



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 250 059 A5

4(51) B 01 D 53/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 D / 295 071 0

(22) 06.10.86

(44) 30.09.87

(31) A2906/85

(32) 08.10.85

(33) AT

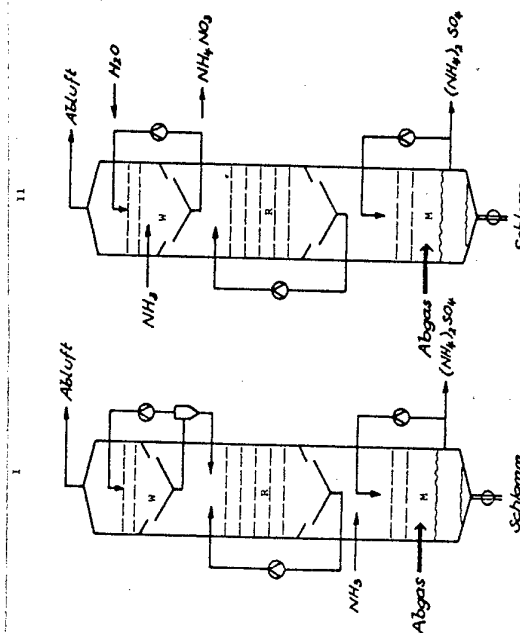
(71) siehe (73)

(72) Schmid, Peter J.; Kranebitter, Franz; Panning, Peter, AT

(73) Envirotec AG, 9490 Vaduz, LI

(54) Verfahren zum Reinigen von Gasgemischen

(55) Reinigung, Gasgemisch, umweltfeindliche Gase, Stickoxid, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff, Schwefeloxid, Ab- und Rauchgas, Katalysator, Kontaktflüssigkeit, Phasenkontakt, Schaumphase  
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gasgemischen, insbesondere zur Entfernung umweltfeindlicher Gase, wie Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und/oder Schwefeloxide aus Ab- und Rauchgasen, in flüssiger Phase mit Hilfe von Katalysatoren. Erfindungsgemäß wird eine bedeutende Aktivierung der in solchen Verfahren eingesetzten Katalysatoren dadurch erreicht, daß die Gase mit einer Kontaktflüssigkeit, die einen in ihr suspendierten oder gelösten Katalysator enthält, in intensivem Phasenkontakt gebracht werden, indem aus den Gasen und der Kontaktflüssigkeit ein Schaum gebildet und die Reaktion in der so gebildeten Schaumphase vor sich gehen gelassen wird. Auf diese Weise ist es möglich, 90 bis 99% der in Abgasen vorliegenden umweltfeindlichen Gase in einem Arbeitsgang zu entfernen. Figur



## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Reinigen von Gasgemischen, insbesondere zur Entfernung umweltfeindlicher Gase, wie Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und/oder Schwefeloxide aus Ab- und Rauchgasen, in flüssiger Phase mit Hilfe von Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Gase mit einer Kontaktflüssigkeit, die einen in ihr suspendierten oder gelösten Katalysator enthält, derart in intensiven Phasenkontakt gebracht werden, indem aus den Gasen und der Kontaktflüssigkeit ein Schaum gebildet und die Reaktion in der so gebildeten Schaumphase vor sich gehen gelassen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Schaum in einer mit Phasenkontaktböden versehenen Säule gebildet wird, und das Gas vorzugsweise im Gegenstrom zu der Kontaktflüssigkeit strömen gelassen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß wäßrige Katalysatorlösungen eingesetzt werden, wobei die Reaktion bei 20 bis 150°C, vorzugsweise bei 90 bis 100°C, ausgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Kontaktflüssigkeiten hochsiedende Flüssigkeiten eingesetzt werden, wobei die Reaktion bei 20 bis 250°C, vorzugsweise bei 150°C, bei Verwendung zur Reinigung von Abgasen von Verbrennungsmotoren jedoch bei Temperaturen von bis zu 500°C ausgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kontaktflüssigkeit im Gegenstrom zum Gas von oben nach unten durch die Schaumphase fließen gelassen, ein Teilstrom abgezweigt und nach allfälligem Durchleiten durch einen Wärmeaustauscher auf Katalysatordichte geprüft und erforderlichenfalls der Katalysator ergänzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen, insbesondere von Rauchgasen oder anderen Abgasen, z.B. denjenigen, die bei der Herstellung von Salpetersäure entstehen oder Abgasen von Verbrennungsmotoren.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind Verfahren bekannt, nach welchen z.B. Stickoxide mit Hilfe von Katalysatoren und beigefügten Substanzen, z.B. Ammoniak, in der Gasphase entfernt werden. Diese Anlagen erfordern jedoch beträchtliche Investitionen. Hinzu kommt, daß die Haltbarkeit der verwendeten Katalysatoren begrenzt ist, so daß sie im Abstand von spätestens zwei Jahren erneuert werden müssen, um eine zufriedenstellende Funktion zu gewährleisten.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Reinigen von Gasgemischen zur Verfügung zu stellen, das eine höhere Haltbarkeit der Katalysatoren ermöglicht.

