



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 05 733 B4** 2005.03.10

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 05 733.8**
(22) Anmeldetag: **11.02.1999**
(43) Offenlegungstag: **17.08.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **10.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 53/88**
B01D 53/56, B01D 51/00, F23J 15/00,
F01N 3/20

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Schedler, Johannes, Dipl.-Ing., Graz, AT;
Thalhammer, Heimo, Dipl.-Ing. Dr., Graz, AT

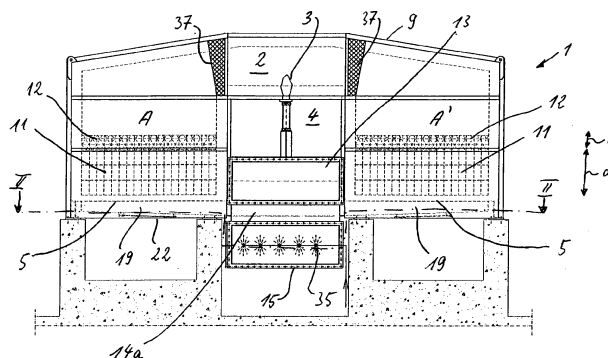
(72) Erfinder:
gleich Patentinhaber

(74) Vertreter:
Haft, von Puttkamer, Berngruber, Karakatsanis,
81669 München

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 197 47 905 C1
DE 44 32 316 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Anlage zur Reinigung von mit Stickoxiden beladenen Abgasen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Reinigung von mit Stickoxiden beladenen Abgasen in einem Reaktor mit Wärmespeichermassen enthaltenden Wärmespeicherkammern, bei dem das zu reinigende Rohgas in einem Teil der Wärmespeicherkammern vorerwärmt, in einem Brennraum nacherhitzt und zur Reduktion der Stickoxide mit einem Reduktionsmittel einer Katalysatormasse zugeführt wird, worauf das entstickte heiße Reingas die Wärmespeichermasse in einem anderen Teil der Wärmespeicherkammern aufheizt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reaktor (1) aus $2n + 1$ Paaren von jeweils durch eine Schaltkammer (4a, 4b, ...) verbundenen Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) , wobei n eine ganze Zahl größer 0 ist, verwendet wird, wobei das zu reinigende Rohgas zur Vorerwärmung wechselweise der aufgeheizten Wärmespeichermasse (11) von n Wärmespeicherkammerpaaren (A, A', B, B', ...) und das entstickte heiße Reingas im Gegenstrom der Wärmespeichermasse (11) von anderen n Wärmespeicherkammerpaaren (A, A', B, B', ...) zugeführt wird, während wenigstens ein Wärmespeicherkammerpaar (A, A', B, B') mit einem Spülgas gespült wird, und...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anlage zur Reinigung von mit Stickoxiden belasteten Abgasen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Eine solche Anlage ist aus DE 197 20 205 A1 bekannt. Da die Abreinigung von Stickoxiden unter Zusatz eines Reduktionsmittels auch selektive katalytische Reduktion oder SCR genannt wird. Sie wird auch als SCR-(Selective Catalytic Reduction)-Anlage bezeichnet. Dabei werden die im Abgas enthaltenen Stickstoffoxide NO_x (hauptsächlich Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2) mit dem Reduktionsmittel bei 170 bis 450°C katalytisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

[0003] Die bekannte SCR-Anlage weist einen ersten Reaktor mit zwei mit Wärmespeichermassen gefüllten Wärmespeicherkammern auf. Das Rohgas wird in der einen Wärmespeicherkammer vorgewärmt, in dem Brennraum nacherhitzt und anschließend nach Zufuhr des Reduktionsmittels einem zweiten Reaktor mit dem Reduktionskatalysator zugeführt. Mit dem aus dem Reaktor austretenden entstickten heißen Reingas wird die Wärmespeichermasse in der zweiten Wärmespeicherkammer des ersten Reaktors aufgeheizt. Anschließend wird umgeschaltet, d.h., der zweiten Wärmespeicherkammer wird dann im Gegenstrom Rohgas zugeführt, und der ersten Wärmespeicherkammer entsticktes heißes Reingas vom SCR-Reaktor usw.

[0004] Die bekannte Anlage erfordert u. a. durch den gesonderten SCR-Reaktor und die Zufuhr des Reduktionsmittels zu dem aus dem Brennraum austretenden Abgas einen nicht unerheblichen apparativen Aufwand. Wenn die Wärmespeicherkammer, der Rohgas zugeführt worden ist, auf Reingas vom SCR-Reaktor umgeschaltet wird, wird ferner das gesamte in dieser Kammer vorhandene Rohgasvolumen in den Reingaskanal gespült, wodurch der Entstickungswirkungsgrad spürbar herabgesetzt wird.

[0005] Die am häufigsten eingesetzten SCR-Katalysatoren enthalten als Hauptkomponente (Trägermaterial) Titandioxid. Nebenbestandteile sind Vanadiumpentoxid sowie Wolfram- und ggf. auch Molybdän-Verbindungen. Beispielsweise wird in JP 76-68907 ein Katalysator beschrieben, der aus V- und Nb-Verbindungen als Aktivkomponenten auf einem TiO_2 -Träger besteht. Ein in DE 38 21 480 beschriebener Katalysator enthält TiO_2 , V, Mo und/oder W und Zn. In DE 26 17 744 wird außerdem Zinn als optionale Aktivkomponente angeführt. Es wurde jedoch auch eine Vielzahl anderer Katalysatorzusammensetzungen beschrieben, wie Fe auf oxidischen Trägern (EP 0 667 181 A1), verschiedene Aktivkomponenten auf Zeolith-Trägern, etwa Ce (WO/17949) Cu (DE 44 13 359), Ag und Pt (EP 0 682 975 A1) oder auch einfache Metalloxid-Katalysatoren, z. B. ein Spinell ZnAl_2O_4 (EP 0 676 232 A1). Auch gelingt an SCR-Katalysatoren eine Dioxin- und Furan-Abreicherung (WO 91/04780).

