(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 513851 B1 2014-08-15**

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50355/2013
(22) Anmeldetag: 27.05.2013
(45) Veröffentlicht am: 15.08.2014

(51) Int. Cl.: ***B01D 53/56*** (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
AT 507773 A4
DE 3805564 A1
US 4085193 A
US 6117405 A
US 6301879 B1
US 2003188528 A1

(73) Patentinhaber:
SCHEUCH GMBH
4971 AUROLZMÜNSTER (AT)

(74) Vertreter:
SONN & PARTNER PATENTANWÄLTE
WIEN

(54) **Vorrichtung zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung**

(57) Vorrichtung (1') und Verfahren zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen (A), insbesondere aus der Zementklinkerherstellung, mit mindestens zwei in alternierender Richtung durchströmbaren Kanälen (14), wobei jeder Kanal (14) zumindest zwei Wärmespeichermodule (15) zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen (A) aufweist, und wobei zwischen den zumindest zwei Wärmespeichermodulen (15) der Kanäle (14) jeweils zumindest ein Katalysator (6; 6', 6'', 6''') zur katalytischen Reduktion der Stickoxide (NO_x) vorgesehen ist, und wobei zwischen den zumindest zwei Kanälen (14) ein Brennraum (16) zur regenerativen Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids (CO) und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen (A) zum Ausgleich der Verluste der Wärmeverschiebung in den Wärmespeichermodulen (15) angeordnet ist. Der zumindest eine Katalysator (6; 6', 6'', 6''') weist zur Anpassung an ein Temperaturprofil entlang des Kanals (14) an der vom Brennraum (16) abgewandten Seite eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum (16) zugewandten Seite auf.

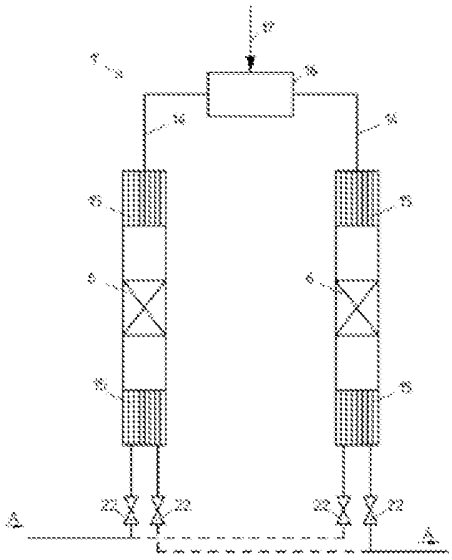


Fig. 3a

AT 513851 B1 2014-08-15

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen, insbesondere aus der Zementklinkerherstellung, mit mindestens zwei in alternierender Richtung durchströmbaren Kanälen, wobei jeder Kanal zumindest zwei Wärmespeichermodule zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen aufweist, und wobei zwischen den zumindest zwei Wärmespeichermodulen der Kanäle jeweils zumindest ein Katalysator zur katalytischen Reduktion der Stickoxide vorgesehen ist, und wobei zwischen den zumindest zwei Kanälen ein Brennraum zur regenerativen Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen zum Ausgleich der Verluste der Wärmeverschiebung in den Wärmespeichermodulen angeordnet ist.

[0002] Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen, insbesondere aus der Zementklinkerherstellung, wobei die Rauchgase in alternierender Richtung durch mindestens zwei Kanäle mit jeweils zumindest zwei Wärmespeichermodulen zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen geleitet werden, wobei eine katalytische Reduktion der Stickoxide der Rauchgase in zumindest einem zwischen den Wärmespeichermodulen angeordneten Katalysator durchgeführt wird, welcher aufgrund des regenerativen Wärmeaustauschs mit den Wärmespeichermodulen an der vom Brennraum abgewandten Seite eine niedrigere Temperatur als an der dem Brennraum zugewandten Seite aufweist, und wobei die Verluste der Wärmeverschiebung des regenerativen Wärmeaustauschs zumindest teilweise durch regenerative Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen in einem zwischen den zumindest zwei Kanälen angeordneten Brennraum ausgeglichen werden.

[0003] Eine solche Vorrichtung bzw. ein solches Verfahren sind aus der AT 507 773 bekannt. Aus der DE 38 05 564 A1 ist ein Katalysator zur Minderung der Stickoxide in Rauchgasen bekannt. Die US 4,085,193 A beschreibt ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden. Solche Verfahren wurden zudem in der US 6,117,405 A, US 6,301,879 B1 und US 2003/188528 A1 offenbart.

[0004] Bei der Zementklinkerherstellung werden in Drehrohröfen die Rohstoffe, welche für die Zementklinkerbildung erforderlich sind, auf Temperaturen von 1350°C bis 1700°C aufgeheizt. Die Rohstoffe werden üblicherweise in einem Vorwärmturm bestehend aus mehreren hintereinander angeordneten Zyklonen vorgewärmt, bevor sie in den Drehrohrofen gelangen. Die Abgase durchströmen den Produktionsprozess im Gegenstrom zum Materialfluss und werden nach dem Verlassen der letzten Zyklonwärmstufe einer Abgasreinigung zugeführt. Bei der Entstickung, die einen Teil der Abluftreinigung darstellt, wird mit sogenannten SCR (selective catalytic reduction)-Katalysatoren durch Zugabe von Ammoniak bzw. Ammoniak abgebenden Verbindungen, wie z.B. Ammoniak-Wasser oder Harnstoff, bei optimaler Betriebstemperatur eine Spaltung der Stickoxide NO_X in den Abgasen in umweltneutralen Luftstickstoff N_2 und Wasser H_2O erreicht. Die Abgase gelangen nach einer allfälligen Abkühlung bzw. Wärmerückgewinnung schlussendlich in eine Filterstufe, wo sie entstaubt werden, bevor sie in die Atmosphäre austreten. Die Filterstufe vor dem Austritt der Abgase in die Atmosphäre kann beispielsweise durch Elektro- oder Schlauchfilter gebildet werden. Der relativ hohe Staubanteil der Rohgase, insbesondere bei der Zementklinkerherstellung, führt zu einer raschen Verstopfung der Katalysatoren. Um die Standzeiten des Katalysators zu erhöhen, werden die Katalysatoren häufig reingasseitig, d.h. nach der Entstaubung der Rohgase, angeordnet. Nachteilig dabei ist, dass die Rauchgase vor der katalytischen Reduktion auf die notwendige Reaktionstemperatur von üblicherweise 160°C bis 500°C erwärmt werden müssen. Diese Erwärmung der Rauchgase erfolgt häufig durch einen Rekuperator bzw. Wärmetauscher, welcher den entstickten Rauchgasen die Wärme entzieht und den Rauchgasen vor der katalytischen Reduktion zuführt.

[0005] Bei dem Verfahren der AT 507 773 werden die Verluste der Wärmeverschiebung des

Wärmeaustauschs zumindest teilweise durch regenerative Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids und der gasförmigen organischen Stoffe ausgeglichen. Bei der thermischen Nachverbrennung können Verbrennungstemperaturen im Bereich von ca. 750 bis 900°C vorgesehen sein. Allenfalls werden zusätzliche Brennstoffe und Verbrennungsluft zugesetzt. Die bei der Nachverbrennung entstehende Energie wird zur Erhöhung der Temperatur der Rauchgase auf die katalytische Reaktionstemperatur verwendet.

