

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C01B 21/14, B01D 53/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/08121 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1993 (29.04.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02381 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92) (30) Prioritätsdaten: 88021 21. Oktober 1991 (21.10.91) LU (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EURO- PÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT (EURATOM) [LU/LU]; Bâtiment Jean-Monnet, Plateau du Kirchberg, L-2920 Luxemburg (LU). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : VAN VELZEN, Daniel [NL/IT]; Via Buonarroti, 5, I-21020 Brebbia (IT). LAN- GENKAMP, Heinrich [DE/IT]; Via Matteotti, 112, I- 21020 Cadrezzate (IT). PAPAMELETIOU, Dimosthenis [GR/IT]; Viale del Roccio, 33, I-21020 Ispra (IT). NY- MOEN, Havard [DE/IT]; Via Alberto, 37, I-21020 Ran- co (IT).		(74) Anwalt: WEINMILLER, Jürgen; Spott, Weinmiller & Partner, Lennéstr. 9, Postfach 24, D-8133 Feldafing (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse- nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun- gen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING HYDROXYLAMINE FROM NO _x -CONTAINING FLUE GASES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMIN AUS NO _x ENTHALTENDEN AB- GASEN (57) Abstract A process and device are disclosed for preparing hydroxylamine from NO_x-containing flue gases. Nitrogen removal from the NO_x-containing flue gases by absorption in an aqueous solution of FeII-EDTA and by desorption through vapour stripping of the NA from the thus obtained FeII(NO)-EDTA solution, with admixture of hydrogen, leading to the recovery of an NO/H₂ gaseous mixture, is combined with hydroxylamine synthesis by catalytic reduction of NO with hydrogen. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin aus NO_x enthaltenden Abgasen, bei dem die Entstickung der NO_x enthaltenden Abgase durch Absorption in einer wässrigen FeII-EDTA-Lösung und Desorption von NA aus der dabei erhaltenen FeII(NO)-EDTA-Lösung durch Wasserdampf-Strippen unter Zufuhr von Wasserstoff unter Gewinnung eines NO/H₂-Gasgemisches kombiniert wird mit der Synthese von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion von NO mit Wasserstoff sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMIN AUS NO_x ENTHALTENDEN ABGASEN

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin aus NO_x und gegebenenfalls O₂ enthaltenden Abgasen durch gleichzeitiges Entsticken der Abgase und Synthese von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion von NO mit Wasserstoff, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

15

Mit der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die Entstickung von Abgasen, die aus Gründen des Umweltschutzes in vielen Ländern gesetzlich vorgeschrieben ist, mit der großtechnischen Produktion von Hydroxylamin, die ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von Nylon-6 darstellt, zu kombinieren.

20

25

30

35

Die Entstickung von Abgasen, insbesondere solchen, wie sie in großtechnischen Verbrennungsanlagen, Kohle- und Erdöl-Kraftwerken sowie bei der Salpetersäureherstellung auftreten, ist aus Gründen des Umweltschutzes heute von beträchtlicher Bedeutung und unterliegt in zahlreichen Ländern strengen gesetzlichen Regelungen. So schreiben beispielsweise die EG-Richtlinien vor, daß der Gehalt an Stickoxiden in den Rauchgasen von großtechnischen Kraftwerken sowie in industriellen Abgasen 200 bis 400 mg/m³ nicht übersteigen dürfen. Diese niedrigen Grenzwerte können durch geeignete Maßnahmen während des Verbrennungsprozesses selbst, sogenannte primäre Maßnahmen, allein nicht eingehalten werden. Es ist daher die Anwendung spezieller Verfahren zur Entfernung der unerwünschten Stickoxide in sogenannten Entstickungsverfahren erforderlich, um diesen

hohen Anforderungen zu genügen. Das heute am häufigsten angewendete Entstickungsverfahren ist die Entstickung durch selektive katalytische Reduktion (SCR), bei der die in den Abgasen enthaltenen Stickoxide NO_x (darunter sind hier verschiedene Stickstoffoxide, insbesondere NO , gegebenenfalls im Gemisch mit NO_2 , zu verstehen) katalytisch reduziert werden zu N_2 und H_2O durch Umsetzung mit Ammoniak (NH_3). Diese Reaktion läuft in der Regel bei einer Temperatur von 300 bis 400°C ab. Es gibt zwar auch einige andere alternative industrielle Entstickungsverfahren, bei keinem dieser Verfahren werden jedoch die unerwünschten Stickoxide in ein technisch verwertbares Produkt umgewandelt.

Ein Versuch, ein verwertbares Produkt, nämlich NO -Reichgas, bei der Abgasreinigung zu gewinnen, ist in der DE-PS 3 406 085 beschrieben. Dort wird ein Verfahren zur Entstickung von NO_x enthaltenden Abgasen durch Absorption der Stickoxide NO_x in wäßrigen Lösungen von Eisen(II)-Salzen bei pH 0 bis 1 angegeben. Da jedoch bekannt ist, daß die Löslichkeit von NO_x in einer solchen Lösung extrem gering ist, ist dieses Verfahren für die großtechnische Entstickung zu wenig wirksam.

Es sind auch bereits andere Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen gleichzeitig SO_2 und NO_x aus sie enthaltenden Abgasen entfernt werden oder andere Absorbentien, wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , Citrate und dgl., als Absorptionsmittel verwendet werden (vgl. H. Hasui und H. Omichi, "The Mitsui Wet Process for SO_2 und NO_x Removal", Nenryo Kyokai-Shi 55 (1979) 4, 264-269, E. Sada, H. Kumazawa, I. Kudo und T. Kondo, "Ind. Eng. Process des. Dev.", 20 (1981) 3, 46-49, E. Sada, H. Kumazawa, Y. Sawada und T. Kondo, "Ind. Eng. Process Des. Dev.", 21 (1982) 4, 771-774, und W. Weisweiler, B. Retzlaff und L. Raible", Chem. Eng. Process", 18 (1984) 85-92).