[0006] Aus DE 197 47 905 C1 ist eine regenerative thermische Nachverbrennungsanlage bekannt, die in zwei Reaktorabschnitten drei Paare von Wärmespeicherkammern aufweist, die mit ihrem oberen Ende über einen gemeinsamen Brennraum verbunden sind. Jedes Wärmespeicherkammerpaar ist mit einer Schaltkammer mit einem Absperrorgan verbunden und durch das Absperrorgan wechselweise mit dem Rohgaszufuhrkanal oder dem Reingasabfuhrkanal verbindbar. Mit dieser Anlage können die im Abgas enthaltenen Lösungsmittel oder sonstige Kohlenstoffverbindungen zu 99,5% entfernt werden.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein SCR-Verfahren bzw. eine SCR-Anlage mit geringem apparativem Aufwand, geringen Betriebskosten und einem hohen Entstickungswirkungsgrad bereitzustellen.

[0008] Dies wird erfindungsgemäß mit der im Anspruch 1 gekennzeichneten Anlage erreicht. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Anlage wiedergegeben.

[0009] Die erfindungsgemäße Anlage weist $2n + 1$ Paare von Wärmespeicherkammern auf. Zur Bildung der Wärmespeicherkammerpaare besteht der Reaktor aus zwei Abschnitten, in denen die Wärmespeichermassen jeweils durch sich von unten nach oben erstreckende Trennwände getrennt werden, um die einzelnen Wärmespeicherkammern zu bilden.

[0010] Die Zahl n kann 1, 2, 3 oder eine andere ganze Zahl größer 0 sein. Dabei ist jeweils wenigstens ein Wärmespeicherkammerpaar an die Spülgasleitung angeschlossen, während von den restlichen $2n$ Wärmespeicherkammerpaaren n Wärmespeicherkammerpaare an den Rohgaskanal und n Wärmespeicherkammerpaare an den Reingaskanal angeschlossen sind. Im einfachsten Fall weist die Anlage also drei Wärmespeicherkammerpaare auf, wobei ein Wärmespeicherkammerpaar mit dem Rohgaskanal, ein Wärmespeicherkammerpaar mit dem Reingaskanal und ein Wärmespeicherkammerpaar mit der Spülgasleitung verbunden ist.

Wenn die Anlage beispielsweise fünf Wärmespeicherkammerpaare aufweist, also $n = 2$ ist, sind zwei Wärmespeicherkammerpaare mit dem Rohgaskanal, zwei Wärmespeicherkammerpaare mit dem Reingaskanal und ein Wärmespeicherkammerpaar mit der Spülgasleitung verbunden.

[0011] Da bei der erfindungsgemäßen Anlage der Reduktionskatalysator in den Wärmespeicherkammern über der Wärmespeichermasse angeordnet ist, ist für die SCR-Reaktion praktisch kein zusätzlicher apparativer Aufwand erforderlich. Auch wird das Rohgas aus jedem Wärmespeicherkammerpaar mit Spülgas entfernt, bevor das entsprechende Wärmespeicherkammerpaar an den Reingaskanal angeschlossen wird. Dadurch kann ein extrem hoher Entstickungswirkungsgrad erzielt werden. Da das entstickte heiße Reingas zur Vorwärmung des Rohgases verwendet wird, kann zudem mit der erfindungsgemäßen Anlage ein hoher thermischer Wirkungsgrad von beispielsweise 90% und mehr erreicht werden.

[0012] Das Reduktionsmittel für die SCR-Reaktion kann Ammoniak sein, der sowohl gasförmig wie auch in wässriger Lösung eingesetzt werden kann. Andere Reduktionsmittel sind beispielsweise Harnstoff, Ammoniumacetat oder Kohlenwasserstoffe.

[0013] In dem Brennraum, der die Wärmespeicherkammern miteinander verbindet, ist ein Brenner oder eine sonstige Wärmequelle vorgesehen, durch die das Abgas auf die für die SCR-Reaktion notwendige Temperatur von 170 bis 450°C, insbesondere 250 bis 350°C erwärmt wird.

[0014] Die Wärmespeichermasse besteht vorzugsweise aus extrudierten prismenförmigen Wärmespeicherkörpern, die eine Vielzahl von in Gasströmungsrichtung verlaufenden Gasdurchtrittskanälen aufweisen. Solche Wärmespeichermassen werden in EP-0 472 605 A1 beschrieben. Die Katalysatormasse kann ebenfalls aus solchen extrudierten keramischen prismenförmigen Körpern mit in Gasströmungsrichtung verlaufenden Gasdurchtrittskanälen bestehen. Der Katalysator kann dabei aus den eingangs erwähnten SCR-Katalysatormassen hergestellt sein. Beispielsweise kann der Reduktionskatalysator aus TiO_2 als Hauptkomponente mit 10 Gew.% oder weniger Vanadiumoxid und/oder Wolframoxid bestehen. Mit dem SCR-Katalysator kann die erfindungsgemäße Anlage auch zur katalytischen Dioxin- und/oder Furan-Oxidation verwendet werden. Ein Reduktionsmittelzusatz ist natürlich nicht vorgesehen, wenn keine Entstickung sondern nur eine Dioxin- bzw. Furan-Oxidation erfolgt.

