

J. Q.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

04-99771

54. TITULO

"Proceso para el retiro de oxidos de nitrogeno"

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

B01D 53/86

71. SOLICITANTE

W HDE GMBH

DOMICILIO

Dortmund, Alemania

74. APODERADO

Gustavo Hollmann Restrepo

22. BOGOTA, D.C.,

6 de octubre de 2004

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **UHDE GMBH**

Dirección: **Friedrich-Uhde-Strasse 15,**
44141 Dortmund, Alemania

Nacionalidad o Domicilio: **Dortmund, Alemania**

Lugar de Constitución: **Alemania**

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

③
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO**

Dirección **Cra. 11ª No. 94-76 - Of. 308**

Teléfono: **6161948**

Fax: **6163976**

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☒

Cual _____

Número **2.878.023** TP **5903**

④
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **SCHWEFER Meinhard**

Dirección **Auf'm Ufer 12,**

Nacionalidad o Domicilio: **59872 Meschede, Alemania**

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP03/02958** Fecha **Marzo 21 de 2003**

Publicación Internacional No. **WO 03/084646 A1** Fecha **Octubre 16 de 2003**

⑥ Título (54) **"PROCESO PARA EL RETIRO DE OXIDOS DE NITROGENO".**

⑦ Clasificación Internacional (51) **B01D 53/86**

⑧ PRIORIDAD:

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Alemania

(32) Fecha

Abril 9, 2002

(31) Número de Solicitud

102 15 605.0

⑨ Comprobante de pago No. **04 - 78.191**

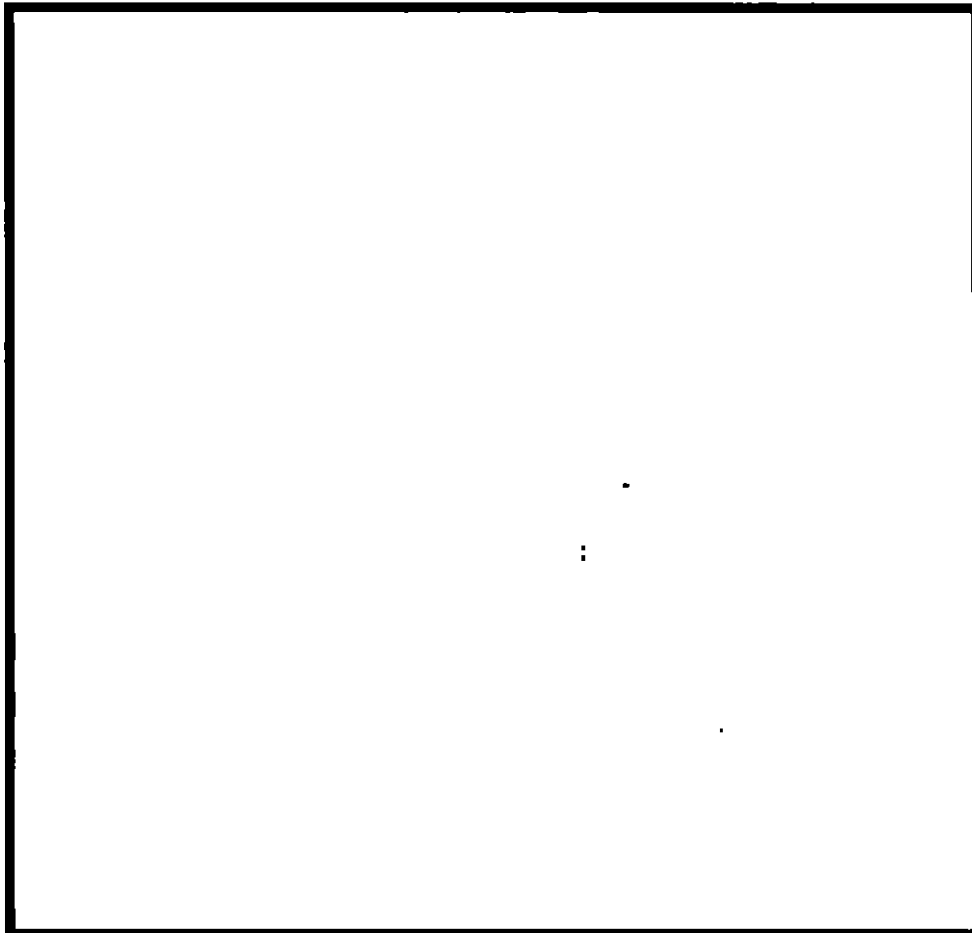
Fecha **Octubre 5 de 2004**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario , ver reverso de esta página.

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros Reporte de Búsqueda Internacional.

(11) FIGURA CARACTERISTICA



(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

FIRMA:

C.C. 2.878.023 Bogotá T.P. 5903

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

Continuación nombre, dirección y domicilio de inventores:

<u>Nombre</u>	<u>Dirección</u>	<u>Domicilio</u>
GROVES Michael	IsenbergerWeg 12,	45529 Hattingen, Alemania

Otros anexos que se acompañan a la solicitud.

Copia del formulario de presentación de la solicitud PCT internacional.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 04099771 00000000 Folios: 43
Fecha (RMB): 2004-10-06 16:40:20
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 78,191
FECHA : OCTUBRE 5 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	31535190	05/10/2004	2,110,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	\$ 422,000.

SOM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(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
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084646 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 53/86
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02958
(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2003 (21.03.2003)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
102 15 605.0 9. April 2002 (09.04.2002) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): UHDE GMBH [DE/DE]: Friedrich-Uhde-Strasse 15,
44141 Dortmund (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(72) Erfinder: und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEFER, Mein-
hard [DE/DE]: Auf'm Ufer 12, 59872 Meschede (DE).
GRÖNEN, Michael [CH/DE]: Isenberger Weg 12, 45529
Hattingen (DE).
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26,
60488 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: DENITRIFICATION METHOD

(54) Bezeichnung: ENTSTICKUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: Disclosed is a method for reducing the content of NO_x and N₂O in gases, especially in process gases and off gases, comprising the following steps: a) at least one reducing agent containing nitrogen is added to the gas containing NO_x and N₂O in an amount required for at least full reduction of the NO_x; b) a hydrocarbon from carbon monoxide, hydrogen or a mixture of one or several of said gases is added to the gas containing NO_x and N₂O for the reduction the N₂O; and c) the gas mixture is guided into at least one reaction zone with temperatures of up to 450 °C, containing one or several zeolites loaded with iron. The method can especially be used in the production of nitre in off gases from power plants or in gas turbines.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N₂O in Gasen, insbesondere in Prozessgasen und Abgasen, umfassend die Massnahmen: a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels zu dem NO_x und N₂O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird. b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N₂O enthaltenden Gas für die Reduktion des N₂O, und c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen von bis zu 450 °C, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält. Das Verfahren lässt sich insbesondere bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen einsetzen.

WO 03/084646 A1

Entstickungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehaltes von Stickoxiden aus Ab- oder Prozessgasen

Bei vielen Prozessen, wie z. B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂ (zusammen bezeichnet als NO_x) sowie Lachgas N₂O beladenes Abgas. Während NO und NO₂ seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Masse auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Masse zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO_x-Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von N₂O einerseits und NO_x andererseits bestehen zahlreiche Möglichkeiten, die in zweistufigen Prozessen in geeigneter Weise kombiniert werden können.

Aus der EP-A-393,917 ist bekannt, dass Stickoxide mittels Ammoniak und ausgewählten Zeolith-Katalysatoren, aus Gasen entfernt werden können. Diese Schrift beschreibt allerdings nur die Reduktion von NO_x mittels Ammoniak. Als Zeolithe werden die Typen USY, Beta und ZSM-20 vorgeschlagen, die große Poren und ein spezielles Siliciumdioxid-zu-Aluminiumoxid-Verhältnis aufweisen.

