(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2013 (03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/144367 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 20/28 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/50* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/056904

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2013 (02.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12162517.2 30. März 2012 (30.03.2012) EP

(71) Anmelder: **RHEINKALK GMBH** [DE/DE]; Am Kalkstein 1, 42489 Wülfrath (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder : **PUST, Christopher** [DE/DE]; Akazienallee 9, 40625 Düsseldorf (DE). **PICKBRENNER, Arnd** [DE/DE]; Schulstraße 9, 42489 Wülfrath (DE). **SINDRAM, Martin** [DE/DE]; Heilenbecker Straße 372, 58256 Ennepetal (DE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK**; Bleichstraße 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2013/144367 A1

(54) **Title**: ACTIVATION OF A MATERIAL CONTAINING ALKALINE-EARTH CARBONATE AND ALKALINE-EARTH HYDROXIDE FOR THE DRY SCRUBBING OF FLUE GAS

(54) **Bezeichnung** : AKTIVIERUNG EINES ERDALKALICARBONAT UND ERDALKALIHYDROXID ENTHALTENDEN MATERIALS FÜR DIE TROCKENE RAUCHGASREINIGUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for increasing the absorbency of a material containing alkaline-earth carbonate and alkaline-earth hydroxide with regard to sulfur oxides and/or other pollutants, in particular in flue gas, wherein the material containing alkaline-earth carbonate and alkaline-earth hydroxide is activated by heating said material to approximately 250°C to approximately 750°C for a time period of 1 minute to 12 hours.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit eines Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials gegenüber Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere in Rauchgas, in dem das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material durch Erhitzen auf etwa 250°C bis etwa 750°C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 12 Stunden aktiviert wird.

AKTIVIERUNG EINES ERDALKALICARBONAT UND ERDALKALIHYDROXID ENTHALTENDEN MATERIALS FÜR DIE TROCKENE RAUCHGASREINIGUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit eines Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials gegenüber Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere in Rauchgas. Die Erfindung betrifft ferner ein nach diesem Verfahren hergestelltes aktiviertes Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendes Material sowie die Verwendung dieses Materials zur Abgasreinigung, insbesondere zur trockenen Rauchgasreinigung.

Auf dem Gebiet der Abgasreinigung kommen zahlreiche Verfahren zur Anwendung. Neben der nassen Abgasreinigung kommt auch die trockene Abgasreinigung zum Einsatz. Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Materialien, insbesondere Kalkprodukte, werden in verschiedenen trockenen Rauchgasreinigungsprozessen als Sorbentien zur Abscheidung säurebildender Abgaskomponenten in verschiedenen Temperaturbereichen eingesetzt.

Ziel ist, die im Abgasstrom vorhandenen sauren Schadstoffe, wie Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff zu neutralisieren und die gebildeten Neutralsalze an geeigneten Abscheidevorrichtungen abzuscheiden. Hierbei kommen z. B. Schüttschichtfilter, Flugstromverfahren i.V.m. Elektrofiltern oder Gewebefilter zum Einsatz.

Die trockene Abgasreinigung wird in verschiedenen Varianten angewandt. Die wesentlichsten Einsatzgebiete sind die Reinigung der Abgase von Kohle- und Braunkohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen, Sondermüllverbrennungsanlagen, Wärme-Kraft-Maschinen und Feuerungsanlagen mit unterschiedlichstem Einsatzmaterial.

Eine weit verbreitete Technik im Temperaturbereich bis zumeist ca. 200°C ist die Schüttschichtfiltertechnik. Hier kommen Sorbentien auf Basis von Kalkstein ($CaCO_3$), insbesondere granulierten oder pelletierten Produkten auf Basis von Kalkstein ($CaCO_3$) und/oder Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$) und/oder den entsprechenden dolomitischen Produkten zum Einsatz. In diesen Filtern wird eine körnige Schüttschicht aus Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material vom zu reinigenden Abgas durchströmt. Hierbei findet die Abscheidung der sauren Abgaskomponenten an dem Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material (Sorbens) statt.

Mit Hilfe der trockenen Abgasreinigung lassen sich die schadstoffhaltigen Abgase weitestgehend reinigen. Von Nachteil ist jedoch, dass der Verbrauch an Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Sorbens sehr hoch ist. Der mäßige Wirkungsgrad der trockenen Abgasreinigung ist darauf zurückzuführen, dass die Sorbentien nicht vollständig durchreagieren. Auf dem Sorbens bildet sich eine Schicht aus Reaktionsprodukten, die das weitere Eindringen der abzuscheidenden sauren Schadstoffe erschwert.

Ein Mangel der Schüttschichtfiltertechnik ist der relativ hohe Verbrauch für die Abscheidung von Schwefeloxiden (SO_2 und SO_3) und das Verschließen der reaktiven Oberfläche der Sorbentien durch die sich bildenden Reaktionsprodukte wie z.B. Calciumsulfit ($CaSO_3$) und Calciumsulfat ($CaSO_4$).

Es ist immer wieder versucht worden, den hohen Sorbens-Verbrauch zu senken. Ein Verfahren besteht darin, nach der Abgasreinigung das abgeschiedene Produkt, das aus nichtumgesetztem Sorbens und den gebildeten Reaktionsprodukten besteht, mechanisch wiederaufzubereiten. Sinn und Zweck der mechanischen Behandlung besteht darin, die äußeren, nicht reaktionsfähigen Schichten abzutrennen. Ein weiteres Verfahren sieht eine Zwischenlagerung des Reaktionsproduktes und einen erneuten Einsatz nach einer Lagerung von 1-2 Tagen vor.

Alle diese Verfahren sind jedoch von einer ungenügenden Wirksamkeit hinsichtlich der Steigerung der Absorptionsfähigkeit des Sorbens gekennzeichnet.