[0015] Ein Problem bei SCR-Anlagen stellt der sogenannte Ammoniak-Schlupf dar, d.h., Ammoniakspuren, die am Katalysator nicht umgesetzt werden, und damit ins Freie gelangen können. Nach den gesetzlichen Bestimmungen darf das freigesetzte Abgas nämlich nur geringe Spuren an Ammoniak enthalten.

[0016] Erfindungsgemäß erfolgt ein zweifacher Katalysatordurchtritt des Rohgases, bevor es in den Reingaskanal, gelangt, nämlich beim Durchtritt des Rohgases vom Rohgaskanal zum Brennraum und dann nach zusätzlicher Vermischung vom Brennraum zum Reingaskanal. Damit wird ein hoher Entstickungsgrad ohne Ammoniak-Schlupf erreicht.

[0017] Das Reduktionsmittel wird dem Rohgaskanal zugeführt, beispielsweise als Lösung, die über einen Verteilrechen eingespritzt wird, der sich quer durch den Rohgaskanal erstreckt.

[0018] Um einen Ammoniak-Schlupf auszuschließen, ist ferner vorzugsweise stromabwärts des Verteilrechens im Rohgaskanal ein statischer Mischer vorgesehen, der das eingespritzte Reduktionsmittel homogen mit dem Rohgas vermischt. Weiterhin ist vorzugsweise zwischen jedem Wärmespeicher und dem Brennraum ein statischer Mischer vorgesehen, der das mit dem Reduktionsmittel versetzte Rohgas nach dem ersten Durchtritt durch den Reduktionskatalysator vor und nach dem Eintritt in den Brennraum homogen vermischt. Die am Brennraum angeordneten statischen Mischer sind vorzugsweise so ausgebildet, dass sie dem Gasstrom einen Drall erteilen.

[0019] Um einen Ammoniak-Schlupf auszuschließen, wird das Reduktionsmittel vorzugsweise unterstöchiometrisch zudosiert, d.h., das NH_3/NO_x -Mol-Verhältnis beträgt vorzugsweise weniger als 1.

[0020] Die Spülleitung ist vorzugsweise an den Reingaskanal angeschlossen. Auch dadurch wird dem Ammoniak-Schlupf entgegengewirkt. Am Reduktionskatalysator sind nämlich auch nach dem Spülvorgang noch Ammoniak-Spuren adsorbiert. Wenn die entsprechende Wärmespeicherkammer daher nach dem Spülen auf Reingasbetrieb umgeschaltet wird, würden die adsorbierten Ammoniak-Spuren in das Reingas gelangen. Da das Reduktionsmittel unterstöchiometrisch zugeben wird, enthält das Reingas jedoch NO_x -Restanteile. Durch Spülung mit Reingas wird damit das im Katalysator adsorbierte Ammoniak mit diesen NO_x -Spuren umgesetzt.

Die Menge der Spülluft beträgt vorzugsweise 3 bis 30, insbesondere 5 bis 15 Vol.% des gesamten durch die Anlage strömenden Abgasstroms. Dabei hat die Spülung der Wärmespeichermassen und damit des Reduktionskatalysators nicht nur die Entfernung des NO_x aus der betreffenden Wärmespeicherkammer, sondern auch die Entfernung des Reduktionsmittels zum Ziel.

[0021] Um das Reduktionsmittel mit dem Rohgas möglichst homogen zu vermischen, sind die durch die Absperrorgane verschließbaren Öffnungen der Schaltkammern derart ausgelegt, dass das Abgas mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 25 m/sec in die Wärmespeicherkammern eintritt. Während bei einer Geschwindigkeit von weniger als 10 m/sec die Vermischung nicht mehr optimal sein kann, ist eine Geschwindigkeit von mehr als 25 m/sec mit einem zu hohen Druckverlust verbunden.

[0022] Die Wärmespeichermasse besteht vorzugsweise aus keramischen Wärmespeicherkörpern mit einer offenen Porosität von weniger als 10%, insbesondere weniger als 5%, um das an ihnen adsorbierte NO_x bzw. Reduktionsmittel oder andere Schadstoffe beim Spülvorgang leichter entfernen zu können.

[0023] Wie in DE 197 47 905 C1 beschrieben, sind die Schaltkammern vorzugsweise zwischen den beiden Kanälen zur Rohgaszufuhr bzw. Reingasabfuhr angeordnet. Weiterhin weisen die Absperrorgane auf- und abbewegbar geführte Betätigungsstangen und daran befestigte Schließkörper auf. Die Stellorgane zur Betätigung der Absperrorgane werden vorzugsweise durch Kolben/Zylinder-Einheiten gebildet, wobei die Betätigungsstangen mit den Kolbenstangen der Kolben/Zylinder-Einheit fluchten.

[0024] Die Wärmespeicherkammern jedes Paares sind im Abstand voneinander angeordnet. Damit weist die Anlage zwischen den einzelnen Wärmespeicherkammerpaaren, also insgesamt einen Zwischenraum auf, in dem vorzugsweise die Schaltkammern angeordnet werden. Auch können die Stellorgane bzw. Kolben/Zylinder-Einheiten für die Absperrorgane in diesem Zwischenraum angeordnet sein.

