

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

# Utlegningssskrift nr. 115435

Int. Cl. C 01 c 1/12

Kl. 12 k-1/12

Patentsøknad nr. 164 393      Inngitt 23. august 1966

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 7. oktober 1968

Prioritet begjært fra: 30/9-65 Tyskland, nr. S 99877

---

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke Aktiengesellschaft, 8223 Trostberg/Oberbayern, Tyskland.

Oppfinnere: Dr. Ernst Doeblemann, Fiedlerstrasse 3, Tacherting, og  
Dr. Kurt Scheinost, Kraftwerkstrasse 2, Tacherting, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

## Fremgangsmåte til fjernelse av karbondioksyd fra ammoniakkholdige gasser.

Fjernelsen av karbondioksyd fra ammoniakkholdige gasser er et teknisk problem som bl. a. opptrer ved urea-syntesen og fremstillingen av melamin fra urea. En av de vanlige metoder består i å sende  $\text{CO}_2$ - og  $\text{NH}_3$ -holdige gasser, som oppstår ved høyere temperaturer, gjennom en beholder med kjølerør eller avkjølte vegger, hvorved det dannede ammoniumkarbammat avsetter seg på de avkjølte flater.

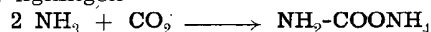
Herved får man en del uheldige virkninger ved avsetningen av ammoniumkarbammat, fremfor alt slår ammoniumkarbammatet seg fortrinnsvis ned på kantene og hjørnene i kjølesystemet. Både ved innbygning av ledeflater og etasjeoppstilling, samt under anvendelse av Raschig-ringer, oppstår fare for hurtig fortetning av gjennomløpsveien og sogar hel tiltetning, på grunn av fast ammoniumkarbammat. Hvis man imidlertid velger tverrsnittet for stort, passerer størsteparten av ammoniumkarbammatet som

tåke eller aerosol gjennom kjølesystemet. Videre avsetter ammoniumkarbammatet seg i form av hårde skorper ifølge denne metode, og disse lar seg bare vanskelig fjerne fra veggene. En annen fremgangsmåte benytter oppløsning eller dispersjon av det utskilte ammoniumkarbammatet i væsker, idet man f.eks. benytter tårn med rister eller vasketårn som beskikkes med vann eller olje. Bortsett fra de tap som oppstår ifølge denne fremgangsmåte, krever metoden mer apparatur.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fjernelse av karbondioksyd fra ammoniakkholdige gasser under avkjøling og under saltdannelse ved omsetning av  $\text{CO}_2$  med  $\text{NH}_3$ , og fremgangsmåten er karakterisert ved at den karbondioksyd- og ammoniakkholdige gassblanding innføres i et hvirvelsjikt av inerte partikler eller finkornede adsorpsjonsmidler som er avkjølt til under  $60^\circ\text{C}$ .

Herunder blir de varme gasser fra reaksjonen fordelt over en fordelingsbunn som vanligvis består av porøs keramikk eller sintermetall-materiale eller av en gjennomhullet blikkplate, idet gassene ledes nedenfra og opp i et hvirvelsjikt som holdes i bevegelse av gassstrømmen, hvori utfellingen av ammoniumkarbamatet finner sted.

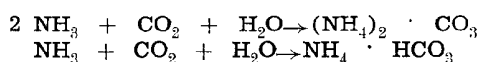
Siden dannelsen av ammoniumkarbamatet følger ligningen



ved lav temperatur, er avkjølingen av hvirvelsjiktet av vesentlig betydning. For dette formål anvendes eksempelvis kjølerør som er innført ovenfra eller gjennom sideveggene i hvirvelsjiktreaktoren. Ved jevn fordeling av kjølerørene kan man lett oppnå at opphvirveling ikke forstyrres av rørene. Størrelsen på de innbygde kjøleflater er naturligvis avhengig av mengden og temperaturen for de gasser som skal avkjøles, og er videre avhengig av kjølemediets art. For vanlige krav er det tilstrekkelig å avkjøle kjøleflatene, i den grad disse er store nok, med vann, for å oppnå den nødvendige temperatur på under 60°C, fortrinnsvis under 30°C. Til forsterkning av kjølevirkningen kan man anvende faste kjølemedia i tillegg eller flytende ammoniakk.

Ved høye krav til utskillingsgraden, anvendes fortrinnsvis dyser som sprøyter flytende ammoniakk direkte inn i hvirvelsjiktet, idet fordampningen av ammoniakken bevirker avkjøling.

Hvis de gasser som skal renses foruten kuldioksyd også inneholder fuktighet, bindes denne fuktighet under dannelsen av ammoniumkarbonater:



Siden disse salter delvis er mer stabile enn ammoniumkarbamatet, er det innimellom en fordel å tilblende de gasser som skal renses små mengder vanddamp, idet øvre grense for vanddampmengden ikke bør ligge over  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1$ .