Unter Steigerung der Absorptionsfähigkeit des Sorbens wird die Verringerung der Sorbens-Menge zur Erreichung eines bestimmten Abscheidegrads der sauren Schadstoffe verstanden. Eine höhere Absorptionsfähigkeit führt dabei zu einer Verringerung des stöchiometrischen Faktors.

Es besteht ein erhebliches Interesse, aktivierte Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Materialien herzustellen, die eine erhöhte

Absorptionsfähigkeit gegenüber den Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen in Rauchgas aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit eines Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials gegenüber Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere in Rauchgas, in dem das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material durch Erhitzen auf etwa 200°C bis etwa 850°C aktiviert wird.

Unter Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material im Sinne dieser Erfindung werden alle Materialien verstanden, die mindestens ein Erdalkalicarbonat und/oder mindestens ein Erdalkalihydroxid enthalten oder aus einem dieser Stoffe bestehen. Insbesondere ist erfindungsgemäß unter Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material sowohl kalk- als auch dolomitstämmiges Material zu verstehen. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumcarbonat und/oder Magnesiumhydroxid enthält oder aus einem dieser Stoffe besteht.

Unter Erdalkalicarbonaten werden erfindungsgemäß alle Salze und Ester der Kohlensäure, also insbesondere sekundäre Carbonate, Hydrogencarbonate, Orthocarbonate und Kohlensäureester, verstanden, die ein Erdalkalimetall enthalten. Zu den Erdalkalimetallen zählen unter anderem

Magnesium, Calcium, Beryllium, Strontium und Barium. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Erdalkalicarbonat um Magnesium- oder Calciumcarbonat bzw. einer Mischung daraus. Erfindungsgemäß besonders geeignete Erdalkalicarbonate sind in kalk- und/oder dolomitstämmigen Produkten vorhanden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Erdalkalicarbonat enthaltendes Material ein Material auf Basis von Kalkstein und/oder Dolomit verwendet. Als erfindungsgemäß geeignet hat sich beispielsweise ungebrannter und/oder teilweise gebrannter Kalk erwiesen. Als erfindungsgemäß geeignet hat sich ferner ungebrannter und/oder teilweise gebrannter Dolomit erwiesen. Ebenfalls geeignet ist gebrannter Kalk und/oder gebrannter Dolomit.

Unter Erdalkalihydroxiden werden erfindungsgemäß sämtliche Verbindungen verstanden, die ein Erdalkalimetall und die einwertige Atomgruppierung -OH als funktionelle Gruppe oder Ion enthalten. Zu den Erdalkalimetallen zählen unter anderem Magnesium, Calcium, Beryllium, Strontium und Barium. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Erdalkalihydroxid um Magnesium- oder Calciumhydroxid bzw. einer Mischung daraus. Erfindungsgemäß besonders geeignete Erdalkalihydroxide sind in kalk- und/oder dolomitstämmigen Produkten vorhanden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Erdalkalihydroxid enthaltendes Material ein Material auf Basis von Kalkhydrat (Löschkalk) und/oder Dolomithydrat verwendet. Als erfindungsgemäß geeignet hat sich beispielsweise gelöschter und/oder teilweise gelöschter Kalk erwiesen. Als

erfindungsgemäß geeignet hat sich ferner gelöschter und/oder teilweise gelöschter Dolomit erwiesen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Material sowohl Erdalkalicarbonat als auch Erdalkalihydroxid.

Überraschend wurde gefunden, dass die Abscheideleistung von Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materialien gegenüber sauren Gaskomponenten, insbesondere Schwefeldioxid in Rauchgas, verbessert werden kann, wenn das Material auf Temperaturen zwischen etwa 200°C bis etwa 850°C erhitzt wird. Ohne an wissenschaftliche Theorie gebunden sein zu wollen, scheint das Erhitzen zu einer Aktivierung der Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Sorbentien zu führen. So kann bereits durch einmaliges Erhitzen auf Temperaturen zwischen etwa 200°C bis etwa 850°C eine deutliche Erhöhung der Absorptionsfähigkeit von Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materialien (Sorbentien) erzielt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Absorptionsfähigkeit eines Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials insbesondere gegenüber Schwefeloxiden, wie Schwefeldioxid (SO_2) und/oder Schwefeltrioxid (SO_3), und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere Chlorwasserstoff (HCl) und/oder Fluorwasserstoff (HF) erhöht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine effektivere Abscheidung von Schadstoffen und somit eine Minimierung des Bedarfs an Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material (Sorbens) in der trockenen Rauchgasreinigung.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Material sowohl Erdalkalicarbonat als auch Erdalkalihydroxid. Die Anteile an Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid im Material können in weiten Bereichen schwanken. Der Anteil an Erdalkalicarbonat im Material bewegt sich vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.% bis 90 Gew.%, noch bevorzugter von 20 Gew.% bis 60 Gew.% und insbesondere von 25 Gew.% bis 30 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Materials.

Für ein sowohl Erdalkalicarbonat als auch Erdalkalihydroxid enthaltendes Material liegt der Anteil an Erdalkalihydroxid im Material vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.% bis 90 Gew.%, noch bevorzugter von 40 Gew.% bis 80 Gew.% und insbesondere von 70 Gew.% bis 75 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Materials.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Aktivierung des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials, insbesondere des Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials an Luft.

Praktische Versuche haben ergeben, dass eine besonders starke Erhöhung der Absorptionsfähigkeit des Sorbens erzielt werden kann, wenn das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material auf Temperaturen von etwa 250°C bis etwa 750°C, vorzugsweise von etwa 250°C bis etwa 700°C, insbesondere von etwa 300°C bis etwa 500°C erhitzt wird. Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material auf Temperaturen von etwa 250°C bis etwa 750° erhitzt. Es wurde beobachtet, dass oberhalb von etwa 850°C der erfindungsgemäße Aktivierungseffekt nicht mehr eintritt. Vermutlich liegt dies daran, dass bei diesen Temperaturen weniger gut absorbierende, gebrannte Produkte entstehen. Beispielsweise wurde bei Verwendung von kalkstämmigem Material beobachtet, dass bei Aktivierungstemperaturen oberhalb von etwa 850°C das weniger gut absorbierende Calciumoxid gebildet wird. Bei Erhitzen auf Temperaturen von unter 200°C war ebenfalls keine merkliche Aktivierung des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials feststellbar.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Höhe der Aktivierungstemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid im Material gewählt.