Bei der Verwendung solcher Absorbentien wird zwar das chemi-

- sche Gleichgewicht auf die gewünschte Seite verschoben, dabei tritt jedoch gleichzeitig eine unerwünschte Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) auf aufgrund der in allen Abgasen anzutreffenden Sauerstoffgehalte, wodurch ihr Absorptionsvermögen stark vermindert wird. Außerdem bilden sich Sulfate, deren Entfernung Probleme bereitet. Üblicherweise setzt man Ätzkalk zu und erhält durch Ausfällung Kalium-Sulfat. Dabei geht jedoch der Fe(EDTA) Komplex verloren.
- 10 Andererseits ist Hydroxylamin (NH_2OH) anerkanntermaßen ein wertvolles Zwischenprodukt für die Synthese von Nylon-6. Hydroxylamin wird verwendet zur Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon, wobei das dabei entstehende Cyclohexanonoxim durch Beckmann-Umlagerung in Caprolactam überführt wird, das zu einem Polyamid, nämlich Nylon-6, einem außerordentlich wertvollen Kunststoff, polymerisiert werden kann.
- 20 Man ist daher seit langem bestrebt, das als Zwischenprodukt für die Herstellung von Nylon-6 erforderliche Hydroxylamin möglichst wirtschaftlich in großtechnischem Maßstab herzustellen. Eines der bekanntesten Syntheseverfahren ist das sogenannte Raschig-Verfahren, das auf der Reduktion von Ammoniumnitrat mit einer Bisulfit-Lösung und/Schwefeldioxid basiert. Ein anderes bekanntes Syntheseverfahren ist das sogenannte
- 25 BASF-Verfahren, bei dem Stickoxide NO mit gasförmigem Wasserstoff direkt zu Hydroxylamin reduziert werden (vgl. DE-PS 1 177 118 und K. Jockers, "Nitrogen" Nr. 50, November/Dezember 1967, 27-30). Dabei reagiert ein Gemisch aus NO und H_2 in einem wäßrigen sauren Medium in Gegenwart eines aufgeschlammten Platin- oder anderen Edelmetall-Katalysators. Zur Durchführung dieses BASF-Verfahrens sind Chemikalien von Industrie-Qualität erforderlich und das als Ausgangsmaterial eingesetzte NO muß in situ durch Oxidation von Ammoniak hergestellt werden. Die Ausnutzung von ohnehin anfallenden, NO_x enthaltenden Abgasen ist nach den Angaben in diesen Druck-
- 35

schriften nicht möglich.

Es wurden auch bereits weitere Versuche unternommen, um die
Synthese von Hydroxylamin aus Abgasen zu ermöglichen. So wird
5 beispielsweise in der IT-PS 1 152 229 vorgeschlagen, NO_x und
 SO_2 enthaltende Prozeß-Abgase als Ausgangsmaterial einzusetzen.
Dieses Verfahren ist jedoch auf die Verwendung von verhältnis-
mäßig hohen Konzentrationen an NO_x in der Größenordnung von 1 %
beschränkt. Das heißt, zur Durchführung dieses Verfahrens
10 können nur Abgase aus Niederdruck-Salpetersäure-Produktionen
eingesetzt werden.

In der US-PS 4 115 523 ist ein Verfahren zur Herstellung von
Hydroxylamin aus NO und H_2S aus Industrieabgasen bekannt. Aber
15 auch bei diesem Verfahren sind hohe Konzentrationen an NO_x von
mehr als 10 Vol.-% erforderlich, da nur bei solchen Konzen-
trationen die Hydroxylaminsynthese befriedigend abläuft.

Aufgabe der Erfindung war es daher, einen Weg zur Synthese von
20 Hydroxylamin aus ohnehin anfallenden Abgasen zu finden, welche
die großtechnische und wirtschaftliche Herstellung von Hyd-
roxylamin als wertvolles Zwischenprodukt für die Synthese von
Nylon-6 ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß da-
durch gelöst werden kann, daß die Entstickung von NO_x sowie
gegebenenfalls Sauerstoff enthaltenden Abgasen, die aus Grün-
den des Umweltschutzes ohnehin erforderlich ist, mit der kata-
lytischen Reduktion des dabei gewonnenen NO mittels Wasser-
30 stoff im Rahmen eines großtechnisch durchführbaren Gesamtver-
fahrens kombiniert wird. Wesentlich ist dabei, daß die Ent-
stickung der NO_x sowie gegebenenfalls Sauerstoff enthaltenden
Abgase durch Absorption von NO_x in einer wäßrigen FeII-EDTA--
Lösung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durchgeführt
35 wird und das komplex gebundene NO aus der wäßrigen FeII(NO)--

EDTA-Lösung bei erhöhter Temperatur durch Wasserdampf-Strippen unter Einleitung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff desorbiert und konzentriert wird, so daß das dabei erhaltene Gasgemisch nach der Entfernung des Wasserdampfes durch Kondensation NO und H₂ in dem für die katalytische Synthese erforderlichen Verhältnis von etwa 35 Vol.-% NO zu etwa 65 Vol.-% H₂ enthält. Dieses Gasgemisch ist direkt geeignet als Beschickungsgas für die großtechnische Herstellung von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin aus NO_x und gegebenenfalls O₂ enthaltenden Abgasen durch Kombinieren der Entstickung der NO_x sowie gegebenenfalls O₂ enthaltenden Abgase mit der Synthese von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion von NO mit Wasserstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

15

(a) ein NO_x enthaltendes Abgas wird in den unteren Abschnitt eines Absorbers eingeleitet, in dem das in dem Abgas enthaltende NO_x im Gegenstromkontakt mit einer in den Kopf des Absorbers eingeführten wäßrigen Lösung von FeII-EDTA bei verhältnismäßig niedriger Temperatur absorbiert wird unter Bildung eines in der wäßrigen Lösung gelösten FeII(NO)-EDTA-Komplexes, der zusammen mit der ihn enthaltenden wäßrigen Lösung als Bodenprodukt aus dem Absorber abgezogen und über einen Wärmeaustauscher zur Erhöhung seiner Temperatur als Kopfprodukt in einen Desorber eingeführt wird, während das von NO_x befreite Abgas überkopf aus dem Absorber abgezogen wird,

20

25

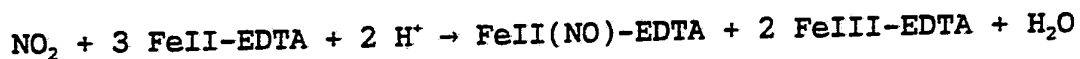
(b) aus der in den Kopf des Desorbers eingeführten wäßrigen Lösung des FeII(NO)-EDTA-Komplexes mit erhöhter Temperatur wird das NO im Gegenstromkontakt mit in den unteren Abschnitt des Desorbers aus einem Reboiler eingeführtem Wasserdampf und aus einem Elektrolysator eingeführtem Wasserstoff desorbiert und die dabei erhaltene, den ge-