[0025] Die Schaltkammern sind von dem Reingasabfuhrkanal durch eine erste Zwischenwand und von dem Rohgaszufuhrkanal durch eine zweite Zwischenwand getrennt, wobei jede Zwischenwand zur Verbindung mit dem Reingasabfuhrkanal bzw. dem Rohgaszufuhrkanal mit einer durch den Schließkörper des Absperrorgans absperrbaren Öffnung versehen ist.

[0026] Diese beiden Öffnungen einer Schaltkammer können versetzt angeordnet sein oder sie können miteinander fluchten.

[0027] Bei versetzter Anordnung muß für jeden Schließkörper eine separate Betätigungsstange mit einer Kolben/Zylinder-Einheit vorgesehen sein. Demgegenüber können bei fluchtender Anordnung der beiden Öffnungen der Schaltkammer an der Kolbenstange zwei zwischen zwei Anschlägen verschiebbar geführte Schließkörper vorgesehen sein, die in Schließstellung in der einen bzw. anderen Innenseite der beiden Öffnungen der Schaltkammer anliegen. Die beiden Schließkörper sind dann voneinander weg federbelastet und die beiden Anschläge sind in einem solchen Abstand angeordnet, dass die beiden Schließkörper gleichzeitig zur Anlage an der Innenseite der beiden Öffnungen der Schaltkammer bringbar sind.

[0028] Die Spülgasleitung ist von oben durch den Reingaskanal an die Schaltkammern angeschlossen, mündet also in die erste Zwischenwand, die die Schaltkammern von dem Reingaskanal trennt. Damit kann eine Spülgaseinspeisung auf kürzestem Weg durchgeführt werden.

[0029] Die Katalysatormasse kann direkt auf der Wärmespeichermasse angeordnet sein. Dadurch wird ein zusätzlicher Tragrost eingespart.

[0030] Das Verhältnis der Höhe der Wärmespeichermasse zur Höhe der Katalysatormasse beträgt 3:1 oder mehr. Wie erwähnt, beträgt nämlich die optimale Katalysatortemperatur 250 bis 350°C. Demgegenüber liegt die Temperatur am unteren Ende der Wärmespeichermassen, also am Rohgaseintritt bzw. Reingasaustritt beispielsweise nur bei ca. 60°C. Bei einer zu großen Katalysatorhöhe gegenüber der Höhe der Wärmespeichermasse würde daher ein Teil des Katalysators in einem Temperaturbereich unterhalb der wirksamen, jedenfalls optimalen Katalysatortemperatur liegen, außerdem könnten thermische Spannungen den Katalysator beschädigen.

[0031] Nachstehend ist die Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen, jeweils schematisch:

[0032] Fig. 1 einen Querschnitt durch die Anlage;

[0033] Fig. 2 einen Schnitt entlang der Linie II-II in Fig. 1, wobei auch der Brenner und die Schaltkammern dargestellt sind, und

[0034] Fig. 3 perspektivisch und teilweise geschnitten den Reingas- und den Rohgaskanal mit den dazwischenliegenden Schaltkammern.

[0035] Gemäß Fig. 1 und 2 weist der Reaktor 1 zur Abreinigung von mit Stickoxiden beladenen Abgasen fünf Paare von Wärmespeicherkammer A, A', B, B', C, C', D, D' und E, E' auf. Die beiden Wärmespeicherkammern A, A', B, B', ... jedes Paares liegen einander gegenüber. Die Paare A, A', B, B', ... sind in einer Flucht nebeneinander angeordnet. Der Reaktor 1 besteht dazu aus zwei Reaktorabschnitten oder -hälften 1a, 1b.

[0036] Den Wärmespeicherkammern A, A', B, B', ... sind an ihren oberen Ende über einen Brennraum 2 mit einem Brenner oder Elektroheizung 3 miteinander verbunden. Die Heizung 3 ist in der Mitte des Brennraumes 2 angeordnet.

[0037] Unterhalb des Brennraums 2 sind beide Reaktorabschnitte 1a, 1b und damit die einzelnen Wärmespeicherkammerpaare A, A', B, B', ... durch einen Zwischenraum 4 voneinander getrennt. An ihrem unteren Ende sind die Wärmespeicherkammer A, A', B, B', ... mit Rosten 5 versehen. Die gleich großen Wärmespeicherkammern A, B, ... bzw. A', B', ... auf jeder Seite der Anlage sind voneinander durch senkrechte Trennwände 7 getrennt, die aus einem keramischen Material bestehen, sich bis zur Decke 9 des Reaktors erstrecken und zugleich als Wärmeisolierung dienen.

[0038] Die Wärmespeicherkammern A, A', B, B', ... sind mit einer Wärmespeichermasse 11 gefüllt, die sich auf dem Rost 5 abstützt. Die Wärmespeichermassen 11 können aus quader- oder prismenförmigen keramischen Wärmespeicherkörpern mit einer Vielzahl von Gasdurchtrittskanälen bestehen, beispielsweise gemäß EP 0 472 605 B1.

[0039] Am oberen, also brennraumseitigen Ende jeder Wärmespeicherkammer A, A', B, B', ... ist eine Katalysatormasse 12 angeordnet, vorzugsweise direkt auf der Wärmespeichermasse 11. Die Höhe a der Wärmespeichermassen 11 ist etwa 3 mal größer als die Höhe b der Katalysatormasse 12.

