selektivität des N_2O -Abbaus führen, in dem auch das gewünschte Oxidationsprodukt NO zersetzt wird (Boudart et al., Journal of Catalysis 39, (1975), 383-394).

Bei einer Anordnung entsprechender Katalysatoren im Restgas, welches den Absorptionsturm mit einer Temperatur von 20-30°C verläßt, ist der Wassergehalt je nach Verfahrensvariante auf ca. 0,2 - 2 % begrenzt, der NO-Gehalt beträgt ca. 1000 ppm. Die maximale Temperatur zum Betrieb des DeN₂O-Katalysators ist durch die
5 jeweilige Eingangstemperatur der Restgasturbine vorgegeben, was die Auswahl geeigneter Katalysatoren drastisch einschränkt.

Unter den zahlreichen Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zur Zersetzung und Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde (Kapteijn et al.; Appl. Cat. B: Environ-
10 mental 9 (1996), 25-64), sind u.a. Übergangsmetall-beladene Zeolith-Katalysatoren zu nennen (US-A-5, 171, 553), deren potentielle Anwendbarkeit zur N₂O-Minderung bei der Salpetersäureproduktion auch von Kapteijn erwähnt wird.

Im Falle von eisenhaltigen Zeolithen, z.B. Fe-ZSM-5, wird deren Aktivität zum Abbau
15 von N₂O in Gegenwart entsprechender Mengen NO erhöht, was auf eine Reaktion unter Bildung von NO₂ gemäß $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ zurückgeführt wird, welche von Fe-ZSM-5 katalysiert wird (Kapteijn et al., Journal of Catalysis 167 (1997), 256-265).

Entsprechend dieser Vorstellung wird auf den möglichen Einsatz dieser Katalysato-
20 ren zur Beseitigung von N₂O aus dem Restgas einer Salpetersäureproduktion hingewiesen, welches zu in etwa gleichen Teilen NO und N₂O enthält. Der praktische Einsatz derartiger eisenhaltiger und kupferhaltiger Zeolithe dürfte allerdings problematisch sein, da hier ausdrücklich auf deren Desaktivierung unter hydrothermalen
25 Bedingungen hingewiesen wird. Die hier beschriebenen Zeolithe wurden durch Ionenaustausch in wässrigen Lösungen hergestellt und besitzen nach Angaben von Kapteijn eine Aktivitätsreihenfolge Cu > Co > Fe.

Eisenhaltige Zeolithe basierend auf Ferrierit zur Reduktion von N₂O-haltigen Gasen
30 sind auch Gegenstand von WO 99/34901. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten 80-90% Ferrierit sowie weitere bindende Anteile. Der Wasseranteil der zu reduzierenden Gase liegt im Bereich von 0,5 bis 5 Vol%. Bei einem Vergleich verschiedener Zeolith-Typen wurden mit Zeolithen vom FER (Ferrierit)-Typ beim Abbau von N₂O bei Temperaturen von 375 bis 400°C die besten Ergebnisse erzielt (97%

N₂O-Abbau bei 375°C bei einem NO/N₂O-Verhältnis von 1). Ein wesentlich geringerer Abbau wurde bei Verwendung von Zeolithen vom Pentasil (MFI)- oder Mordenit (MOR)-Typ beobachtet. Bei mit Eisen beladenen MFI-Zeolithen konnte unter obigen Bedingungen sogar nur ein maximaler N₂O-Abbau von 62 % erreicht werden.

5

In dem bekannten Stand der Technik ist bislang keine Vorrichtung beschrieben, die zwischen den Wärmetauschern des Abhitzekeessels der NH₃-Verbrennung und dem Absorptionsturm angeordnet ist und bei Temperaturen bis zu 600°C, einem NO_x-Gehalt von ca. 10% und einem Wassergehalt von ca. 17% eine ausreichende katalytische Aktivität besitzt.