35

- lösten FeII-EDTA-Komplex enthaltende wäßrige Lösung wird als Bodenprodukt aus dem Desorber abgezogen und über einen Elektrolysator zur Reduktion von eventuell darin enthaltenem FeIII-EDTA zu FeII-EDTA und über einen Wärmeaustauscher sowie einen Kühler zur stufenförmigen Herabsetzung seiner Temperatur in den oberen Abschnitt des Absorbers im Kreislauf zurückgeführt, und
- 5
- (c) das aus dem Desorber überkopf abgezogene Gasgemisch aus
- 10 NO, H₂ und Wasserdampf wird nach der Entfernung des Wasserdampfes in einem Kondensator und Rückführung des kondensierten Wasserdampfes in den Reboiler der direkten katalytischen Synthese von Hydroxylamin zugeführt.
- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auf überraschend einfache und wirtschaftliche Weise möglich, NO_x sowie gegebenenfalls Sauerstoff enthaltende Abgase wirksam zu entstickern durch Absorption und komplexe Bindung des NO_x in einer wäßrigen FeII-EDTA-Lösung, ohne daß eine Reduktion zu N₂ erfolgt
- 20 wie bei den meisten bekannten Entstickungsverfahren. Andererseits kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das nach der Desorption gewonnene NO_x nach der Konzentration desselben im Gemisch mit in geeigneten Mengen zugeführtem Wasserstoff direkt katalytisch zu Hydroxylamin reduziert werden, ohne daß
- 25 irgendwelche wertvollen Ausgangsmaterialien, wie Ammoniak und dgl., eingesetzt werden müssen. Dadurch läßt sich das erfindungsgemäße Gesamtverfahren außerordentlich wirtschaftlich gestalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch dann mit Erfolg durchführbar, wenn in den als Ausgangsmaterial eingesetzten Abgasen weitere oxidierende Bestandteile wie Sauerstoff und/oder NO₂ enthalten sind, die eine mindestens partielle Oxidation der wäßrigen FeII-EDTA-Lösung zu einer wäßrigen FeIII-EDTA-Lösung bewirken.
- 30
- 35 Dem wird erfindungsgemäß dadurch Rechnung getragen, daß die

- partiell oxidierte wäßrige Absorptionslösung auf elektrolytischem Wege regeneriert wird unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, die so gesteuert wird, daß der Wasserstoff in dem für die großtechnische Produktion von Hydroxylamin geeigneten Verhältnis zu dem desorbierten NO vorliegt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich so auch sehr niedrige Konzentrationen an NO_x von sogar unter 500 mg/m³ aufkonzentrieren zur wirksamen Synthese von Hydroxylamin.
- 10 Wie oben angegeben, bietet das erfindungsgemäße Verfahren zahlreiche Vorteile gegenüber den bisher bekannten vergleichbaren Verfahren des Standes der Technik. Da einige Typen von Abgasen, die entstickt werden müssen, neben 3 bis 5 Vol.-% Sauerstoff beträchtliche Mengen an Stickstoffdioxid (NO₂) enthalten, ist es sehr wesentlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch auf Abgase anwendbar ist, die NO₂ enthalten. Insbesondere bei der Herstellung von Salpetersäure entsteht dieser umweltschädliche Bestandteil in beträchtlicher Menge und die Abgase enthalten beträchtliche Konzentrationen an NO₂. Die
- 15 typischen NO_x-Konzentrationen in dem den letzten Absorber einer Salpetersäure-Herstellungsanlage verlassenden Abgas können bis zu 4000 ppm betragen, wobei der NO₂-Gehalt 50 % der Gesamtkonzentration an NO_x ausmachen kann.
- 20 Diese Mengen an NO₂ führen häufig zu Problemen, die sich darin äußern, daß eine braune NO₂-Fahne über dem Kamin einer Salpetersäure-Herstellungsanlage zu erkennen ist. Der Gesamtgehalt an NO_x in dem Abgas muß vor dem Ablassen in die Atmosphäre auf 200 ppm herabgesetzt werden. Es ist allgemein anerkannt, daß
- 25 der NO₂-Gehalt auf weniger als 75 bis 100 ppm herabgesetzt werden muß, um eine farblose Rauchfahne zu erzeugen.
- 30 Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf solche Abgase wird das in dem Abgas enthaltene Stickstoffdioxid (NO₂) während des Absorptions-Komplexbildungs-Prozesses nach der
- 35

folgenden Reaktionsgleichung in Stickoxid NO umgewandelt:



5 Das Stickstoffdioxid (NO_2) wird in der Waschflüssigkeit gelöst und anschließend durch FeII zu Stickoxid (NO) reduziert, das den entsprechenden Nitrosylkomplex FeII(NO)-EDTA bildet. Das NO kann in einer hohen Konzentration aus diesem Komplex freigesetzt werden. Das dabei entstandene FeIII-EDTA wird in einem
10 Elektrolysator zum aktiven FeII-EDTA reduziert. Daraus folgt, daß der Anteil an NO_2 , der in dem Abgas ursprünglich vorhanden ist, in NO umgewandelt wird, das in hochkonzentrierter Form außerordentlich wertvoll ist für die Herstellung des NO/ H_2 -Gemisches für die Hydroxylamin-Synthese. Daß diese Reaktion bei
15 der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens tatsächlich abläuft, ergibt sich aus den in den weiter unten folgenden Beispielen 2 und 3 beschriebenen Laborversuchen.

Da bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die
20 Absorption von NO_x in dem Absorber um so wirksamer ist, je niedriger die Temperatur der Absorptionslösung ist, wird die Absorptionslösung vor der Einführung in den Absorber auf eine Temperatur von 20 bis 40°C, vorzugsweise 30°C, abgekühlt. Dadurch wird das Absorptionsvermögen der Absorptionsflüssigkeit gegenüber dem Arbeiten bei einer Betriebstemperatur von
25 50°C mindestens um den Faktor 3,3 erhöht (bei 50°C beträgt $K_p = 287 \text{ bar}^{-1}$ und bei 35°C beträgt $K_p = 929 \text{ bar}^{-1}$). Dabei sinkt der NO-Gehalt des eingesetzten Abgases während des Durchgangs durch den Absorber von anfänglich beispielsweise 500 ppm auf
30 beispielsweise 100 ppm, während die Konzentration des FeII(NO)-EDTA-Komplexes in der angereicherten Absorptionslösung beispielsweise 12,5 mmol/l beträgt, d.h. der Umwandlungsgrad beträgt 0,25.

35 Andererseits wird die Desorption von NO aus dem

FeII(NO)-EDTA-Komplex in dem Desorber bestimmt durch die Werte der Gleichgewichtskonstanten (K_p) bei höheren Temperaturen, die durch die folgende Gleichung definiert ist:

5
$$K_p = \frac{y}{p \cdot (1-y)} = 9.58 \cdot 10^{-9} \exp (7792/T)$$

worin y den Umwandlungsgrad und p den Partialdruck von NO (in bar) bedeuten.

