

Oberhausen-Holten, den 29.4.37.

4/20/10
Ruhchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten: Verfahren zur Entfernung der Kohlensäure aus technischen Gasen.

Es ist bekannt, aus technischen Gasen, z.B. Destillationsgasen, die sauren Gasbestandteile, wie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, mit Hilfe von gelbschtem Kalk zu entfernen. Der dabei anfallende sogenannte Grünkalk, ein Gemisch aus Calciumcarbonat und Calciumsulfid, liess sich durch seinen Gehalt an Calciumsulfid nicht zu Calciumoxyd regenerieren, sodass dieses Verfahren keinen Eingang in die Technik finden konnte. Auch hat man schon vorgeschlagen, den Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure getrennt zu entfernen, indem anstelle eines einzigen Reinigers mehrere hintereinander geschaltete Reiniger benutzt wurden. Als Absorptionsmittel diente auch hier abgelochter Kalk. In dem ersten Reiniger wurde neben wenig Kohlensäure in der Hauptsache Schwefelwasserstoff gebunden, sodass von den nachfolgenden Reinigern lediglich noch die Kohlensäure aufzunehmen war. Auf diese Weise wurde zwar der Anfall an unverwendbarem, und wegen der bei Feuchtigkeitszutritt starken Schwefelwasserstoffentwicklung lästigen Grünkalk wesentlich verringert, jedoch wurde auch dieses Verfahren in der Praxis bald verlassen, weil es nicht gelang, die Kohlensäure restlos aus dem Gasen zu entfernen. Durch die exotherm verlaufende Kohlensäurebindung wird nämlich eine solche grosse Wassermenge aus dem gelbschtem Kalk herausgeführt, dass alsbald eine Eintrocknung der Reinigermasse eintritt. Da der Kalk ausserdem in Stücken oder Körnern angewandt wurde, entstanden in der Reinigermasse Trockenrisse, durch die das Gas ungehindert durchströmen konnte, ohne dass eine Bindung der Kohlensäure erfolgte. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens be-

steht darin, dass auf dem feuchten Calciumhydroxydbröckchen oberflächlich eine für die Gase undurchdringbare Calciumcarbonatschicht entsteht, wodurch das Reinigungsmittel frühzeitig unwirksam wird. Aus diesen Gründen hat man den Kalk als Absorptionsmittel für Kohlensäure völlig verlassen und an seine Stelle Waschverfahren, wie z.B. die Druckwäsche oder die Wäsche mit alkalischen, anorganischen oder organischen Flüssigkeiten, entwickelt.

Es wurde nun gefunden, dass diese Schwierigkeiten vermieden werden wenn anstelle von körnigen oder stückigen abgelschtem Kalk pulverförmiges Calciumhydroxyd als Absorptionsmittel angewandt wird, welches eine kleine Menge Feuchtigkeit enthält, um die Absorptionsgeschwindigkeit des Calciumhydroxyds für die Kohlensäure auf ein für die technische Anwendung dieses Absorptionsmittels ausreichende Geschwindigkeit zu erhöhen. Um eine möglichst grosse Berührungfläche zwischen Absorptionsmittel und Gas zu schaffen, lässt man das Absorptionsmittel im freien Fall bzw. im Schwebzustand durch den Reaktionsraum rieseln, welches so auf Immigate mit dem von der Kohlensäure zu befreiten und schon von Schwefelverbindungen befreiten Gas in Berührung kommt. Die Reaktion kann z.B. in einer mit dem pulverförmigen Calciumhydroxyd beschickten Drehtrommel ausgeführt werden, die mit am Rande der Drehtrommel verlaufenden Hübschlaufen versehen ist, um eine ständige Aufwirbelung des festen Absorptionsmittels zu bewirken. Sehr zweckmässig hat sich eine turmartige, mit Vibrationsmischen ausgestattete Vorrichtung erwiesen, in der das Calciumhydroxyd oben aufgegeben und durch die schwindenden Siebe innerhalb des Reaktionsraumes hinunter fein verteilt wird. Das von der Kohlensäure zu rei-