10

Derartig große Mengen an Wasserdampf bei relativ niedrigen Temperaturen, verglichen zur Anordnung der Katalysatoren vor den ersten Wärmetauschern des Abhitzekeessels, sind für den Einsatz von Katalysatoren besonders problematisch.

15

So sinkt beispielsweise der Umsatz des N₂O-Abbaus über einem Co-ZSM-5-Katalysator bei 520°C und einem H₂O-Partialdruck von 13,5kPa (entsprechend 5,4%) von ca. 76% (ohne Wasser) auf ca. 16%; für Fe-ZSM-5 wird bei 560°C ein Aktivitätsverlust von ca. 86% auf ca. 40% registriert (Kapteijn et al., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996), 641-650).

20

Aufgabe ist es somit, eine Vorrichtung für den Einsatz bei der Salpetersäureproduktion zur Entfernung von N₂O aus den Reaktionsgasen zur Verfügung zu stellen, die eine wirtschaftliche Fahrweise des Prozesses erlaubt, Katalysatoren enthält, die auch unter hydrothermal Reaktionsbedingungen eine ausreichende katalytische Aktivität besitzen und einen hohen N₂O-Abbau garantiert. Vorzugsweise sollte die Anordnung so in den Prozess eingefügt sein, daß die Reaktionsgase sich bei Eintritt in diese Anordnung bereits auf dem entsprechenden Temperaturniveau befinden, so daß eine Aufheizung des Katalysators umgangen werden kann.

25

30

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe und betrifft eine Vorrichtung zur Beseitigung von N₂O bei der Salpetersäureproduktion, welche hinter einem Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung und vor dem Absorptionsturm angeordnet ist

und einen Katalysator beinhaltet, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureproduktion durch Überleiten des Reaktionsgases der Ammoniakverbrennung über einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, wobei der Katalysator so angeordnet ist, daß dieser sich hinter einem Wärmetauscher der Ammoniakverbrennung, aber vor dem Eintritt in den Absorptionsturm befindet.

Enthält die Anlage für die Salpetersäureproduktion mehrere Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung so befindet sich die erfindungsgemäße Vorrichtung im Bereich hinter dem ersten Wärmetauscher und vor dem Eintritt in den Absorptionsturm. In diesem Bereich können auch mehrere erfindungsgemäße Vorrichtungen angeordnet sein. Vorzugsweise befindet sich die Vorrichtung hinter einem Wärmetauscher bei einem Temperaturniveau des Reaktionsgases im Bereich von 350 und 600°C.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten. Vorzugsweise wird in die Zeolithe durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B. NH_4 -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. $FeSO_4 \times 7 H_2O$) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appln. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die mit Eisen beladenen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren

des Zeoliths getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilicate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Insbesondere eignen sich hier Zeolithe vom Typ MFI, BETA, FER, MOR und/oder MEL. Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Überraschend wurde nun gefunden, daß der im Stand der Technik beschriebene positive Effekt des NO auf den Abbau von N₂O an eisenhaltigen Katalysatoren gemäß $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ auch bei Anwesenheit großer Mengen an Wasserdampf wirksam ist, so daß die in der Literatur beschriebene Desaktivierung derartiger Katalysatoren durch Wasserdampf durch die gleichzeitige Gegenwart von NO an dieser Stelle mehr als kompensiert werden kann. Abbildung 1 illustriert diesen Effekt beim Abbau von 1000 ppm N₂O in Gegenwart von NO_x und H₂O. Es wurde gefunden, daß bereits die Gegenwart von 1500 ppm NO_x ausreichend ist, einen vollständigen Abbau von 1000 ppm N₂O bei 500°C zu erzielen, auch wenn gleichzeitig 7 Vol.% H₂O im Reaktionsgasstrom anwesend sind (vergleiche auch Beispiel 3). Selbstverständlich bewirkt ein weiterer Überschuß an NO_x, wie er üblicherweise im Reaktionsgas der Ammoniakverbrennung bei der Salpetersäureherstellung vorliegt, keine Verschlechterung des NO_x-Abbaus, sondern vielmehr eine weitere Erniedrigung der Umsatztemperatur. So wird, wie in den Beispielen 6-8 dargelegt, die desaktivierende Wirkung von 18 Vol.% Wasser durch die Anwesenheit von 10 Vol. % NO_x bei 450°C Betriebstemperatur nahezu vollständig aufgehoben.