Beträgt der Anteil an Erdalkalicarbonat im Material mehr als 50 Gew.%, vorzugsweise von 55 Gew.% bis 90 Gew.%, und insbesondere von 60 Gew.% bis 70 Gew.%, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen die Aktivierungstemperatur auf Werte von

mindestens 350°C, vorzugsweise von 350°C bis 700°C, noch bevorzugter von 400°C bis 600°C, einzustellen.

Beträgt der Anteil an Erdalkalihydroxid im Material mehr als 50 Gew.%, vorzugsweise von 50 Gew.% bis 90 Gew.%, und insbesondere von 70 Gew.% bis 75 Gew.%, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen die Aktivierungstemperatur auf Werte von höchstens 600°C, vorzugsweise von 250°C bis 550°C, noch bevorzugter von 350°C bis 450°C, einzustellen.

Das Erhitzen des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials kann auf verschiedene dem Fachmann bekannte Arten und Weisen erfolgen. So kann das Erhitzen beispielsweise in einem Ofen oder durch Anströmen mit heißem Abgas in Wirbelbett oder Fließbett bzw. in Schüttschichtfiltern erfolgen.

Der Zeitraum, in dem das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material erhitzt und damit aktiviert wird kann in weiten Bereichen variieren. Insbesondere wurde festgestellt, dass die optimale Aktivierungszeit von dem verwendeten Material und der gewählten Aktivierungstemperatur abhängt. Der Fachmann kann die für ein bestimmtes Material optimalen Aktivierungsparameter, insbesondere Aktivierungszeit und Aktivierungstemperatur, durch Versuchsreihen bestimmen.

Aus energetischen Gründen ist es vorteilhaft, den Zeitraum des Erhitzens zu begrenzen. Als besonders zweckmäßig hat sich erwiesen, das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid

enthaltende Material für einen Zeitraum von 1 Minute bis 12 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 12 Stunden, besonders bevorzugt 1 Stunde bis 6 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden zu erhitzen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material für einen Zeitraum von 1 Minute bis 12 Stunden erhitzt. Bei sehr feinteiligen Materialien und/oder geeigneter Wahl der Aktivierungstemperatur und optimierter Erhitzungsmethode sind auch kürzere Erhitzungszeiten möglich.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material vor seiner Verwendung als Sorbens in einem separaten Schritt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aktiviert.

Versuche haben gezeigt, dass die erfindungsgemäße thermische Aktivierung auch anhält, wenn das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material nach der Aktivierung wieder abgekühlt wird. Eine Ausführungsform der Erfindung sieht demnach vor, dass in einem weiteren Schritt das aktivierte Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material im Rahmen seiner Verwendung in der trockenen Rauchgasreinigung einmalig oder kontinuierlich auf Temperaturen von etwa 200°C bis etwa 850°C, vorzugsweise von etwa 250°C bis etwa 750°C, insbesondere von etwa 300°C bis etwa 500°C erhitzt. Das Erdalkalicarbonat und/oder

Erdalkalihydroxid enthaltende Material kann sich gemäß einer weiteren Ausführungsform schon während des Erhitzens in einem für die Rauchgasreinigung gebrauchsfertigen Filter, insbesondere einem Schüttschichtfilter oder einer Filterpatrone befinden.

Als Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Materialien eignen sich erfindungsgemäß insbesondere alle Materialien auf der Basis von Kalkstein und/oder Dolomit, die zur Abscheidung von sauren Komponenten in Rauchgas, insbesondere Schwefeldioxid geeignet sind. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Verwendung von speziell für die Rauchgasreinigung entwickelten kalk- oder dolomitstämmigen Produkten mit besonders großer Oberfläche erzielt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendes Material Calciumhydroxid und/oder Calciumcarbonat sowie Produkte verwendet, die anteilig Calciumhydroxid und/oder Calciumcarbonat enthalten.

Praktische Versuche haben gezeigt, dass die erfindungsgemäße, thermische Aktivierung besonders gut bei Materialien funktioniert, die zumindest anteilig Erdalkalihydroxide enthalten. Besonders gute Aktivierungen stellen sich ein, wenn das Material einen Erdalkalihydroxid-Anteil von etwa 1 bis etwa 100 Gew.-% aufweist, beispielsweise einen Erdalkalihydroxid-Anteil von etwa 5 bis etwa 25 Gew.-% oder von etwa 10 bis etwa 15 Gew.-%. Der Erdalkalihydroxid-Anteil kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus größer etwa 5 Gew.-%, größer etwa 15 Gew.-%, größer etwa

25 Gew.-% und größer etwa 50 Gew.-%. Praktische Versuche haben gezeigt, dass bei Erdalkalihydroxid-Anteilen von etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% ebenfalls sehr gute thermische Aktivierungen erzielt werden können.

Die Partikelgröße des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials kann in weiten Bereichen variieren. Besonders gute Abscheideleistungen werden mit Granalien sowie granulierten oder pelletierten Produkten erzielt. Die Partikelgrößen der Granalien bzw. granulierten oder pelletierten Materialien bewegen sich vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 50 mm, besonders bevorzugt zwischen etwa 1 mm bis etwa 10 mm und insbesondere zwischen etwa 2 mm bis etwa 6 mm.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte aktivierte Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Produkt eignet sich hervorragend als Sorbens zur Absorption von Schwefeloxiden, insbesondere Schwefeldioxid (SO_2) und/oder Schwefeltrioxid (SO_3) und/oder anderen Schadstoffen in der trockenen Rauchgasreinigung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner auch ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendes Produkt, sowie dessen Verwendung in der Abgasreinigung, insbesondere in der trockenen Rauchgasreinigung.