10

Bei 100°C beträgt K_p 11,3, d.h. der maximal erzielbare Partialdruck von NO während der Desorption ist auf einen Wert von weniger als 0,05 bar beschränkt. Durch Anwendung eines kondensierbaren Inertgases, wie z.B. Wasserdampf, können jedoch nach
15 der Entfernung des Inertgases durch Kondensation hohe NO-Konzentrationen erzielt werden. Durch diese Methode des Wasserdampf-Stripping lassen sich erfindungsgemäß hohe NO-Konzentrationen nach der Desorption erzielen, die für die praktische Synthese von Hydroxylamin außerordentlich vorteilhaft sind.

20

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 8 beschrieben.

25

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie umfaßt

30

- einen Absorber, in dessen unteren Abschnitt das NO_x sowie gegebenenfalls O₂ enthaltende Abgas eingeleitet wird und aus dem überkopf das von NO_x befreite Abgas abgezogen wird;

35

- einen Wärmeaustauscher, in dessen unteren Abschnitt die den FeII(NO)-EDTA-Komplex enthaltende wäßrige Lösung eingeführt wird zur Erhöhung ihrer Temperatur bis auf einen Wert in der Nähe ihres Siedepunktes, die dann überkopf abgezogen und in

einen Desorber eingeführt wird, während die aus einem Elektrolysatoren abgezogene und in den Kopf des Wärmeaustauschers eingeführte erhitzte regenerierte wäßrige FeII-EDTA-Lösung nach dem Abkühlen durch Wärmeaustausch als Bodenprodukt abgezogen und über einen Kühler in den Kopf des Absorbers zurückgeführt wird;

- einen Desorber, in dessen oberen Abschnitt die erhitzte wäßrige FeII(NO)-EDTA-Komplex-Lösung eingeleitet und im Gegenstromkontakt mit in den unteren Abschnitt des Desorbers eingeleitetem Wasserstoff und eingeleitetem Wasserdampf durch Desorption bei erhöhter Temperatur von dem komplex gebundenen NO befreit wird, wonach das in dem Absorber entstandene Gasgemisch aus NO, H₂ und Wasserdampf überkopf abgezogen und - nach Entfernung des Wasserdampfes in einem Kondensator und Rückführung des kondensierten Wasserdampfes in einen Reboiler, in dem der dem Desorber zugeführte Wasserdampf erzeugt wird - direkt der katalytischen Hydroxylaminsynthese zugeführt wird, während die als Bodenprodukt aus dem Desorber abgezogene wäßrige Lösung von FeII-EDTA einem Elektrolysatoren zugeführt wird, und

- einen aus Anoden- und Kathodenabteil bestehenden Elektrolysatoren, in dessen Kathodenabteil die aus dem Desorber abgezogene wäßrige FeII-EDTA-Lösung eingeführt wird zur Reduktion von eventuell darin enthaltenem FeIII-EDTA zu FeII-EDTA unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, der in den unteren Abschnitt des Desorbers eingeführt wird, während die regenerierte wäßrige FeII-EDTA-Lösung von erhöhter Temperatur zur stufenförmigen Abkühlung aus dem Kathodenabteil abgezogen und in den Wärmeaustauscher und von dort über den Kühler in den Absorber zurückgeführt wird, während der im Anodenabteil gebildete Sauerstoff abgezogen wird.

Bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung

ergeben sich aus den Unteransprüchen 10 bis 12.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 den schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens und den schematischen Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von Hydroxylamin aus NO_x und gegebenenfalls Sauerstoff enthaltenden Abgasen in Form eines schematischen Blockdiagramms; und

Fig. 2 der Verlauf der NO - und NO_2 -Konzentrationen während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem weiter unten beschriebenen Beispiel 2 in schematischer Darstellung.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einer beispielhaften Ausführungsform, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, näher erläutert. Diese Ausführungsform stellt ein typisches Beispiel für den Betrieb einer Pilot-Anlage für eine mögliche industrielle Anwendung dar.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen anhand bevorzugter Ausführungsformen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Bei diesem Beispiel werden 10 000 Nm_3/h eines Abgases mit einem NO_x -Gehalt von 500 mg/m^3 behandelt. Das eingesetzte Abgas ist bereits desulfurisiert nach einem der üblichen Naß-FGD-Verfahren. Die Temperatur des eingesetzten Abgases beträgt 50°C

und es enthält weniger als $100 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$.

Der eingesetzte Absorber (2) besteht aus einer gefüllten Säule mit einem Durchmesser von 1,4 m. Der Abgasstrom (1) wird am Boden in den Absorber (2) eingeführt und im Gegenstrom mit der am Kopf des Absorbers (2) eingeführten reaktionsfähigen Absorptionslösung kontaktiert. Letztere besteht aus einer wäßrigen Lösung, die $50 \text{ mmol/l FeII-EDTA-Komplex}$ enthielt (EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure). Der pH-Wert der Lösung wird zwischen 2,8 und 3,0 konstant gehalten. Die Lösung wird mit einer Strömungsrate von $14 \text{ m}^3/\text{h}$ am Kopf des Absorbers (2) durch ein geeignetes Stromverteilersystem eingeführt.

Es ist vorteilhaft, die Absorptionsflüssigkeit vor dem Eintreten in den Absorber (2) auf 30°C abzukühlen. Dadurch wird bewirkt, daß die Betriebstemperatur von 50°C auf 35°C sinkt, wodurch die Absorptionskapazität der Flüssigkeit um den Faktor 3,3 steigt (bei 50°C gilt $K_p = 287 \text{ bar}^{-1}$ und bei 35°C gilt $K_p = 929 \text{ bar}^{-1}$).

Der NO_x -Gehalt des Abgases nimmt während des Durchgangs durch den Absorber (2) von 500 auf 100 ppm ab, d.h. das aus dem Absorber (2) abgezogene gereinigte Abgas (3) enthält nur noch 100 ppm NO_x . Die in den Kopf des Absorbers (2) eingeführte Absorptionsflüssigkeit ist frei von NO , während die Konzentration der am Boden des Absorbers (2) anfallenden angereicherten Lösung von $\text{FeII(NO)-EDTA-Komplex}$ $12,5 \text{ mmol/l}$ beträgt, d.h. der Grad der Umwandlung beträgt 0,25.

Nach dem Abziehen der angereicherten Extraktionslösung aus dem Absorber (2) wird sie durch die Leitung (4) in den Boden des Wärmeaustauschers (5) eingeführt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um einen Flüssig-Flüssig-Wärmeaustauscher, der dazu dient, die Temperatur der angereicherten Absorptionslösung von 35°C auf eine Temperatur zu bringen, die so nahe wie möglich

beim Siedepunkt der Lösung liegt. Gleichzeitig wird in diesem Wärmeaustauscher (5) die heiße, von NO befreite Absorptionslösung vor ihrer Rückführung in den Absorber (2) auf die niedrigere Temperatur des Absorbers (2) heruntergekühlt. Diese Operation kann vorzugsweise in einem klassischen Mantel und Rohr-Wärmeaustauscher durchgeführt werden, in dem die kühle Flüssigkeit durch den Mantel fließt, während die heiße Flüssigkeit durch die Rohre fließt. Die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen der heißen und der kühlen Seite des Wärmeaustauschers (5) beträgt zweckmäßig 5 bis 15°C, vorzugsweise 10°C.