[0040] Im unteren Bereich des Zwischenraums 4 erstreckt sich in Reaktorlängsrichtung ein Reingasabfuhrkanal 13. Unterhalb des Reingaskanals 13 sind in den sich von einer zur anderen Stirnseite des Reaktors 1 erstreckenden Zwischenraum 4 gemäß Fig. 3 hintereinander fünf Schaltkammern 14a, 14b, 14c, 14d, 14e angeordnet, und unter den Schaltkammern 14a, 14b, ... der Rohgaskanal 15, dem das von einer Emissionsquelle stammende mit Stickoxiden beladene Abgas zugeführt wird.

[0041] Die Schaltkammern 14a, 14b, ... werden durch eine obere Zwischenwand 16 und eine untere Zwischenwand 17 von dem Reingaskanal 13 bzw. dem Rohgaskanal 15 getrennt. Durch Querwände 18 werden die Schaltkammern 14a, 14b, ... voneinander getrennt, bzw. an ihren äußeren Stirnseiten geschlossen.

[0042] Die Schaltkammern 14a, 14b, ... sind, wie anhand der Schaltkammer 14a in Fig. 1 gezeigt, jeweils mit den beiden Wärmespeicherkammern jedes Wärmespeicherkammerpaar A, A', B, B' über Gasdurchgangskanäle 19 verbunden. Die Durchgangskanäle 19 sind durch nicht dargestellte Querwände voneinander getrennt bzw. an den Stirnseiten des Reaktors durch diese verschlossen. Sie enden unter den Rosten 5 bzw. sind nach unten durch die Bodenwand 22 des Reaktors verschlossen.

[0043] Der Rohgaskanal 15 erstreckt sich ebenso wie der Reingaskanal 13 von einer zur anderen Stirnseite des Reaktors 1 und ist wie dieser als rechteckiges Rohr ausgebildet. Der Reingaskanal 13, der Rohgaskanal 15 und die Schaltkammern 14a, 14b, ... bilden damit eine Einheit, und zwar ggf. zusammen mit den Durchgangskanälen 19.

[0044] Zur wechselweisen Zufuhr von Rohgas in die Wärmespeicherkammerpaare A, A', B, B', ... sowie zur Abfuhr von Reingas aus den Wärmespeicherkammerpaaren A, A', B, B' sind die Schaltkammern 14a, 14b, ... mit Absperrorganen 24 versehen, mit denen die Öffnungen 25, 26 in den Zwischenwänden 16, 17 verschließbar sind, die die Schaltkammern 14a, 14b, ... jeweils mit dem Reingaskanal 13 bzw. Rohgaskanal 15 verbinden.

[0045] Die Absperrorgane **24** bestehen, wie insbesondere aus **Fig. 3** ersichtlich, jeweils aus einer Betätigungsstange **27** mit zwei als Klappenteller ausgebildeten Schließkörpern **28**, **29**. Die Betätigung der Absperrorgane **24** erfolgt durch Stellorgane, die vorzugsweise als pneumatische doppeltwirkende Kolben/Zylinder-Einheiten **31** ausgebildet sind, wobei deren Kolbenstangen **32** mit den Betätigungsstangen **27** fluchten. Die Stellorgane bzw. Kolben/Zylinder-Einheiten **31** sind gleichfalls in dem Zwischenraum **4** angeordnet. Die Stellorgane werden durch eine nicht dargestellte Steuereinheit angesteuert.

[0046] Die beiden Öffnungen **25**, **26** in der oberen Zwischenwand **16** und der unteren Zwischenwand **17** jeder Schaltkammer **14a**, **14b**, ... fluchten miteinander, d.h., sie sind coaxial zu der Betätigungsstange **27** angeordnet, mit der die beiden Schließkörper **28**, **29** der betreffenden Schaltkammer **14a**, **14b**, ... betätigt werden. Es ist jedoch auch möglich, die beiden Öffnungen **25**, **26** versetzt anzuordnen und die beiden Schließkörper für die beiden Öffnungen durch getrennte Kolben/Zylinder-Einheiten zu betätigen.

[0047] Bei der in **Fig. 3** dargestellten Ausführungsform sind an den Betätigungsstangen **27** zwei nicht dargestellte Anschläge vorgesehen, zwischen denen die Schließkörper **28**, **29** verschiebbar geführt sind, wobei sie durch eine nicht dargestellte Feder voneinander wegbelastet sind.

[0048] In ihrer Schließstellung liegen die Schließkörper **28**, **29** an der Innenseite der Schaltkammern **14a**, **14b**, ..., d.h., an der Unterseite der oberen Zwischenwand **16** und an der Oberseite der unteren Zwischenwand **17** an. Die beiden Anschläge an der Betätigungsstange **27** sind in einem solchen Abstand voneinander angeordnet, dass die beiden Schließkörper **28**, **29** gleichzeitig in ihre Schließstellung bringbar sind, wie in **Fig. 3** für die Schaltkammer **14e** gezeigt. Die Betätigungsstangen **27** bzw. Kolbenstangen **32** sind jeweils in einem Lager **33** an der Oberseite des Reingaskanals **13** gelagert, durch den sie sich zu den Schaltkammern **14a**, **14b**, ... hindurch erstrecken.