Forutsetningen for en kvantitativ utskilling av karbondioksydet er at det finnes tilstrekkelige mengder ammoniakk. Det kan derfor være nødvendig, før behandlingen av de gasser som renses å innstille mol-forholdet  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  slik at dette minst utgjør 2 : 1, i nærvær av vann, minst 1 : 1.

Hvirvelsjiktets materiale kan bestå av inerte partikler som f. eks. sand. En forsterket virkning oppnås ved anvendelse av finkornede adsorpsjonsmidler, som leire- eller silicagelpartikler, hvilke oppviser en betraktelig høyere kapasitet, og samtidig fører disse materialer til, ved samme temperatur, et lavere rest- $\text{CO}_2$ -innhold i avgassene. Mens man eksempelvis ved å anvende sand ved 29°C oppnår en  $\text{CO}_2$ -restgehalt i den rensede gass på 0,4 pst., får man ved hjelp av kieselgel en  $\text{CO}_2$ -restgehalt på nedtil 0,2 pst.  $\text{CO}_2$ .

Bruken av ovenfor beskrevne avkjølte hvirvelsjikt til utskilling av ammoniumkarbamat fra  $\text{NH}_3$ - og  $\text{CO}_2$ -holdige gasser medfører følgende fordeler:

1. Ved den kjente og gode varmeovergang i hvirvelsjikt, blir gassene avkjølt raskt og effektivt.

2. Gassene står under avkjølingen i intim kontakt med hvirvelsjiktets enkeltpartikler som stadig forskyves i forhold til hverandre, og alle partikler sammen gir en bevegelig kjøleflate hvorpå skorpedannelse blir umulig.

3. Gass-strømmen oppdeles ved gjennomgang gjennom hvirvelsjiktet i mange små enkeltstrømmer som underkastes en kontinuerlig retningsavbøyning og tverrsnitts-forandring. Ved disse turbulente strømningsforhold blir kimdannelsens og utskillingsgradens hastighet maksimal.

Ved utskillingen av ammoniumkarbamat tiltar hvirvelsjiktfyllingens volum. Pinskipt er det mulig å anvende et hvirvelsjikt så lenge som hvirvelsjiktets volumforhold tillater, forutsatt at gasshastigheten er stor nok til å opphvirle også de korn som har fått øket størrelse på grunn av saltutfellingen. Imidlertid tiltar tendensen til sammenklebing, og det er fordelaktig å avslutte innføringen av gass når vektøkningen er kommet opp i ca. 50 pst. når det gjelder sand og opptil ca. 200 pst. når det gjelder et adsorberende stoff som f. eks. silicagel. Regenereringen av hvirvelsjiktet ved aysublimering av karbamatet skjer ved oppvarming av sjiktet, hvorved kjølerørene hensiktsmessig brukes som oppvarmingsrør. Oppvarmingen skjer eksempelvis med damp. Idet varmeovergangen er vesentlig bedre ved hvirvlende faste partikler enn ved rolige kompakte partikler, kan det for å forkorte regenereringstiden være en fordel å sette ammoniumkarbamat-partiklene i hvirveltstand under regenereringen. Hvis en fortynning av den avdrevne  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -blanding herunder en uønsket, ville det være en fordel for opphvirvlingen å benytte en del av de avdrevne  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -gasser, som innføres over en vifte opp gjennom hvirvelbunden for på denne måte å oppnå hvirveltstand med den samme gass. Forøvrig kan man anvende enhver annen egnet gass. Regenerering av et sandsjikt krever kortere tid enn regenerering av ovennevnte absorpsjonsmidler.

Fremgangsmåten som i de følgende eksempler forklares nøyere, lar seg lett utføre kontinuerlig under anvendelse av to hvirvelsjiktreaktorer med omkobler.

#### Eksempel 1.

Apparaturen besto av et 350 mm langt loddrett glassrør med 45 mm indre diameter, som ved nedre ende var forsynt med en gassinnløpsstuss og 50 mm over denne med en sinterbunn, innsinnet i glassrøret, som virket som hvirvelsjiktbunn. Rørstykket mellom gassinnløpsstussen og sinterbunnen kunne oppvarmes med damp for å hindre utskilling av ammoniumkarbamat. Til avkjøling henholdsvis oppvarming anvendte man et kobberrør med 5 mm i ytre tverrsnitt, oppviklet til en slange med 27 mm tverrsnitt, innført ovenifra i glassrøret på en slik måte at den underste vikling befant seg 20 mm ovenfor hvirvelbunnen. Øvre ende av

glassrøret ble lukket med en gumnipropp, idet rørendene gikk gjennom korken og var tilsluttet to kjøleslanger. Videre var proppen forsynt med et gassavledningsrør og et termometer til måling av gassstemperaturen umiddelbart ovenfor hvirvelsjiktet.