Praktische Versuche haben ergeben, dass besonders gute Abscheideleistungen erzielt werden, wenn das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende

Material als Füllmaterial in einem Schüttschichtfilter eingesetzt wird. In dieser Ausführungsform der Erfindung durchströmt das zu reinigende Gas eine lockere körnige Schicht Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials, das als Filtermedium dient. Der Körnungsbereich des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials bewegt sich vorzugsweise zwischen etwa 0,1 mm und etwa 10 mm, noch bevorzugter zwischen etwa 2 mm und etwa 6 mm, insbesondere zwischen etwa 3 mm bis etwa 5 mm. Die erfindungsgemäße Aktivierung kann dabei entweder während des Betriebs des Schüttschichtfilters vorgenommen werden oder das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material kann vorab aktiviert werden, also bevor es als Sorbens im Schüttschichtfilter zum Einsatz kommt.

Die Strömungsgeschwindigkeiten im Schüttschichtfilter können in weiten Bereichen variieren. So können beispielsweise Geschwindigkeiten zwischen 0,1 m/s und 5 m/s eingestellt werden. Die Schichthöhen können je nach gefordertem Abscheidegrad und Druckverlust bis zu einigen Metern betragen. Bevorzugte Schichthöhen liegen im Bereich von etwa 100 mm bis etwa 500 mm, insbesondere von etwa 200 mm bis etwa 400 mm.

Die Abscheidung von Partikeln in Schüttschichtfiltern kann erfindungsgemäß in einem Festbett (ruhende Schüttschicht), einem Fließbett, einem Wanderbett (bewegte Schüttschicht) sowie einer Wirbelschicht (von der Gasströmung getragene

Schicht) erfolgen. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Schüttschichtfiltern mit ruhender Schüttung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Betriebstemperatur im Schüttschichtfilter auf Temperaturen von mehr als 200°C erhöht und somit eine Erhöhung der Absorptionsfähigkeit des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials bewirkt. Bei vielen Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materialien lässt sich ein Maximum der Effektivität bei einer Aktivierungstemperatur von etwa 400°C erzielen.

Es kann zweckmäßig sein, die Erhöhung der Betriebstemperatur im Schüttschichtfilter so zu gestalten, dass sowohl eine Aktivierung des Materials als auch gleichzeitig eine hohe Abscheiderate für die Schadstoffe, insbesondere für SO_2, gewährleistet ist. Vor diesem Hintergrund hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen die Betriebstemperatur im Schüttschichtfilter auf Werte von 130°C bis 150°C, vorzugsweise von 280°C bis 370°C einzustellen.

Alternativ ist denkbar, die Betriebstemperatur im Schüttschichtfilter im Hinblick auf eine Optimierung der Aktivierung des Materials einzustellen und gleichzeitig die Aktivierungszeit zu minimieren. Auf diese Weise kann der Zeitraum, während dem die Abscheiderate möglicherweise nicht optimal ist, minimiert werden. Unter Berücksichtigung dass die optimalen Aktivierungstemperaturen wie oben erwähnt von der Zusammensetzung des Materials abhängen sowie, dass die

optimalen Abscheidetemperaturen für SO_2 im Bereich von 280°C bis 370°C liegen, kann der Fachmann die optimalen Verhältnisse von Aktivierungstemperatur und Aktivierungsdauer leicht bestimmen.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, tritt bei Erhöhung der Aktivierungstemperatur bei anschließender Verwendung des aktivierten Materials als Filtermedium im Schüttschichtfilter eine deutliche Verbesserung der Abscheideleistung auf. Ein Maximum der Effektivität wird dabei bei etwa 400°C erreicht.

Es ist jedoch gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ebenso möglich, das Erhitzen des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials direkt im Schüttschichtfilter durchzuführen. Als zweckmäßig haben sich für diesen Einsatz Betriebstemperaturen von etwa 200°C bis etwa 500°C, vorzugsweise von etwa 220°C bis etwa 400°C, insbesondere von etwa 250°C bis etwa 380°C erwiesen.

Aus energetischen Gründen ist es jedoch erfindungsgemäß bevorzugt, das Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltende Material vor seinem Einsatz, beispielsweise einmalig, auf eine Temperatur zwischen etwa 200°C bis etwa 850°C aufzuheizen.

Die wesentlichen Vorteile dieses erfindungsgemäßen Vorgehens sind die folgenden:

1. Das Verfahren ist energetisch effizient, da das Filter nicht dauerhaft bei hohen Temperaturen betrieben werden muss. Durch geeignete Einstellung von Aktivierungstemperatur und Aktivierungsdauer in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Sorbens kann die Energiebilanz optimiert werden.

2. Das Filter kann wie bisher bei den üblichen, niedrigen Temperaturen unterhalb von 200°C und damit kostengünstiger betrieben werden.

3. Die Aktivierung durch Erhitzen kann entweder beim Hersteller des Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials (Sorbens), oder durch einmaliges oder periodisches Aufheizen im Filterprozess durchgeführt werden.