[0049] Quer durch den Reingaskanal **13** erstreckt sich zu jeder Schaltkammer **14a**, **14b**, ... ferner eine Spülgasleitung **34**, die durch die obere Zwischenwand **16** hindurch in die Schaltkammer **14a**, **14b**, ... mündet, wie in **Fig. 3** dargestellt. Als Spülgas wird ein Teil des Reingases verwendet.

[0050] Das Rohgas wird vor Eintritt in den Reaktor **1** mit einem Reduktionsmittel, beispielsweise einer wässrigen Ammoniaklösung versetzt. Dazu erstreckt sich quer durch den Rohgaskanal **15** ein Verteilerrechen **35**, dem die Reduktionsmittellösung zugeführt wird.

[0051] Ferner ist im Rohgaskanal **15** stromabwärts vom Verteilerrechen **35** vor oder am Eintritt in den Reaktor **1** ein statischer Mischer **36** vorgesehen, um das zugesetzte Reduktionsmittel mit dem Rohgas homogen zu vermischen. Ein weiterer statischer Mischer **37** ist gemäß **Fig. 1** zwischen jeder Wärmespeicherkammer A, A', B, B', ... und dem Brennraum **2** vorgesehen. Die statischen Mischer **37** sind so ausgebildet, dass dem Gasstrom im Brennraum **2** ein Drall erteilt wird. Das heißt, in der in **Fig. 2** dargestellten Betriebsstellung, in der das zu reinigende Gas entsprechend den Pfeilen **41**, **42** bogenförmig von A, A' und B, B' nach C, C' und D, D' durch den Brennraum **3** strömt, wird durch den Drall sichergestellt, dass jeder Gasstrom **41**, **42** gleichmäßig an der Bogenaußenseite als auch an der Bogeninnenseite von der Heizung **3** auf die optimale Temperatur erwärmt wird.

[0052] Im Betrieb strömt das NO_x-beladene Rohgas in den Rohgaskanal **15** ein. Dort erfolgt zunächst über den Verteilerrechen **35** die Injektion des Reduktionsmittels über den ganzen Querschnitt. Danach wird das Reduktionsmittel mit dem statischen Mischer **36** innig mit dem Rohgas vermischt.

[0053] Von dem Rohgaskanal **15** gelangt bei der in **Fig. 3** dargestellten Schaltstellung das Rohgas gemäß dem Pfeil **45** in die beiden Schaltkammern **14a**, **14b**, von denen es in beiden Richtungen gemäß der Pfeile **46**, **47**, **48**, **49** in die Wärmespeicherkammern A, A', B, B' strömt. Das Rohgas durchströmt dann die Wärmespeichermassen **11** in den Wärmespeicherkammern A, A', B, B', die beim vorherigen Zyklus erwärmt worden sind, von unten nach oben und nimmt die Wärme auf. Die aus den Wärmespeichermassen **11** austretenden Teilgasströme durchströmen dann die Katalysatormasse **12** in den Wärmespeicherkammern A, A', B, B' und werden dadurch vorgereinigt.

[0054] Anschließend werden sie in den statischen Mixern **37** durchmischt und vereinigen sich dann im Brennraum **2**, wobei die notwendige Wärme zur Kompensation des Abstrahlverlustes und des Wärmeaustauscherverlustes durch die Flamme des Brenners bzw. Heizung **3** geliefert wird. Anschließend wird der Gasstrom entsprechend den Pfeilen **41**, **42** gemäß **Fig. 2** geteilt, um zuerst das restliche NO_x in der Katalysatorschicht **12** in den Wärmespeicherkammern C, C' und D, D' abzubauen und anschließend seine Wärme an die Wärme-

speichermasse **11** in den Wärmespeicherkammern C, C' und D, D' abzugeben. Das so abgekühlte Reingas strömt dann gemäß den Pfeilen **50**, **51**, **52**, **53** in die Schaltkammer **14c** und **14d**, die mit dem Reingaskanal **13** verbunden sind und verläßt den Reingaskanal **13** gemäß dem Pfeil **43** an der der Rohgaszufuhr **45** gegenüberliegenden Seite des Reaktors **1**.

[0055] Durch das zweimalige Mischen mit den statischen Mischern **37** und die beiden Katalysatorschichten **12** in den Wärmespeicherkammern A, A' und B, B' bzw. C, C' und D, D', die das Abgas durchströmt, ist eine effiziente Abreinigung des NO_x möglich.

[0056] Während dieses Betriebszustandes wird das fünfte Wärmespeicherkammerpaar E, E' über die an die Schaltkammer **14e** angeschlossene Spülgasleitung **34** gemäß dem Pfeil **40** mit Reingas gespült, wobei die Schaltkammer **14e** durch die beiden Schließkörper **28**, **29** sowohl an der oberen wie der unteren Öffnung **25**, **26** verschlossen ist. Damit gelangt das Spülgas entsprechend den Pfeilen **54**, **55** gemäß **Fig. 3** in die beiden Wärmespeicherkammern E, E', welche bei dem vorangegangenen Zyklus mit Rohgas beaufschlagt worden sind, und von dort gemäß den Pfeilen **56** (**Fig. 2**) in den Brennraum **2**.

