



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 30 920 T2 2006.05.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 028 795 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 30 920.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/02025**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 904 861.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/036820**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.07.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 50/00 (2006.01)**

B01D 53/54 (2006.01)

C10B 7/00 (2006.01)

C10B 21/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01D 53/88 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

801007 19.02.1997 US

(73) Patentinhaber:

Emerachem LLC, Los Angeles, Calif., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

DEBBAGE, Lawrence, Los Angeles, US; HARRIS, A., Thomas, Los Angeles, US; KELLEY, Eugene, Los Angeles, US; SEABAUGH, Cary, Los Angeles, US; MACDONALD, J., Robert, Los Angeles, US; REYES, Boris, Los Angeles, US; DANZIGER, Robert, Los Angeles, US

(54) Bezeichnung: **APPARAT ZUM ENTFERNEN VON VERUNREINIGUNGEN AUS EINEM GASSTROM**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

STAND DER TECHNIK Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Steuerverfahren für deren Betrieb, um ein Verfahren zur Reduzierung gasförmiger Verunreinigungsstoffe in der Luft auszuführen, nämlich von Stickstoffoxiden (NO_x), Schwefeloxiden und/oder Kohlenmonoxid (CO), die durch die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff in einem Motor oder Brennkessel erzeugt werden, und zwar primär in einer Gasturbine.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Turbinenkraftwerke werden immer mehr zum Standard zur Erzeugung von Elektrizität bzw. Strom, da sie im Vergleich zu jeder anderen Form der Stromerzeugung besonders effizient sind. Turbinenkraftwerke, die Methan verbrennen, um Energie für die Bevölkerung zu erzeugen, und Fertigungsstätten in Städten erzeugen ebenfalls Kohlenmonoxid und Stickstoffoxid als Schmutzstoffe. Die Reduzierung oder Beseitigung dieser Schmutzstoffe ist höchst wünschenswert, so dass die Luft nicht als Folge der Energieerzeugung verunreinigt wird.

[0003] Ursprünglich lag die zulässige Verunreinigung durch Kraftwerke für Stickstoffoxide (NO_x), einschließlich Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), unter 100 Teilchen je Million (ppm), und der entsprechende Kohlenmonoxidwert (CO -Wert) lag unter 100 Teilchen je Million. Später erfolgte im Zuge eines zweiten Schrittes eine Reduzierung von NO_x auf weniger als 25 Teilchen je Million, wobei der zulässige Wert von CO heute immer noch unter 100 Teilchen je Million liegt. Unter Verwendung der aktuellen Technologie können die Ausstoßwerte von NO_x auf 5 bis 9 Teilchen je Million plus NH_3 Verschiebung bzw. Schlupf durch die nachstehend beschriebene Technologie der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) reduziert werden.

[0004] Bis vor kurzem handelte es sich bei der einzigen verfügbaren Technologie, um die NO_x -Werte von 5 bis 9 Teilchen je Million zu erreichen, um die so genannte selektive katalytische Reduktion, bei der Ammoniak mit Verbrennungsgas gemischt und danach über einen Katalysator geführt wird, der selektiv Stickstoffoxide und Ammoniak kombiniert, um einen Großteil des NO_x zu eliminieren. Ein Problem in Bezug auf die selektive katalytische Reduktion ist es, dass sie praktisch NO_x nur auf einen Wert im Bereich von 5 bis 9 Teilchen je Million reduzieren kann. Ein weiteres Problem, das als Schlupf (englisch: Slippage) bezeichnet wird, wird durch gefährliches Ammoniak verursacht, das durch den Katalysator verläuft.

[0005] Ein weiteres Problem der SCR-Technologie

ist es, dass die erforderlichen Betriebsbedingungen für SCR nur durch teure Modifikationen des nachgeschalteten Brennkessels oder ein Wärmetauschersystem erreicht werden.

[0006] Es gibt auch andere, weiter entwickelte Technologien zur Reduzierung von Schmutzstoffen, wie etwa die Überwässerung in dem Combustor, und wobei diese Technologien auch in der Lage sind, die NO_x -Emissionen zu reduzieren, wobei jedoch keine der Technologien NO_x auf Werte von deutlich weniger als 5 bis 9 Teilchen je Million reduziert.

[0007] In dem U.S. Patent US-A-5.451.558 werden die Schritte der Oxidation und Absorption in einen einzigen Schritt kombiniert, der durch ein einziges Material ausgeführt wird. Unter Verwendung eines kombinierten Katalysatorabsorbers werden die Stickstoffoxide zu Stickstoffdioxid oxidiert; die Kohlenmonoxide werden zu Kohlendioxid oxidiert und Schwefeldioxid (SO_2) wird zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert. Die Oxidation erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 150 °F bis etwa 425 °F und vorzugsweise im Bereich von 175 °F bis 400 °F, und wobei ein Bereich von 200 °F bis 365 °F am meisten bevorzugt wird. Die Raumgeschwindigkeit des Abgases kann im Bereich von 5.000 bis 50.000 hr^{-1} liegen und vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 20.000 hr^{-1} , wobei antizipiert wird, dass ein größerer Bereich einen effektiven Betrieb ohne eine unangemessene Reduzierung der Qualität der Abgase ermöglicht.

[0008] Die Zusammenfassung der japanischen Patentschrift 05 285343 der japanischen Patentsammenfassungen Band 18, Nr. 71 beschreibt eine Vorrichtung, in welcher Stickstoffoxide aus den Abgasen eines Dieselmotors entzogen werden, in dem die Abgase durch ein Katalysatorbett mit diskreten Abschnitten geführt wird, wobei der Gasfluss durch die Abschnitte durch eine Dämpfungseinrichtung geregelt wird.