4. Der Bedarf an Erdalkalicarbonat und/oder Erdalkalihydroxid enthaltendem Material kann durch effektivere Abscheidung minimiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Im Laborversuch wurde der Einfluss einer thermischen Aktivierung auf die Absorptionsfähigkeit eines Sorbens für die trockenen Rausgasreinigung untersucht. Es wurde ein Sorbens verwendet, das aus Granalien, welche etwa 90 Gew.-% Calciumcarbonat und etwa 10 Gew.-% Kalkhydrat enthalten, besteht. zunächst wurde das Sorbens in 7 Chargen à 200 g

aufgeteilt. Die erste Charge diente als Referenzprobe und wurde nicht weiter behandelt. Chargen 2 bis 7 wurden bei 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C bzw. 900°C in entsprechend temperierten Öfen für 6 Stunden gelagert. Anschließend wurde die unterschiedlich aktivierten Sorbentien auf Raumtemperatur abgekühlt und jeweils in die dafür vorgesehene Patrone eines 160ml Labor-Schüttschichtfilter eingefüllt. Für jedes Material wurde nun die Absorptionsfähigkeit im Vergleich zum Referenzmaterial durch Aufnahme von SO_2-Durchbruchskurven im Laborschüttschichtfilter bestimmt. Hierzu wurden die mit dem bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Probenmaterial oder Referenzmaterial befüllten Schüttschichtfilter bei 160 bis 170°C mit ebenso temperiertem N_2/SO_2 Prüfgasgemisch mit einer SO_2 Konzentration von 2000 ppm durchströmt. Das Gas durchströmte dabei den Filter mit einer Geschwindigkeit von 0,1 m/s bei einem Druck von etwa 30 bis 60 mmWS (Verweilzeit ca. 2 s). Dem Filter nachgeschaltet war eine computergestützte, kontinuierliche Gasanalyseeinheit (Fa. MSI, Typ MSI 2000), welche die SO_2 Konzentration im Filterdurchstrom aufzeichnete. Die Differenz zwischen SO_2 Konzentration vor dem Filter (2000 ppm) und nach dem Filter wurde als Abscheidegrad errechnet. Zum Zeitpunkt null war der Abscheidegrad in allen Fällen 100%, d.h. das Filtermaterial war in der Lage, das SO_2 im durchströmenden Prüfgas vollständig zurückzuhalten. Ab einer gewissen Zeit zeigte sich jedoch eine Reduktion des Abscheidegrads, d.h. ein Durchbruch von SO_2 im Filterdurchstrom, was wahrscheinlich durch die allmähliche Absättigung des Sorbens mit SO_2 bedingt ist. Je stärker die Absorptionsfähigkeit des Sorbens ist, desto länger wird das SO_2 im Prüfgas im Filter zurückgehalten

und desto langsamer verläuft die Reduktion der Abscheidegradwerte bzw. des SO_2-Durchbruchs. Charakteristische Werte sind die Zeitpunkte nach Versuchsbeginn, an denen der Abscheidegrad von 90%, 70% oder 50% unterschritten wird. Diese Werte sind in Figur 1 für das unbehandelte Referenzmaterial und die bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Probenmaterialen aufgetragen. Überraschenderweise zeigte sich, dass bereits eine einmalige thermische Aktivierung des Sorbens eine starke Erhöhung der Absorptionsfähigkeit zur Folge hatte. So zeigt ein Material, dass bei 400°C aktiviert wurde, eine Steigerung des SO_2 Absorptionsvermögens um etwa 200% im Vergleich zum Referenzmaterial. Selbst bei einer Aktivierungstemperatur von nur 200°C zeigten sich schon leichte Verbesserungen im Absorptionsvermögen des so aktivierten Materials. Bei einer Aktivierungstemperatur von 900°C hingegen kam es zu einer Verschlechterung des Absorptionsvermögens. Beste Ergebnisse wurden bei Aktivierungstemperaturen von 200 bis 600°C und insbesondere von 300 bis 500°C erzielt.

Beispiel 2

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Aktivierungszeit auf das Absorptionsvermögen des Materials untersucht. Hierzu wurde entsprechend der Versuchsdurchführung gemäß Beispiel 1 verfahren. Einzig die Aktivierungszeit (Verweildauer im Ofen) wurde variiert. Entsprechend Beispiel 1 wurde anschließend das SO_2 Absorptionsvermögen der unterschiedlich lange und bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Materialien

untersucht. Die Ergebnisse sowie die Aktivierungsbedingungen sind in Figur 2 abgebildet. Dabei zeigt sich, dass je näher die Aktivierungstemperatur 400°C ist, umso kürzere Aktivierungszeiten sind erforderlich um vergleichsweise gute Absorptionsfähigkeiten zu erzielen. So zeigt eine 30-minütige Aktivierung bei 400°C in etwa die gleiche Verbesserung der Absorptionsfähigkeit wie eine 12-stündige Aktivierung bei 300°C. Die Versuche zeigen ferner, dass bei optimaler Aktivierungstemperatur schon sehr geringe Aktivierungszeiten (s. Fig. 2, 5-minütige Aktivierung bei 400°C) zu deutlichen Verbesserungen der Absorptionsfähigkeit im Vergleich zum Referenzmaterial führen. Bei manchen Aktivierungstemperaturen zeigte sich eine weitere Verbesserung der Absorptionsfähigkeit mit steigender Aktivierungszeit (vgl. Fig. 2, 300°C und 400°C). Bei einer Aktivierungstemperatur von 500°C führte hingegen eine 1-stündige Aktivierung zu besseren Ergebnissen als eine 6-stündige Aktivierung. Wie in Beispiel 1 zeigte das bei 900°C aktivierte Material schlechtere Absorptionsfähigkeit als das Referenzmaterial.

Beispiel 3

Ein mit einem Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Sorbens befüllter Schüttschichtfilter in einem Heizkraftwerk wird durch etwa 400°C heißes, durchströmendes Gas einmalig für 2 Stunden aktiviert. Danach wird der Schüttschichtfilter weiter bei einer regulären Betriebstemperatur von unter 200°C betrieben. Die thermische Aktivierung bewirkt eine Verbesserung der Schadstoff Absorptionsfähigkeit des Schüttschichtfilters um bis zu 300%.