Aus Chem. Commun. 2000, 745-6, ist bekannt, dass N_2O mit Methan in der Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff und in Gegenwart eines eisenbeladenen Zeolithen vom Typ Beta (= BEA) selektiv katalytisch reduziert werden kann.

Die JP-A-09/000,884 offenbart ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an N_2O und NO bei dem als Reduktionsmittel Ammoniak, Alkohole und/oder Kohlenwasserstoffe und als Katalysator Zeolithe vom Typ Pentasil oder Mordenit eingesetzt werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik wird durch die vorliegende Erfindung ein einfaches, aber äußerst wirtschaftlich arbeitendes Verfahren bereitgestellt, das bei niedrigen Betriebstemperaturen ausgezeichnete Umsätze sowohl für den NO_x - als auch für den N_2O - Abbau liefert.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei der Reduktion von N_2O aus NO_x -haltigen Gasen das NO_x auf den Abbau des N_2O einen inhibierenden Effekt ausübt, und dass bei vollständiger Reduktion des NO_x eine verbesserte Reduktion des N_2O erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels, insbesondere von Ammoniak, zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird,
- b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas für die Reduktion des N_2O , und
- c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen bis zu 450°C , die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, vorzugsweise mit Eisen beladene Zeolithe enthaltend aus Zwölfringen bestehende Kanäle, insbesondere mit Eisen beladene Zeolithe,

deren sämtliche Kanäle aus Zwölffringen bestehen, ganz besonders bevorzugt mit Eisen beladene Zeolithe vom Typ BEA oder FAU.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das N_2O und NO_x enthaltende Gas zunächst mit Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel und Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff gemischt und anschließend zum Abbau von N_2O und NO_x jeweils durch Reduktion bei einer Temperatur von weniger als $450^\circ C$ über den/die mit Eisen beladenen Zeolithe geleitet.

Nach Merkmal a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel in einer solchen Menge zuzusetzen, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird. Unter der für die vollständige Reduktion des NO_x notwendigen Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des NO_x im Gasgemisch bis auf einen Restgehalt von kleiner als 10 ppm, vorzugsweise kleiner als 5 ppm und insbesondere kleiner als 1 ppm zu reduzieren.

Als Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel können beliebige Verbindungen herangezogen werden, solange diese zur Reduktion von NO_x in der Lage sind. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, wie Azane, Hydroxyderivate von Azanen, sowie Amine, Oxime, Carbamate, Harnstoff oder Harnstoffderivate.

Beispiele für Azane sind Hydrazin und ganz besonders Ammoniak.

Beispiele für Hydroxyderivate von Azanen sind Hydroxylamin.

Beispiele für Amine sind primäre aliphatische Amine, wie Methylamin.

Ein Beispiel für Carbamate ist Ammoniumcarbamat.

Beispiele für Harnstoffderivate sind N,N'-substituierte Harnstoffe, wie N,N'-Dimethylharnstoff. Harnstoffe und Harnstoffderivate werden vorzugsweise in Form von wässrigen Lösungen eingesetzt.

Nach Merkmal b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der Kohlenwasserstoff, das Kohlenmonoxid und/oder der Wasserstoff zur Reduktion des N_2O zugesetzt. Diese Reduktionsmittel sind dabei in einer solchen Menge zuzusetzen, wie zur Reduktion des N_2O benötigt wird. Darunter wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des N_2O im Gasgemisch vollständig oder bis zur gewünschten Endkonzentration zu reduzieren.

Im allgemeinen beträgt die Temperatur in der Reaktionszone 200 bis 450°C, vorzugsweise 250 bis 450°C.

Die Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

Bei Verwendung mehrerer und verschiedener Zeolithkatalysatoren können diese miteinander vermengt sein oder auch nacheinander angeordnet sein. Letztere Anordnung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der eingangsseitig angeordnete Zeolith besonders die NO_x -Reduktion mittels Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel katalysiert und/oder der ausgangssseitig angeordnete Zeolith besonders die N_2O -Reduktion katalysiert.

Auf diese Weise kann der NO_x -Gehalt in der ersten Zeolithzone besonders schnell und vollständig reduziert werden, so dass der nachgeordnete Zeolith seine Funktion zur N_2O -Reduktion in vollem Umfang erfüllen kann, da das die N_2O -Reduktion nachteilig beeinflussende NO_x schon vor Eintritt in die zweite Zone vollständig abgebaut wurde.

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung werden für das NO_x Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel, insbesondere Ammoniak, und für das N_2O Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder deren Gemische, wie z.B. Synthesegas, eingesetzt.

Die zugesetzte Menge an Reduktionsmittel zur Reduktion des N_2O richtet sich im wesentlichen nach dem gewünschten Abbaugrad des N_2O und nach der Art des verwendeten Reduktionsmittels. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen wie z.B. von Methan oder auch von Propan beträgt die benötigte Menge etwa 0,2 – 1 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O . Bevorzugt sind Mengen von 0,2 - 0,7 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O , insbesondere 0,2 - 0,5 mol Kohlenwasserstoff / 1 mol zu reduzierendes N_2O .

Diese Menge ist sehr gering verglichen mit sonstigen, in der Literatur angegebenen Werten (vgl. z.B. Figur 4 in JP-A-90/00,884). Dass dennoch ein hoher N_2O -Abbau erzielt wird, lässt sich durch die vollständige NO_x -Reduktion erklären, wie erfindungsgemäß gefordert. Dieses ist ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da insbesondere bei hohen Abbauraten an N_2O die Kosten für das zugesetzte Reduktionsmittel die Ökonomie des Verfahrens empfindlich beeinflussen.

Die Aussagen zu den Mengen der verwendeten Reduktionsmittel gelten selbstverständlich nur für den Fall, dass die Reduktion der abzubauenen Stickoxide keinen sonstigen, beispielsweise kinetischen Hemmnissen unterworfen ist. Derartige Hemmnisse sind dem Fachmann bekannt. So ist beispielsweise für eine gegebene Redoxreaktion immer eine gewisse Mindesttemperatur und Mindestverweilzeit im Reaktorbett erforderlich. So läuft die NO_x -Reduktion mittels NH_3 so schnell ab, dass die kinetischen Hemmnisse der Reaktion auch für hohe Raumgeschwindigkeiten ($>50.000 \text{ h}^{-1}$) schon bei Temperaturen von 200°C überwunden sind, während die N_2O -Reduktion, z.B. bei der Verwendung von Methan, erst bei deutlich höheren Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) und kleineren Raumgeschwindigkeiten (ca. 10.000 h^{-1}) vollständig abläuft.

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens ist aber auch noch oben limitiert. So bewirken zu hohe Temperaturen ($> 450^{\circ}\text{C}$) eine partielle Oxidation der zugesetzten Reduktionsmittels mit im Abgas vorhandenem Sauerstoff, so dass diese nicht mehr zur Reduktion des NO_x und N_2O zur Verfügung stehen. Dies gilt insbesondere für das zugesetzte Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel. Die NO_x -Reduktion ist dann nicht mehr vollständig, was zur Folge hat, dass auch die N_2O -Reduktion gehemmt wird.

Besonders bevorzugt als Reduktionsmittel für N_2O werden gesättigte Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Synthesegas oder LPG.

Ganz besonders bevorzugt wird Methan. Dieses wird insbesondere in Kombination mit eisenbeladenem Zeolith vom Typ BEA eingesetzt.