Der Wärmeübergang ist im vorliegenden Falle beträchtlich, denn 14 t/h einer wäßrigen Lösung müssen von 35 auf 90°C erhitzt werden. Das heißt, die Wärmeübergangsrate beträgt 1060 kW. Um diese Wärmeübergangsrate zu erreichen, ist eine Wärmeaustauscher-Oberfläche von etwa 120 m² erforderlich.

Die kühle, an NO verarmte Lösung verläßt den Wärmeaustauscher bei einer Temperatur von 45°C. Dieser Flüssigkeitsstrom muß bis auf 30°C weiter heruntergekühlt werden. Dieser Kühlvorgang wird in einem Kühler (13) durchgeführt, bei dem es sich vorzugsweise um einen zweiten Wärmeaustauscher handelt. Die kühlere Seite dieser Einheit wird mit Kühlwasser von nahezu Raumtemperatur beschickt. In diesem Falle beträgt die Wärmeübergangsrate 240 kW, die Temperaturdifferenz ΔT ist geringer als die in dem Haupt-Wärmeaustauscher (5) angewendete Temperaturdifferenz, und sie kann in der Größenordnung von 3 bis 8°C, vorzugsweise bei 5°C, liegen. Die in dem Kühler (13) erforderliche Wärmeaustausch-Oberfläche beträgt daher nur etwa 50 m².

Die in dem Wärmeaustauscher (5) bis auf 90°C erhitzte, an NO angereicherte Absorptionslösung wird durch die Leitung (6) in den Kopf eines Desorbers (7) eingeführt. In dem Desorber (7) wird der FeII-EDTA-Komplex regeneriert und das komplex gebundene NO wird in konzentrierter Form freigesetzt. Auch der

Desorber (7) besteht vorzugsweise aus einer gefüllten Säule. Der Durchmesser der Säule kann viel geringer sein als derjenige des Absorbers (2) und er kann beispielsweise 0,3 m betragen.

5

Die an NO angereicherte Absorptionslösung, die beim Durchgang durch den Flüssig/Flüssig-Wärmeaustauscher (5) auf beispielsweise 90°C erhitzt worden ist, wird in dem Desorber (7) im Gegenstrom zu dem durch die Leitung (10) in den unteren Abschnitt des Desorbers (7) mit einer Strömungsrate von z.B. 7,2 Nm³/h eingeführten Wasserstoff geführt, der in einem Elektroly-

10

sator (9) erzeugt wird. Außerdem wird Wasserdampf durch die Leitung (20) in den unteren Abschnitt des Desorbers (7) eingeführt. Der Wasserdampf wird in einem Reboiler (19) erzeugt.

15

Die volumetrische Strömungsrate des Wasserdampfes muß sorgfältig gesteuert bzw. kontrolliert werden und sie darf im vorliegenden Fall nicht weniger als 195 Nm³/h, entsprechend 160 kg/h, betragen.

20

Auf diese Weise entsteht am Kopf der Säule (7) ein Gasgemisch, das eine Temperatur hat, die nahe bei 100°C liegt. Der NO-Gehalt dieses Gasgemisches beträgt 1,9 Vol.-%, der H₂-Gehalt beträgt 3,5 Vol.-% und der Rest ist Wasserdampf. Dieses Gasgemisch wird durch die Leitung (15) aus dem Kopf des Desorbers

25

(7) abgezogen und durch einen Kondensator (16) geführt, in dem der gesamte Wasserdampf kondensiert, der durch die Leitung (18) in den Reboiler (19) zurückgeführt wird. Das durch die Leitung (17) mit einer Strömungsrate von 11,1 Nm³/h aus dem Kondensator (16) abgezogene Gasgemisch besteht zu 35 Vol.-%

30

aus NO und zu 65 Vol.-% aus H₂. Dieses Gasgemisch kann direkt für die großtechnische Herstellung von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion von Stickoxid mit Wasserstoff nach dem BASF-Verfahren verwendet werden.

35

Da die meisten industriellen Abgase 3 bis 5 Vol.-% Sauerstoff

enthalten, tritt dann, wenn der FeII-EDTA-Komplex im Absorber (2) mit diesem Sauerstoff enthaltenden Abgas in Kontakt kommt, eine unerwünschte Oxidation von FeII-EDTA zu FeIII-EDTA auf. Daher ist es unerlässlich, diesen oxidierten Komplex vor der Rückführung in den Absorber (2) zum FeII-EDTA-Komplex zu reduzieren. Diese Reduktion erfolgt vorzugsweise durch elektrolytische kathodische Reduktion.

Die am Boden des Desorbers (7) abgezogene, von NO befreite wäßrige Absorptionslösung wird daher zweckmäßig durch die Leitung (8) in das Kathodenabteil einer Elektrolysezelle (Elektrolysator (9)) eingeführt. Dabei ist es vorteilhaft, die Elektrolyse bei einer höheren Temperatur durchzuführen, da dadurch die Spannung der Elektrolysezelle niedriger gehalten werden kann. Aus diesem Grunde wird die Elektrolysezelle, d.h. der Elektrolysator (9), zwischen dem Boden des Desorbers (7) und der heißen Seite des Wärmeaustauschers (5) angeordnet.

Die Rate der Oxidation des FeII-EDTA-Komplexes im Absorber (2) kann wie folgt abgeschätzt werden: Laborversuche zeigen, daß die Oxidationsrate etwa 10 %/h beträgt. Dies entspricht im vorliegenden Beispiel einer Produktionsrate an FeIII-EDTA von 70 Mol/h. Für die elektrolytische Reduktion dieses Flüssigkeitsstroms in dem Elektrolysator (9) ist daher ein Strom von etwa 2 kA erforderlich.

Der für die Herstellung des Hydroxylamin-Synthesegasgemisches in dem Desorber (7) erforderliche Wasserstoff wird ebenfalls in dem Elektrolysator (9) gebildet. Da die NO-Entfernungsrate aus der wäßrigen Absorptionslösung in dem Desorber (7) im vorliegenden Beispiel 175 Mol/h (3,9 Nm³/h) betrug, bedeutet dies, daß für die Herstellung eines 65 Vol.-% H₂/35 Vol.-% NO-Gemisches 323 Mol/h (7,2 Nm³/h) Wasserstoff erzeugt werden müssen. Der für diese Wasserstoffbildung erforderliche Strom beträgt (bei einem Stromwirkungsgrad von 90 %) 20 kA.