[0009] Die Zusammenfassung einer japanischen Patentschrift der japanischen Patentsammenfassungen Band 11, Nr. 192 beschreibt eine Regeneration eines Katalysatorbetts, das zur Behandlung von Abgasen verwendet wird, wobei Kammern dazu verwendet werden, den Fluss von Regenerationsgas durch verschiedene Abschnitte in dem Katalysatorbett zu regeln.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Kurz zusammengefasst betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Unterstützung eines Katalysatorabsorbers und zur Kontaktherstellung des Katalysators mit einem Verbrennungsauslass und zum Regenerieren des genannten Katalysatorabsorbers, wobei die Vorrichtung folgendes umfasst:

(a) einen Rahmen, der diskrete Abschnitte des

genannten Katalysators trägt, wobei der genannte Rahmen eine Vorderseite aufweist, die zu dem genannten Auslass ausgerichtet ist, eine Rückseite, die von dem genannten Auslass weggehend ausgerichtet ist, und zwei geschlossene Seiten;

(b) eine bewegliche jalousieartige Klappe, welche die Vorderseite und die Rückseite jedes der genannten diskreten Abschnitte abdeckt, um unabhängig jeden der genannten diskreten Abschnitte zu dem genannten Auslass dicht zu verschließen;

(c) einen ersten Verteiler, der mit jedem der genannten diskreten Abschnitte verbunden ist, um Regenerationsgas unabhängig zu jedem der genannten diskreten Abschnitte zu transportieren; und

(d) einen zweiten Verteiler, der mit jedem der genannten diskreten Abschnitte verbunden ist, um verbrauchtes Regenerationsgas unabhängig von jedem der genannten diskreten Abschnitte weg zu transportieren; und eine Vorrichtung zur Kontaktherstellung zwischen einem Katalysatorabsorber und einem Verbrennungsauslass, wobei die Vorrichtung folgendes umfasst: (a) mindestens zwei Betten Katalysatorabsorber, die wechselweise für die Absorption von Schmutzstoffgasen verwendet werden, wobei die genannten Betten horizontal entlang einer vertikalen Achse angeordnet sind; (b) mindestens eine erste jalousieartige Klappe, die lateral entlang der genannten Achse angrenzend an und oberhalb der genannten Betten im Verhältnis zu den Abgasen angeordnet ist, um es zu verhindern, dass die genannten Abgase das erste Bett berühren; (c) mindestens eine zweite jalousieartige Klappe, die zusammenwirkend mit der genannten ersten jalousieartigen Klappe ausgerichtet ist, angrenzend an und unterhalb des genannten ersten Betts im Verhältnis zu den genannten Abgasen, wobei die genannten ersten und zweiten jalousieartigen Klappen für einen Teil des Katalysatorabsorbers den Kontakt mit den Abgasen trennen; (d) eine Regenerationsgasquelle für das genannte Bett, welche den genannten jalousieartigen Klappen zugeordnet ist; und (e) ein Sammelement, das den genannten jalousieartigen Klappen zugeordnet ist, um verbrauchtes Regenerationsgas wiederzugewinnen, während es verhindert wird, dass das genannte verbrauchte Regenerationsgas mit den Abgasen austritt.

[0011] Es wird bevorzugt, dass gleichzeitig zum Schließen der ersten und zweiten jalousieartigen Klappen und dem Blockieren des Katalysatorabsorbers zur Regeneration andere jalousieartige Klappen geöffnet werden, wodurch eine äquivalente Menge an aktivem oder regeneriertem Katalysatorabsorber in Kontakt mit den Verbrennungsausgasen platziert werden, um eine spezifizierte Auslass-Emissionskonzentrationsgrenze aufrechtzuerhalten.

[0012] Der Einlass für das Regenerationsgas kann im Verhältnis zu dem Pfad der Abgasströmung entweder vor- oder nachgeschaltet angeordnet sein oder für eine laterale Strömung über den Pfad der Abgasströmung positioniert sein. Bei jeder Konfiguration der Regenerationsgasströmung wird das Abgas von dem regenerierten Abschnitt des Betts blockiert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Es zeigen:

[0014] [Fig. 1](#) eine Seitenansicht eines Ausführungsbeispiels der Katalysatorunterstützung in einem Turbinenauslass; und

[0015] [Fig. 2](#) eine isometrische Ansicht eines Rahmenträgers und eines Katalysatorregenerationsmechanismus.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

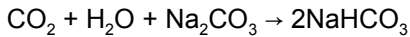
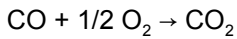
[0016] Die Emissionen einer Turbine in einer Energieerzeugungseinheit sind primär als NO vorhanden. Das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt eine Oxidation von NO zu NO₂. Dies erzeugt NO₂ aus im Wesentlichen allen Stickstoffoxiden (NO). NO₂ ist ein deutlich aktiveres Material und kann und wird von dem katalytischen Absorber leicht aus dem Gasstrom absorbiert, selbst wenn es in niedrigen Konzentrationen im Bereich der Teilchen je Million vorhanden ist.

[0017] Die Turbinenabgase liegen anfänglich bei etwa 535 °C (1000 °F), nachdem ihnen die Schachtenergie entzogen worden ist. Diese Gase werden danach über Wärmetauscher geführt, um Energie zu entziehen und Dampf zu erzeugen, während die Abgase oder Gichtgase abgekühlt werden. Schachtgase bewegen sich mit hoher Geschwindigkeit abhängig von dem Durchmesser des Schachts, und nachdem die Wärme entzogen worden ist, liegen die Schachtgase für gewöhnlich im Bereich von 121–260 °C (250 bis 500 °F) und sie bewegen sich mit 9,1 bis 15,2 m/Sek. (30 bis 50 Fuß pro Sekunde). Das Gas enthält 13 bis 15 Sauerstoff, etwa bis zu 12 % Wasser und etwa 4 % Kohlendioxid. Dies zusätzlich zu den Emissionen, bei denen es sich um NO_x gemischt mit ungefähr 90 % NO und 10 % NO₂ handelt, CO im Bereich von 30 bis 200 Teilchen je Million und Schwefeldioxid (SO₂) im Bereich von etwa 0,2 bis 2,0 Teilchen je Million, wenn es sich bei dem Brennstoff um Naturgas handelt.