[0006] Mit diesem Verfahren konnte der Energieeinsatz für die Erwärmung der Rauchgase beträchtlich gesenkt werden. In der Praxis wurde jedoch beobachtet, dass die Abscheideleistung der Katalysatoren nicht optimal ausgenutzt werden konnte. Zudem war vielfach ein Austausch von Katalysatoren erforderlich, wofür die Anlage vorübergehend außer Betrieb genommen werden musste.

[0007] Demzufolge besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die Nachteile des Standes der Technik zu beheben bzw. zu lindern. Demnach soll einerseits die Abscheideleistung der Katalysatoren in den Kanälen gesteigert und andererseits der Aufwand für die Instandhaltung der Anlage reduziert werden.

[0008] Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung, wie in Anspruch 1 angegeben, und ein Verfahren, wie in Anspruch 14 angegeben, gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen enthalten.

[0009] Erfindungsgemäß weist der zumindest eine Katalysator zur Anpassung an ein Temperaturprofil entlang des Kanals an der vom Brennraum abgewandten Seite eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum zugewandten Seite auf.

[0010] Die Erfindung beruht daher insbesondere auf der Erkenntnis, dass der Wirkungsgrad der Katalysatoren gesteigert wird, wenn auf Seite des Brennraums eine andere chemische Zusammensetzung vorgesehen wird als auf Seite des Rohgases. Wie erwähnt, läuft die thermische Nachverbrennung des Kohlenmonoxids und der gasförmigen organischen Stoffe in dem Brennraum bei einer Temperatur zwischen 750°C und 900°C ab. Demgegenüber werden die Rauchgase auf der Rohgasseite mit einer Temperatur von zwischen 80°C und 300°C zugeführt. Aus diesem Grund wird in den Kanälen ein Temperaturprofil ausgebildet, welches insbesondere dadurch gekennzeichnet ist, dass die Temperatur der Rauchgase entlang der Kanäle zur Brennkammer hin ansteigt. Demzufolge sind die Katalysatoren in Durchströmungsrichtung einer beträchtlichen Temperaturspreizung ausgesetzt, wobei der Katalysator vorzugsweise in einem Reaktionstemperaturbereich von zwischen 160°C und 550°C betrieben wird. Dieser Temperaturgradient hat bei den bekannten Anlagen zu Problemen bei der Entstickung der Rauchgase geführt. Erfindungsgemäß wird die örtlich variierende Temperatur in den Kanälen dadurch berücksichtigt, dass der Katalysator zumindest zwei verschiedene chemische Zusammensetzungen aufweist. Vorteilhafterweise kann hiermit die Abscheideleistung entlang des Katalysators optimiert werden. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung wird insbesondere an die mittlere Gastemperatur angepasst, um ausreichend aktive Zentren für die Entstickungsreaktion zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig muss die chemische Zusammensetzung so gewählt werden, dass unerwünschte Nebenreaktionen wie z.B. die Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) bei höheren Temperaturen unterbunden wird. Zudem kann die Standzeit der Katalysatoren erhöht werden, da das Absinken der Abscheideleistung im Betrieb zumindest hinausgezögert wird.

[0011] Darüber hinaus ist von Vorteil, dass nur ein Teil des Katalysators bzw. einer von mehreren in Serie geschalteten Katalysatoren mit der höheren, die Standzeit des Katalysators beeinträchtigenden Temperatur belastet wird.

[0012] Um die chemische Zusammensetzung des Katalysators an das Temperaturprofil entlang des Kanals anzupassen, ist es günstig, wenn der zumindest eine Katalysator an der vom Brennraum abgewandten Seite einen höheren Anteil an einem katalytisch aktiven Material, insbesondere Vanadiumpentoxid und/oder Wolframtrioxid, oder ein anderes aktives Material als an der dem Brennraum zugewandten Seite aufweist. Die Reaktionen laufen bei tieferen Tempe-

raturen langsamer ab, und werden dementsprechend an der vom Brennraum abgewandten Seite durch einen Katalysator beschleunigt, der eine höhere Anzahl an aktiven Zentren besitzt. Die höhere Reaktionstemperatur an der dem Brennraum zugewandten Seite erfordert einen weniger aktiven Katalysator, um die gewünschten Entstickungsreaktionen zu beschleunigen. Als Grundstoff des Katalysators ist vorzugsweise Titandioxid vorgesehen, welches mit dem katalytisch aktiven Material versetzt ist. Derartige Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion sind beispielsweise aus der DE 3 805 564 A1 oder die US 4 085 193 A allgemein bekannt.

[0013] Alternativ können entsprechend den herrschenden Reaktionstemperaturen unterschiedliche Typen von Katalysatoren, insbesondere Zeolithe, beispielsweise ZSM-5, auf einem keramischen Träger eingesetzt werden, die durch den Einbau von Eisen- oder Kupferverbindungen in die chemische Struktur die Entstickungsreaktion katalysieren können. Dementsprechend ist es möglich, auf der der Brennkammer zugewandten Seite einen Katalysator mit einem Eisenzeolith als aktivem Material bei Temperaturen über 500°C einzusetzen. Bei tieferen Temperaturen auf der der Brennkammer abgewandten Seite kann unterhalb von 300°C ein Kupferzeolith eingesetzt werden.

[0014] Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführung weist der zumindest eine Katalysator in einer vom Brennraum abgewandten Schicht eine andere chemische Zusammensetzung, insbesondere einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material, als in einer dem Brennraum zugewandten Schicht auf. Bei dieser Ausführung weist der zwischen den Wärmespeichermodulen angeordnete Katalysator einen mehrschichtigen Aufbau auf, wobei die einzelnen Schichten unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufweisen. Die chemischen Zusammensetzungen der Schichten sind hierbei an die niedrigere Temperatur an der vom Brennraum abgewandten Seite, welche insbesondere zwischen 160°C und 350°C beträgt, bzw. an die höhere Temperatur an der dem Brennraum zugewandten Seite, welche insbesondere zwischen 350°C und 550°C beträgt, angepasst. Die Schichten des Katalysators unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich des Anteils an dem katalytisch aktiven Material, wobei die bei niedrigerer Temperatur durchströmte Schicht des Katalysators an der vom Brennraum abgewandten Seite einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material als die mit höherer Temperatur durchströmte Schicht an der dem Brennraum zugewandten Seite des Katalysators aufweisen kann.

[0015] In der Praxis hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, der vom Brennraum abgewandten Schicht zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent, beträgt.

[0016] Darüber hinaus hat sich bei Untersuchungen als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, der dem Brennraum zugewandten Schicht zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Massenprozent, beträgt. Durch Verwendung dieser Werte für die Anteile des katalytisch aktiven Materials kann der Katalysator besonders effizient betrieben werden, wobei ein Verlust der Aktivität im Dauerbetrieb der Anlage wesentlich hinausgezögert wird.