Zur Entfernung des bei der Salpetersäureherstellung anfallenden N₂O wird das Reaktionsgas der Ammoniakverbrennung über die erfindungsgemäße Katalysa-

toranordnung geleitet, die so angeordnet ist, daß sie sich hinter einem Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung aber noch vor dem Eintritt in den Absorptionsturm befindet. Das Reaktionsgas besitzt bei Eintritt in die Vorrichtung eine Temperatur $< 600^{\circ}\text{C}$ und weist einen NO_x -Gehalt (mit $x = 1$ bis 2) von 3 bis 17 Vol.%, vorzugsweise 6 bis 14 Vol.% auf. Der N_2O -Gehalt des Gases liegt bei Eintritt in die Vorrichtung üblicherweise bei bis zu 3000 ppm. Der Betriebsdruck der Vorrichtung sollte um einen zufriedenstellenden N_2O -Abbau zu erzielen im Bereich von 1 bis 15 bar, vorzugsweise 1 bis 12 bar, liegen.

- 10 Das Reaktionsgas wird vorzugsweise mit einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von 2.000 bis 200.000 h^{-1} , insbesondere 5.000 bis 50.000 h^{-1} über den Katalysator geleitet.

- 15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, auch in Gegenwart hoher Wassergehalte bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 600°C , insbesondere 400 bis 550°C , und Wassergehalten des Reaktionsgases im Bereich von 5 bis 25 Vol.%, vorzugsweise 10 bis 20 Vol.%, einen Abbau von $> 90\%$, vorzugsweise $> 95\%$, insbesondere einen 100 prozentigen Abbau des N_2O erreichen.

- 20 So liegt der N_2O -Gehalt des Reaktionsgases nach Überleiten über die erfindungsgemäße Vorrichtung üblicherweise im Bereich von 0 bis 100 ppm.

- 25 Das gemäß $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ gebildete NO_2 wird nach Verlassen der erfindungsgemäßen Anordnung weitergeleitet in den Absorptionsturm und dort direkt zur HNO_3 -Erzeugung genutzt.

- 30 Durch die erfindungsgemäße Anordnung wird eine zusätzliche Aufheizung des Gasstromes bzw. des Katalysatorbettes vermieden, da sich die Reaktionsgase bei Eintritt in die Vorrichtung bereits auf dem entsprechenden Temperaturniveau befinden.

Die im Stand der Technik beschriebenen Anordnungen arbeiten bei deutlich höheren Temperaturen als 600°C , was durch die deaktivierende Wirkung des H_2O -Gehaltes bedingt ist. Damit einher geht das Problem der gleichzeitigen NO -Zersetzung und der

Langzeitstabilität der Katalysatoren. Mit der erfindungsgemäßen Anordnung und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen hohen N_2O -Abbau trotz der hohen Wassergehalte zu erreichen, ohne daß es zu einer nennenswerten Abnahme der Katalysatoraktivität kommt.

5

Ferner ist aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur und der Art des Katalysators ein gleichzeitiger NO -Abbau vernachlässigbar.

10

Ebenso wird das in dem vorstehend genannten Stand der Technik beschriebene Problem von Pt -Ablagerungen auf dem Katalysator vermieden, da die erfindungsgemäße Anordnung nicht direkt unter den Pt -Netzen angeordnet ist.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

15

Beispiele:

Beispiele 1-8:

20

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Die Herstellung des Fe -ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: Preparation of highly active Fe -ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of N_2O . in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

25

30

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalziniert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern (2x2mm). Diese fanden Verwendung in den Beispielen 1-5, während in den Beispielen 6-8 ein entsprechendes Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm verwendet wurde.