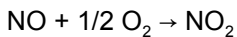
[0018] Der Katalysatorabsorber gemäß der vorliegenden Erfindung absorbiert die oxidierten Oxide, so dass nur ein geringer prozentualer Anteil von allgemein 10 % oder weniger der anfänglichen Oxidemissionen durch das System verläuft und freigesetzt

wird. Zwar gibt es keine bestimmte verbindliche Theorie, allerdings wird zurzeit davon ausgegangen, dass die auftretenden Reaktionen für jede der drei Emissionen wie folgt aussehen, wobei eine Oxidation eintritt, gefolgt von einer Reaktion mit dem Karbonat wie etwa Na_2CO_3 :

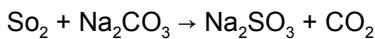
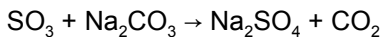
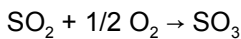
Katalysator



Katalysator



Katalysator



[0019] Der Katalysatorabsorber kann ein Platinkatalysator sein, der auf Aluminiumoxid mit einem alkalischen oder basischen Erdkarbonat- oder Bikarbonatüberzug darauf getragen wird, wobei der Karbonatüberzug Lithium-, Natrium-, Kadmium- oder Kalziumkarbonat darstellt und wobei zurzeit als Überzug Kadmiumkarbonat bevorzugt wird.

[0020] Der hierin verwendete Begriff Raumgeschwindigkeit betrifft Volumeneinheiten der Strömung je Volumeneinheiten des Katalysators pro Stunde.

[0021] Die Oxidationskatalysatorkomponente aus der Gruppe der Edelmetallelemente, der Basismetall-Übergangselemente und Kombinationen dieser ausgewählt. Im Besonderen werden die Oxidationskatalysatorkomponenten aus Platin, Palladium, Rhodium, Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer und Molybdän ausgewählt, und vorzugsweise aus Platin und Rhodium, und wobei Platin am meisten bevorzugt wird.

[0022] Die Konzentration der Oxidationskatalysatorkomponente liegt bei 0,05 bis 0,6 Gewichtsprozent des Materials und vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,4 Gewichtsprozent des Materials, und wobei ein Wert zwischen 0,15 und 0,3 Gewichtsprozent des Materials am meisten bevorzugt wird. Als Oxidationskatalysatorspezies können mehr Elemente als ein Element verwendet werden, und unter diesen Bedingungen weist jedes der genannten Elemente eine Konzentration im Bereich von 0,05 bis 0,6 Gewichtsprozent auf.

[0023] Die hohe Oberflächenunterstützung besteht aus Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Siliziumoxid bzw. Silika oder einer Kombination aus zwei oder mehreren dieser Oxide. Vorzugsweise besteht die hohe Oberflächenunterstützung aus Aluminiumoxid. Die Oberfläche der Unterstützung bzw. des Trägers liegt im Bereich von 50 bis 350 Quadratmeter pro Gramm, wobei sie vorzugsweise im Bereich von 100 bis 325 Quadratmeter pro Gramm liegt, und wobei ein Wert von 200 bis 300 Quadratmeter pro Gramm am meisten bevorzugt wird. Diese hohe Oberflächenunterstützung kann auf eine keramische oder metallische Matrixstruktur aufgetragen werden.

[0024] Der Katalysatorabsorber kann die Form einer Kugel, eines Massivzylinders, eines Sterns oder eines Rads aufweisen.

[0025] Der Absorber umfasst mindestens eine alkalische oder basische Erdzusammensetzung, bei der es sich um eine Hydroxidzusammensetzung, eine Bicarbonatzusammensetzung oder Karbonatzusammensetzung oder Kombinationen aus Hydroxid- und/oder Bicarbonat- und/oder Karbonatzusammensetzungen handeln kann. Vorzugsweise umfasst der Absorber im Wesentlichen vollständig Karbonat, und wobei Natriumkarbonat, Kadmiumkarbonat oder Kalziumkarbonat am meisten bevorzugt werden. Der Absorber ist an dem Material in einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent des Materials vorgesehen, vorzugsweise im Bereich von 5,0 bis 15 Gewichtsprozent des Materials, und wobei ein Wert von etwa 10 Gewichtsprozent des Materials am meisten bevorzugt wird.

[0026] Der in dem U.S. Patent US-A-5.451.558 offenbarte Katalysatorabsorber umfasst einen Platinkatalysator, der auf Aluminiumoxid mit einem alkalischen oder basischen Erdkarbonat- oder -bicarbonatüberzug darauf getragen wird, wobei es sich bei dem Karbonatüberzug um Lithium-, Natrium-, Kadmium oder Kalziumkarbonat handelt, und wobei es sich bei dem zurzeit bevorzugten Überzug um Kadmiumkarbonat handelt. Ein bevorzugter Katalysatorabsorber besteht aus einem Monolith oder einem aus Partikeln bestehenden Stoff mit einem darüber angeordneten Reaktionsüberzug und mit einem Alkali-Karbonatüberzug darauf, wobei es sich bei dem Karbonatüberzug vorzugsweise um Kadmiumkarbonat handelt.

[0027] Bei dem Katalysatorabsorber handelt es sich vorzugsweise um ein Material zum Entziehen gasförmiger Emissionen bzw. Schadstoffe aus Verbrennungsabgasen, mit einer Oxidationskatalysatorspezies, die aus Platin, Palladium, Rhodium, Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer, Molybdän oder Kombinationen daraus ausgewählt wird und auf einem hohen Oberflächenträger angeordnet ist, wobei die genannte katalytische Komponente eng und vollständig mit einem Absorbermaterial überzogen ist, das aus Hydroxid,

Karbonat, Bikarbonat oder Mischungen dieser einer Alkali-Erde oder alkalischen Erde oder Mischungen dieser ausgewählt wird.

[0028] Der hohe Oberflächenträger ist vorzugsweise auf eine keramische oder metallische Matrixstruktur aufgetragen, die ein Monolith umfasst, vorzugsweise ein Metall-Monolith. Der hohe Oberflächenträger kann Aluminiumoxid umfassen. In einem bevorzugten Katalysatorabsorber umfasst die Oxidationskatalysatorspezies Pt und das genannte Absorbermaterial umfasst Karbonat. Ein bevorzugter Absorber besteht im Wesentlichen aus Kadmium. Vorzugsweise grenzt der Absorberüberzug an die genannte Oxidkatalysatorspezies an. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel entspricht die Absorberkonzentration 5,0 bis 15 Gewichtsprozent des Katalysators und des Absorbermaterials, wobei ein Wert für die Absorberkonzentration von etwa 10 Gewichtsprozent des Materials darüber hinaus bevorzugt wird.