[0017] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung weist der Katalysator zwischen der dem Brennraum zugewandten Schicht und der vom Brennraum abgewandten Schicht eine Zwischenschicht auf, welche vorzugsweise einen Anteil an dem katalytisch aktiven Material, insbesondere Vanadiumpentoxid, von zwischen 1 und 3 Massenprozent aufweist. Demnach weist der Katalysator bei dieser Ausführung zumindest drei Schichten auf, deren Anteil an dem katalytisch aktiven Material umso höher ist je näher die betreffende Schicht an dem Brennraum angeordnet ist.

[0018] Aus fertigungstechnischen Gründen ist zu bevorzugen, wenn die dem Brennraum zugewandte Schicht und die vom Brennraum abgewandte Schicht des Katalysators an den Oberflächen des Katalysators ausgebildet sind. Zur Ausbildung der Schichten mit den unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen wird bevorzugt ein Grundkörper des Katalysators bereitgestellt, welcher eine homogene Verteilung des katalytisch aktiven Materials aufweist. Anschließend wird der Grundkörper an zumindest einer Seite in ein Bad mit dem katalytisch akti-

ven Material getaucht, so dass eine der Eintauchtiefe entsprechende Schicht mit dem höheren Anteil des katalytisch aktiven Materials entsteht. Zur Ausbildung des dreischichtigen Katalysators kann der Grundkörper an beiden Seiten in das Bad mit dem katalytisch aktiven Material eingetaucht werden.

[0019] Gemäß einer alternativen Ausführung sind in zumindest einem der Kanäle zumindest zwei Katalysatoren vorgesehen, wobei der vom Brennraum abgewandte Katalysator eine andere chemische Zusammensetzung, insbesondere einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material oder ein anderes katalytisch aktives Material, als der dem Brennraum zugewandte Katalysator aufweist. Demnach sind bei dieser Ausführung zwei einzelne, in Serie geschaltete Katalysatoren vorgesehen, welche nacheinander von dem Rauchgas durchströmt werden. Der vom Brennraum abgewandte Katalysator wird hierbei mit niedrigerer Temperatur und der dem Brennraum zugewandte Katalysator mit höherer Temperatur durchströmt, wobei die chemischen Zusammensetzungen der Katalysatoren an die unterschiedlichen Temperaturen im Bereich der Katalysatoren angepasst sind. Bei einem Absinken der Abscheideleistung eines der Katalysatoren nach einer gewissen Betriebszeit ist daher vorteilhafterweise nur ein Austausch dieses Katalysators erforderlich. Somit kann der Aufwand für die Instandhaltung der Anlage reduziert werden.

[0020] Zweckmäßigerweise beträgt der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des vom Brennraum abgewandten Katalysators zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent.

[0021] Als vorteilhaft hat sich zudem erwiesen, wenn der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des dem Brennraum zugewandten Katalysators zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Massenprozent, beträgt.

[0022] Wie an sich bekannt, kann in zumindest einem der Kanäle zwischen dem vom Brennraum abgewandten Katalysator und dem dem Brennraum zugewandten Katalysator eine Einrichtung zum Einleiten von Ammoniak bzw. Ammoniak abgebenden Verbindungen in die Rauchgase vorgesehen sein.

[0023] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist zwischen dem vom Brennraum abgewandten Katalysator und dem dem Brennraum zugewandten Katalysator ein weiterer Katalysator vorgesehen, welcher einen geringeren Anteil an katalytisch aktivem Material als der vom Brennraum abgewandte Katalysator und einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material als der dem Brennraum zugewandte Katalysator aufweist.

[0024] Zur Anpassung der chemischen Zusammensetzung des Katalysators an das Temperaturprofil in dem Kanal ist es günstig, wenn der Anteil an katalytisch aktivem Material des weiteren Katalysators zwischen 1 und 3 Massenprozent beträgt.

[0025] In verfahrensmäßiger Hinsicht wird die an die Erfindung gestellte Aufgabe dadurch gelöst, dass die Rauchgase beim Durchströmen des zumindest einen Katalysators an der vom Brennraum abgewandten Seite durch eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum zugewandten Seite geleitet werden. Hinsichtlich der Vorteile dieses Verfahrens wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

[0026] Die vorliegende Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnungen noch weiter erläutert. Darin zeigen:

[0027] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Zementklinkerherstellung nach dem Stand der Technik;

[0028] Fig. 2 eine schematische Ansicht einer weiteren Anlage zur Zementklinkerherstellung nach dem Stand der Technik;

[0029] Fig. 3a eine Ausführungsform einer Entstickungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0030] Fig. 3b eine schematische Ansicht eines zweischichtigen Katalysators zur Anordnung in der Entstickungsvorrichtung gemäß Fig. 3a;

[0031] Fig. 3c eine schematische Ansicht eines dreischichtigen Katalysators zur Anordnung in der Entstickungsvorrichtung gemäß Fig. 3a;

[0032] Fig. 4 eine weitere Ausführungsform einer Entstickungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung; und

[0033] Fig. 5 eine weitere Ausführungsform einer Entstickungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0034] Fig. 1 zeigt eine schematische Ansicht einer Vorrichtung 1' zur Zementklinkerherstellung nach dem Stand der Technik. Die Vorrichtung zur Zementklinkerherstellung besteht aus einer Ofenanlage, insbesondere einem Drehrohrofen 1, in welcher die Rohstoffe zur Herstellung des Zementklinkers gebrannt werden. Üblicherweise werden die Rohstoffe in einem Vorwärmturm 2, der aus einer Vielzahl übereinander angeordneter Zyklone 3 bestehen kann, vorgewärmt. Zu diesem Zweck werden die Rohstoffe über eine Materialaufgabe 4 im Vorwärmturm 2 aufgegeben. Nach dem Gegenstromprinzip gelangt das Rohmaterial in den Drehrohrofen 1, wohingegen die Rauchgase A gegen den Strom des Rohmaterials durch den Vorwärmturm 2 strömen. Nach dem Vorwärmturm 2 gelangen die Rohgase A, welche sowohl Stickoxide NO_X als auch Staub enthalten, in einen Filter 5, wo der Staubgehalt der Rohgase A entsprechend reduziert wird. Danach gelangen die Rohgase A in einen Katalysator 6, in welchem durch entsprechende katalytische Reaktion die Stickoxide NO_X zum Teil in Stickstoff N_2 und Wasser H_2O umgewandelt werden. Die entstickten Rohgase A werden durch eine allfällige Kühleinrichtung 7 geleitet, um einerseits die Rauchgase A auf eine Temperatur herabzusenken, welche für eine nachfolgende Filterstufe 8 zur Entstaubung der Rauchgase A geeignet ist. Nach dem Katalysator 6 gelangt das mit den Rauchgasen A beförderte Rohmaterial des Zementklinkerherstellungsprozesses in eine Mühle 10, in welcher frisches Rohmaterial vor dem Einsatz im Prozess vermahlen und getrocknet wird. Die abgekühlten Abgase A werden in die Filterstufe 8, die durch Schlauchfilter oder Elektrofilter gebildet sein kann, geleitet und entstaubt. Nach der Filterstufe 8 gelangen die entstickten und entstaubten Rauchgase A über einen Schornstein 9 in die Atmosphäre.