nigende Gas tritt von unten her in die Vorrichtung ein und kommt mit dem durch die turmartige Vorrichtung herabrieselnden Calciumhydroxyd in Reaktion. Die zur Ausführung des Verfahrens benutzten Vorrichtungen sind auch zeichnerisch dargestellt worden. Abb. 1 zeigt eine Drehtrommel A, die bei B mit pulverförmigen Calciumhydroxyd beschickt wird. Abbildung 2 zeigt die im Innern der Drehtrommel A angebrachten Rührschaufeln D, mit deren Hilfe das Absorptionsmittel hochgeführt und stets erneut gerührt wird. Nach Durchgang durch die Drehtrommel tritt das mehr oder weniger in Calciumcarbonat übergeführte Absorptionsmittel bei C aus der Drehtrommel A aus. Das von der Kohlensäure zu befreiende Gas tritt bei E in die Drehtrommel ein und verlässt sie bei F.

Abbildung 3 zeigt eine turmartige Vorrichtung A in deren Innern eine aus 7 Siebblöcken D_1, D_2, \dots, D_7 bestehende Siebvorrichtung angebracht ist, die mit Hilfe der beweglichen Achse C in vibrierende Bewegung versetzt werden kann. Das pulverförmige Calciumhydroxyd wird bei B in die Vorrichtung eingeführt, fällt von Siebboden zu Siebboden und wird durch die vibrierende Bewegung der Siebböden so weitgehend aufgewirbelt, dass das staubförmige Absorptionsmittel stets den gesamten Querschnitt des Absorptionsapparates A erfüllt. Das Absorptionsmittel tritt bei C aus der Vorrichtung A aus und wird über einen Schieber I in einen Behälter H eingeschleust. Von hier aus gelangt das ausgebrauchte Absorptionsmittel zur Regenerationsanlage.

Abbildung 4 zeigt eine Siebplatte D mit den notwendigen Verstärkungen im Querschnitt.

Die Anwendung von pulverförmigen Calciumhydroxyd hat den Vorteil, dass im Gegensatz zur Anwendung von feuch-

von abgelöschten Kalk keine Klumpenbildung stattfindet. Das staubförmig angewandte Calciumhydroxyd bleibt vielmehr in allen gelassen Teilen völlig wirksam.

Es wurde fern r gefunden, dass anstelle eines pulverförmigen und wenig feuchten Calciumhydroxyd auch völlig trockenes, pulverförmiges Calciumhydroxyd bei erhöhten Temperaturen angewandt werden kann, und zwar eines eine Temperatur angewandt werden, die etwas oberhalb der Temperatur der beginnenden thermischen Dissoziation des Calciumhydroxyds liegt. Es wird beispielsweise bei Temperaturen von 240° - 260° gearbeitet. Unter diesen Temperaturbedingungen wird aus dem nun sich völlig trockenen Calciumhydroxyd durch thermische Zersetzung gemäß der Gleichung



eine kleine Feuchtigkeitsmenge frei, durch die die Kohlen-säurebindung katalytisch beschleunigt wird. Die Reaktions-geschwindigkeit der Kohlen-säurebindung ist dabei so gross, dass selbst bei grossen Gasdurchsätzen eine vollständige Bindung der Kohlen-säure eintritt, sodass eine bei Maschver-fahren, wie z. B. der Druckwasserwäsche, notwendige Nach-wäsche mit einer alkalischen Lösung, z. B. Natronlauge, hier bei überflüssig wird. Die unterste Temperaturgrenze, unter die die Reaktionstemperatur nicht herabfallen darf, liegt bei ca. 240°, da andernfalls keine völlige Kohlen-säurebin-dung eintritt. Auf diese Weise gelingt es, mit kleinen Men-gen Kalk eine völlige Kohlen-säurereinigung zu erzielen. Das Verfahren hat vor der Absorption der Kohlen-säure mit Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur den Vorteil, dass sowohl eine Austrocknung als auch eine zu starke Be-feuchnung des Calciumhydroxyds nicht eintreten kann, da einerseits die Anwendung eines geringen Mengen Feuchtigkei-

enthaltenden Calciumhydroxyd nicht nötig ist, und andererseits bei der hohen Reaktionstemperatur keine Kondensation von Wasserdenf stattfinden kann.