Die zugesetzte Menge an Stickstoff enthaltendem Reduktionsmittel muß dabei so ausgewählt werden, wie zur vollständigen Reduktion von NO_x erforderlich ist. Im Falle von Ammoniak beträgt die stöchiometrisch notwendige Menge für einen vollständigen Abbau des NO_x 1,33 (8/6) molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO_x . Es hat sich herausgestellt, dass bei steigendem Druck bzw. bei sinkenden Reaktionstemperaturen die für einen vollständigen Abbau des NO_x erforderliche Menge an Ammoniak von den oben erwähnten 1,33 molaren Anteilen auf 0,9 molare Anteile sinkt. Gegebenenfalls wird ein geringer Anteil von Ammoniak auch bei der N_2O Reduktion verbraucht, so dass unter Umständen für die vollständige NO_x Reduktion eine entsprechend größere Menge an Ammoniak einzusetzen ist, beispielsweise bis zu 1,5 molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an NO_x .

Als Katalysatoren finden die oben definierten eisenbeladene Zeolithe oder Mischungen von eisenbeladenen Zeolithen Verwendung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass mit derartigen Katalysatoren bei vollständiger NO_x Reduktion eine sehr effiziente N_2O Reduktion vorgenommen werden kann.

Unter den vorliegenden Verfahrensbedingungen wirkt das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel hauptsächlich als Reduktionsmittel für NO_x und die Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff reduzieren praktisch selektiv das im Gas enthaltene N_2O .

Die Ausführung der Reaktionszone ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in einem Röhrenreaktor oder Radialkorbreaktor angeordnet sein. Auch die Art der Einbringung der gasförmigen Reduktionsmittel in den zu behandelnden Gasstrom ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, solange dieses in Stromrichtung vor der Reaktionszone erfolgt. Sie kann zum Beispiel in der Eintrittsleitung vor dem Behälter für das Katalysatorbett oder unmittelbar vor dem Bett erfolgen. Die Reduktionsmittel können in Form von Gase oder auch in Form einer Flüssigkeit bzw. wässrigen Lösung eingebracht werden, die im zu behandelnden Gasstrom verdampft.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reduktionsmittel für NO_x bzw. für N_2O kann beliebig gewählt werden. So kann die Reihenfolge der Schritte a) und b) vertauscht werden oder beide Typen von Reduktionsmitteln können in einem Schritt zugeführt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und können an sich bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel, enthalten.

In den Katalysator integriert oder nachgeschaltet oder sonstwie verbunden kann ein Katalysator oder eine Katalysatorkomponente zur Oxidation von eventuell nicht umgesetztem oder von partiell oxidiertem Stoff aus der Gruppe, die von einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise CH_4 , oder C_3H_8 , sowie CO und H_2 gebildet wird, sein.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. 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 eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen 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 Aluminiumsilikate 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% (Eisen berechnet als Fe_2O_3).

Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Zeolithe sind vom FAU-Typ und insbesondere vom BEA-Typ.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 200 bis 200.000 h^{-1} , vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h^{-1} , bezogen auf das Katalysatorvolumen, über den Katalysator geleitet.

Unter dem Begriff Raumgeschwindigkeit ist dabei der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch pro Stunde bezogen auf einen Volumenanteil Katalysator zu verstehen.

Die Raumgeschwindigkeit kann somit über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt, wobei ein höherer Betriebsdruck den Verbrauch an Reduktionsmittel, die Nebenproduktbildung und den Schlupf verringert.

Die Einspeisung des Reduktionsmittels in das zu behandelnde Gas erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%.

Im allgemeinen wird eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da höhere Wassergehalte höhere Betriebstemperaturen erforderlich machen würden. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten und ist somit dem jeweils gewählten Einzelfall anzupassen.

Auch die Anwesenheit von CO₂ sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N₂O- und NO_x-Abbau auswirken würden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet auch in Gegenwart von O₂, da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren entsprechende Selektivitäten aufweisen, die bei Temperaturen <450°C eine Reaktion des gasförmigen Reduktionsmittels, wie NH₃, mit O₂ unterdrücken.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszone zu berücksichtigen.

Die mit dem vorliegenden Verfahren bei niedrigen Betriebstemperaturen erzielbaren Umsätze für N_2O und NO_x liegen für NO_x bei nahezu 100 % und für N_2O vorzugsweise bei > 70%, insbesondere bei > 80%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des N_2O und NO_x Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik überlegen.

Infolge der nahezu vollständigen NO_x -Reduktion wird auch ein besonders hoher Abbaugrad an N_2O erreicht und es wird ein überraschend geringer Verbrauch des Reduktionsmittels für N_2O erreicht, was ein Vorteil der Erfindung ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen zum Einsatz kommen. In diesen Prozessen fallen stickoxiddhaltige Prozeß- und Abgase an, die mit Hilfe des hier aufgezeigten Verfahrens kostengünstig entstickt werden können.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird einem Stickoxide enthaltenden Gas ein Gemisch aus CH_4 und NH_3 zugemischt und beides wird zusammen in einen Reaktor, welcher einen eisenbeladenen Zeolith vom Typ BEA enthält, geleitet und dort entstickt. Das gereinigte Abgas wird in die Atmosphäre geleitet. Anstelle der vorherigen Mischung von Methan und Ammoniak können die Gase dem Stickoxide enthaltenden Gas vor dem Eintritt in den Reaktor auch getrennt zugeführt werden.

Beispiele

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden in einem Laboraufbau realisiert und veranschaulichen die Erfindung.

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith-Katalysator vom Typ BEA verwendet, welcher als Granulat mit einer Korngröße von 0,7 –1,4 mm eingesetzt wurde.

Als Vorrichtung zur Minderung des N_2O -Gehaltes kam in den nachstehenden Beispielen ein Rohrreaktor zum Einsatz, welcher mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt war, dass bezogen auf den eintretenden Gasstrom ein Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} resultierte. Die Temperatur des Gases am Eintritt des Reaktors wurde durch Beheizung auf 340°C eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

Die Zusammensetzung des zu behandelnden Gasgemisches betrug:

1500 ppm N_2O ; 600 ppm NO_x , 2,5 %vol O_2 , 0,4% H_2O in N_2 .

Vor Eintritt des Gasstromes in das Katalysatorbett erfolgte die Zugabe von Ammoniak und Methan bzw. Propan.

In Abhängigkeit der zugesetzten Mengen an Reduktionsmitteln wurden am Reaktoraustritt folgende Restkonzentrationen an N_2O und NO_x erhalten:

Beispiel	Zugesetzte Menge an NH_3	Zugesetzte Menge an CH_4	Zugesetzte Menge an C_3H_8	N_2O -Restkonzentration	NO_x -Restkonzentration
1	700 ppm	450 ppm	-	897 ppm	16 ppm
2	800 ppm	450 ppm	-	25 ppm	0 ppm
3	500 ppm	-	500 ppm	425 ppm	26 ppm
4	600 ppm	-	500 ppm	129 ppm	2 ppm

Wie obiger Tabelle zu entnehmen ist, wurde dann ein hoher N_2O -Abbau erzielt, wenn die NO_x -Reduktion mittels NH_3 -Zugabe vollständig ist, wie dies in den