[0035] Um die Standzeiten des Katalysators zu erhöhen, werden die Katalysatoren bei den nachfolgenden Ausführungen nach der Entstaubung der Rohgase und vor dem Kamin angeordnet. Hiefür müssen die Rauchgase vor der katalytischen Reduktion auf die notwendige Reaktionstemperatur von üblicherweise 160°C bis 550°C erwärmt werden. Diese Erwärmung der Rauchgase erfolgt durch einen Rekuperator bzw. Wärmetauscher, welcher den entstickten Rauchgasen die Wärme entzieht und den Rauchgasen vor der katalytischen Reduktion zuführt. Wie bereits erwähnt, wäre es durch die Wärmerückgewinnung ohne zusätzliche Maßnahmen nicht möglich, die Rauchgase A auf die erforderliche Reaktionstemperatur von vorzugsweise 160°C bis 500°C für die katalytische Reduktion im Katalysator 6 aufzuwärmen.

[0036] Fig. 2 zeigt daher eine Ausführung einer solchen Vorrichtung zur katalytischen Entstickung, welche nach der Entstaubung und vor dem Kamin angeordnet ist und wobei zudem eine regenerative Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids und/oder der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen A vorgenommen wird. Diese Vorrichtung ist in der EP 2 454 008 offenbart. Bei dieser Ausführungsform werden die entstaubten Rauchgase A in alternierender Richtung durch zwei Kanäle 14 mit mehreren aufeinanderfolgenden Wärmespeichermodulen 15 und einem dazwischen angeordneten Brennraum 16 zur regenerativen Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids CO und/oder der gasförmigen organischen Stoffe der Rauchgase A geleitet. Durch die Durchströmungsrichtung wird den Rauchgasen A in den Wärmespeichermodulen 15 die Wärmeenergie entzogen bzw. zugeführt, welche erforderlich ist, um die Rauchgase A auf die Reaktionstemperatur T_R der Katalysatoren 6 zu bringen. Über eine Leitung 17 kann Brennstoff wie z.B. Erdgas zugeführt werden. Über entsprechende Leitungen 18 bzw. 18a nach Strömungsumkehr werden die für die katalytische Reduktion in den Katalysatoren 6 erforderlichen Stoffe, vorzugsweise Ammoniak, zugesetzt. Die Steuerung der alternieren-

den Durchströmungsrichtung erfolgt durch entsprechende Steuereinrichtungen 22 (vgl. Fig. 3a, 4, 5). Die Wärmespeichermodule 15 können durch keramische Wabenkörper gebildet sein. Die Ausführungsvariante gemäß Fig. 2 erfordert Katalysatoren 6 mit einem vergleichsweise großen Reaktionstemperaturbereich von ca. 160°C bis 550°C, da die Temperatur durch die alternierende Richtung der Rauchgase A nicht konstant gehalten werden kann. Die Katalysatoren 6 weisen einen Grundstoff, insbesondere Titandioxid, und ein katalytisch wirksames Material, insbesondere Vanadiumpentoxid, auf. Bei dieser Ausführungsform können daher die Verluste der Wärmeverschiebung in den Wärmespeichermodulen 15 dadurch ausgeglichen werden, dass das Kohlenstoffmonoxid CO und/oder die gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen A in dem Brennraum 16 nachverbrannt werden.

[0037] Fig. 3a zeigt eine Vorrichtung 1' zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen (A). Der Aufbau dieser Vorrichtung 1' entspricht jenem der Fig. 2, so dass im Wesentlichen auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden kann. Demnach weist die Vorrichtung 1' in der gezeigten Ausführung zwei in alternierender Richtung durchströmbare Kanäle 14 auf, in welchen jeweils zwei Wärmespeichermodule 15 zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen A vorgesehen sind. Zwischen den zwei Kanälen 14 ist ein Brennraum 16 zur regenerativen Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen (A) angeordnet. Damit können, wie oben beschrieben, die Verluste der Wärmeverschiebung in den Wärmespeichermodulen 15 ausgeglichen werden. Darüber hinaus sind in Fig. 3a Steuereinrichtungen 22 ersichtlich, mit welchen die Durchströmungsrichtung der Vorrichtung 1' umgeschaltet werden kann. Derartige Ventilsteuerungen sind im Stand der Technik allgemein bekannt, so dass sich nähere Ausführungen hierzu erübrigen können. Zudem ist in Fig. 3a schematisch eine Leitung 17 eingezeichnet, mit welcher Brennstoff wie z.B. Erdgas direkt in den Brennraum 16 zugeführt werden kann (vgl. auch Fig. 4, 5). Zu beachten ist zudem, dass die Anordnung der Kanäle beidseits des Brennraums 16 in vielfältiger Weise von der gezeigten Ausführung abweichen kann. Beispielsweise können die Kanäle 14 und der Brennraum 16 geradlinig angeordnet sein.

[0038] In diesem Fall bilden die Kanäle 14 und der Brennraum 16 aufeinanderfolgende Abschnitte eines zusammenhängenden Durchströmungsraums (nicht gezeigt).

[0039] Wie aus Fig. 3a weiters ersichtlich, weisen die Kanäle 14 bei dieser Ausführung jeweils genau einen Katalysator 6 zwischen den zwei Wärmespeichermodulen 15 auf. Zur Anpassung der Katalysatoren 6 an das Temperaturprofil in den Kanälen 14 weisen die Katalysatoren 6 an der vom Brennraum 16 abgewandten Seite eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum 16 zugewandten Seite auf. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Katalysators 6 betrifft insbesondere den Anteil an katalytisch aktivem Material, insbesondere Vanadiumpentoxid und/oder Wolframtrioxid, welcher auf Seite des Brennraums 16 niedriger als auf Seite der Zu- bzw. Abführung des Rauchgases A ist.

[0040] Zu diesem Zweck weisen die Katalysatoren 6 gemäß Fig. 3 einen Schichtaufbau auf, wobei in den Fig. 3b, 3c jeweils eine Ausführung des mehrschichtigen Katalysators 6 ersichtlich ist.

[0041] Gemäß Fig. 3b ist der Katalysator 6 zweischichtig mit einer vom Brennraum 16 abgewandten Schicht 19 und mit einer dem Brennraum 16 zugewandten Schicht 20 ausgebildet. In der gezeigten Ausführung kann der Anteil des Vanadiumpentoxid an der vom Brennraum 16 abgewandten Schicht 19 zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent, und an der dem Brennraum 16 zugewandten Schicht zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Massenprozent, betragen.

[0042] Gemäß Fig. 3c ist der Katalysator 6 dreischichtig ausgebildet, wobei zwischen der dem Brennraum 16 zugewandten Schicht 20 und der vom Brennraum 16 abgewandten Schicht 19 eine Zwischenschicht 21 vorgesehen ist. In der gezeigten Ausführung kann der Anteil an Vanadiumpentoxid der Zwischenschicht 21 zwischen 1 und 3 Massenprozent betragen.