[0029] Um eine Regeneration zu erreichen muss das Reduktionsgas, wie etwa Wasserstoff, in Kontakt mit dem verbrannten Katalysator gebracht werden. Es wird in Erwägung gezogen, dass nur ein Teil des Katalysators gleichzeitig regeneriert werden muss, wobei der Rest weiterhin die Schadstoffe bzw. Verunreinigungsstoffe entziehen kann. Die Vorrichtung ist somit in der Lage, Verbrennungsgas bzw. Abgas aus einem bestimmten Abschnitt des Katalysators abzuleiten und das Reduktionsgas darauf zu richten. Darüber hinaus sind Einrichtungen vorgesehen, um das Regenerationsgas separat von dem Abgas zu entziehen, das den Katalysatorbereich verlässt.

[0030] Die vorliegende Vorrichtung wurde vor dem Schacht und hinter dem Niedertemperaturabschnitt eines vorhandenen Wärmerückgewinnungs-Dampfgenerators (HRSG als englische Abkürzung von Heat Recovery Steam Generator) platziert. Der Katalysator kann bei Temperaturen im Bereich von 138 bis 344 °C (280 bis 650 °F) arbeiten. Höhere Temperaturen als 344 °C (650 °F) wirken sich nicht schädlich auf den Katalysator aus.

Katalysatorgestell

[0031] Der Katalysatorabsorber verwendet eine Wand oder ein Gestell des Katalysatorabsorbers, die bzw. das ungefähr in dem Temperaturbereich von 149 °C (300 °F) des HRSG installiert ist. Das Katalysatorgestell ist zwischen zwölf Reihen von Katalysatordosen angeordnet. Jede Dose beherbergt 12 Katalysatorblöcke – 4 Blöcke in der Höhe, 3 Blöcke in der Breite und einen Block in der Tiefe. Somit weist jede Dose eine Höhe von 624 mm (24 Zoll) und eine Breite von 456 mm (18 Zoll) auf. Jede Katalysatorreihe weist für eine Gestellbreite von 3,2 Metern (10,5 Fuß) somit sieben Katalysatoren auf. Die Abmessungen des Katalysatorgestells entsprechen somit unge-

fähr 7,5 Meter auf 3,2 Meter (24 Fuß auf 10,5 Fuß), und wobei ein Übergangselement sowie eine Erweiterungsverbindung eingesetzt werden, um eine Erweiterung der Größe von 2,4 Meter auf 6,7 Meter (8 Fuß auf 22 Fuß) der HRSG Abmessungen auf die Größe des Katalysatorgestells vorzusehen.

[0032] Die Katalysatorabsorbereinheit ist mit 7 Ebenen von Blöcken oder Dosen installiert. Die Dicke des Katalysatorabsorbers entspricht insgesamt 1,1 Meter (3,5 Fuß). Die Anzahl der Ebenen bzw. Lagen ist optional von dem erforderlichen oder gewünschten Leistungswert abhängig.

Regenerationssystem

[0033] Die vorliegende Vorrichtung umfasst ein System aus Klappen oder Türen, die sich wechselweise öffnen und schließen und jede Reihe des Katalysatorgestells vorne und hinten dicht verschließen. Sobald der dichte Verschluss realisiert worden ist werden an beiden Enden der Reihe Ventile geöffnet – eines für das Eintreten des Regenerationsgases vor der Blockreihe und eines für das Auslassen hinter den Blöcken. Vor der Installation wurden vollständige Strömungstests an einem speziell zu diesem Zweck gebauten Testgestell vorgenommen, um zu bestätigen, dass jede der Zellen in dem Gestell Regenerationsgasströmung empfängt. Die Tests des Gestells wurden durch Computer-CFD-Analysen der Strömung über die Einheit gestützt.

[0034] Das Regenerationsgas, das aus dem Katalysatorgestell austritt, wird vorzugsweise gesammelt und in den Abgasstrom oberhalb des Katalysatorabsorbers eingeführt, um die Verarbeitung von verbranntem Regenerationsgas durch den Katalysatorabsorber zu ermöglichen.

[0035] Ein weiteres wichtiges Merkmal des Regenerationssystems ist die Tatsache, dass ein positiver Druck in den Katalysatorreihen beibehalten wird, während diese regeneriert werden. Dies stellt sicher, dass jede Undichtigkeit des Verschlusses zur Regeneration des Gases führt, das aus den Dosen austritt, und zwar zurück in den Abgas- bzw. Verbrennungsgasstrom, so dass das Verbrennungsgas nicht in die Dosen oder Blöcke entweicht, was eine vollständige Regeneration verhindern würde. Diese Redundanz hat sich als nützlich erwiesen, wobei die Einheit auch in Anbetracht bekannter Fehler durch Undichtigkeiten gut funktionsfähig ist.

[0036] Das verwendete Regenerationsgas besteht zu ungefähr 4 % aus Wasserstoff, 3 % aus Stickstoff und 1,5 % aus CO₂, wobei es sich bei dem Rest um Dampf handelt. Die Gesamtströmung des Regenerationsgases entspricht 1.700 m³/Stunde (60.000 Normalkubikfuß/Stunde). Davon werden 170 m³/Stunde (6.000 Fuß³/Stunde) durch die Oberflächenverbren-

nungs-Regenerationsgaseinheit erzeugt, die aus 50 % Wasserstoff, 17 CO₂ und 33 % Stickstoff besteht. Verdünnt wird dies mit Dampf, um die Strömung und Bestandteile zu erzeugen, die vorstehend für die Katalysatorregeneration aufgeführt worden sind.

[0037] Der Dampf kann durch Rezirkulation des verbrannten Regenerationsgases eliminiert werden.

[0038] Das Regenerationsgas kann in einem aus zwei Schritten bestehenden Verfahren erzeugt werden. Zuerst wird Naturgas mit Luft gemischt und über einen Teiloxidationskatalysator aus Nickel geführt, der elektrisch auf 1037 °C (1900 °F) erhitzt wird. Es tritt eine Reaktion ein, die ein Gas erzeugt, das aus ungefähr 20 % CO, 40 % Wasserstoff und 40 % Stickstoff besteht. Dieses Gas wird in einem zweiten Schritt danach mit Dampf gemischt und über einen Schichtkatalysator geführt, der eine Reaktion zwischen CO und Dampf katalysiert, so dass zusätzlicher Wasserstoff und CO₂ erzeugt werden, was zu einer letztendlichen Regenerationsgaszusammensetzung führt, bevor diese mit Dampf verdünnt wird.