Beispiel 4

Granalien aus $CaCO_3$ und $Ca(OH)_2$ werden im großtechnischen Fließbett-Prozess mit 270°C heißem Gas durchströmt und dabei getrocknet und gehärtet. Durch Verlängerung der Verweilzeit wird das Material über den Trocknungspunkt hinaus auf die Heißgastemperatur erhitzt und dabei aktiviert. Hierdurch konnte eine Verbesserung der Schadstoffabsorptionsfähigkeit um 50% erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Absorptionsfähigkeit eines Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials gegenüber Schwefeloxiden, insbesondere Schwefeldioxid (SO_2) und/oder Schwefeltrioxid (SO_3), und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere Chlorwasserstoff (HCl) und/oder Fluorwasserstoff (HF), insbesondere in Rauchgas, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material durch Erhitzen auf etwa 250°C bis etwa 750°C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 12 Stunden aktiviert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumcarbonat und/oder Magnesiumhydroxid enthält oder aus einem dieser Stoffe besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material Kalk und/oder Dolomit enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material durch Erhitzen auf

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erhitzen des Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials für einen Zeitraum von 10 Minuten bis 12 Stunden durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und-Erdalkalihydroxid enthaltende Material als Granulat, Granalien oder Pellets vorliegt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material eine mittlere Partikelgröße von etwa 0,1 bis etwa 50 mm, insbesondere von etwa 1 bis etwa 10 mm aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem weiteren Schritt das aktivierte Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material sich in einem Filter, insbesondere einem Schüttschichtfilter oder einer Filterpatrone befindet.

10. Aktiviertes Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltendes Material zur Absorption von Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere in der

trockenen Rauchgasreinigung, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung eines aktivierten Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltenden Materials nach Anspruch 10 zur Absorption von Schwefeloxiden und/oder anderen Schadstoffen, insbesondere zur trockenen Rauchgasreinigung.

12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das aktivierte Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material als Füllmaterial in einem Schüttschichtfilter eingesetzt wird.

13. Verwendung nach Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet**, dass das aktivierte Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material durch Erhitzen des Materials im Schüttschichtfilter hergestellt wurde.

14. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das aktivierte Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material in einem Wirbel-oder Fließbett verwendet wird.

15. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das aktivierte Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthaltende Material in einem Flugstromverfahren verwendet wird.

Fig. 1

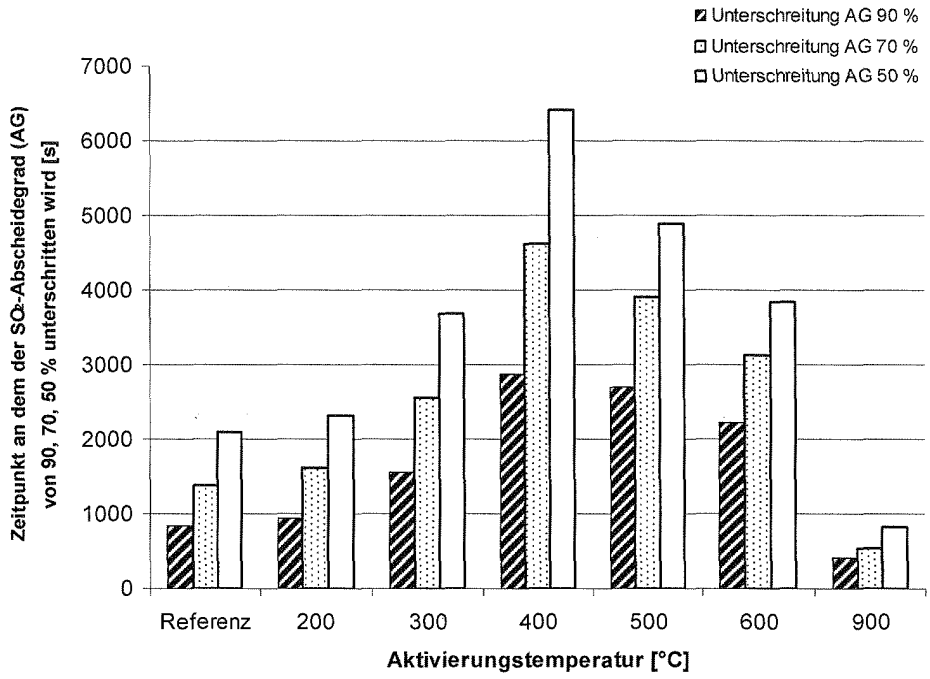
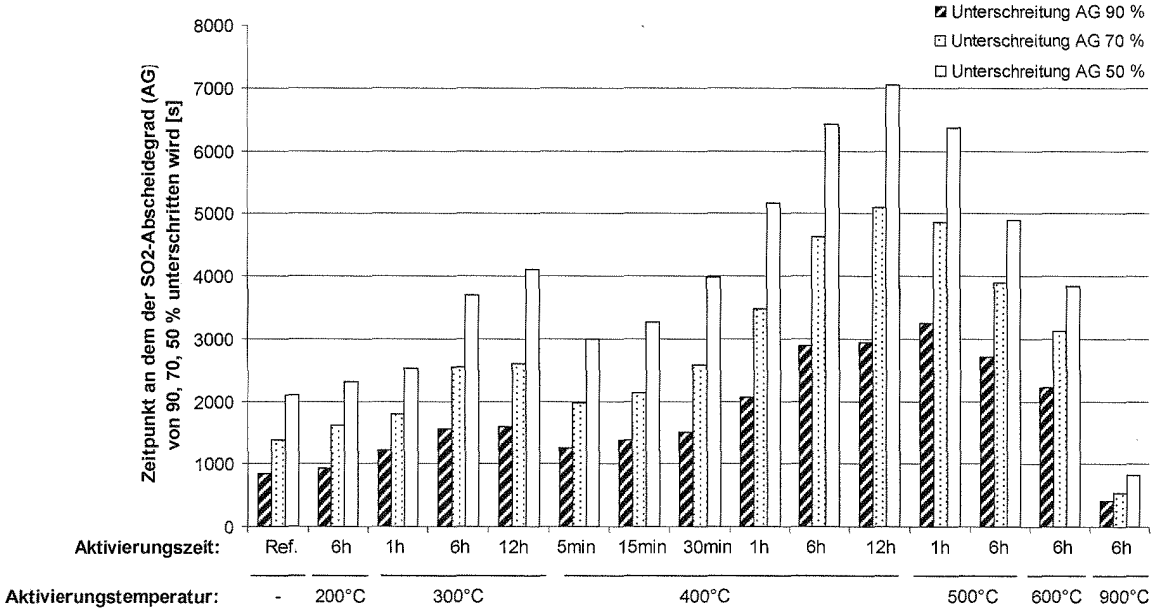