[0043] Wie aus Fig. 3b, 3c ersichtlich, sind die dem Brennraum 16 zugewandte Schicht 19 und die vom Brennraum 16 abgewandte Schicht 20 des Katalysators 6 an den quer zur Durchströmungsrichtung angeordneten Oberflächen des Katalysators 6 ausgebildet.

[0044] In Fig. 4 ist eine alternative Ausführung gezeigt, bei welcher in den Kanälen 14 jeweils zwei Katalysatoren 6 vorgesehen sind. Die Katalysatoren 6 weisen eine im Wesentlichen homogene Verteilung des katalytisch aktiven Materials auf. Anders als gemäß Fig. 3 weisen die Katalysatoren 6', 6'' daher insbesondere keinen Schichtaufbau auf. Der vom Brennraum 16 abgewandte Katalysator 6' weist hierbei einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material als der dem Brennraum 16 zugewandte Katalysator 6'' auf. In der gezeigten Ausführung kann der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des vom Brennraum 16 abgewandten Katalysators 6' zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent, und der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des dem Brennraum 16 zugewandten Katalysators 6'' zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1 Massenprozent, betragen. Zudem kann in zumindest einem der Kanäle 14 zwischen dem vom Brennraum 16 abgewandten Katalysator 6' und dem dem Brennraum 16 zugewandten Katalysator 6'' eine Einrichtung zum Einleiten von Ammoniak bzw. Ammoniak abgebenden Verbindungen in die Rauchgase A vorgesehen sein (nicht gezeigt).

[0045] In Fig. 5 ist eine weitere Ausführungsform gezeigt, bei welcher zwischen dem vom Brennraum 16 abgewandten Katalysator 6' und dem dem Brennraum 16 zugewandten Katalysator 6'' ein weiterer, dritter Katalysator 6''' vorgesehen ist. Der weitere Katalysator 6''' weist einen geringeren Anteil an katalytisch aktivem Material als der vom Brennraum 16 abgewandte Katalysator 6' und einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material als der dem Brennraum 16 zugewandte Katalysator 6'' auf. Der Anteil an katalytisch aktivem Material des weiteren Katalysators 6'' kann zwischen 1 und 3 Massenprozent betragen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung (1') zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen (A), insbesondere aus der Zementklinkerherstellung, mit mindestens zwei in alternierender Richtung durchströmbaren Kanälen (14), wobei jeder Kanal (14) zumindest zwei Wärmespeichermodule (15) zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen (A) aufweist, und wobei zwischen den zumindest zwei Wärmespeichermodulen (15) der Kanäle (14) jeweils zumindest ein Katalysator (6; 6', 6", 6"') zur katalytischen Reduktion der Stickoxide (NO_x) vorgesehen ist, und wobei zwischen den zumindest zwei Kanälen (14) ein Brennraum (16) zur regenerativen Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids (CO) und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen (A) zum Ausgleich der Verluste der Wärmeverschiebung in den Wärmespeichermodulen (15) angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zumindest eine Katalysator (6; 6', 6", 6"') zur Anpassung an ein Temperaturprofil entlang des Kanals (14) an der vom Brennraum (16) abgewandten Seite eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum (16) zugewandten Seite aufweist.

2. Vorrichtung (1') nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zumindest eine Katalysator (6; 6', 6", 6"') an der vom Brennraum (16) abgewandten Seite einen höheren Anteil an einem katalytisch aktiven Material, insbesondere Vanadiumpentoxid und/oder Wolframtrioxid, oder ein anderes aktives Material als an der dem Brennraum (16) zugewandten Seite aufweist.

3. Vorrichtung (1') nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zumindest eine Katalysator (6; 6', 6", 6"') in einer vom Brennraum (16) abgewandten Schicht (19) eine andere chemische Zusammensetzung, insbesondere einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material, als in einer dem Brennraum (16) zugewandten Schicht (20) aufweist.

4. Vorrichtung (1') nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, der vom Brennraum (16) abgewandten Schicht (19) zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent, beträgt.

5. Vorrichtung (1') nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, der dem Brennraum (16) zugewandten Schicht (20) zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Massenprozent, beträgt.

6. Vorrichtung (1') nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator (6; 6', 6", 6"') zwischen der dem Brennraum (16) zugewandten Schicht (20) und der vom Brennraum (16) abgewandten Schicht (19) eine Zwischenschicht (21) aufweist, welche vorzugsweise einen Anteil an dem katalytisch aktiven Material, insbesondere Vanadiumpentoxid, von zwischen 1 und 3 Massenprozent aufweist.

7. Vorrichtung (1') nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die dem Brennraum (16) zugewandte Schicht, und die vom Brennraum (16) abgewandte Schicht (19) des Katalysators (6; 6', 6", 6"') an den Oberflächen des Katalysators (6; 6', 6", 6"') ausgebildet sind.

8. Vorrichtung (1') nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass in zumindest einem der Kanäle (14) zwei Katalysatoren (6) vorgesehen sind, wobei der vom Brennraum (16) abgewandte Katalysator (6') eine andere chemische Zusammensetzung, insbesondere einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material oder ein anderes katalytisch aktives Material, als der dem Brennraum (16) zugewandte Katalysator (6") aufweist.

9. Vorrichtung (1') nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des vom Brennraum (16) abgewandten Katalysators (6') zwischen 2 und 5 Massenprozent, insbesondere zwischen 2 und 3 Massenprozent, beträgt.

10. Vorrichtung (1') nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des katalytisch aktiven Materials, insbesondere Vanadiumpentoxid, des dem Brennraum (16) zugewandten Katalysators (6'') zwischen 0 und 2 Massenprozent, insbesondere zwischen 0,5 und 1,0 Massenprozent, beträgt.

11. Vorrichtung (1') nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass in zumindest einem der Kanäle (14) zwischen dem vom Brennraum (16) abgewandten Katalysator (6') und dem dem Brennraum (16) zugewandten Katalysator (6'') eine Einrichtung zum Einleiten von Ammoniak bzw. Ammoniak abgebenden Verbindungen in die Rauchgase (A) vorgesehen ist.

12. Vorrichtung (1') nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem vom Brennraum (16) abgewandten Katalysator (6') und dem dem Brennraum (16) zugewandten Katalysator (6'') ein weiterer Katalysator (6''') vorgesehen ist, welcher einen geringeren Anteil an katalytisch aktivem Material als der vom Brennraum (16) abgewandte Katalysator (6') und einen höheren Anteil an katalytisch aktivem Material als der dem Brennraum (16) zugewandte Katalysator (6'') aufweist.

13. Vorrichtung (1') nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil an katalytisch aktivem Material des weiteren Katalysators (6''') zwischen 1 und 3 Massenprozent beträgt.