Beispielen 2 und 4 der Fall ist. Selbst geringe NO_x -Restkonzentrationen, wie in Beispielen 1 und 3 gezeigt, inhibieren noch den N_2O -Abbau.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden damit hohe Abbauraten für N_2O und NO_x bei niedriger Temperatur erreicht. Die Erfindung ist damit dem Stand der Technik, wie in JP-A-90/00,884 offenbart, deutlich überlegen. Angegeben werden hier N_2O - Abbauleistungen von nur ca. 60-80% bei einer deutlich höheren Temperatur von 450°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:
 - a) Zugabe mindestens eines Stickstoff enthaltenden Reduktionsmittels zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie mindestens zur vollständigen Reduktion des NO_x benötigt wird,
 - b) Zugabe eines Kohlenwasserstoffes, von Kohlenmonoxid, von Wasserstoff oder von einem Gemisch einer oder mehrerer dieser Gase zu dem NO_x und N_2O enthaltenden Gas für die Reduktion des N_2O , und
 - c) Leiten des Gasgemisches in mindestens eine Reaktionszone mit Temperaturen bis zu 450°C , die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel Ammoniak ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Reaktionszone einen mit Eisen beladenen Zeolith enthält, der aus Zwölfringen bestehende Kanäle aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Kanäle des mit Eisen beladenen Zeolith aus Zwölfringen bestehen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Eisen beladene Zeolith vom Typ BEA oder FAU ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Stickstoff enthaltende Reduktionsmittel Ammoniak ist und dass als Reduktionsmittel für N_2O Ethan, Propan, Butan, Synthesegas oder LPG und insbesondere Methan eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als mit Eisen beladener Zeolith ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ BEA eingesetzt wird.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationale Konsultation
 PCT/EP 03/02958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D53/86		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK), oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfzettel (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfzettel 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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 000884 A (BABCOCK HITACHI KK), 7. Januar 1997 (1997-01-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -& DATABASE WPI Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-113390 XP002242664 & JP 09 000884 A, 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung	1-7
☒ 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 angegeben) *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 Erfindung nicht identisch, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie ausgeben 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 betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *A* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Abgeschlossen am des internationalen Recherchenberichts
27. Mai 2003		23/06/2003
Name und Postfach der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Gruber, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Forschungsbereich
PCT/EP 03/02958

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 9, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 2; Tabelle 7	1,2,6
P,X	WO 02 087733 A (SCHWEFER MEINHARD ;KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFER) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 5, Zeile 1-4; Ansprüche	1,2,6
A	KOEGEL M ET AL: "SIMULTANEOUS CATALYTIC REMOVAL OF NO AND N2O USING FE-MFI" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 182, 1999, Seiten 470-478, XP000996158 ISSN: 0021-9517 das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/02958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 09000884 A	07-01-1997	KEINE	
WO 9949954 A	07-10-1999	NL 1008746 C2	01-10-1999
		AU 3173299 A	18-10-1999
		BG 104805 A	31-08-2001
		EP 1069937 A1	24-01-2001
		WO 9949954 A1	07-10-1999
		NO 20004839 A	28-11-2000
		PL 343110 A1	30-07-2001
WO 02087733 A	07-11-2002	DE 10112444 A1	02-10-2002
		WO 02087733 A1	07-11-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 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 B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 000884 A (BABCOCK HITACHI KK), 7 January 1997 (1997-01-07) cited in the application abstract -& DATABASE WPI Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-113390 XP002242664 & JP 09 000884 A, 7 January 1997 (1997-01-07) abstract -/-	1-7
☒ 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 not published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 May 2003		Date of mailing of the international search report 23/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentieren 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tlx 31 051 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gruber, M

INTERNATI NAL SEARCH REP RT

International Application No
PCT/EP 03/02958

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZBIG) 7 October 1999 (1999-10-07) page 9, line 30 -page 10, line 2; table 7	1,2,6
P,X	WO 02 087733 A (SCHWEFER MEINHARD ;KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFER) 7 November 2002 (2002-11-07) page 5, line 1-4; claims	1,2,6
A	KOEGEL M ET AL: "SIMULTANEOUS CATALYTIC REMOVAL OF NO AND N2O USING FE-MFI" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 182, 1999, pages 470-478, XP000996158 ISSN: 0021-9517 the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/02958

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09000884	A	07-01-1997	NONE
WO 9949954	A	07-10-1999	NL 1008746 C2 01-10-1999
		AU 3173299 A 18-10-1999	
		BG 104805 A 31-08-2001	
		EP 1069937 A1 24-01-2001	
		WO 9949954 A1 07-10-1999	
		NO 20004839 A 28-11-2000	
		PL 343110 A1 30-07-2001	
WO 02087733	A	07-11-2002	DE 10112444 A1 02-10-2002
		WO 02087733 A1 07-11-2002	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Recherche
PCT/EP 03/02958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B31053/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation des EP:

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestumfang: Klassifikationsart und Klassifikationsbereich:
IPK 7 B310

Rechercheerte aber nicht zum Mindestumfang gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche erstellte elektronische Datennotiz (Anrede der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beur. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 000884 A (BABCOCK HITACHI KK), 7. Januar 1997 (1997-01-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung - & DATABASE WPI Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-113390 XP002242664 & JP 09 000884 A, 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung -/-	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* besondere Kategorien von ergebeenen 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 ausgefüllt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beschützten 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 zur Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie anspielet

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2003

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Rechercheenergie
Europäisches Patentamt, P.B. 5218 Patentlaan 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bevollmächtigter

Gruber, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentschriften
PCT/EP 03/02958

C.(Fortsetzung) A.3 WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung sowie, erforderlichenfalls, Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beurteilung
X	WO 99 49954 A (CENTI GABRIELE ;STICHTING ENERGIE (NL); BOS ARIEJAN (NL); RAK ZB:G) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 9, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 2; Tabelle 7	1,2,6
P,X	WO 02 087733 A (SCHWEFER MEINHARD ;KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFER) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 5, Zeile 1-4; Ansprüche	1,2,6
A	KOEGEL M ET AL: "SIMULTANEOUS CATALYTIC REMOVAL OF NO AND N2O USING FE-MFI" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 182, 1999, Seiten 470-478, XP000996158 ISSN: 0021-9517 das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationaler Zeichen:

PCT/EP 03/02958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument:		Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 09C00364	A	07-01-1997	KEINE	
WO 9949954	A	07-10-1999	NL 1008746 C2 AU 3173299 A BG 104805 A EP 1069937 A1 WC 9949954 A1 NC 20004839 A PL 343110 A1	01-10-1999 18-10-1999 31-08-2001 24-01-2001 07-10-1999 28-11-2000 30-07-2001
WO 02087733	A	07-11-2002	DE 10112444 A1 WO 02087733 A1	02-10-2002 07-11-2002

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL
TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES (PCT)**

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional
OMPI

(43) Fecha de Publicación Internacional
16 Octubre 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/084646 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: B01D 53/86
(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/EP03/02958
(22) Fecha de Presentación Internacional: 31 Marzo 2003 (31.03.2003)

(25) Idioma de Presentación: Alemán

(26) Idioma de Publicación: Alemán

(30) Datos de Prioridad:
102 15 605.0 9 Abril 2002 (09.04.2002) . DE

(71) Solicitante (para todos los países designados excepto US): UNDE GMBH
(DE/DE); Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (solo para US): SCHWEFER, Meinhard (DE/DE);
Aufm Ufer 12, 59872 Merschede (DE), GROVES, Michael (GB/DE); Isenberger
Weg 12, 45529 Hattingen (DE).

(74) Agente: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).

(81) Estados Designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Publicada:

- con Reporte de Búsqueda Internacional.

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, referirse a la "Notas de Guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada número regular de la Gaceta del PCT.

Como se imprimió

(54) Título: MÉTODO DE DESNITRIFICACIÓN

(57) Extracto: Se divulga un método para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, que comprende las siguientes etapas: a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x , b) adición de un hidrocarburo, de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de una pluralidad de estos gases al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O y c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas de más de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hierro. El método puede usarse, en particular, en la producción de ácido nítrico, para gases libres a partir de estaciones de potencia o para turbinas a gas.

WO 03/084646

PCT/EP03/02958

Proceso para el retiro de óxidos de nitrógeno

La invención se relaciona con un proceso para reducir el contenido de óxidos de nitrógeno en gases libres o gases de proceso.