Unterschreitung AG 90 %
Unterschreitung AG 70 %
Unterschreitung AG 50 %
Zeitpunkt an dem der SO2-Abscheidegrad (AG) von 90, 70, 50 % unterschritten wird [s]
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Referenz
200
300
400
500
600
900
Aktivierungstemperatur [°C]

Fig. 2


Unterschreitung AG 90 %
Unterschreitung AG 70 %
Unterschreitung AG 50 %
Zeitpunkt an dem der SO2-Abscheidegrad (AG) von 90, 70, 50 % unterschritten wird [s]
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Aktivierungszeit:
Ref.
6h
1h
6h
12h
5min
15min
30min
1h
6h
12h
1h
6h
6h
6h
Aktivierungstemperatur:
-
200°C
300°C
400°C
500°C
600°C
900°C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J20/28 B01J20/04 B01J20/30 B01D53/04 B01D53/50
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J B01D C01F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 748 766 A1 (RHEINISCHE KALKSTEINWERKE [DE]) 18 December 1996 (1996-12-18)	1-14
Y	column 1, line 20 - line 22 column 3, line 10 - line 59 claims 5, 6	15

X	WO 2011/039034 A1 (SCHLICHT TORSTEN [GB]; DOMBROWSKI DIRK [ES]) 7 April 2011 (2011-04-07) page 12, line 1 - line 21; claims 18, 19 page 12, line 25 - page 15, line 20; tables 1, 2	10-14

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 April 2013	03/05/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Klemps, Christian

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/113301 A1 (CARMEUSE NORTH AMERICA SERVICE [US]; BENSON LEWIS [US]; SCHULZ CASEY J) 26 October 2006 (2006-10-26)	15
A	page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 1; figure 2 page 6, paragraph 3 - page 9, paragraph 1; example I; tables 1, 2	1-5,9-13
X,P	WO 2013/034314 A1 (FELS WERKE GMBH [DE]; BOENKENDORF ULF [DE]; STUMPF THOMAS [DE]; LANGE) 14 March 2013 (2013-03-14) page 8, line 9 - line 13 page 3, line 21 - page 4, line 19 page 9; table 2	1-15
A	DUFFY A ET AL: "Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 117, no. 3, 15 April 2006 (2006-04-15), pages 239-244, XP028036026, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2005.11.016 [retrieved on 2006-04-15] abstract Abschitt: "2. Experimental"; page 240; table 1 Abschnitte: "3.2 Adsorption of carbon dioxide using the volumetric technique"; "3.3 Adsorption of nitrogen dioxide using the volumetric technique"; page 242 - page 243; table 2	1-5,7-15
A	MASANORI SAKAI ET AL: "Simultaneous Removal of SOx and NOx Using Slaked Lime at Low Temperature", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 41, no. 20, 10 September 2002 (2002-09-10), pages 5029-5033, XP055035561, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie010914+ Abschnitt: "2. Experimental Section"; page 5029 page 5030; figure 4	1-3,5,7, 9-15

-/--

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P. STASZCZUK ET AL: "Investigations on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples", POWDER TECHNOLOGY, vol. 92, no. 3, 1 August 1997 (1997-08-01), pages 253-257, XP055035569, ISSN: 0032-5910, DOI: 10.1016/S0032-5910(97)03246-4 abstract Abschnitt: "2. Experimental"; page 253 - page 254	1-3,5, 7-15
A	PISANI JR R ET AL: "Removal of SO2 with particles of dolomite limestone powder in a binary fluidized bed reactor with bubbling fluidization", BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, BRAZILAIN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING, SAO PAULO, BR, vol. 20, no. 2, 1 April 2003 (2003-04-01), pages 95-103, XP008154813, ISSN: 0104-6632, DOI: 10.1590/S0104-66322003000200002 abstract Abschnitt: "Equipment and Accessories"; page 97 - page 98 Abschnitt: "Experimental Procedure"; page 98; figure 1; table 1	1-5, 9-11,14
A	JP 7 149580 A (SUZUKI KOGYO KK; SUZUKI KO) 13 June 1995 (1995-06-13) paragraph [0023] - paragraph [0026]; examples 1, 2	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/056904

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0748766 A1	18-12-1996	AT 172441 T	15-11-1998
		CZ 9601707 A3	16-04-1997
		DE 19521808 A1	19-12-1996
		DK 748766 T3	28-06-1999
		EP 0748766 A1	18-12-1996
		PL 314780 A1	23-12-1996
WO 2011039034 A1	07-04-2011	CA 2774942 A1	07-04-2011
		DE 102009045278 A1	05-05-2011
		EP 2482971 A1	08-08-2012
		US 2012235086 A1	20-09-2012
		WO 2011039034 A1	07-04-2011
WO 2006113301 A1	26-10-2006	CA 2605176 A1	26-10-2006
		EP 1879838 A1	23-01-2008
		US 2009220411 A1	03-09-2009
		WO 2006113301 A1	26-10-2006
WO 2013034314 A1	14-03-2013	DE 102011112657 A1	07-03-2013
		WO 2013034314 A1	14-03-2013
JP 7149580 A	13-06-1995	---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/056904