Erfindungsgemäß können diese Nachteile überbrückt und 90 bis 99% der in den Gasen vorliegenden umweltfeindlichen Gase, wie Stick- und Schwefeloxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid, in einem Arbeitsgang aus den Gasgemischen entfernt werden. Dies wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Entfernung umweltfreundlicher Gase, wie Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und/oder Schwefeloxide, aus Ab- und Rauchgasen, in flüssiger Phase mit Hilfe von Katalysatoren dadurch erreicht, daß die Gase mit einer Kontaktflüssigkeit, die einen in ihr suspendierten oder gelösten Katalysator enthält, in intensivem Phasenkontakt gebracht werden, indem aus den Gasen und der Kontaktflüssigkeit ein Schaum gebildet und die Reaktion in der so gebildeten Schaumphase vor sich gehen gelassen wird.

Als Katalysatoren eignen sich z.B. anorganische Katalysatoren, wie Raney-Nickel oder Platin-Mohr, oder organische Katalysatoren, z.B. Metallphthalocyanine mit z.B. Kupfer, Eisen oder Kobalt als Zentralatom, wobei diese katalytisch wirksamen Materialien als Suspension, z.B. Platinmohr oder Phthalocyanine, oder als Lösung, z.B. Phthaloxyaninsulfonate, in einer Trägerflüssigkeit eingesetzt werden. Als Trägerflüssigkeit eignen sich z.B. Silikonöle und Paraffinöle, aber auch andere chemisch inerte Flüssigkeiten, wie Chinolin, Trichlorbenzol oder Benzophenon. Bei Verwendung wässriger Katalysatorlösungen wird die Reaktion vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere bei 90 bis 100°C ausgeführt; bei Verwendung hochsiedender Kontaktflüssigkeiten bei 20 bis 250°C, insbesondere 150°C, wobei jedoch bei erfindungsgemäßer Reinigung von Abgasen von Verbrennungsmotoren die Reaktionstemperaturen bis zu 500°C betragen. Vorzugsweise wird die Kontaktflüssigkeit im Gegenstrom zum Gas von oben nach unten durch die Schaumphase fließen

gelassen, ein Teilstrom abgezweigt und nach allfälligem Durchleiten durch einen Wärmetauscher auf Katalysatordichte geprüft und erforderlichenfalls der Katalysator ergänzt. Bei Entfernung von Stickoxiden kann dem Gas ein mit diesen reagierendes Substrat, vorzugsweise Ammoniak, in stöchiometrischem Verhältnis beigemischt werden. Als derartige Reaktionssubstrate eignen sich außer Ammoniak auch z. B. Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe.

Die Einhaltung eines intensiven Gas-Flüssigkeits-Phasenkontaktes bei möglichst geringem Druckverlust ermöglicht die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im industriellen Ausmaß. Zur Erzielung dieses Effektes eignen sich insbesondere Vorrichtungen mit Phasenkontaktböden, welche mithelfen, einen hydrostatischen Druck der über dieser lastenden Flüssigkeitssäule zu überwinden und zu regulieren. Eine solche Vorrichtung ist z. B. in der veröffentlichten PCT-Anmeldung WO 82/03184 (veröffentlicht als EP Nr. 73801, 16.3.1983) beschrieben.

Es ist bekannt, daß Metallphthalocynine als Katalysatoren zur Hydrierung von Kohlenmonoxid zu  $C_1$ - $C_5$  Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können, und daß Kobalt oder Eisenphthalocyanine, auf Kohle aufgebracht, zur Entfernung von Stickoxiden aus Zigarettenrauch dienen können. Bei dem bisherigen Stand der Technik war jedoch die große Wirksamkeit von in Flüssigkeiten suspendierten oder gelösten Metallphthalocyaninen und anderen Katalysatoren in intensivem Phasenkontakt mit zu reinigenden Gasgemischen überraschend.

Die erfindungsgemäß erzielte erhöhte Aktivierung von Katalysatoren ist von großer technischer Bedeutung. So ist bei etwa 1000 ppm Stickoxide enthaltenden Abgasen von Kraftwerken bei erfindungsgemäßigem Einsatz von Eisenphthalocyanin bei 150°C unter Verwendung von etwa 10 Phasenkontaktböden ein Wirkungsgrad von 90% erreichbar, wobei dieser Wirkungsgrad bei Verwendung einer größeren Anzahl von Kontaktböden noch erhöht und bis auf 99% gebracht werden kann. Bei einer Umlaufmenge von 200l Trägerflüssigkeit werden 10kg Katalysator benötigt.

### Ausführungsbeispiele

Zwei Ausführungsweisen des erfindungsgemäßen Verfahrens seien an Hand einer Zeichnung näher beschrieben. Die Darstellung I zeigt die Mitverwendung von Ammoniak als Reaktionssubstrat.