14. Verfahren zur katalytischen Entstickung und regenerativen thermischen Nachverbrennung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und gasförmige organische Stoffe enthaltenden Rauchgasen (A), insbesondere aus der Zementklinkerherstellung, wobei die Rauchgase (A) in alternierender Richtung durch mindestens zwei Kanäle (14) mit jeweils zumindest zwei Wärmespeichermodulen (15) zum regenerativen Wärmeaustausch mit den Rauchgasen (A) geleitet werden, wobei eine katalytische Reduktion der Stickoxide (NO_x) der Rauchgase (A) in zumindest einem zwischen den Wärmespeichermodulen angeordneten Katalysator (6; 6', 6'', 6''') durchgeführt wird, welcher aufgrund des regenerativen Wärmeaustauschs mit den Wärmespeichermodulen (15) an der vom Brennraum (16) abgewandten Seite eine niedrigere Temperatur als an der dem Brennraum (16) zugewandten Seite aufweist, und wobei die Verluste der Wärmeverschiebung des regenerativen Wärmeaustauschs zumindest teilweise durch regenerative Nachverbrennung des Kohlenstoffmonoxids (CO) und der gasförmigen organischen Stoffe in den Rauchgasen (A) in einem zwischen den zumindest zwei Kanälen (14) angeordneten Brennraum (16) ausgeglichen werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rauchgase (A) beim Durchströmen des zumindest einen Katalysators (6; 6', 6'', 6''') an der vom Brennraum (16) abgewandten Seite durch eine andere chemische Zusammensetzung als an der dem Brennraum (16) zugewandten Seite geleitet werden.

Hierzu 5 Blatt Zeichnungen

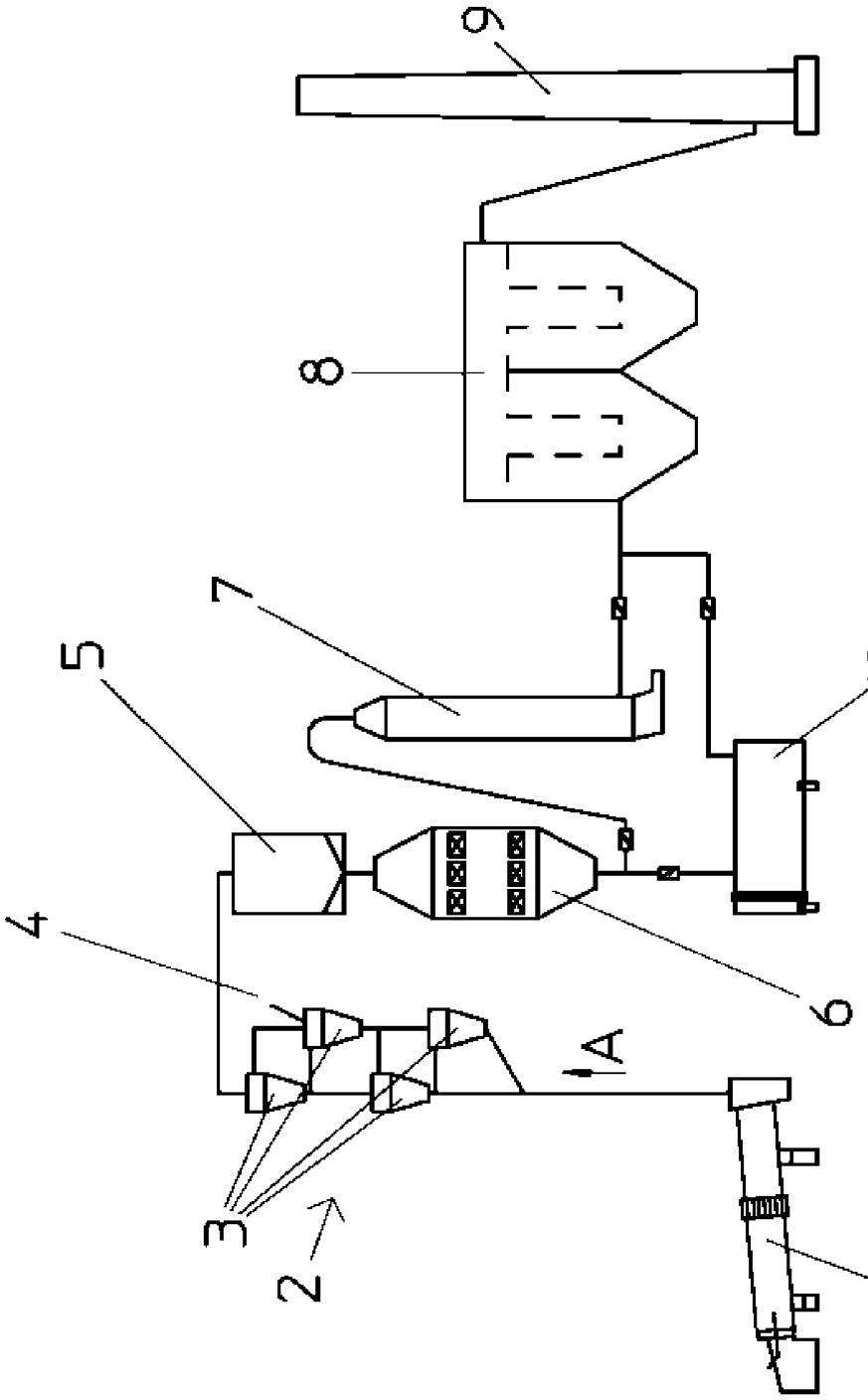


FiG. 1
(Stand der Technik)