Die Gesamtkapazität der Elektrolysezelle (9) beträgt somit 22 kA. Wenn man annimmt, daß die Stromdichte 2 kA/m² beträgt, folgt daraus, daß die Elektroden-Oberfläche in dem Elektroly-
sator (9) 11 m² betragen muß. Es muß eine in Anodenabteil und
5 Kathodenabteil unterteilte Elektrolysezelle verwendet werden, die eine Membran oder ein Diaphragma aus einem geeigneten Material als Trennelement enthält.

10 In dem Anodenabteil des Elektrolysators (9) wird aus den OH-- Ionen Sauerstoff in einer Gesamtmenge von 4,1 Nm³/h gebildet. Dieser Sauerstoff wird aus dem Anodenabteil des Elektrolysa-
tors (9) abgezogen.

15 Der Energieverbrauch der Elektrolysezelle beträgt etwa 66 kW, resultierend aus einem Strom von 22 kA und einer Zellspannung von 3 V.

Beispiel 2

20 Eine 300 ml-Waschflasche enthält 100 ml einer Flüssigkeit, die FeII-EDTA in einer Konzentration von 60 mMol/l enthält. Der anfängliche pH-Wert der Lösung beträgt 2,54, die Temperatur beträgt 21°C. Ein Gasstrom von 47 l/h wird durch die Lösung
geleitet. Das Gas besteht aus Stickstoff mit 170 ppm NO₂, 60
25 ppm NO und 3 Vol.-% Sauerstoff. Der Gesamtgehalt an NO_x des die Waschflasche verlassenden Gases wird kontinuierlich überwacht. Nach einer sehr kurzen Zeitspanne fällt die NO_x-Konzentration
am Auslaß auf einen Wert nahe bei 0. Der Strom wird 30 min
lang aufrechterhalten, der NO_x-Gehalt des austretenden Gases
30 bleibt bei einem Wert von nahe 0. Dann wird der Gasstrom ge-
stoppt.

Die Waschflasche wird dann in ein Ölbad von 100°C gesetzt und
es werden 47 l/h Stickstoff (der frei von Stickoxiden ist)
35 durch die in der Waschflasche enthaltene Flüssigkeit hindurch-

geleitet. Das austretende Gas zeigt einen sehr hohen NO-Peak mit einer maximalen Konzentration von 1200 ppm an. Es konnte kein NO₂ nachgewiesen werden. Die Integration des dabei erhaltenen Peaks zeigt, daß die Gesamtmenge an freigesetztem NO der Gesamtmenge an absorbiertem NO + NO₂ entsprach. Der pH-Wert der Lösung stieg während des Versuchs von 2,54 auf 2,76. Der Verlauf der NO- und NO₂-Konzentrationen während dieses Versuchs in dem Austrittsgas ist in der Fig. 2 der beiliegenden Zeichnungen schematisch dargestellt.

10

Beispiel 3

In eine Labor-Siebplatten-Säule mit einer Höhe von 50 cm und einem Innendurchmesser von 3 cm wurde eine 60 mMol/l FeII-EDTA enthaltende Flüssigkeit in den Kopf eingeleitet. Im Gegenstrom zu der Flüssigkeit wurde ein von unten nach oben strömendes Gas mit einer konstanten Rate von 60 l/h eingeführt. Das Gas bestand aus Stickstoff mit 3 Vol.-% Sauerstoff und 1000 ppm Stickstoffoxiden. Der NO₂-Gehalt betrug 300 ppm, der NO-Gehalt betrug 700 ppm.

20

Die Strömungsrate der Flüssigkeit wurde bei 1 l/h gehalten. Das aus der Säule austretende Gas wurde auf seinen NO_x-Gehalt kontinuierlich überwacht. Das austretende Gas war frei von NO_x. Alle Stickstoffoxide waren absorbiert worden. Die Bestimmung des Gehaltes der Flüssigkeit an reduzierbarem Stickstoff ergab eine Konzentration von 2,3 mMol/l.

25

Die Verringerung des Flüssigkeitsstromes auf 500 ml/l führte zu keiner Änderung des NO_x-Gehaltes in dem austretenden Gas, der weiterhin bei einem Wert nahe bei 0 blieb. Der Gehalt der Flüssigkeit an reduzierbarem Stickstoff stieg auf 4,0 mMol/l.

30

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin aus NO_x und gegebenenfalls O_2 enthaltenden Abgasen durch gleichzeitiges Entsticken der Abgase und Synthese von Hydroxylamin durch katalytische Reduktion von NO mit Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:
- 10 (a) ein NO_x enthaltendes Abgas wird in den unteren Abschnitt eines Absorbers eingeleitet, in dem das in dem Abgas enthaltende NO_x im Gegenstromkontakt mit einer in den Kopf des Absorbers eingeführten wäßrigen Lösung von FeII-EDTA bei verhältnismäßig niedriger Temperatur absorbiert wird unter Bildung eines in der wäßrigen Lösung gelösten $\text{FeII(NO)-EDTA-Komplexes}$, der zusammen mit der ihn enthaltenden wäßrigen Lösung als Bodenprodukt aus dem Absorber abgezogen und über einen Wärmeaustauscher zur Erhöhung seiner Temperatur als Kopfprodukt in einen Desorber eingeführt wird, während das von NO_x befreite Abgas überkopf aus dem Absorber abgezogen wird,
- 15 (b) aus der in den Kopf des Desorbers eingeführten wäßrigen Lösung des $\text{FeII(NO)-EDTA-Komplexes}$ mit erhöhter Temperatur wird das NO im Gegenstromkontakt mit in den unteren Abschnitt des Desorbers aus einem Reboiler eingeführtem Wasserdampf und aus einem Elektrolysator eingeführtem Wasserstoff desorbiert und die dabei erhaltene, den gelösten FeII-EDTA-Komplex enthaltende wäßrige Lösung wird als Bodenprodukt aus dem Desorber abgezogen und über einen Elektrolysator zur Reduktion von eventuell darin enthaltenem FeIII-EDTA zu FeII-EDTA und über einen Wärmeaustauscher sowie einen Kühler zur stufenförmigen Herabsetzung ihrer Temperatur in den oberen Abschnitt des Absorbers im Kreislauf zurückgeführt, und
- 25 (c) das aus dem Desorber überkopf abgezogene Gasgemisch aus
- 30
- 35

NO, H₂ und Wasserdampf wird nach der Entfernung des Wasserdampfes in einem Kondensator und Rückführung des kondensierten Wasserdampfes in den Reboiler der direkten katalytischen Synthese von Hydroxylamin zugeführt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorption des NO_x aus dem Abgas in dem Absorber bei einer Temperatur von 25 bis 35°C, vorzugsweise bei 30°C, durchgeführt wird, während die Desorption des NO aus der wäßrigen FeII(NO)-EDTA-Lösung im Desorber bei einer Temperatur von 80 bis 100°C, vorzugsweise bei 90°C, durchgeführt wird.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Abgas in den Absorber ein desulfuriertes Abgas mit einem NO_x-Gehalt von 200 bis 4 000, vorzugsweise von 500 ppm, und einem SO₂-Gehalt von weniger als 100 mg SO₂/m³ und einer Temperatur von 50°C eingeführt wird.