Vor Einleitung in den Mischraum M wird das Abgas mit ammoniakalischer Lösung entstaubt und entschwefelt. Im Mischraum M wird, durch eine Meßsonde gesteuert, Ammoniak stöchiometrisch zugemischt.

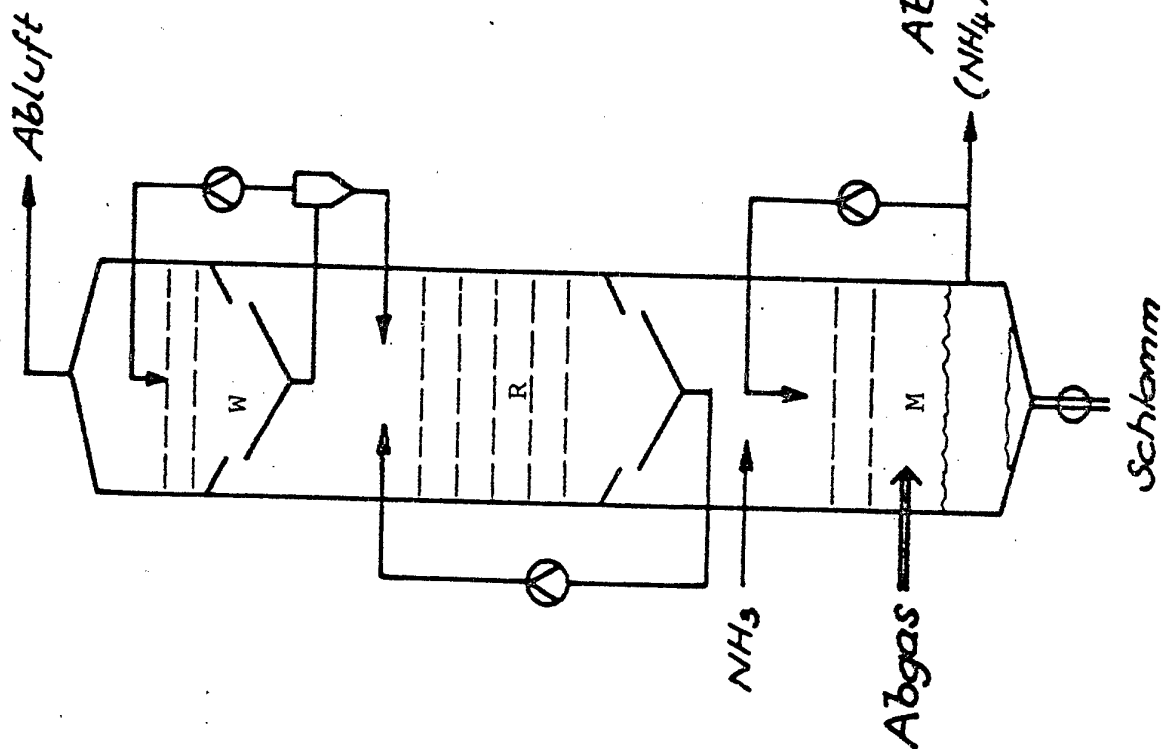
Im Reaktionsraum R wird der Katalysator als Suspension oder in Lösung in einer Trägerflüssigkeit, z. B. Wasser, Paraffinölen oder Silikonölen, umgewälzt und im Gegenstrom zum Abgas mit Hilfe von Kontaktelementen in einen intensiven Phasenkontakt (Schaumphase) gebracht. Dabei reagieren die Stickoxide mit dem zugesetzten  $NH_3$  zu Stickstoff und Wasser.

Im Gaswäscher W werden aus den gereinigten Abgasen die verbleibenden Katalysatorreste mit gereinigter Trägerflüssigkeit ausgewaschen und dann in den Reaktionsraum R rückgeführt.

Die Konzentration des Katalysators liegt bei 1 bis 30 Gew.-% der eingesetzten Trägerflüssigkeit, vorzugsweise 5 Gew.-%. Die Temperatur des Katalysators liegt, unabhängig vom Katalysator, in einem Bereich von 20 bis 500°C, vorzugsweise 20 bis 150°C. In Darstellung II wird gezeigt, wie unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus den Stickoxiden Ammoniumnitrat gewonnen werden kann, wobei  $NH_3$  nicht in den Reaktionsraum R, sondern in den Gaswäscher eingeleitet wird.

Bei Reinigung von Abgasen, die von stationären Dieselmotoren stammen, ist ein Entstauben und Entschwefeln nicht erforderlich. Der Entstickungsgrad liegt bei erfindungsgemäßer Reinigung solcher bis zu 10000 ppm  $NO_x$  enthaltender Abgase nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei über 90%. Bei Erhöhung des derzeitigen CO-Gehaltes von Dieselmotoren können auch die Abgase von Lastkraftwagen unter Verwendung von CO als Reaktionssubstrat erfindungsgemäß entstickt, das CO zu  $CO_2$  und die Kohlenwasserstoffe zu  $CO_2$  und  $H_2O$  umgesetzt werden.

I



II