En muchos procesos, por ejemplo, procesos de combustión o la preparación industrial de ácido nítrico, se forma un gas libre cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO₂ (referido conjuntamente como NO_x) y también óxido nitroso N₂O. Aunque el NO y el NO₂ se han conocido hace tiempo como compuestos que tienen relevancia ecotóxicamente (lluvia ácida, formación de polución) y son sometidos en el mundo entero a límites en cuanto a sus máximas emisiones permisibles, el óxido nitroso se ha movido en años recientes incrementadamente en el foco de la protección ambiental, debido a que contribuye en una considerable extensión a la degradación del ozono estratosférico y al efecto invernadero. Existe consecuentemente, por razones de protección ambiental, una urgente necesidad de soluciones técnicas que permitan que las emisiones de óxido nitroso sean eliminadas conjuntamente con las emisiones de NO_x.

Existen numerosas posibles vías de retirar N₂O y NO_x separadamente, y éstas pueden combinarse en una vía apropiada en procesos de dos etapas.

Se conoce a partir de EP-A-393,917 que los óxidos de nitrógeno pueden retirarse de los gases mediante amonio y catalizadores seleccionados de zeolita. Sin embargo, este documento describe únicamente la reducción de NO_x mediante amonio. Las zeolitas propuestas son de los tipos USY, beta y

ZSM-20, las cuales tienen grandes poros y una relación específica de dióxido de silicio: óxido de aluminio.

Se conoce a partir de Chem. Commun. 2000, 745-6 que el N_2O puede reducirse selectivamente en forma catalítica mediante metano en presencia de exceso de oxígeno y presencia de una zeolita cargada de hierro del tipo beta (BEA).

La JP-A-09/000,884 divulga un proceso para la reducción del contenido de N_2O y NO , donde amonio, alcoholes y/o hidrocarburos se usan como agente reductor y zeolitas del tipo de pentasil o mordenite se usan como catalizador.

Partiendo de este arte previo, la presente invención proporciona un proceso simple pero extremadamente económico el cual proporciona excelentes conversiones tanto para el retiro de NO_x como para el retiro de N_2O a bajas temperaturas de operación.

Se ha encontrado sorprendentemente que en la reducción de N_2O de los gases que contienen NO_x , el NO_x tiene un efecto inhibidor en el retiro de N_2O y que la mejorada reducción de N_2O ocurre cuando el NO_x se ha reducido completamente.

La invención proporciona un proceso para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, el cual comprende las medidas:

- a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno, en particular amonio, al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O

en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x ,

- b) adición de un hidrocarburo, de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de una pluralidad de estos gases al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O y
- c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas de más de 450°C que contiene uno o más zeolitas cargadas de hierro, preferiblemente zeolitas cargadas de hierro que contienen canales elaborados de anillos de doce miembros, en particular zeolitas cargadas de hierro cuyos canales se elaboran de anillos de doce miembros, muy particularmente preferiblemente zeolitas cargadas de hierro del tipo BEA o FAU.

Para llevar a cabo el proceso de la invención, el gas que contiene N_2O y NO_x se mezcla primero con un agente reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos o monóxido de carbono y/o hidrógeno y se pasa subsecuentemente sobre la(s) zeolita(s) cargada(s) de hierro a una temperatura de menos de 450°C para retirar N_2O y NO_x , en cada caso por reducción.

De acuerdo con la característica a) del proceso de la invención, el agente reductor que contiene nitrógeno es agregado en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x . Para el propósito de la presente descripción, la cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno requerida para la completa reducción del NO_x es aquella cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno que es necesaria para reducir la proporción de NO_x en la mezcla de gases a un contenido residual de menos de 10 ppm, preferiblemente menos de 5 ppm y en particular menos de 1 ppm.

Es posible emplear cualesquiera compuestos que contienen nitrógeno como agentes reductores, que sean capaces de reducir NO_x . Ejemplos de dichos agentes reductores son hidrógeno, compuestos de nitrógeno, por ejemplo, azanes, derivados de hidroxil de azanes y además aminas, oximas, carbamatos, urea o derivados de urea.

Ejemplos de azanes son hidracina y en particular amonio.

Un ejemplo de un derivado de hidroxil de azanes es hidroxilamina.

Ejemplos de aminas son las aminas alifáticas primarias tales como metilamina.

Un ejemplo de un carbamato es carbamato de amonio.

Ejemplos de derivados de urea son ureas N,N'-sustituidas tal como urea N,N'-dimetil. Ureas y derivados de urea se usan preferiblemente en la forma de soluciones acuosas.

De acuerdo con la característica b) del proceso de la invención, el hidrocarburo, el monóxido de carbono y/o el hidrógeno son agregados para reducir el N_2O . Estos agentes reductores se agregan en la cantidad requerida para la reducción del N_2O . Para el propósito de la presente descripción, esto significa aquella cantidad de agente reductor que es necesaria para reducir el N_2O en la mezcla de gases ya sea completamente o a una deseada concentración final.

En general, la temperatura en la zona de reacción es de desde 200 hasta 450°C, preferiblemente desde 250 hasta 450°C.

La reducción del contenido de NO_x y N_2O se efectúa preferiblemente en presencia de un solo catalizador que consiste esencialmente de una o más zeolitas cargadas de hierro.

Cuando más de uno y diferentes catalizadores de zeolita se usan, éstos pueden mezclarse el uno con el otro o arreglarse en series. El último arreglo es particularmente ventajoso cuando la zeolita más cercana a la entrada cataliza especialmente la reducción de NO_x mediante un agente reductor que contiene nitrógeno y/o la zeolita más cercana a la salida cataliza especialmente la reducción de N_2O .

En esta vía, el contenido de NO_x en la primera zona de zeolita puede reducirse particularmente rápida y completamente, en forma tal que la subsiguiente zeolita puede llenar completamente su función de reducir el N_2O , debido a que el N_2O , el cual tiene un efecto adverso en la reducción de N_2O ha sido completamente retirado antes de entrar dentro de la segunda zona.

Los agentes reductores usados para el propósito de la invención para el NO_x son agentes reductores que contienen nitrógeno, en particular amonio, y aquellos usados para el N_2O son hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono o sus mezclas, por ejemplo, gas de síntesis.

La cantidad agregada de agente reductor, para reducir el N_2O depende esencialmente del grado deseado de retiro del N_2O y del tipo de agente reductor usado. Cuando se usan hidrocarburos tales como metano o propano,

la cantidad requerida es de alrededor de 0,2 - 1 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse. Se da preferencia a cantidades de 0,2 - 0,7 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse, en particular 0,2 - 0,5 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse.

Esta cantidad es muy pequeña comparada con otros valores reportados en la literatura (ver, por ejemplo, la figura 4 en JP-A-90/00,884). El hecho de que nunca se alcanza un alto grado de retiro de N_2O puede explicarse por la completa reducción de NO_x , tal como se proporciona de acuerdo con la invención. Ésta es una gran ventaja del proceso de la invención puesto que, en particular a altos grados de retiro de N_2O , la economía del proceso es sensible para los costos del agente reductor agregado.

Por supuesto, lo que se ha dicho con respecto a las cantidades de los agentes reductores usados aplica únicamente al caso donde la reducción de los óxidos de nitrógeno a ser retirados no está sujeta a otras restricciones, por ejemplo restricciones cinéticas. Dichas restricciones son conocidas por aquellos expertos en el arte. Consecuentemente, una dada reacción redox siempre requiere de una cierta temperatura mínima y de un mínimo tiempo de residencia en el lecho del reactor. Consecuentemente, la reducción de NO_x mediante N_2O procede tan rápido que las restricciones cinéticas de la reacción se han solucionado aún para velocidades ($> 50\ 000\ h^{-1}$) a temperaturas tan bajas como $200^\circ C$, aunque la reducción de N_2O , por ejemplo usando metano, procede hasta terminación solo a temperaturas significativamente más altas (> 30000) y menores velocidades de espacio (alrededor de $10\ 000\ h^{-1}$).