[0057] Wenn das Rohgas gemäß **Fig. 3** durch die Wärmespeicherkammern A, A' und B, B' strömen soll, werden die Kolben/Zylinder-Einheiten **31** für die Schaltkammern **14a**, **14b** so mit Druckluft beaufschlagt, dass die Betätigungsstange **27** nach oben wandert, wodurch der untere nicht dargestellte Anschlag an der Betätigungsstange **27** beide Schließkörper **28**, **29** soweit nach oben zieht, dass der obere Schließkörper **28** die Öffnung **25** zum Reingaskanal **13** verschließt. Damit wird zugleich der untere Schließkörper **29** so nach oben gezogen, dass die untere Öffnung **26** geöffnet wird und damit das Rohgas von dem Rohgaskanal **15** entsprechend den Pfeilen **46** bis **49** über die Durchgangskanäle **19** in die Wärmespeicherkammern A, A' und B, B' strömt.

[0058] Wenn die Wärmespeichermassen **11** in den Wärmespeicherkammern A, A', B, B' nach einer gewissen Zeit abgekühlt sind, wird in den nächsten Betriebszustand übergegangen, d.h., die Schaltkammer **14a**, die Durchgangskanäle **19** und die Wärmespeicherkammern A und A', die noch Rohgas enthalten, werden mit Spülgas gespült, das der Schaltkammer **14a** über die Leitung **34** zugeführt wird. Dazu wird die Druckluft in der pneumatischen Kolben/Zylinder-Einheit **31**, die das Absperrorgan **24** in der Schaltkammer **14a** betätigt, entspannt, sodass die nicht dargestellte Feder zwischen den beiden Schließkörpern **28**, **29** dieselben von der Innenseite der Schaltkammer **14a** gegen die beiden Öffnungen **25**, **26** drückt und damit der zu spülende Bereich vom Rohgaskanal **15** und vom Reingaskanal **13** dicht abgetrennt wird.

[0059] Das Spülgas drückt das Restabgas in den Kammern A, A' in den Brennraum **2**, wo es aufgeheizt und den Katalysatormassen **12** in den Wärmespeicherkammern D, D' und E, E' zugeführt wird, die in diesem Betriebszustand an den Reingaskanal **13** angeschlossen sind. Dazu nehmen die Absperrorgane **24** in den Schaltkammern **14d** und **14e** ihre dritte Position ein, indem die Kolben/Zylinder-Einheit **31** dieser Absperrorgane **24** entsprechend mit Druckluft beaufschlagt werden. Die Betätigungsstangen **27** der Absperrorgane **24** der Schaltkammern **14d** und **14e** bewegen sich dadurch nach unten. Mit Hilfe des oberen nicht dargestellten Anschlags an den Betätigungsstangen **27** werden die Schließkörper **28**, **29** samt der nicht dargestellten Feder nach unten bewegt, bis die Öffnungen **26** zum Rohgaskanal **15** hin verschlossen sind. Das Reingas kann somit die Wärmespeicherkammern D, D' und E, E' nach unten in den Reingaskanal **13** verlassen.

[0060] Durch eine nicht dargestellte Steuereinheit erfolgt die Umschaltung der einzelnen Schaltkammern **14a** bis **14e** zwischen Rohgas, Spülgas und Reingas anhand folgender Tabelle. Dabei sind die Wege bezeichnet, die jeweils zu den Wärmespeicherkammern A, A', B, B', ... offen sind. Nach dem fünften Schritt erfolgt wiederum der erste Schritt.

Schritt	A/A'	B/B'	C/C'	D/D'	E/E'
1	Rohgas	Rohgas	Reingas	Reingas	Spülung
2	Spülung	Rohgas	Rohgas	Reingas	Reingas
3	Reingas	Spülung	Rohgas	Rohgas	Reingas
4	Reingas	Reingas	Spülung	Rohgas	Rohgas
5	Rohgas	Reingas	Reingas	Spülung	Rohgas

[0061] Jeder Schritt hat eine Länge von ca. 1 bis 3 Minuten. Es ist ersichtlich, dass somit die Rohgas- und

Reingaszyklen doppelt so lange dauern, wie die Spülzyklen. Beispielsweise ist das Wärmespeicherkammerpaar A, A' in den Schritten 5 und 1, das Wärmespeicherkammerpaar B, B' in den Schritten 1 und 2, anschließend das Wärmespeicherkammerpaar C, C' in den Schritten 2 und 3 im Rohgasbetrieb usw.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von mit Stickoxiden beladenen Abgasen in einem Reaktor mit Wärmespeichermassen enthaltenden Wärmespeicherkammern, bei dem das zu reinigende Rohgas in einem Teil der Wärmespeicherkammern vorerwärmt, in einem Brennraum nacherhitzt und zur Reduktion der Stickoxide mit einem Reduktionsmittel einer Katalysatormasse zugeführt wird, worauf das entstickte heiße Reingas die Wärmespeichermasse in einem anderen Teil der Wärmespeicherkammern aufheizt, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Reaktor **(1)** aus $2n + 1$ Paaren von jeweils durch eine Schaltkammer **(4a, 4b, ...)** verbundenen Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) , wobei n eine ganze Zahl größer 0 ist, verwendet wird, wobei das zu reinigende Rohgas zur Vorerwärmung wechselweise der aufgeheizten Wärmespeichermasse **(11)** von n Wärmespeicherkammerpaaren (A, A', B, B', ...) und das entstickte heiße Reingas im Gegenstrom der Wärmespeichermasse **(11)** von anderen n Wärmespeicherkammerpaaren (A, A', B, B', ...) zugeführt wird, während wenigstens ein Wärmespeicherkammerpaar (A, A', B, B') mit einem Spülgas gespült wird, und die Reduktion der Stickoxide mit dem Reduktionsmittel an einer brennraumseitig in den Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) angeordneten Katalysatormasse **(12)** erfolgt, wobei das Reduktionsmittel dem Rohgas zugegeben wird, bevor es in die Wärmespeichermasse **(11)** eintritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n wenigstens zwei ist und wechselweise wenigstens ein Wärmespeicherkammerpaar (E, E') des Reaktors **(1)** mit einem Spülgas gespült wird, während wenigstens zwei Wärmespeicherkammerpaaren (A, A', B, B') das Rohgas zugeführt wird und aus wenigstens zwei Wärmespeicherkammerpaaren (C, C', D, C') das Reingas austritt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohgas über eine Schaltkammer **(4a, 4b, ...)** mit einer Öffnung **(26)** der Wärmespeichermasse **(11)** zugeführt wird und die Rohgasgeschwindigkeit durch die Öffnung **(26)** auf 10 m/s bis 25 m/s eingestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Spülgas-, Rohgas- und Reingaswechsel alle 1 bis 3 Minuten erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Spülgas Reingas verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Ammoniaklösung oder gasförmiger Ammoniak zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel unterstöchiometrisch zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Oxidation von mit Dioxin und/oder Furan beladenen Abgasen verwendet wird.

9. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
 – mit einem Reaktor mit Wärmespeichermassen enthaltenden Wärmespeicherkammern, die mit ihrem einen Ende über einen Brennraum verbunden sind und mit ihrem anderen Ende über eine Schaltkammer mit einem Absperrorgan wechselweise mit einem Kanal zur Zufuhr des zu reinigenden Rohgases oder einem Kanal zur Abfuhr des Reingases verbindbar sind,
 – mit einer Leitung zur Zufuhr eines Reduktionsmittels, und
 – mit einer Katalysatormasse zur Reduktion der Stickoxide in dem zum Brennraum strömenden Abgas mit dem Reduktionsmittel,
dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatormasse **(12)** an den brennraumseitigen Enden der Wärmespeicherkammern A, A', B, B', ... vorgesehen ist, der Reaktor **(1)** $2n + 1$ Paare von jeweils durch eine Schaltkammer **(4a, 4b, ...)** verbundenen Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) aufweist, wobei n eine ganze Zahl größer 0 ist, und jede Schaltkammer **(14a, 14b, ...)** mit einer Spülgasleitung **(34)** verbunden ist, um die Wärmespeicherkammerpaare (A, A', B, B', ...) wechselweise mit dem Rohgaskanal **(15)**, dem Reingaskanal **(13)** und der Spülgasleitung **(34)** zu verbinden, und die Reduktionsmittelzufuhrleitung in den Rohgaskanal **(15)** mündet.

10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor **(1)** aus zwei Abschnitten **(1a, 1b)**

besteht, wobei die eine Wärmespeicherkammer jedes Paares (A, A', B, B', ...) in dem einen Reaktorabschnitt (**1a**) und die andere Wärmespeicherkammer in dem anderen Reaktorabschnitt (**1b**) angeordnet ist.

11. Anlage nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass n wenigstens zwei ist und die Absperroorgane (**24**) der Schaltkammern (**14a**, **14b**, ...) derart gesteuert sind, dass ein Wärmespeicherkammerpaar (E, E') mit der Spülgasleitung (**34**) verbunden ist und wenigstens zwei Wärmespeicherkammerpaare (A, A', B, B') mit dem Rohgaskanal **15** und wenigstens zwei Wärmespeicherkammerpaare (C, C', D, D') mit dem Reingaskanal (**13**).

12. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Rohgaskanal (**15**) ein Verteilerrechen (**35**) zur Einspritzung des Reduktionsmittels vorgesehen ist.

13. Anlage nach Anspruch 9 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Rohgaskanal (**15**) stromabwärts der Mündung der Reduktionsmittelzufuhrleitung ein statischer Mischer (**36**) vorgesehen ist.

14. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen jeder Wärmespeicherkammer (A, A', B, B') und dem Brennraum (**2**) ein statischer Mischer (**37**) vorgesehen ist.

15. Anlage nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der statische Mischer (**37**) derart mittels schräggestellter Bleche ausgebildet ist, dass dem Gasstrom im Brennraum (**2**) ein Drall erteilt wird.

16. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Absperroorgane (**24**) verschließbaren Öffnung (**26**) für den Rohgaseintritt in die Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) derart ausgelegt sind, dass das Rohgas mit einer Geschwindigkeit von 10 m/s bis 25 m/s durch die Öffnungen (**26**) in die Wärmespeicherkammern (A, A', B, B', ...) eintritt.

17. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Spülgasleitung (**34**) an den Reingaskanal (**13**) angeschlossen ist.

18. Anlage nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den beiden Reaktorabschnitten (**1a**, **1b**) ein Zwischenraum (**4**) vorgesehen ist und die Schaltkammern (**14a**, **14b**, ...) in dem Zwischenraum (**4**) angeordnet sind.

19. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmespeichermasse (**11**) aus keramischen Wärmespeicherkörpern mit einer offenen Porosität von weniger als 10% bestehen.

20. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatormasse (**12**) direkt auf der Wärmespeichermasse (**11**) angeordnet ist.

21. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Höhe (a) der Wärmespeichermasse (**11**) zur Höhe (b) der Katalysatormasse (**12**) 3:1 oder mehr beträgt.

22. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Spülgasleitung (**34**) von oben durch den Reingaskanal (**13**) an die Schaltkammern (**14a**, **14b**, ...) angeschlossen ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