[0039] Die Einheit verwendet elektrische Heizelemente für den Teiloxidationskatalysator, wodurch die Installation und der Betrieb erheblich vereinfacht werden. Darüber hinaus weist die Einheit eine Stickstoff-Rezirkulationspumpe zur Vorerwärmung des Schichtkatalysators auf. Dies ermöglicht einen deutlich einfacheren Start bzw. eine einfachere Inbetriebnahme der Teiloxidationseinheit. Der Schichtkatalysator wird vorerhitzt, so dass die Regenerationseinheit einfach gestartet werden kann, wenn Dampf von der Anlage zur Verfügung steht. Sobald die Einheit läuft, wird die Stickstoffpumpe abgeschaltet und Wärme wird der Schichtreaktion durch Dampf zugeführt, wodurch auch die Antriebskraft für die Regenerationsgasströmung bereitgestellt wird. Das zuletzt genannte Merkmal ist ein nützliches Sicherheitsmerkmal – sollte die Dampfströmung aus irgendeinem Grund unterbrochen werden, hält auch die Regenerationsgasströmung an, wodurch eine Ansammlung von Stickstoffgas in dem HRSG verhindert wird.

Steuersystem

[0040] Das Herz des Steuersystems ist ein Allen-Bradley Programmable Logic Loop Controller (PLC). Der Controller ist so programmiert worden, dass er alle wesentlichen Funktionen steuert, einschließlich des Öffnen und Schließens der jalousieartigen Klappen, das Öffnen und Schließen der Einlass- und Auslassventile für das Regenerationsgas und der Gasströmung für die Aufrechterhaltung eines positiven Drucks.

[0041] Darüber hinaus wird das System durch das Programm Lab View überwacht, das auf einem Pentium PC ausgeführt wird. Das Programm Lab View

überwacht, protokolliert und berichtet über die Systemleistung. Es sendet bei Bedarf Benachrichtigungen und Warnmeldungen und ermöglicht es dem Benutzer, das System zu steuern, indem Einstellpunkte angepasst werden (d.h. Druckwerte, Regenerationsintervalle, Strömungen). Der PLC kann jedoch unabhängig von dem Programm Lab View arbeiten – ein Absturz des PC oder ein Stromausfall unterbrechen den Systembetrieb nicht.

Instrumente

[0042] Das System weist alle erforderlichen Gasanalysatoren auf, sowohl vor und nach der Katalysatorabsorbereinheit. Dazu zählt auch ein voll betriebsfähiges Continuous Emission Monitoring System (CEMS) bzw. dauerhaftes Emissionsüberwachungssystem. Zu den Analysatoren des CEMS zählen ein Infrarotanalysator API Model 300 CO und ein Chemilumineszenz-Analysator API Model 200 NO_x. Zu den weiteren Analysatoren zählen ein Rosemont Paramagnetic O₂-Analysator, CO₂- und Methan-Analysatoren von California Analytical und ein Gow-Mac Wasserstoffanalysator. Schließlich kühlt ein Probenkühler von MC alle Gasproben.

Gasregeneration

[0043] Die Regeneration wird erreicht, indem ein Reduktionsgas durch den Katalysatorabsorber geführt wird. Die Stickstoffzusammensetzungen treten in Reaktion mit Stickstoffgas.

[0044] Zwei Verfahren für die Gasregeneration werden abhängig von dem Temperaturbereich verwendet, in dem sich der Katalysatorabsorber befindet. Unterhalb von 260 °C (500 °F) wird ein Regenerationsgasgenerator eingesetzt, der Methan in Wasserstoff-reiches Syngas reformiert. Oberhalb von 260 °C (500 °F) ist Methan nur für die Regeneration des Katalysators erforderlich, wodurch der Regenerationsgasgenerator nicht erforderlich ist.

[0045] Die Gasregeneration tritt auf, wenn ein Gas, das frei von Sauerstoff ist und 4 % Wasserstoff und Kohlendioxid aufweist, durch den Katalysatorabsorber geführt wird. Sehr niedrige Strömungsraten sind ausreichend (Raumgeschwindigkeit 500), so dass nur sehr geringe Mengen von Regenerationsgas erzeugt werden müssen. Während der Regeneration resultieren keine Schadstoffe, da die Reduktionsgase schnell reagieren und das verbrannte Regenerationsgas erfasst und recycelt wird, um Kosten zu senken. Das absorbierte NO_x tritt in Reaktion mit Stickstoff, und für den Katalysatorabsorber wird wieder dessen ursprüngliche Aktivität hergestellt. Etwaiges Reduktionsgas, das vor dem Kontakt mit dem Absorbergas austritt, verläuft durch aktive Abschnitte des Katalysatorabsorbers und reagiert vollständig. Im Allgemeinen nimmt das Regenerationsgas weniger als

ein Viertel der Zeit in Anspruch wie Absorption an dem Strom. Das Regenerationsgas wird außerhalb des Brenners in einem speziellen Regenerationsgas-Teilsystem erzeugt.

Verfahrenscheme

[0046] Es wird davon ausgegangen, dass die Verfahrenscheme die Oxidation der niedrigeren Oxide CO, NO_x und SO_x (sofern vorhanden) in höhere Oxide aufweist, wodurch deren Absorptionstendenz erhöht wird. Die Kombination aus Oxidation und Sorption führt zur Umwandlung von CO in CO₂ und dem Entzug von NO_x und SO_x aus dem Gasstrom. Wenn die Reaktion fortschreitet, nimmt die Effizienz der Oxidation für NO_x und SO_x ab, was zu reduzierten Entzugseffizienzen führt. Die Effizienz der CO-Oxidation scheint unbeeinträchtigt zu sein und dauert weiter über längere Zeiträume auf hohem Niveau an. Die Effizienz der Oxidation von NO und SO₂ kann dadurch reaktiviert werden, dass das System einem Regenerationszyklus ausgesetzt wird.