Sin embargo, también hay un límite superior para la temperatura en el proceso de la invención. Consecuentemente temperaturas excesivamente altas ($> 450^\circ C$) efectúan una parcial oxidación del agente reductor agregado mediante

el oxígeno presente en el gas libre, en forma tal que ya no está disponible para reducir el NO_x y el N_2O . Esto aplica particularmente para el agente reductor que contiene nitrógeno agregado. La reducción de NO_x no es entonces completa, lo cual resulta en que también se inhibe la reducción de N_2O .

Agentes reductores particularmente preferidos para N_2O son los hidrocarburos saturados o sus mezclas, por ejemplo, metano, etano, propano, butano, gas de síntesis o LPG.

Se da una muy particular preferencia al metano. Se usa, en particular, en combinación con una zeolita cargada de hierro del tipo BEA.

La cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno agregada tiene que seleccionarse en forma tal de ser suficiente para la completa reducción del NO_x . En el caso de amonio, la cantidad estequiométricamente requerida para el completo retiro del NO_x es 1,33 (8/6) mol de amonio por un mol de NO_x . Se ha encontrado que cuando se incrementa la presión o las temperaturas de reacción decrecen, la cantidad de amonio requerida para el completo retiro de gotas de las gotas de NO_x del anteriormente mencionado 1,33 mol a 0,9 mol. Una menor proporción de amonio puede también consumirse en la reducción de N_2O , en forma tal que algunas veces una correspondientemente mayor cantidad de amonio tiene que usarse para la completa reducción de NO_x , por ejemplo hasta 1,5 mol de amonio por un mol de NO_x .

Los catalizadores usados son las arriba definidas zeolitas cargadas de hierro o mezclas de zeolitas cargadas de hierro.

Se ha encontrado sorpresivamente que una muy eficiente reducción de N_2O puede llevarse a cabo mediante dichos catalizadores cuando el NO_x se ha reducido completamente.

Bajo las condiciones del proceso aquí descritas, el agente reductor que contiene nitrógeno actúa principalmente como un agente reductor para NO_x y los hidrocarburos, monóxido de carbono y/o hidrógeno actúan selectivamente para reducir el N_2O presente en el gas.

La configuración de la zona de reacción puede escogerse libremente para el propósito de la invención. Puede, por ejemplo, localizarse en un reactor de tubo o reactor de canasta radial. La vía en la cual los agentes reductores gaseosos son introducidos dentro de la corriente de gas a ser tratada puede también escogerse libremente para el propósito de la invención, en la medida en que ésta es la corriente superior de la dirección de flujo de la zona de reacción. Esto se puede efectuar, por ejemplo, en la corriente superior de la línea de entrada del recipiente para el lecho catalizador o justo antes del lecho. Los agentes reductores pueden introducirse en forma de gases o en forma de un líquido o solución acuosa que vaporiza en la corriente de gas a ser tratada.

El orden de adición de los agentes reductores para NO_x y para N_2O puede escogerse libremente. Consecuentemente, el orden de las etapas a) y b) puede intercambiarse o ambos tipos de agente reductor pueden introducirse en una etapa.

Los catalizadores usados para el propósito de la invención son conocidos por aquellos expertos en el arte y pueden contener aditivos conocidos per se, por ejemplo, enlazantes.

Un catalizador o un componente catalizador para la oxidación de cualquier material no tratado o parcialmente oxidado del grupo que consiste de uno o más hidrocarburos, preferiblemente CH_4 o C_3H_8 y además CO y H_2 pueden integrarse en el catalizador o localizarse corrientes abajo o conectarse en otra vía.

Los catalizadores usados de acuerdo con la invención están preferiblemente basados en zeolitas dentro de las cuales el hierro ha sido introducido mediante un intercambio de iones de estado sólido. Para este propósito, es usual iniciar de zeolitas de amonio comercialmente disponibles y las apropiadas sales de hierro (por ejemplo $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) y se mezcla esto intensivamente uno con otro mediante medios mecánicos en un molino de bolas a temperatura ambiente. (Turek y otros; Appl. Catal., 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Estas publicaciones se incorporan aquí expresamente a modo de referencia. Los polvos de catalizador obtenidos son calcinados subsecuentemente en aire a temperaturas en el rango de desde 400 a 600°C en un horno de mufla. Después de la calcinación, las zeolitas que contienen hierro son lavadas intensivamente en agua destilada y se filtran y secan. Las zeolitas que contienen hierro obtenidas en esta vía son tratadas finalmente con los enlazantes apropiados y mezclados y, por ejemplo, extruídos para formar cuerpos catalizadores cilíndricos adecuados enlazantes son todos los enlazantes usados usualmente; los más frecuentemente usados de éstos son los silicatos de aluminio tal como caolín.

De acuerdo con la presente invención, las zeolitas que pueden usarse están cargadas con hierro. El contenido de hierro basado en la masa de zeolita puede ser de hasta 25%, pero es preferiblemente desde 0,1 a 10% (hierro calculado como Fe_2O_3).

Detalles precisos del desarrollo o estructura de estas zeolitas se proporcionan en el Atlas de Tipos de Estructura de Zeolita, Elsevier, 4 Edición revisada 1996, la cual se incorpora aquí expresamente a modo de referencia.

Las zeolitas que son particularmente preferidas de acuerdo con la invención son del tipo FAU y en particular del tipo BEA.

El gas cargado con óxidos de nitrógeno se pasa usualmente sobre el catalizador a una velocidad de espacio de desde 200 a 200 000 h⁻¹, preferiblemente desde 5 000 a 100 000 h⁻¹, basado en el volumen de catalizador.

Aquí, la velocidad de espacio es el volumen de mezcla de gases por hora dividido por el volumen de catalizador. La velocidad de espacio puede ajustarse consecuentemente vía la rata de flujo del gas y/o vía la cantidad de catalizador.

El proceso de la invención se lleva a cabo generalmente a una presión en el rango de desde 1 a 50 bar, preferiblemente desde 1 a 25 bar, con una mayor presión de operación reduciendo el consumo de agentes reductores, formación de productos colaterales y escape.

La introducción del agente reductor dentro del gas a ser tratado se efectúa mediante un aparato adecuado, por ejemplo una apropiada válvula de presión o boquillas configuradas apropiadamente.

El contenido de agua del gas de reacción está preferiblemente en el rango de < 25% en volumen, en particular en el rango de < 15% en volumen.

En general, una concentración de agua relativamente baja se prefiere, puesto que mayores contenidos de agua pueden hacer necesarias mayores temperaturas de operación. Esto puede, dependiendo del tipo de zeolita usado y el periodo de operación, exceder los límites de estabilidad hidro-térmica del catalizador y consecuentemente tiene que acomodarse al caso individual escogido.

La presencia de CO_2 y de otros constituyentes desactivadores del gas de reacción conocidos por aquellos expertos en el arte pueden también minimizarse donde sea posible, puesto que esto puede tener efectos adversos en el retiro de N_2O y NO_x .

El proceso de la invención también opera en presencia de O_2 , puesto que los catalizadores usados de acuerdo con la invención tienen apropiadas selectividades las cuales a temperaturas de < 450°C suprimen la reacción del agente reductor gaseoso, por ejemplo NN_3 con O_2 .

Todos estos factores influyentes y también la velocidad de espacio escogida sobre el catalizador tienen que tenerse en cuenta al escoger la apropiada temperatura de operación de la zona de reacción.

Las conversiones de N_2O y NO_x que pueden lograrse usando el presente proceso a bajas temperaturas de operación son virtualmente 100% para NO_x y preferiblemente > 70%, en particular > 80%, para N_2O . El proceso es consecuentemente superior al arte previo en términos de su desempeño, es

decir las conversiones que se consiguen de N_2O y NO_x , con respecto a los costos de operación y capital.

