

KFK-90

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

JANUAR 1962

KFK 90

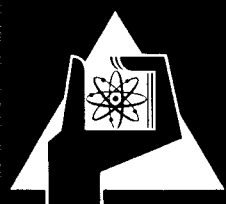
INSTITUT FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK

ANREICHERUNG VON SCHWEREM WASSER DURCH HOCHDRUCKAUSTAUSCH
ZWISCHEN WASSERSTOFF UND EINER WÄSSRIGEN KATALYSATOR-SUSPENSION

TEIL II: AUFBAU UND BETRIEB EINER HALBTECHNISCHEN VERSUCHSANLAGE

S. WALTER, E. NITSCHKE, C. BODE (FRIEDRICH UHDE GMBH, DORTMUND)

E. W. BECKER, R. P. HÜBENER, R. W. KESSLER, U. SCHINDEWOLF



Anreicherung von schwerem Wasser durch Hochdruckaustausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysator-Suspension*)

Teil II: Aufbau und Betrieb einer halbertechnischen Versuchsanlage

Von Dr. S. WALTER, Dr. E. NITSCHKE, Dr. C. BODE

Friedrich Uhde GmbH, Dortmund,

sowie Prof. Dr. E. W. BECKER, Dr. R. P. HUBENER, Dr. R. W. KESSLER und Dr. U. SCHINDEWOLF
 Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

Es werden der Aufbau und der Betrieb einer halbertechnischen Versuchsanlage für die Schwerwasser-Gewinnung durch Hochdruck-Austausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysator-Suspension beschrieben. Ein über 86 Tage reichender Dauerversuch beweist die technische Durchführbarkeit des Verfahrens und die Gültigkeit der bei einer früheren Abschätzung der Wirtschaftlichkeit benutzten Voraussetzungen.

In dem früher erschienenen ersten Teil der Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß der Hochdruckaustausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Suspension von Platin auf Aktivkohlepulver als Grundlage für eine wirtschaftliche Anreicherung von schwerem Wasser in Frage kommt. Die Abschätzung beruhte auf Messungen der Isotopen-Austauschgeschwindigkeit in einer Laboratoriums-Anlage, bei der Hochdruckwasserstoff im Kreis durch die auf einem Siebboden stehende Katalysatorsuspension strömte. Die Optimalbetrachtung wurde in Anlehnung an eine theoretische Untersuchung von K. Bier durchgeführt²⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden der Aufbau und der Betrieb einer halbertechnischen Versuchsanlage beschrieben, welche von der Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, entwickelt und auf dem Gelände der Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.-Höchst errichtet wurde. Mit dieser Anlage konnten erstmals Anreicherungsversuche ausgeführt werden. Die Versuche bestätigen das Ergebnis der früheren Abschätzung und liefern Unterlagen über das Verhalten der Katalysatorsuspension im Dauerbetrieb.

Prinzip der Anlage

Für die Anreicherung von schwerem Wasser auf der Grundlage des Isotopen-Austausches zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatorsuspension kommen hauptsächlich die in Abb. 1a und b gezeigten Verfahrensweisen in Betracht:

a) Heiß-Kalt-Betrieb³⁾

Die Deuterium-Anreicherung wird in diesem Fall durch Gegenstrom der beiden Phasen in zwei auf verschiedenen Temperaturen gehaltenen Kolonnen erreicht. Dabei dient Wasserstoff bzw. ein Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch als Ausgangsmaterial, während die Katalysator-Suspension im Kreislauf durch die beiden Kolonnen strömt⁴⁾. Das Produkt wird zwischen den Kolonnen abgezogen und gegebenenfalls in weiteren Heiß/Kalt-Kolonnenpaaren oder nach einem anderen Verfahren höher angereichert. Geeignete Ausgangsgase stehen unter dem erforderlichen hohen Druck in hinreichenden Mengen in Hydrier- bzw. Ammoniak-Synthese-Werken zur Verfügung.

b) Phasenumkehr-Betrieb⁵⁾

Beim Phasenumkehr-Betrieb wird die Deuterium-Anreicherung durch Gegenstrom der beiden Phasen in

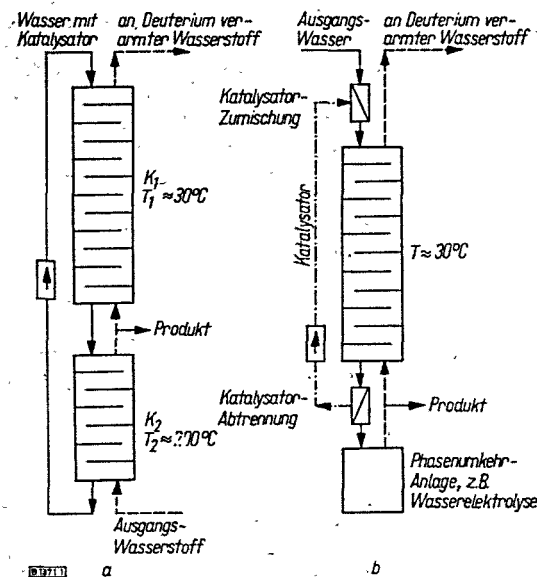


Abb. 1. Vervielfachung des Elementareffektes beim Hochdruckaustausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatorsuspension; a) Heiß/Kalt-Betrieb, b) Phasenumkehr-Betrieb.

einer kalten Kolonne erzielt. Dabei wird der Wasserstoff fortlaufend aus dem die Kolonne verlassenden, vom Katalysator befreiten angereicherten Wasser entwickelt. Der abgetrennte Katalysator wird dem Wasser am Kopf der Kolonne wieder zugesetzt. Das Produkt wird am unteren Ende der Kolonne abgezogen und gegebenenfalls in weiteren kalten Kolonnen, Heiß/Kalt-Kolonnenpaaren oder nach einem anderen Verfahren höher angereichert. Die Methode ist besonders wirtschaftlich, wenn die Kosten für die Erzeugung des Wasserstoffs, wie beim Heiß/Kalt-Betrieb, von einem anderen technischen Prozeß getragen werden und der Wasserstoff-Erzeuger ohne wesentliche Deuterium-Verluste und ohne wesentliche Einspeisung von fremdem, wasserstoffhaltigem Material arbeitet. Besonders günstige Voraussetzungen bietet hierfür die Wasserelektrolyse, wie sie an verschiedenen Orten mit niedrigem Strompreis zur Erzeugung von Wasserstoff für die Ammoniak-Synthese durchgeführt wird.