[0047] Die Beschaffenheit der sorbierten NO_x- und SO_x-Spezies ist genau bekannt. Eine chemische Analyse vor und nach dem Reduktionszyklus bei etwa 149 °C (300 °F) zeigt Restschwefel in Höhe von ungefähr der Menge des in der Reaktion sorbierten Schwefeloxids. Nach der Reduktion verbleibt jedoch nur eine geringe Menge (< 1,5 %) der sorbierten NO_x Spezies.

[0048] Gas-Chromatographie, Massenspektrometrie, Infrarot- und Ultraviolett- sowie Chemilumineszenz-Analyse der Abgase berücksichtigen keine andere Stickstoffspezies als N₂. Das Vorhandensein von NO, N₂O oder HCN wurde nicht detektiert.

[0049] Die Röntgenstrahlbeugungsanalyse gesättigter Proben hat kein Vorhandensein kristalliner Nitrate, Nitrite, Sulfate oder Sulfite offenbart. Wenn eine ähnliche gesättigte Probe mit vollentsalztem Wasser gewaschen wurde, wurde eine Lösung erzeugt, und eine chemische Analyse der Lösung offenbarte das Vorhandensein von Nitrat, Nitrit und Sulfat. Die Verteilung von Nitrit- und Nitraten war ungefähr äquimolekular. Es gab keine Belege für etwaige Sulfitspezies.

[0050] In dem Verfahren wird das Abgas über einen Katalysator geführt. Die direkte Beobachtung ist das Verschwinden von CO, NO_x und SO_x insgesamt. Ob CO zu CO₂ oxidiert und sorbiert wird, kann nicht bestimmt werden, da die Abgase bereits 3 bis 3,5 CO₂ und 10 % H₂O aufweisen. Es kann möglich sein, dass CO₂ sorbiert oder unsorbiert hindurch tritt. Es ist auch möglich, dass die Reaktion von CO und H₂O die Route für das Verschwinden bzw. Entweichen von CO vorsieht.

[0051] In dem Fall von SO_x verschwindet SO₂, und durch chemische Analyse wird das Vorhandensein der entsprechenden Schwefelmenge an dem Katalysatorabsorber gemessen.

[0052] Bei NO_x werden NO, NO₂ und NH₃ gemessen. Bei NO_x kann schlussgefolgert werden, dass die Oxidation von NO zu dessen Verschwinden führt, und dass in den frühen Stufen der Absorption (den ersten 30 bis 60 Minuten) NO₂, das eine Folge der Oxidation wäre, nahezu sorbiert wird. In späteren Sorptionsstufen (nach 30 bis 60 Minuten) bestätigt das Vorhandensein von NO und NO₂, dass Oxidation ohne Absorption erfolgt.

[0053] Die genaue Chemie der Oxidation, der Absorption und der Regeneration ist nicht bekannt. Die in einem Schritt ausgeführte Oxidation-Absorption ist eindeutig deutlich effizienter als wenn die Oxidation und Absorption nacheinander ausgeführt werden. Eine Hypothese ist es, dass der Absorber Stellen vorsieht, an denen NO einer Chemisorption und Reaktion unterzogen werden kann, um Nitrite zusätzlich zu den Orten zu bilden, für die eine Chemisorption von NO₂ und Reaktion zu Nitraten und Nitriten erwartet werden würde. Es ist nicht bekannt, ob NO_x auf der Oberfläche als NO und/oder NO₂ erhalten bleibt. Es ist bekannt, dass Nitrate und Nitrite in dem Waschwasser vorhanden sind, wenn die Regeneration der Lösung verwendet wird. Die quantitative Reaktion zum Entziehen von NO_x und CO aus sich schnell bewegendem Gas macht den Katalysatorabsorber ideal geeignet für die Schadstoffregelung.

[0054] Die Einheit befand sich über 60 Tage lang an dem Strom. Die Ergebnisse waren ganz außergewöhnlich. Beim Start der Einheit enthielten die Schachtabgase weniger Schadstoffemissionen als die in den Gasturbineneinlässe eintretende Umgebungsluft. CO-Werte waren nicht nachweisbar, und NO_x wurde mit 0,7 Teilchen je Million gemessen. Die Leistung der Einheit blieb außerordentlich gut, wobei das CO im nicht nachweisbaren Bereich blieb und NO_x verharrte unter 2 Teilchen je Million.

[0055] Die Langlebigkeit des Katalysatorblocks ist überragend, wobei sich über die Hälfte der aktuellen Katalysatorbelastung über 10.000 im Strom befand (unter Verwendung einer anderen Vorrichtung). Erwartet wurde eine Verschlechterung der Katalysatorleistung, wobei die Leistung der Blöcke jedoch im Zeitverlauf noch besser wurde. Verschiedene Blöcke, die eine Leistung im Bereich von 5 bis 10 Teilchen je Million in der vorherigen Vorrichtung offenbarten, arbeiten jetzt dauerhaft mit einem Wert von unter 1 Teilchen je Million. Mechanische Systeme und Dichtungen waren ebenfalls über 60 Tage im Einsatz.

[0056] Der Gegendruck ist etwas höher als erwartet, wobei die Kapazität der SCPI-Anlagen jedoch nicht

beschränkt ist, so dass kein wirtschaftlicher Verlust als Folge des zusätzlichen Gegendrucks resultiert.

[0057] Die Vorrichtung zum Regenerieren des Katalysators ist in den Abbildungen der [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellt. Die Abbildung aus [Fig. 1](#) zeigt allgemein den Katalysator **730** in dem Rahmen **710**, angeordnet in dem Auslass **700** der Turbine. Die Vorderseite des Rahmens ist zu den Abgasen gerichtet, und die Rückseite ist von der Abgasquelle weggehend gerichtet. Die Turbinenabgase verlaufen durch den Rahmen **710** und danach aus dem Schacht **750**. Das Regenerationsgas wird durch die Leitung **701** an den Sammler **702** bereitgestellt und danach den einzelnen Abschnitten des zu regenerierenden Katalysators zugeführt. Die einzelnen oder diskreten Betten des Katalysators **730** sind durch jalousieartige Klappen **720** an der Vorderseite und **721** an der Rückseite abgedeckt, welche es verhindern, dass Abgase das regenerierte Katalysatorbett berühren, und wobei sie es verhindern, dass verbranntes Regenerationsgas in dem Abgas austritt. Das verbrannte Regenerationsgas wird durch den Verteiler **703** entzogen und kann vor dem Rahmen wieder in die Abgase bzw. den Auslass eingeführt werden.