Die Versuche wurden in einer stationär betriebenen Durchflußapparatur mit online Analytik bei einer Raumgeschwindigkeit von jeweils 10.000 h^{-1} durchgeführt.

Der Feed enthielt jeweils 1000 ppm N_2O und 2,5% Vol O_2 (Beispiele 1-5) bzw. 5,5 Vol.% O_2 (Beispiele 6-8) in N_2 sowie wechselnde Mengen an H_2O und NO_x .

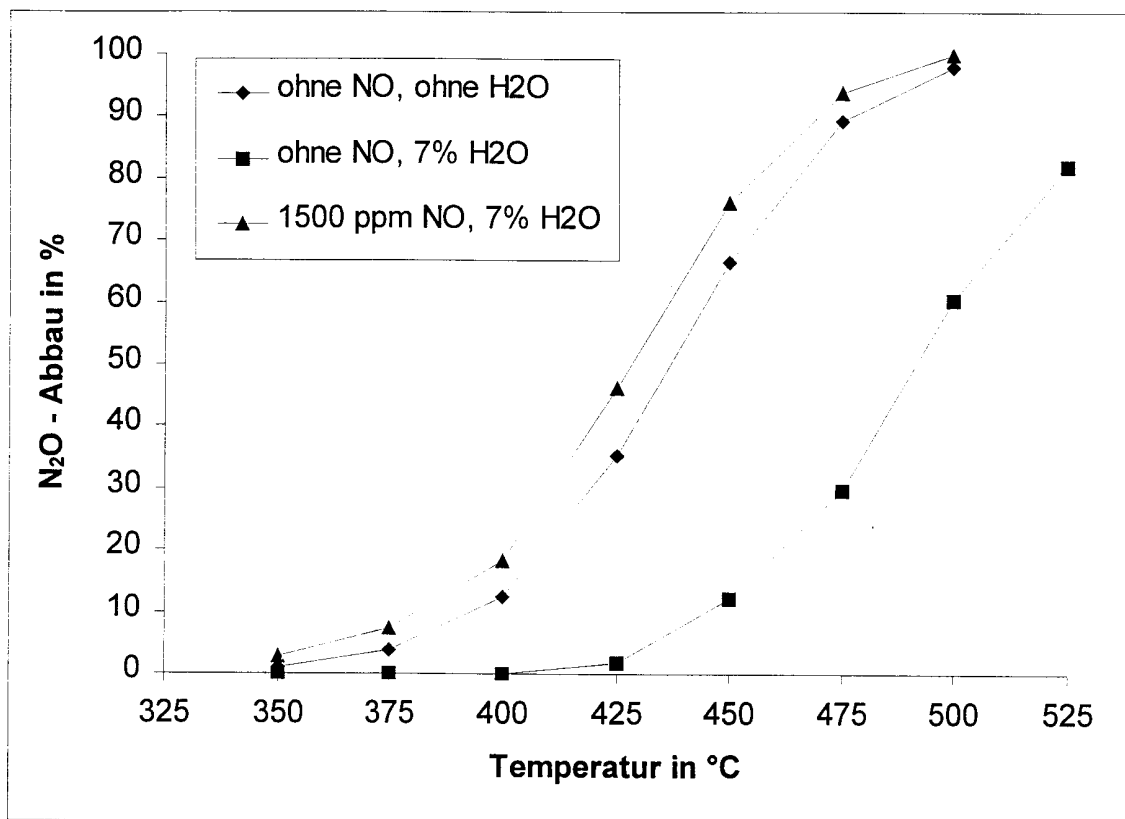
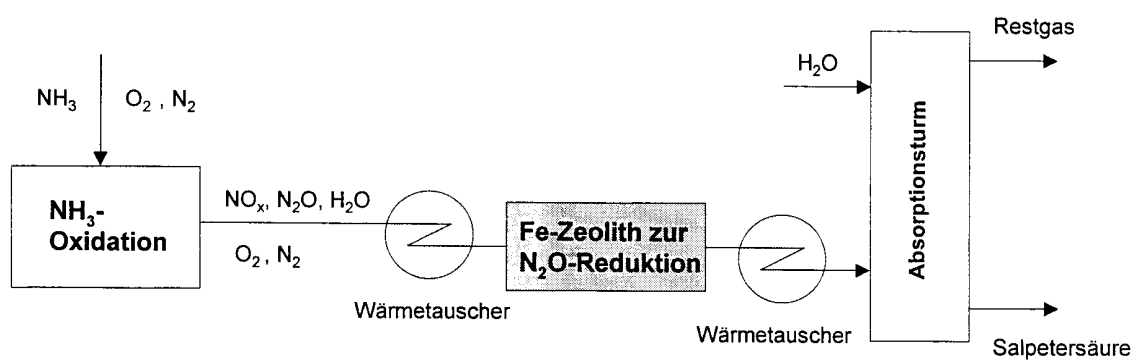
Bei Variation der Menge an H_2O und NO_x ($x = 1$ bis 2) wurden folgende Restkonzentrationen an N_2O erhalten:

Bei- spiel	H_2O - Konzentration im Feed	NO_x - Konzentration im Feed	Resultierende N_2O - Konzentration bei 400°C	Resultierende N_2O - Konzentration bei 450°C	Resultierende N_2O - Konzentration bei 500°C
1	0 % vol	0 ppm	875 ppm	335 ppm	21 ppm
2	7 % vol	0 ppm	995 ppm	877 ppm	369 ppm
3	7 % vol	1500 ppm	816 ppm	238 ppm	0 ppm
4	0,5 % vol	0 ppm	961 ppm	735 ppm	165 ppm
5	0,5 % vol	500 ppm	604 ppm	125 ppm	13 ppm
6	0 % vol	0 % vol	365 ppm	7 ppm	
7	18 % vol	0 % vol	915 ppm	681 ppm	
8	18 % vol	10 % vol	545 ppm	20 ppm	

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Beseitigung von N_2O bei der Salpetersäureproduktion, dadurch gekennzeichnet, daß diese hinter einem Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung und vor dem Absorptionsturm angeordnet ist und einen Katalysator beinhaltet, der im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
5
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese hinter dem ersten Wärmetauscher des Abhitzeessels der Ammoniakverbrennung und vor dem Absorptionsturm angeordnet ist.
10
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
15
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladene Zeolithe vom Typ MFI sind.
- 20 5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
6. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureproduktion durch Überleiten des Reaktionsgases der Ammoniakverbrennung über einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, wobei der Katalysator so angeordnet ist, daß dieser sich hinter einem Wärmetauscher nach der Ammoniakverbrennung aber vor dem Eintritt in den Absorptionsturm befindet.
25
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas, das über den Katalysator geleitet wird, eine Temperatur im Bereich von 350 bis 600°C hat.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der NO_x -Gehalt des Reaktionsgases, das über den Katalysator geleitet wird im Bereich von 3 bis 17 Vol.%, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 14 Vol.%, liegt.
- 5 9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der N_2O -Gehalt des Reaktionsgases nach Überleiten über den Katalysator im Bereich von 0 bis 100 ppm liegt.
- 10 10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der H_2O -Gehalt des Reaktionsgases, das über den Katalysator geleitet wird im Bereich von 5 bis 25 Vol.%, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 Vol.%, liegt.
- 15 11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar über den Katalysator geleitet wird.
- 20 12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas mit einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von 2.000 bis 200.000 h^{-1} über den Katalysator geleitet wird.
13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein N_2O -Abbau von $> 90\%$, insbesondere $> 95\%$ erreicht wird.