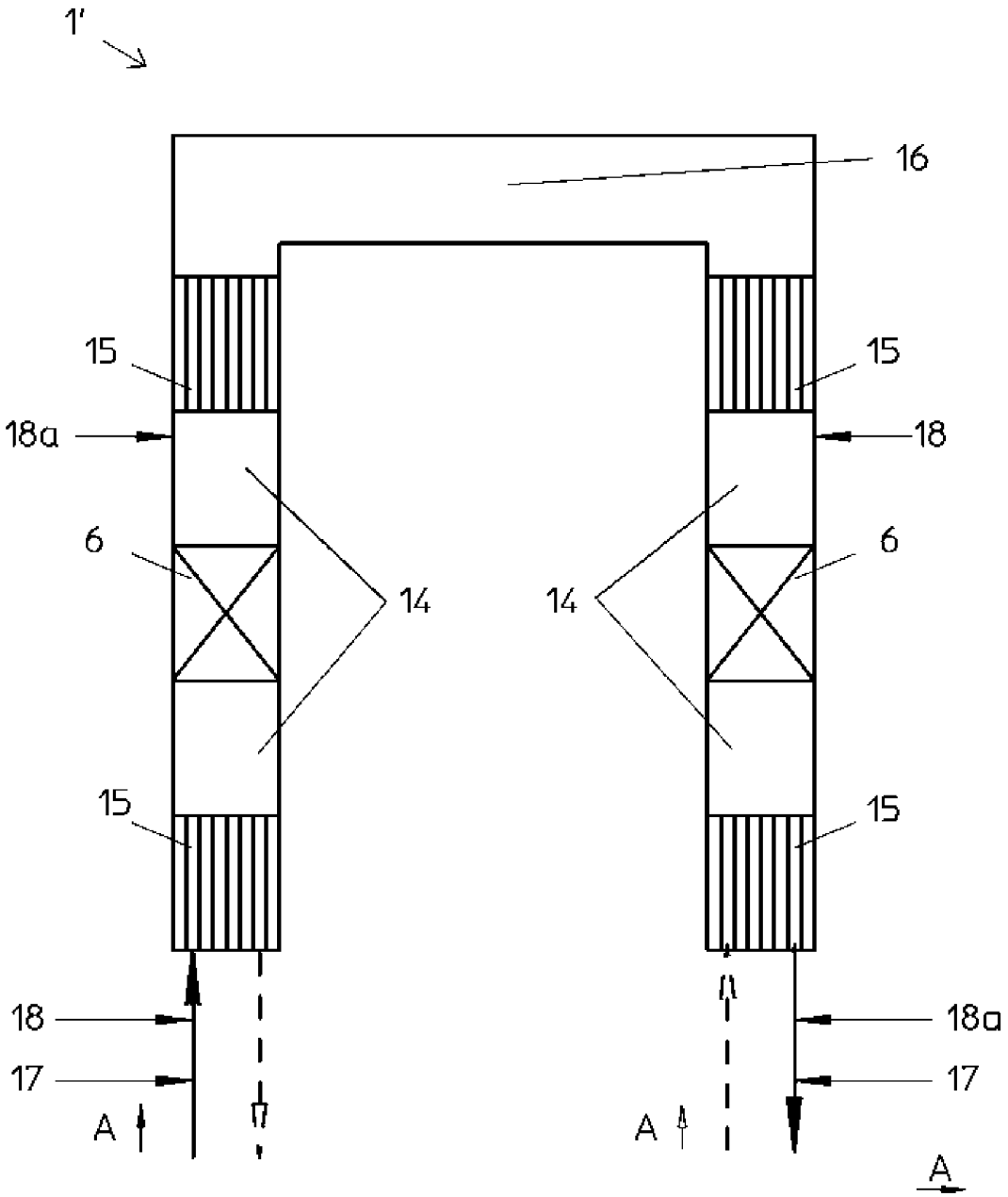


Fig. 2

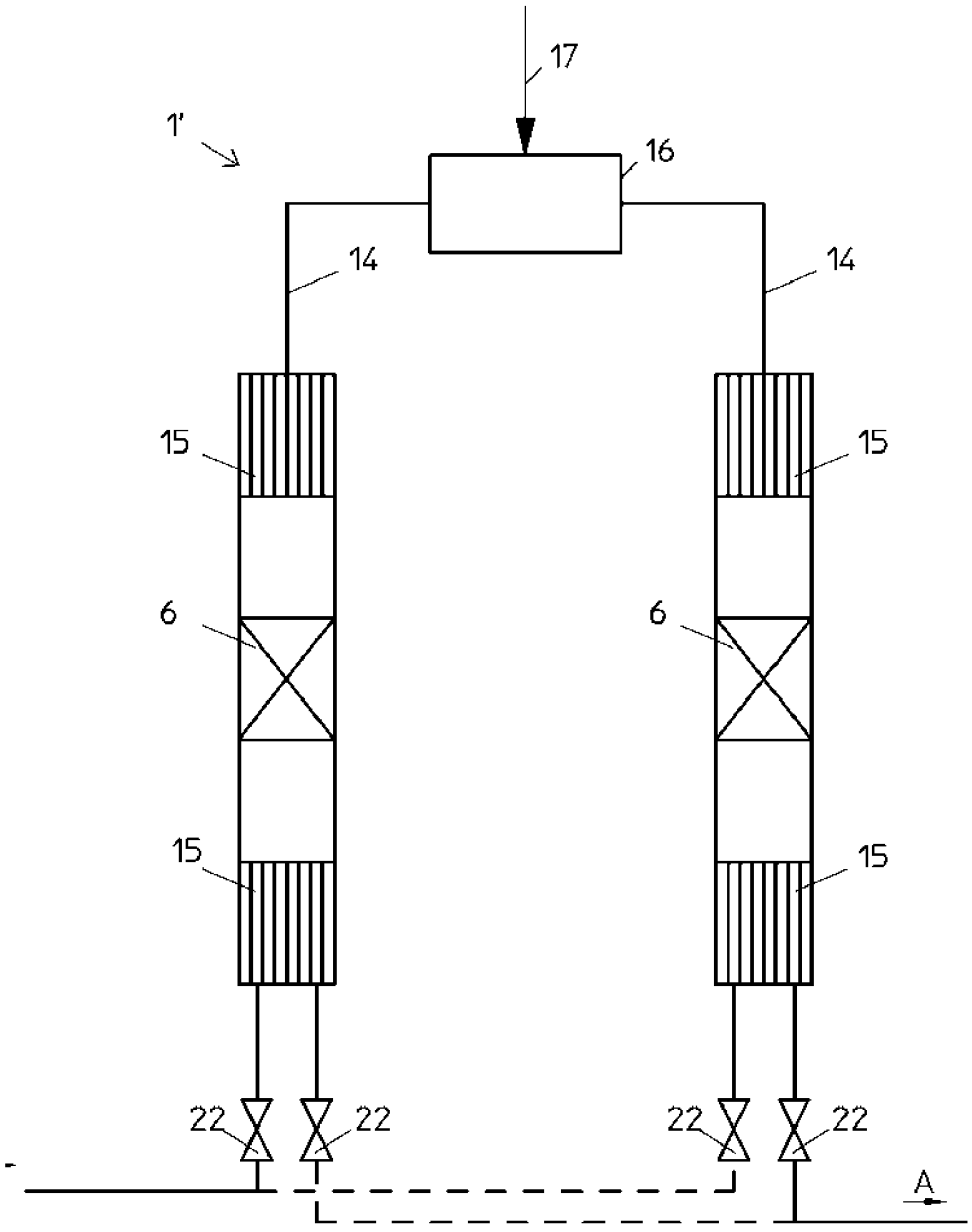


Fig. 3a

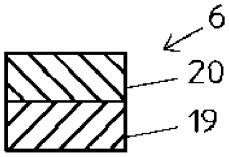


Fig. 3b