15

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Abgas verwendet wird, das NO im Gemisch mit NO₂ sowie gegebenenfalls 3 bis 5 Vol.-% O₂ enthält.

20

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Desorber die wäßrige FeII(NO)-EDTA-Lösung und gasförmiger Wasserstoff sowie Wasserdampf in solchen Mengen eingeführt werden, daß das den Desorber verlassende Gasgemisch nach der Kondensation und Entfernung des Wasserdampfes etwa 35 Vol.-% NO und 65 Vol.-% H₂ enthält.

25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeaustauscher ein Mantel und Rohr-Wärmeaustauscher verwendet wird, in dem die Temperaturdifferenz zwischen der heißen und der kühlen Seite 5 bis 15°C, vorzugsweise 10°C, beträgt.

30

35

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kühler ein Wärmeaustauscher verwendet wird, bei dem die Temperaturdifferenz zwischen wärmerer und kühlerer Seite 4 bis 8°C, vorzugsweise 5°C, beträgt.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung in dem Absorber zwischen 2,8 und 3,0 konstant gehalten wird.

10

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt

15

- einen Absorber (2), in dessen unteren Abschnitt das NO_x sowie gegebenenfalls O₂ enthaltende Abgas (1) eingeleitet wird und aus dem überkopf das von NO_x befreite Abgas (3) abgezogen wird;

20

- einen Wärmeaustauscher (5), in dessen unteren Abschnitt die den FeII(NO)-EDTA-Komplex enthaltende wäßrige Lösung eingeführt wird zur Erhöhung ihrer Temperatur bis auf einen Wert in der Nähe ihres Siedepunktes, die dann überkopf durch die Leitung (6) abgezogen und in einen Desorber (7) eingeleitet wird, während die aus einem Elektrolysator (9) über die Leitung (11) abgezogene und in den Kopf des Wärmeaustauschers (5) eingeführte erhitzte regenerierte wäßrige FeII-EDTA-Lösung nach dem Abkühlen durch Wärmeaustausch als Bodenprodukt abgezogen und durch die Leitung (12) über einen Kühler (13) durch die Leitung (14) in den Kopf des Absorbers (2) zurückgeführt wird;

25

- einen Desorber (7), in dessen oberen Abschnitt die erhitzte wäßrige FeII(NO)-EDTA-Komplex-Lösung durch die Leitung (6) eingeleitet und im Gegenstromkontakt mit in den unteren Abschnitt des Desorbers (7) durch die Leitung (10) eingeleitetem Wasserstoff und durch die Leitung (20) eingeleitetem Wasserdampf durch Desorption bei erhöhter Temperatur von dem komplex gebundenen NO befreit wird, wonach das in dem Absorber ent-

35

standene Gasgemisch aus NO, H₂ und Wasserdampf durch die Leitung (15) überkopf abgezogen und - nach Entfernung des Wasserdampfes in dem Kondensator (16) und Rückführung des kondensierten Wasserdampfes durch die Leitung (18) in einen Reboiler (19), in dem der durch die Leitung (20) dem Desorber zugeführte Wasserdampf erzeugt wird - durch die Leitung (17) direkt der katalytischen Hydroxylaminsynthese zugeführt wird, während die als Bodenprodukt aus dem Desorber (7) abgezogene wäßrige Lösung von FeII-EDTA durch die Leitung (8) dem Elektrolysator (9) zugeführt wird, und

- einen aus Anoden- und Kathodenabteil bestehenden Elektrolysator (9), in dessen Kathodenabteil die aus dem Desorber (7) durch die Leitung (8) abgezogene wäßrige FeII-EDTA-Lösung eingeführt wird zur Reduktion von eventuell darin enthaltenem FeIII-EDTA zu FeII-EDTA unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, der über die Leitung (10) in den unteren Abschnitt des Desorbers (7) eingeführt wird, während die regenerierte wäßrige FeII-EDTA-Lösung von erhöhter Temperatur zur stufenförmigen Abkühlung aus dem Kathodenabteil abgezogen und über die Leitung (11) in den Wärmeaustauscher (5) und von dort über den Kühler (13) in den Absorber (2) zurückgeführt wird und der im Anodenabteil gebildete Sauerstoff abgezogen wird.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Desorber (7) eine gefüllte Säule ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeaustauscher (5) ein Mantel und Rohr-Wärmeaustauscher ist, bei dem die Temperaturdifferenz zwischen der heißen und der kühlen Seite 5 bis 15°C, vorzugsweise 10°C, beträgt.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühler (13) ein Wärmeaustauscher ist,,

bei dem die Temperaturdifferenz zwischen wärmerer und kühlerer Seite 4 bis 8°C, vorzugsweise 5°C, beträgt.