Como un resultado de la virtualmente completa reducción de NO_x , un particularmente alto grado de retiro de N_2O también se obtiene y un sorprendente bajo consumo del agente reductor para N_2O se logra, lo cual es una ventaja de la invención.

El proceso de la invención puede emplearse, en particular, en la producción de ácido nítrico, para gases libres de estaciones de potencia o para turbinas a gas. Los gases de proceso y gases libres que contienen óxidos de nitrógeno se obtienen en estos procesos, y los óxidos de nitrógeno pueden retirarse sin mucho costo de estos gases mediante el proceso aquí descrito.

En una modalidad del proceso de la invención, una mezcla de CH_4 y NH_3 se mezcla dentro de un gas que comprende óxidos de nitrógeno y los dos son alimentados conjuntamente dentro de un reactor que contiene una zeolita del tipo BEA cargada de hierro y sometido allí a retiro de óxido de nitrógeno. El gas libre purificado es descargado a la atmósfera. En lugar del mezclado previo de metano y amonio, los gases pueden también introducirse separadamente en el gas que contiene óxidos de nitrógeno antes de entrar al reactor.

Ejemplos

Los experimentos descritos abajo se llevaron a cabo en un laboratorio establecido e ilustran la invención.

El catalizador empleado fue un catalizador de zeolita cargado de hierro del tipo BEA el cual se usó como gránulos que tienen un tamaño de partículas de 0,7 – 1,4 mm.

Como aparato para reducir el contenido de N_2O en los ejemplos de abajo, se hace uso de un reactor de tubo que se cargó con una cantidad tal del catalizador de arriba, basado en la corriente de gas que fluye, que resulta una velocidad de espacio de $10\,000\text{ h}^{-1}$. La temperatura del gas a la entrada del reactor se estableció a 340°C por calentamiento. El análisis de la corriente de gas que entra y deja el aparato se llevó a cabo mediante un analizador de gas FTIR.

La composición de la mezcla de gases a ser tratada fue:

1500 ppm de N_2O ; 600 ppm de NO_x , 2,5% en volumen de O_2 , 0,4% de N_2O en N_2 .

Antes de que la corriente de gas entre al lecho del catalizador, se agregó amonio y metano o propano.

Dependiendo de las cantidades de agentes reductores agregados, las siguientes concentraciones residuales de N_2O y NO_x se obtuvieron en la salida del reactor:

Ejemplo	Cantidad de NH ₃ agregada	Cantidad de CH ₄ agregada	Cantidad de C ₃ H ₈ agregada	Concentración residual de N ₂ O	Concentración residual de NO _x
1	700 ppm	450 ppm	-	896 ppm	16 ppm
2	800 ppm	450 ppm	-	25 ppm	0 ppm
3	500 ppm	-	500 ppm	425 ppm	26 ppm
4	600 ppm	-	500 ppm	129 ppm	2 ppm

Como puede serse a partir de la tabla de arriba, un alto grado de retiro de N₂O se logró cuando la reducción de NO_x mediante la adición de NH₃ está completa, como es el caso en los ejemplos 2 y 4. Aún bajas concentraciones de NO_x residual, como se muestra en los ejemplos 1 y 3, inhiben el retiro de N₂O.

El proceso de la invención logra así altos grados de retiro de N₂O y NO_x a baja temperatura. La invención es consecuentemente sustancialmente superior al arte previo tal como se divulga en JP-A-90/00,884. Este documento reporta grados de retiro de N₂O de solamente alrededor de 60-80% a una temperatura significativamente superior de 450°C.

Reivindicaciones

1. Un proceso para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, que comprende las medidas:
 - a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x ,
 - b) adición de un hidrocarburo, de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de una pluralidad de estos gases al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O y
 - c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas de más de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hierro.
2. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor que contiene nitrógeno es amonio.
3. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque la zona o zonas de reacción contiene una zeolita cargada de hierro que tiene canales elaborados de anillos de doce miembros.
4. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 3, caracterizado porque todos los canales de la zeolita cargada de hierro se desarrollan de anillos de doce miembros.
5. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 4, caracterizado porque la zeolita cargada de hierro es del tipo BEA o FAU.

6. . El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor que contiene nitrógeno es amonio y porque etano, propano, butano, gas de síntesis o LPG y en particular metano se usa como agente reductor para N_2O .

7. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 6, caracterizado porque la zeolita cargada de hierro del tipo BEA se usa como zeolita cargada de hierro.

Extracto

Proceso para el retiro de óxidos de nitrógeno

Se describe un proceso para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, que comprende las medidas:

- a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x ,**
- b) adición de un hidrocarburo, de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de una pluralidad de estos gases al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O y**
- c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas de más de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hierro.**

El proceso puede usarse, en particular, en la producción de ácido nítrico, para gases libres a partir de estaciones de potencia o para turbinas a gas.

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

PCT/EP 03 / 02958

Internationales Aktenzeichen

(21.03.2003)

Internationales Anmeldedatum

21 MAR 2003

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 202ku05.wo

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Entstickungsverfahren

Feld Nr. II ANMELDER

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Uhde GmbH
Friedrich-Uhde-Strasse 15

44141 Dortmund
Deutschland

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreiber.:

Registrierungnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Schwefer, Meinhard
Auf'm Ufer 12,

59872 Meschede
Deutschland

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder☒ Anmelder und Erfinder☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Registrierungnr. des Anmelders beim Amt:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiernit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☒ Anwalt☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Ackermann, Joachim
Postfach 11 13 26

60048 Frankfurt
Deutschland

Telefonnr.:

(069) 92033-801

Telefaxnr.:

(069) 92033-7

Fernschreiber.:

Registrierungnr. des Anwalts beim Amt:

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und stattdessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER	
<i>Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.</i>	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Groves, Michael Isenberger Weg 12 45529 Hattingen Deutschland	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☒ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Registrierungsur. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat): GB	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☐ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Registrierungsur. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☐ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Registrierungsur. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)	Diese Person ist: ☐ nur Anmelder ☐ Anmelder und Erfinder ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.) Registrierungsur. des Anmelders beim Amt:
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten	
☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.	

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN Bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen: wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden.

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen:

Regionales Patent

- ☒ **AP** ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZM Sambia, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angehen)
- ☒ **EA** Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP** Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH & LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden, TR Türkei und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist **EE, SI, SK, HU, RO**
- ☒ **OA** OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GQ Äquatorialguinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angehen)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | | |
|---|--|---|
| ☒ AE Vereinigte Arabische Emirate | ☒ GM Gambia | ☒ NZ Neuseeland |
| ☒ AG Antigua und Barbuda | ☒ HR Kroatien | ☒ OM Oman |
| ☒ AL Albanien | ☒ HU Ungarn | ☒ PH Philippinen |
| ☒ AM Armenien | ☒ ID Indonesien | ☒ PL Polen |
| ☒ AT Österreich | ☒ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ AU Australien | ☒ IN Indien | ☒ RO Rumänien |
| ☒ AZ Aserbaidschan | ☒ IS Island | ☒ RU Russische Föderation |
| ☒ BA Bosnien-Herzegowina | ☒ JP Japan | |
| ☒ BB Barbados | ☒ KE Kenia | ☒ SD Sudan |
| ☒ BG Bulgarien | ☒ KG Kirgisistan | ☒ SE Schweden |
| ☒ BR Brasilien | ☒ KP Demokratische Volksrepublik Korea | ☒ SG Singapur |
| ☒ BY Belarus | ☒ KR Republik Korea | ☒ SI Slowenien |
| ☒ BZ Belize | ☒ KZ Kasachstan | ☒ SK Slowakei |
| ☒ CA Kanada | ☒ LC Saint Lucia | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CH & LI Schweiz und Liechtenstein | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tadschikistan |
| ☒ CN China | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CO Kolumbien | ☒ LS Lesotho | ☒ TN Tunesien |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LT Litauen | ☒ TR Türkei |
| ☒ CU Kuba | ☒ LU Luxemburg | ☒ TT Trinidad und Tobago |
| ☒ CZ Tschechische Republik | ☒ LV Lettland | |
| ☒ DE Deutschland | ☒ MA Marokko | ☒ TZ Vereinigte Republik Tansania |
| ☒ DK Dänemark | ☒ MD Republik Moldau | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MG Madagaskar | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algerien | ☒ MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | ☒ US Vereinigte Staaten von Amerika |
| ☒ EC Ecuador | ☒ MN Mongolei | |
| ☒ EE Estland | ☒ MW Malawi | ☒ UZ Usbekistan |
| ☒ ES Spanien | ☒ MX Mexiko | ☒ VN Vietnam |
| ☒ FI Finnland | ☒ MZ Mosambik | ☒ YU Jugoslawien |
| ☒ GB Vereinigtes Königreich | ☒ NO Norwegen | ☒ ZA Südafrika |
| ☒ GD Grenada | | ☒ ZM Sambia |
| ☒ GE Georgien | | ☒ ZW Simbabwe |
| ☒ GH Ghana | | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind.