Apparaturen ble fylt med 150 ml (203 g) kvartsand med kornstørrelse 0,1—0,3 mm, og gjennom gassinløpet ble det innført en blanding av 447 Nl/time  $\text{NH}_3$  og 31 Nl/time  $\text{CO}_2$  (6,5 volumpst.  $\text{CO}_2$ ), forvarmet til 60°C, for å forhindre ammoniumkarbamattutskilling. På grunn av gassgjennomstrømningen ble sanden opphvirvlet. Samtidig innførte man gjennom kjøleslangen så mye vann med temperatur 10°C at avgasstemperaturen målt umiddelbart ovenfor hvirvelsjiktet maksimalt ble 29°C. Apparaturen arbeidet uten vanskeligheter inntil vektøkningen av sanden ble omkring 50 pst., dvs. i omkring 1 time, mens man etter dette tidsrom fikk en utilfredsstillende hvirvelsjiktdannelse på grunn av de for store kornstørrelser. Den gass som kom ut av apparaturen hadde et midlere  $\text{CO}_2$ -innhold på 0,4 volumpst., dvs. at utskillingsgraden av  $\text{CO}_2$  var 95 pst.

For regenerering av sanden med pålagt ammoniumkarbamat, ble apparaturen derpå tilsluttet en kilde for damp av 100°C og det ble innført 400 Nl/time  $\text{NH}_3$  forvarmet til 100°C, som hvirvelgass. Etter 15 minutter var ammoniumkarbamatet fullstendig avdrevet.

#### Eksempel 2.

Forsøket ble gjentatt som i eksempel 1, idet man imidlertid brukte kieselgel i stedet for sand som hvirvelsjiktmateriale. Man fylte 150 ml (105 g) kieselgel med en kornstørrelse på 0,1—0,3 mm i apparatet. De øvrige betingelser tilsvarte fullstendig betingelsene ifølge eksempel 1.

Apparaturen arbeidet prikkfritt inntil kieselgelens vektøkning var omkring 200 pst., dvs. omkring 2 timer, utover dette ble opphvirvlingen utilfredsstillende på grunn av for stor kornstørrelse.

Den gass som kom ut av apparaturen hadde et midlere  $\text{CO}_2$ -innhold på 0,2 volumpst., dvs. at utskillingsgraden for  $\text{CO}_2$  var 97,5 pst.

Til regenerering ledet man 400 Nl/time luft av 100°C inn i apparatet og gjennom kjøleslan-

gen ledet man damp av 100°C. I løpet av 35 minutter ble så det utfelte ammoniumkarbamat drevet av fra partiklene.

#### Eksempel 3.

Man gjentok forsøket beskrevet i eksempel 2, men kjølevirkningen ble forsterket ved bruk av kjølevann som holdt 3°C, slik at de avgående gasser holdt en temperatur på bare 15°C. På grunn av denne forholdsregel sank  $\text{CO}_2$ -innholdet i avgassene til 0,08 volumpst., dvs. at utskillingsgraden for  $\text{CO}_2$  var 99 pst.

#### Eksempel 4.

Forsøk som angitt i eksempel 2 ble gjentatt inntil man fikk full belastning av kieselgelen.

Man oppvarmet hvirvelsjiktet under regenereringen ved hjelp av en dampslange, og de gasser som dannet seg ble først fullstendig og siden delvis ført inn igjen i hvirvelsjiktet gjennom en pumpe, hvorved sjiktet ble holdt i hvirveldannelse.

Etter 45 minutter var størstedelen av ammoniumkarbamatet drevet ut.

#### Patentkrav:

1. Fremgangsmåte til fjernelse av karbondioksyd fra ammoniakkholdige gasser under avkjøling og under saltdannelse ved omsetning av  $\text{CO}_2$  med  $\text{NH}_3$ , karakterisert ved at den karbondioksyd- og ammoniakkholdige gassblanding innføres i et hvirvelsjikt av inerte partikler eller finkornede adsorpsjonsmidler som er avkjølt til under 60°C.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at kjølingen skjer ved at flytende ammoniakk sprøytes direkte inn i hvirvelsjiktet.

3. Fremgangsmåte som angitt i kravene 1 og 2, karakterisert ved at gassblandingen tilblandes vann inntil en øvre grense på  $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1$ .

4. Fremgangsmåte som angitt i kravene 1—3, karakterisert ved at hvirvelsjiktet består av adsorberende, finkornede geler, eksempelvis kieselgel.

#### Anførte publikasjoner:

— — —