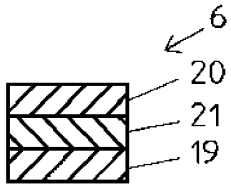


Fig. 3c

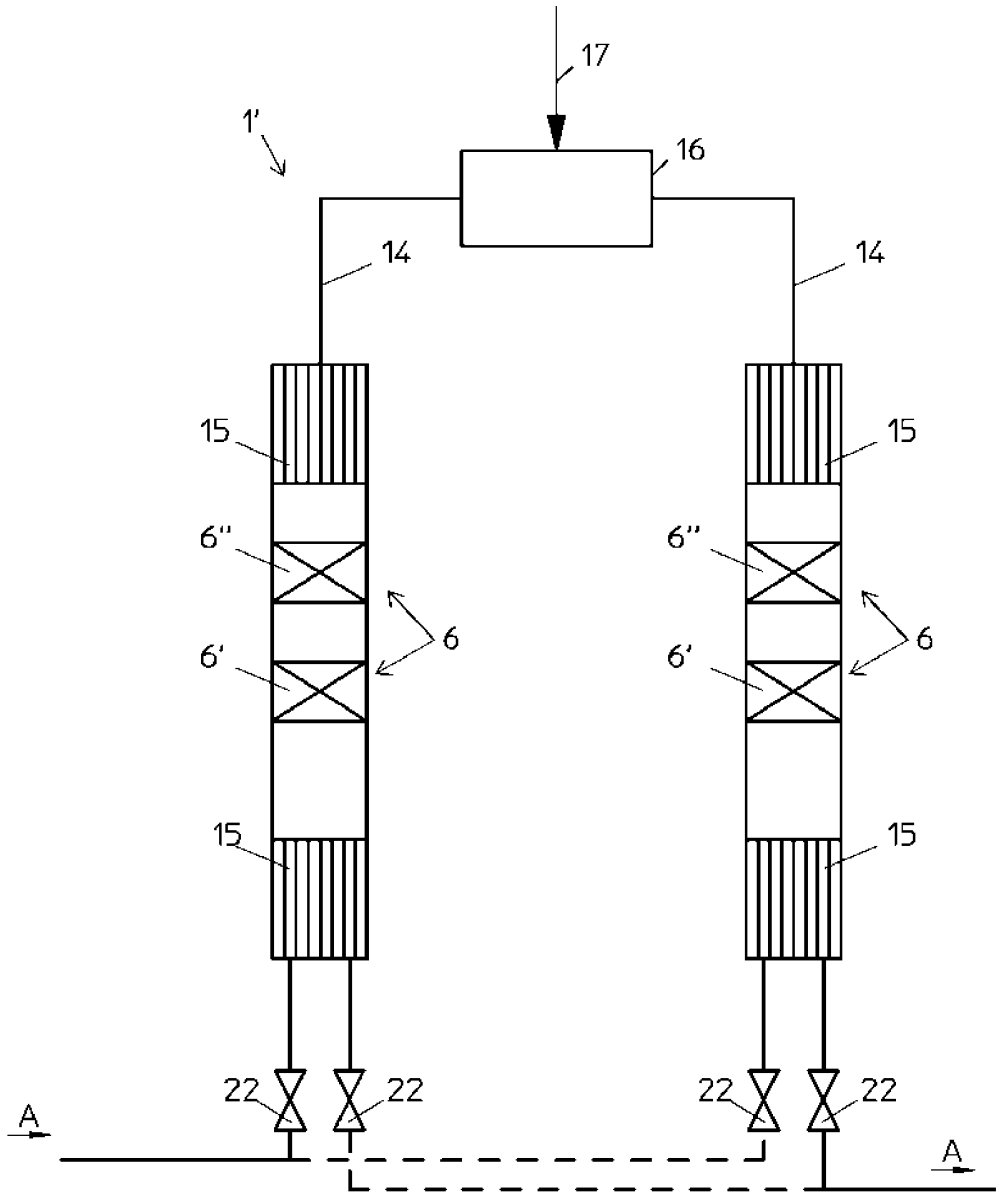


Fig. 4

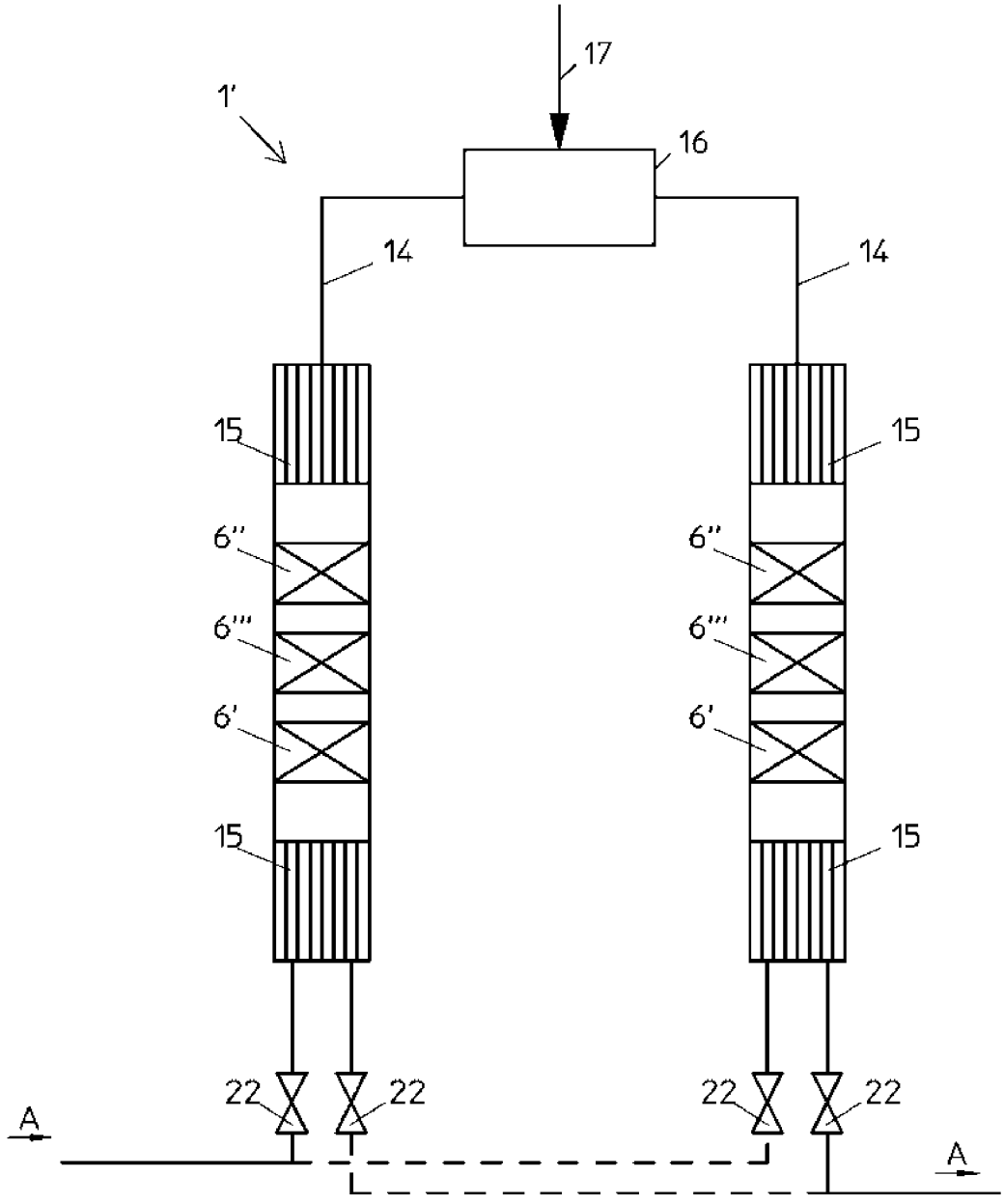


Fig. 5