[0058] In folgendem Bezug auf die Abbildung aus [Fig. 2](#) ist eine Perspektivansicht des Rahmens in einem Turbinenauslass dargestellt. Die Verteiler **702** und **702** sind auf der Seite des Rahmens **710** dargestellt. Die Ventile sind in den Verteiler integriert und werden durch den PLC gesteuert, der auch das Öffnen und Schließen der jalousieartigen Klappen **720** und **721** steuert.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Unterstützung eines Katalysatorabsorbers und zur Kontaktherstellung des Katalysators mit einem Verbrennungsauslass und zum Regenerieren des genannten Katalysatorabsorbers, wobei die Vorrichtung folgendes umfasst:
 (a) einen Rahmen (**710**), der diskrete Abschnitte des genannten Katalysators (**730**) trägt, wobei der genannte Rahmen eine Vorderseite aufweist, die zu dem genannten Auslass ausgerichtet ist, eine Rückseite, die von dem genannten Auslass weggehend ausgerichtet ist, und zwei geschlossene Seiten;
 (b) eine bewegliche jalousieartige Klappe, welche die Vorderseite (**720**) und die Rückseite (**721**) jedes der genannten diskreten Abschnitte abdeckt, um unabhängig jeden der genannten diskreten Abschnitte zu dem genannten Auslass dicht zu verschließen;
 (c) einen ersten Verteiler (**702**), der mit jedem der genannten diskreten Abschnitte verbunden ist, um Regenerationsgas unabhängig zu jedem der genannten diskreten Abschnitte zu transportieren; und
 (d) einen zweiten Verteiler (**703**), der mit jedem der genannten diskreten Abschnitte verbunden ist, um verbrauchtes Regenerationsgas unabhängig von je-

dem der genannten diskreten Abschnitte weg zu transportieren.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei jeder der genannten Verteiler Ventile umfasst, um jeden der genannten diskreten Abschnitte zu öffnen, wenn die jalousieartigen Klappen für den genannten diskreten Abschnitt geschlossen sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Betrieb der genannten Ventile und der jalousieartigen Klappen durch eine programmierbare Logikschleifensteuereinheit gesteuert wird.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, wobei das genannte verbrauchte Regenerationsgas zu dem genannten Auslass vor dem genannten Rahmen zurückgeführt wird.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei diese ferner einen Regenerationsgasgenerator umfasst, der zur Erzeugung von CO₂ und Wasserstoff mit dem genannten ersten Verteiler verbunden ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei das genannte verbrauchte Regenerationsgas zu dem genannten ersten Verteiler zurückgeführt wird.

7. Vorrichtung zur Kontaktherstellung zwischen einem Katalysatorabsorber und einem Verbrennungsauslass, wobei die Vorrichtung folgendes umfasst: (a) mindestens zwei Betten Katalysatorabsorber (**730**), die wechselweise für die Absorption von Schmutzstoffgasen verwendet werden, wobei die genannten Betten horizontal entlang einer vertikalen Achse angeordnet sind; (b) mindestens eine erste jalousieartige Klappe (**720**), die lateral entlang der genannten Achse angrenzend an und oberhalb der genannten Betten im Verhältnis zu den Abgasen angeordnet ist, um es zu verhindern, dass die genannten Abgase das erste Bett berühren; (c) mindestens eine zweite jalousieartige Klappe (**721**), die zusammenwirkend mit der genannten ersten jalousieartigen Klappe ausgerichtet ist, angrenzend an und unterhalb des genannten ersten Betts im Verhältnis zu den genannten Abgasen, wobei die genannten ersten und zweiten jalousieartigen Klappen für einen Teil des Katalysatorabsorbers den Kontakt mit den Abgasen trennen; (d) eine Regenerationsgasquelle (**701**) für das genannte Bett, welche den genannten jalousieartigen Klappen zugeordnet ist; und (e) ein Sammelement (**703**), das den genannten jalousieartigen Klappen zugeordnet ist, um verbrauchtes Regenerationsgas wiederzugewinnen, während es verhindert wird, dass das genannte verbrauchte Regenerationsgas mit den Abgasen austritt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, wobei die genannten ersten und zweiten jalousieartigen Klappen eine Mehrzahl ersten und zweiter jalousieartiger

Klappen umfassen, die zusammenwirkend mit und räumlich getrennt von den genannten Betten ausgerichtet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, wobei diese ferner einen Rahmen umfasst, der die genannten Betten des Katalysatorabsorbers trägt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