Die zu reinigenden Gase werden, sofern die Schwefel enthalten, vor der Kohlensäureabsorption zweckmässig einer Schwefelreinigung unterzogen. Der Feuchtigkeitsgehalt der von der Kohlensäure zu befreienden Gase spielt, wie schon erwähnt, in diesem Falle keine Rolle. Die Gase können demnach vorgetrocknet sein, beispielsweise durch die vorzunehmende Schwefelreinigung, sie können aber auch im feuchten Zustande in die Absorptionseinrichtung eingeführt werden.

Als Absorptionseinrichtungen sind auch in diesem Falle z.B. Drehtrommeln, besonders aber die in vorhergehenden schon erwähnte turmartige, mit Vibrationsriemen ausgestattete Vorrichtung geeignet.

Die Reaktionstemperatur kann durch Ausserheilung erzeugt werden. Es ist aber auch möglich, die von der Kohlensäure zu befreienden Gase auf eine solche Temperatur aufzuheizen, dass die für die Kohlensäurebindung notwendige Wärme mit den zu reinigenden Gasen in den Reaktionsraum eingeführt wird.

Das in Calciumcarbonat umgewandelte staubförmige Calciumhydroxyd wird anschliessend in an sich bekannter Weise durch Erhitzen zu Calciumoxyd regeneriert und nach Überführung in das Calciumhydroxyd erneut in den Absorptionsprozess eingeführt.

Es wurde ferner gefunden, dass die für eine schnelle Kohlensäurebindung notwendige Wassermenge ausser durch teilweise thermische Dissoziation des Calciumhydroxyds auch durch chemische Umsetzung erzeugt werden kann. So kann man

bei gemässlicher oder wenig erhöhter Temperatur die Kohlensäureabsorption auch mit trockenem Calciumhydroxyd vornehmen wenn den von der Kohlensäure zu befreienden Gasen kleine Mengen eines sauren Gases zugesetzt werden, die sich mit dem Calciumhydroxyd unter Wasserbildung zusammensetzen. Als saures Gas kann z.B. schwefelige Säure zugesetzt werden. Das Schwefeldioxyd setzt sich dabei mit dem Calciumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



und das frei werdende Wasser wirkt katalytisch auf die Kohlensäurebindung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei so gross, dass selbst bei grossen Gasdurchsätzen eine restlose Bindung der Kohlensäure eintritt. Auch bei diesem Verfahren tritt in Gegensatz zu der bekannten Kohlensäureentfernung mit feuchtem, abgelöchtem Kalk keine Klumpenbildung ein, vielmehr bleibt das pulverförmig angewandte trockene Calciumhydroxyd während der ganzen Dauer des Processes für die Kohlensäure aufnahmefähig.

P o t e n t a n s p r ü c h e .

Anspruch 1:

Verfahren zur Entfernung von Kohlensäure aus technischen Gasen mittels Kalk, dadurch gekennzeichnet, dass zur Absorption der Kohlensäure pulverförmiges Calciumhydroxyd in einer geeigneten Vorrichtung in freier Fall bzw. in Schwebezustand mit den schon von den Schwefelverbindungen befreiten Gasen in innige Berührung bringt.

Anspruch 2:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlensäurebindung bei Temperaturen vorgenommen wird, die bei oder über der Temperatur der beginnenden Durchsicht

thermischen Zersetzung des Calciumhydroxyds liegen.

Anspruch 3:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass den von der Kohlensäure zu befreienden Gasen kleine Mengen eines sauren Gases zugesetzt werden.

Anspruch 4:

Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass den Gasen kleine Mengen Schwefeldioxyd zugesetzt werden.

Anspruch 5:

Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verteilung des Absorptionsmittels auf den gesamten Querschnitt des Reaktionsraumes eine Drehtrommel angewandt wird.

Anspruch 6:

Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Drehtrommel mit Hubchaufeln versehen ist, die in drellartigen Zügen angebracht sind.

Anspruch 7:

Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Absorptionsraum eine turmartige Vorrichtung angewandt wird, die von oben her mit dem Absorptionsmittel beschickt wird und mit Vibrationsriegen ausgestattet ist, um das in der turmartigen Vorrichtung herabrieselnde Absorptionsmittel immer erneut aufzuwirbeln und auf den gesamten Querschnitt des Reaktionsraumes zu verteilen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa. Fischer i. V. Förster

Durchschrift