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0748766 A1	18-12-1996	AT 172441 T	15-11-1998
		CZ 9601707 A3	16-04-1997
		DE 19521808 A1	19-12-1996
		DK 748766 T3	28-06-1999
		EP 0748766 A1	18-12-1996
		PL 314780 A1	23-12-1996
WO 2011039034 A1	07-04-2011	CA 2774942 A1	07-04-2011
		DE 102009045278 A1	05-05-2011
		EP 2482971 A1	08-08-2012
		US 2012235086 A1	20-09-2012
		WO 2011039034 A1	07-04-2011
WO 2006113301 A1	26-10-2006	CA 2605176 A1	26-10-2006
		EP 1879838 A1	23-01-2008
		US 2009220411 A1	03-09-2009
		WO 2006113301 A1	26-10-2006
WO 2013034314 A1	14-03-2013	DE 102011112657 A1	07-03-2013
		WO 2013034314 A1	14-03-2013
JP 7149580 A	13-06-1995	---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/056904

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J20/28 B01J20/04 B01J20/30 B01D53/04 B01D53/50
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J B01D C01F C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	EP 0 748 766 A1 (RHEINISCHE KALKSTEINWERKE [DE]) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 22 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 59 Ansprüche 5, 6 -----	1-14 15
X	WO 2011/039034 A1 (SCHLICHT TORSTEN [GB]; DOMBROWSKI DIRK [ES]) 7. April 2011 (2011-04-07) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 21; Ansprüche 18, 19 Seite 12, Zeile 25 - Seite 15, Zeile 20; Tabellen 1, 2 ----- -/--	10-14

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. April 2013	03/05/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Klemps, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2006/113301 A1 (CARMEUSE NORTH AMERICA SERVICE [US]; BENSON LEWIS [US]; SCHULZ CASEY J) 26. Oktober 2006 (2006-10-26)	15
A	Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1; Abbildung 2 Seite 6, Absatz 3 - Seite 9, Absatz 1; Beispiel I; Tabellen 1, 2	1-5,9-13
X,P	WO 2013/034314 A1 (FELS WERKE GMBH [DE]; BOENKENDORF ULF [DE]; STUMPF THOMAS [DE]; LANGE) 14. März 2013 (2013-03-14) Seite 8, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 19 Seite 9; Tabelle 2	1-15
A	DUFFY A ET AL: "Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 117, Nr. 3, 15. April 2006 (2006-04-15), Seiten 239-244, XP028036026, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2005.11.016 [gefunden am 2006-04-15] Zusammenfassung Abschitt: "2. Experimental"; Seite 240; Tabelle 1 Abschnitte: "3.2 Adsorption of carbon dioxide using the volumetric technique"; "3.3 Adsorption of nitrogen dioxide using the volumetric technique"; Seite 242 - Seite 243; Tabelle 2	1-5,7-15
A	MASANORI SAKAI ET AL: "Simultaneous Removal of SOx and NOx Using Slaked Lime at Low Temperature", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 41, Nr. 20, 10. September 2002 (2002-09-10), Seiten 5029-5033, XP055035561, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie010914+ Abschnitt: "2. Experimental Section"; Seite 5029 Seite 5030; Abbildung 4	1-3,5,7, 9-15

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	P. STASZCZUK ET AL: "Investigations on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples", POWDER TECHNOLOGY, Bd. 92, Nr. 3, 1. August 1997 (1997-08-01) , Seiten 253-257, XP055035569, ISSN: 0032-5910, DOI: 10.1016/S0032-5910(97)03246-4 Zusammenfassung Abschnitt: "2. Experimental"; Seite 253 - Seite 254	1-3,5, 7-15
A	PISANI JR R ET AL: "Removal of SO2 with particles of dolomite limestone powder in a binary fluidized bed reactor with bubbling fluidization", BRAZILIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, BRAZILAIN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING, SAO PAULO, BR, Bd. 20, Nr. 2, 1. April 2003 (2003-04-01), Seiten 95-103, XP008154813, ISSN: 0104-6632, DOI: 10.1590/S0104-66322003000200002 Zusammenfassung Abschnitt: "Equipment and Accessories"; Seite 97 - Seite 98 Abschnitt: "Experimental Procedure"; Seite 98; Abbildung 1; Tabelle 1	1-5, 9-11,14
A	JP 7 149580 A (SUZUKI KOGYO KK; SUZUKI KO) 13. Juni 1995 (1995-06-13) Absatz [0023] - Absatz [0026]; Beispiele 1, 2	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/056904

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0748766 A1	18-12-1996	AT 172441 T	15-11-1998
		CZ 9601707 A3	16-04-1997
		DE 19521808 A1	19-12-1996
		DK 748766 T3	28-06-1999
		EP 0748766 A1	18-12-1996
		PL 314780 A1	23-12-1996
WO 2011039034 A1	07-04-2011	CA 2774942 A1	07-04-2011
		DE 102009045278 A1	05-05-2011
		EP 2482971 A1	08-08-2012
		US 2012235086 A1	20-09-2012
		WO 2011039034 A1	07-04-2011
WO 2006113301 A1	26-10-2006	CA 2605176 A1	26-10-2006
		EP 1879838 A1	23-01-2008
		US 2009220411 A1	03-09-2009
		WO 2006113301 A1	26-10-2006
WO 2013034314 A1	14-03-2013	DE 102011112657 A1	07-03-2013
		WO 2013034314 A1	14-03-2013
JP 7149580 A	13-06-1995	----------	----------