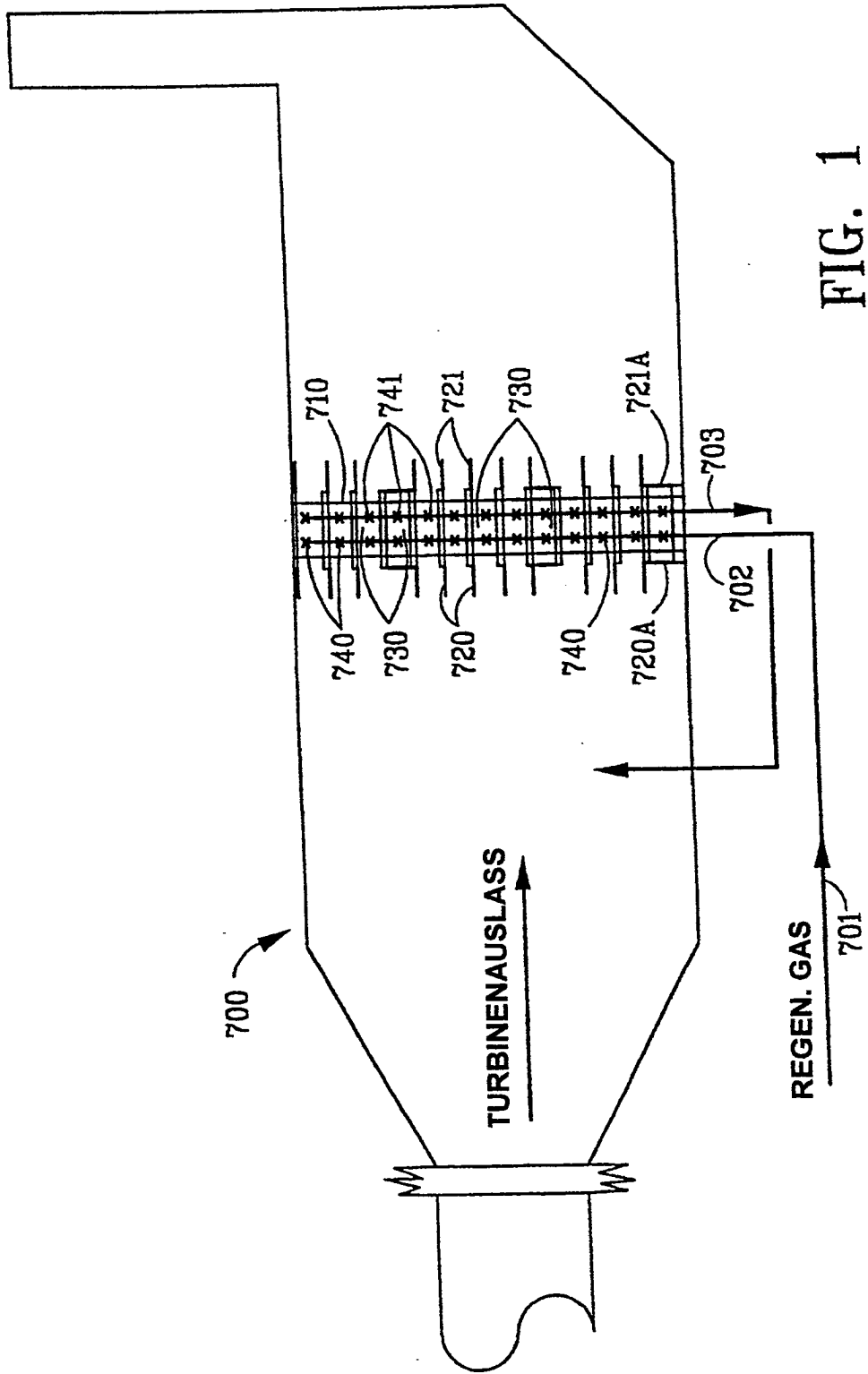


FIG. 1

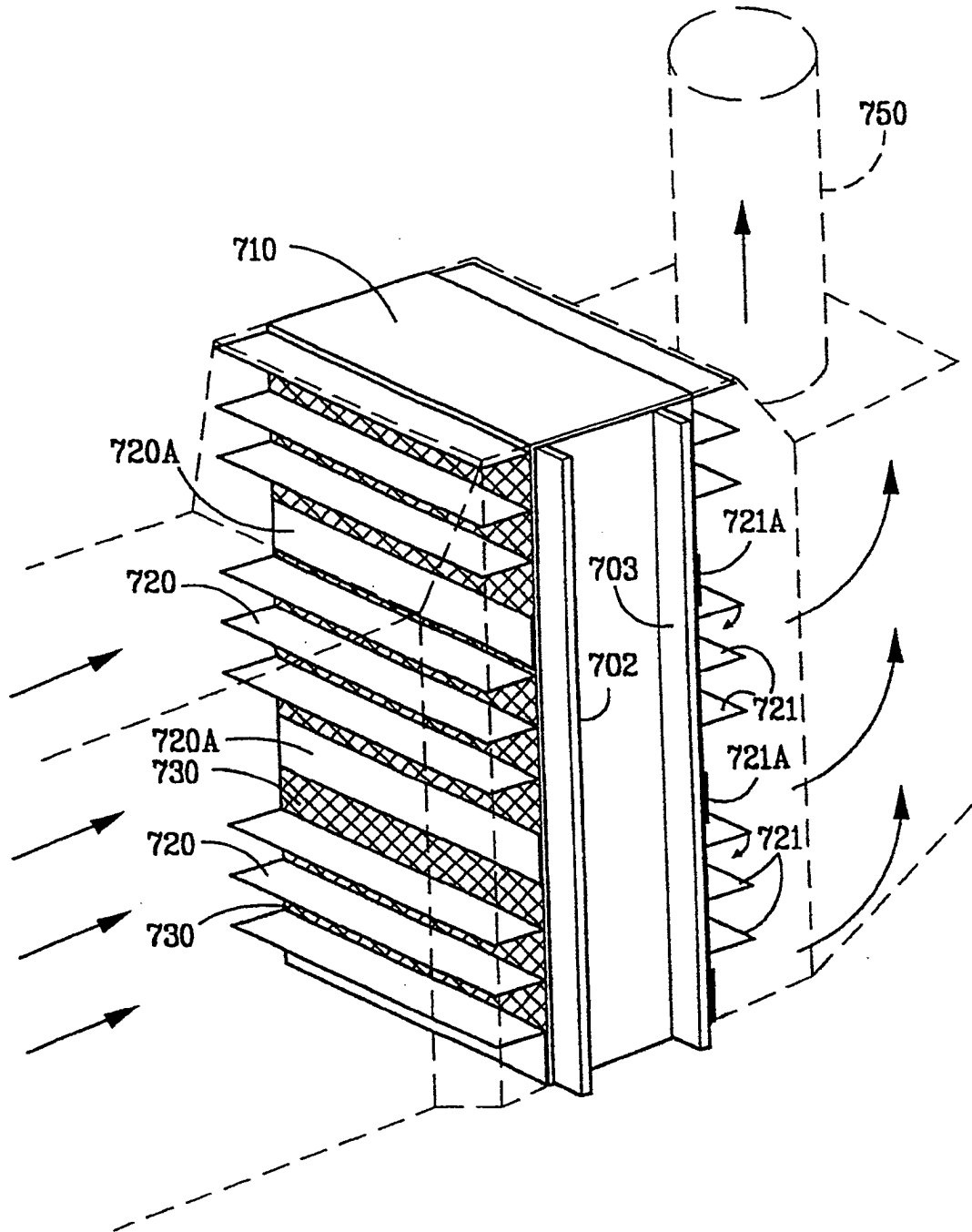


FIG. 2