- ☒ VC Saint Vincent and the Grenadines ☒ NI Nicaragua ☐
- ☒ SC Seychelles ☐

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH

Die Priorität der folgenden früheren Anmeldung(en) wird hiermit in Anspruch genommen:

Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 09. April 2002 (09.04.2002)	102 15 605.0	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				
Zeile (4)				
Zeile (5)				

☐ Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist (sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist):

☐ sämtliche Zeilen ☐ Zeile (1) ☐ Zeile (2) ☐ Zeile (3) ☐ Zeile (4) ☐ Zeile (5) ☐ weitere, siehe Zusatzfeld

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, gehen Sie mindestens einen Staat an, der Mitgliedstaat der Partner-Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums oder Mitglied der Welthandelsorganisation ist und für den oder das die frühere Anmeldung eingereicht wurde:

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr)

Aktenzeichen

Staat (oder regionales Amt)

Feld Nr. VIII ERKLÄRUNGEN

Die Folger Nr. VIII (i) bis (v) enthalten die folgenden Erklärungen (Kreuzen Sie unten die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte für jede Erklärung deren Anzahl an) :

☐ Feld Nr. VIII (i)

Erklärung hinsichtlich der Identität des Erfinders

:

☐ Feld Nr. VIII (ii)

Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, ein Patent zu beantragen und zu erhalten

:

☐ Feld Nr. VIII (iii)

Erklärung hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, zum Zeitpunkt des internationalen Anmeldedatums, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen

:

☐ Feld Nr. VIII (iv)

Erfindererklärung (nur im Hinblick auf die Bestimmung der Vereinigten Staaten von Amerika)

:

☐ Feld Nr. VIII (v)

Erklärung hinsichtlich unschädlicher Offenbarungen oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit

:

Anzahl der Erklärungen

Feld Nr. IX KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE	
Diese internationale Anmeldung enthält: (a) die folgende Anzahl an Blättern Papier: Antrag (inklusive Erklärungsblätter) : : Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 12 Ansprüche : 2 Zusammenfassung : 1 Zeichnungen : : Teilanzahl : 15 Sequenzprotokollteil der Beschreibung (Anzahl der Blätter, soweit auf Papier eingereicht wird, unabhängig davon, ob zusätzlich auch in computerisierbarer Form eingereicht wird) : : Gesamtanzahl : 15 (b) Sequenzprotokollteil der Beschreibung in computerisierbarer Form eingereicht (i) ☐ ausschließlich in dieser Form (nach Abschnitt 801(a)(i)) (ii) ☐ zusätzlich zur Einreichung auf Papier (nach Abschnitt 801(a)(ii)) Art und Anzahl der Datenträger (Diskette, CD-ROM, CD-R oder sonstige), auf denen der Sequenzprotokollteil enthalten ist (zusätzlich eingereichte Kopien unter Punkt 9(ii) in der rechten Spalte angeben):	Dieser internationalen Anmeldung liegen die folgenden Unterlagen bei (kreuzen Sie die entsprechenden Kästchen an und geben Sie in der rechten Spalte jeweils die Anzahl der beiliegenden Exemplare an) 1. ☒ Blau für die Gebührenberechnung : 1 2. ☐ Original einer gesonderten Vollmacht : : 3. ☐ Original einer allgemeinen Vollmacht : : 4. ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): : : 5. ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift : : 6. ☐ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer(n) gekennzeichnet: : : 7. ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: : : 8. ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material : : 9. ☐ Sequenzprotokoll in computerisierbarer Form (geben Sie zusätzlich die Art und Anzahl der beiliegenden Datenträger an (Diskette, CD-ROM, CD-R oder sonstige)) (i) ☐ Kopie ausschließlich für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter (und nicht als Teil der internationalen Anmeldung) : : (ii) ☐ (nur falls Feld (b)(i) oder (b)(ii) in der linken Spalte angekreuzt wurde) zusätzliche Kopien einschließlich, soweit zutreffend, einer Kopie für die Zwecke der internationalen Recherche nach Regel 13ter : : (iii) ☐ zusammen mit entsprechender Erklärung, daß die Kopie(n) mit dem in der linken Spalte aufgeführten Sequenzprotokollteil identisch ist (sind) : : 10. ☐ Sonstige (einseln auflisten): : :
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):	Sprache, in der die internationale Anmeldung deutsch eingereicht wird:
Feld Nr. X UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS, DES ANWALTS ODER DES GEMEINSAMEN VERTRETERS Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterschreibt.	
<i>Dr. Joachim Ackermann</i> Dr. Joachim Ackermann	

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung: 21 MAR 2003 (21.03.03)	2. Zeichnungen: ☐ eingegangen: ☐ nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. ☐ Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben
Vom Internationalen Büro auszufüllen Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:	

44

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

USUARIO RADICADOR

PATENTE DE INVENCION.

MODELO DE UTILIDAD

- | | | |
|---|-----|-----|
| - Indicación de que se solicita la concesión de una patente: | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud. | () | () |
| - Descripción de la invención: | () | () |
| - Dibujos de ser estos pertinentes. | () | () |
| - Comprobante de Pago de las tasas establecidas. | () | () |

COMPLETA ()

INCOMPLETA () ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- | | | |
|--|-----|-----|
| - Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. | () | () |
| - Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño. | () | () |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas | () | () |

COMPLETA ()

INCOMPLETA () ()

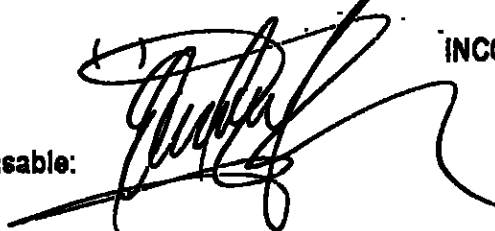
ESQUEMA DE TRAZADO ()

- | | | |
|--|-----|-----|
| - Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado. | () | () |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud. | () | () |
| - Representación gráfica del esquema de trazado | () | () |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas. | () | () |

COMPLETA

INCOMPLETA () ()

Firma Responsable:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04039771 00000000 Folios: 43
Fecha (UMB): 2004-10-06 16:40:30
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Dector:
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

Oficio N° 493

ASUNTO:	Radicación N°	04-99771
	Solicitud Internacional	PCT/EP03/02958
	Fecha inicio fase nacional	09/11/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 12 NOV. 2004