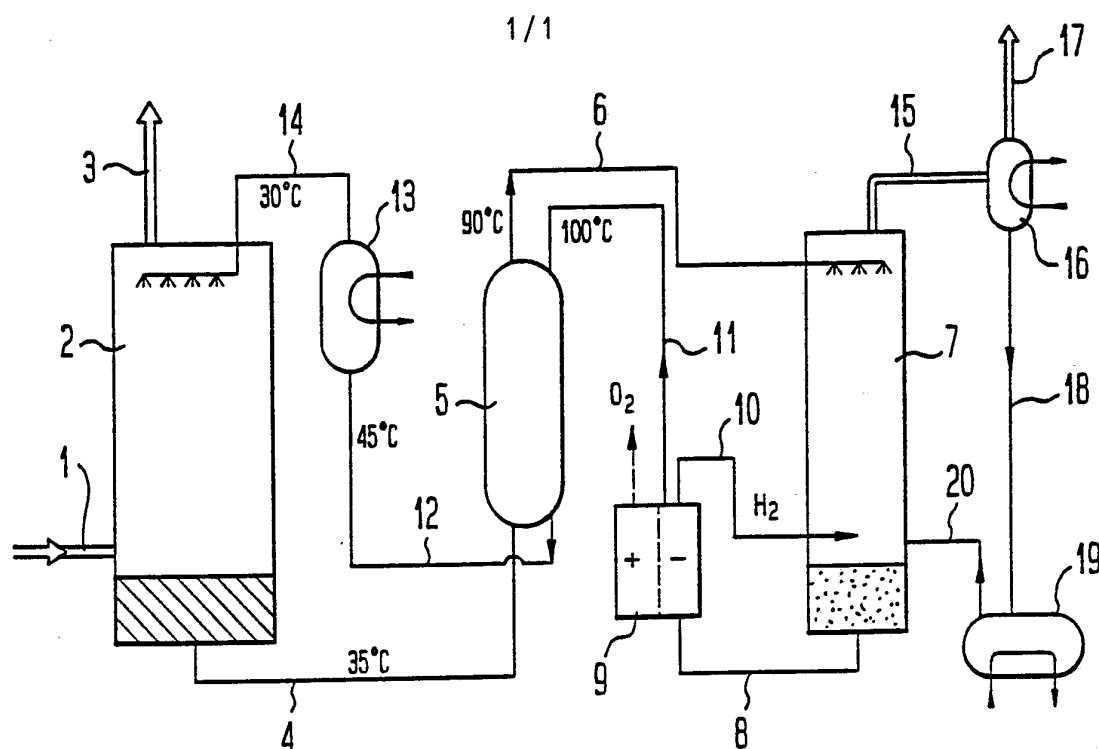


Fig. 1

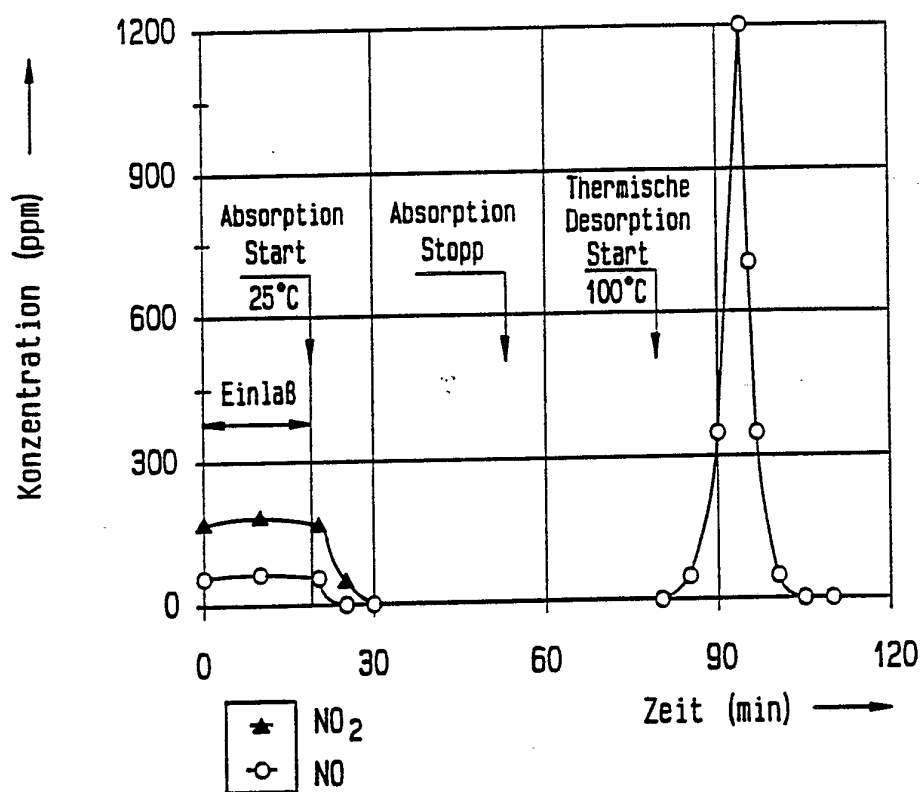


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B21/14;

B01D53/34

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 5 C01B ; 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,8 801 253 (BOGUSLAWSKI) 25 February 1988 see page 6, line 13 - line 19; claims 1,4	1
A	US,A,4 957 716 (CICHANOWICZ ET AL.) 18 September 1990 see claims 1,2,7,8,10,11	1,9
A	EP,A,0 216 388 (LINDE) 1 April 1987 see the whole document	1,9
A	EP,A,0 041 819 (BOLME) 16 December 1981 see claims 1,2	1,9
	--- -/-	

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

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier 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

26 February 1993 (26.02.93)

Date of mailing of the international search report

22 March 1993 (22.03.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02381

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,A,4 115 523 (ALLIED CHEM CORP) 19 September 1978 cited in the application ---	
A	US,A,3 313 595 (JOCKERS ET AL.) 11 April 1967 cited in the application & DE,C,1 177 118 ---	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202381
SA 66194

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

26/02/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8801253	25-02-88	DE-A- 3627429	18-02-88
US-A-4957716	18-09-90	None	
EP-A-0216388	01-04-87	DE-A- 3612123	09-04-87
		JP-A- 62216627	24-09-87
		US-A- 4885146	05-12-89
EP-A-0041819	16-12-81	GB-A- 2078781	13-01-82
US-A-4115523	19-09-78	None	
US-A-3313595		CH-A- 464156	
		DE-B- 1177118	
		FR-A- 1392764	
		GB-A- 1046656	
		NL-C- 123476	
		NL-A- 6402320	09-09-64

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

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

Int.Kl. 5 C01B21/14; B01D53/34

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C01B ; B01D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN** ⁹

Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,8 801 253 (BOGUSLAWSKI) 25. Februar 1988 siehe Seite 6, Zeile 13 - Zeile 19; Ansprüche 1,4 ---	1
A	US,A,4 957 716 (CICHANOWICZ ET AL.) 18. September 1990 siehe Ansprüche 1,2,7,8,10,11 ---	1,9
A	EP,A,0 216 388 (LINDE) 1. April 1987 siehe das ganze Dokument ---	1,9
A	EP,A,0 041 819 (BOLME) 16. Dezember 1981 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,9
	--- -/--	

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :

- "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 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
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26.FEBRUAR 1993	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22. 03. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ZALM W.E.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 115 523 (ALLIED CHEM CORP) 19. September 1978 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US,A,3 313 595 (JOCKERS ET AL.) 11. April 1967 in der Anmeldung erwähnt & DE,C,1 177 118 -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202381
SA 66194

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26/02/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8801253	25-02-88	DE-A- 3627429	18-02-88
US-A-4957716	18-09-90	Keine	
EP-A-0216388	01-04-87	DE-A- 3612123	09-04-87
		JP-A- 62216627	24-09-87
		US-A- 4885146	05-12-89
EP-A-0041819	16-12-81	GB-A- 2078781	13-01-82
US-A-4115523	19-09-78	Keine	
US-A-3313595		CH-A- 464156	
		DE-B- 1177118	
		FR-A- 1392764	
		GB-A- 1046656	
		NL-C- 123476	
		NL-A- 6402320	09-09-64

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82