Fig. 1: Abbau von N₂O über Fe-ZSM-5Fig. 2: Skizze zur erfindungsgemäßen N₂O-Reduktion

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B21/26 B01J29/06 B01D53/86

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)

IPC 7 C01B B01J B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 05 202 A (STEINMUELLER GMBH L & C) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application claims 1-13; figure ---	1-13
Y	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7 October 1999 (1999-10-07) page 9, line 29 -page 10, line 13; example; table 7 ---	1-13
A	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5 February 1997 (1997-02-05) page 4, line 4 - line 6; claims 1-7 ---	1-13
A	US 4 305 919 A (ROLLER GUENTER) 15 December 1981 (1981-12-15) figure ---	1-13
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2001

Date of mailing of the international search report

17/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. .al Application No

PCT/EP 01/00158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 178 101 A (BELL RONALD D) 12 January 1993 (1993-01-12) claims 1-14; figure 1 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19805202 A	18-02-1999	AU 9341798 A DE 19881244 D WO 9907638 A EP 1001910 A NO 20000691 A	01-03-1999 18-01-2001 18-02-1999 24-05-2000 09-03-2000
WO 9949954 A	07-10-1999	NL 1008746 C AU 3173299 A EP 1069937 A NO 20004839 A	01-10-1999 18-10-1999 24-01-2001 28-11-2000
EP 0756891 A	05-02-1997	JP 9103653 A	22-04-1997
US 4305919 A	15-12-1981	DE 2856589 B AT 363959 B AT 819479 A ES 487324 A FR 2445296 A GB 2041900 A, B IT 1126664 B JP 1452623 C JP 55109212 A JP 62061525 B NL 7909116 A	27-03-1980 10-09-1981 15-02-1981 16-09-1980 25-07-1980 17-09-1980 21-05-1986 10-08-1988 22-08-1980 22-12-1987 01-07-1980
US 5178101 A	12-01-1993	WO 9317802 A US 5224334 A	16-09-1993 06-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 01/00158

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B21/26 B01J29/06 B01D53/86

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01J 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, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 05 202 A (STEINMUELLER GMBH L & C) 18. Februar 1999 (1999-02-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-13; Abbildung ---	1-13
Y	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 9, Zeile 29 -Seite 10, Zeile 13; Beispiel; Tabelle 7 ---	1-13
A	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Seite 4, Zeile 4 - Zeile 6; Ansprüche 1-7 ---	1-13
A	US 4 305 919 A (ROLLER GUENTER) 15. Dezember 1981 (1981-12-15) Abbildung ---	1-13
	--- -/-	

☒ 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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 178 101 A (BELL RONALD D) 12. Januar 1993 (1993-01-12) Ansprüche 1-14; Abbildung 1 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19805202 A	18-02-1999	AU 9341798 A	01-03-1999
		DE 19881244 D	18-01-2001
		WO 9907638 A	18-02-1999
		EP 1001910 A	24-05-2000
		NO 20000691 A	09-03-2000
WO 9949954 A	07-10-1999	NL 1008746 C	01-10-1999
		AU 3173299 A	18-10-1999
		EP 1069937 A	24-01-2001
		NO 20004839 A	28-11-2000
EP 0756891 A	05-02-1997	JP 9103653 A	22-04-1997
US 4305919 A	15-12-1981	DE 2856589 B	27-03-1980
		AT 363959 B	10-09-1981
		AT 819479 A	15-02-1981
		ES 487324 A	16-09-1980
		FR 2445296 A	25-07-1980
		GB 2041900 A, B	17-09-1980
		IT 1126664 B	21-05-1986
		JP 1452623 C	10-08-1988
		JP 55109212 A	22-08-1980
		JP 62061525 B	22-12-1987
		NL 7909116 A	01-07-1980
US 5178101 A	12-01-1993	WO 9317802 A	16-09-1993
		US 5224334 A	06-07-1993