Die Abschätzung im Teil I¹⁾ gilt für eine nach dem Schema 1a arbeitende Heiß/Kalt-Anlage. Es zeigte sich, daß in diesem Fall etwa dieselben spezifischen Investitionskosten wie beim Schwefelwasserstoff-Verfahren zu erwarten sind⁶⁾, während hinsichtlich des spezifischen Energieverbrauches mit wesentlichen Einsparungen gerechnet werden kann.

*) Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit der Degussa, Frankfurt/M., durchgeführt. Dem Leiter des Physikalisch-Chemischen Labors der Degussa in Konstanz, Herrn Dr. F. Endter, sowie Herrn Dr. E. Koberstein danken wir für wertvolle Anregungen und für die Übernahme eines großen Teiles der analytischen Arbeiten. In dem Werk Hanau der Degussa wurde der Katalysator hergestellt. Herrn Dr. Eitel, Farbwerke Hoechst AG, danken wir für seine Unterstützung bei den Versuchen in Höchst.

Es wurde in der Arbeit bereits darauf hingewiesen, daß sich beide Kostenanteile durch Anwendung des Phasen-umkehr-Betriebes nach Abb. 1b weiter vermindern lassen, falls eine hierfür geeignete Wasserstoff-Erzeugungsanlage kostenlos zur Verfügung steht. Da der Phasenumkehr-Betrieb, wegen der Beschränkung auf normale Temperaturen, außerdem geringere Anforderungen an die Beständigkeit des Katalysators und der Baumaterialien stellt, stand diese Verfahrensweise beim Versuch einer ersten technischen Realisierung des Hochdruck-Austausches im Vordergrund des Interesses. Die halbttechnische Versuchsanlage wurde jedoch als Heiß/Kalt-System ausgeführt, da Erfahrungen mit einem Heiß/Kalt-System für spätere Anwendungen ohnehin benötigt werden.

Festlegung der Betriebsbedingungen

Die im Teil I¹⁾ beschriebenen Versuchsreihen waren mit einem einzelnen Siebboden ohne Überlaufrohr und bei ruhender Flüssigkeit durchgeführt worden. Zur Festlegung der Betriebsbedingungen und für die Planung der Versuchsanlage war es erforderlich, die erzielten Ergebnisse auf einen Gegenstrom-Betrieb zu übertragen und zu erweitern.

Vor dem Bau der Versuchsanlage wurden, ebenfalls in Frankfurt/M.-Höchst, in einem Kolonnenstück, welches 5 Böden mit Überlaufwehren enthielt, Auswasch- und Bodenbelastungsversuche mit Flüssigkeitsgegenstrom durchgeführt. Diese Apparatur wurde dann neben der Versuchsanlage zur Untersuchung verschiedener Einbauformen weiter benutzt. Für die Anfertigung der Böden in der Versuchsanlage wurde ein hexagonal gelochtes Siebblech ausgewählt, welches auf Grund der Vorversuche ähnliche Vermischungseigenschaften wie bei dem der Abschätzung zugrunde gelegten Boden mit 276 Löchern von 1 mm Dmr. erwarten ließ. Die Höhe des Überlaufwehres wurde so gewählt, daß sich bei den in Aussicht genommenen Betriebsbedingungen etwa die gleiche Suspensionsmenge stationär auf dem Boden hielt wie sie bei den Versuchen zur Bestimmung des Druck- und Temperatureinflusses im Teil I¹⁾ verwendet worden war ($\approx 300 \text{ cm}^3$).

Bei einer Temperatur von 30°C und einem Gasdruck von 200 at wurden mit Membranpumpen 600 Nm^3 Wasserstoff pro Stunde und 200 l Suspension pro Stunde im Gegenstrom zueinander im Kreis durch die Kolonne geführt. Die Auswertung geschah auf Grund der in Teil I¹⁾ angegebenen Formeln. Mit einer Suspension von $25 \text{ g Kohle/l}^{12)}$ und einem Gewichtsverhältnis Platin/Kohle = 0,1 ergab sich die Austauschkonstante

$$k^* = 30 \text{ Mol/h Boden.}$$

Für den Boden 276/1,0 war bei 30°C und 200 at durch Extrapolation

$$k^* = 28 \text{ Mol/h Boden}$$

ermittelt worden. Da die beiden Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, konnte angenommen werden, daß sich auch die übrigen Resultate der früheren Arbeit mit ausreichender Genauigkeit auf den für die Versuchsanlage vorgesehenen Boden übertragen lassen. In Anlehnung an die im Teil I¹⁾ beschriebene Optimalbetrachtung wurden daher die in Tab. 1 aufgeführten Richtwerte für die Betriebsbedingungen der Anlage festgelegt.

Tabelle 1. Betriebsbedingungen der Anlage

Gasdruck	200 at
Temperatur der heißen Kolonne	200°C
Temperatur der kalten Kolonne ⁸⁾	30°C
Gasdurchsatz	$600 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Molstromverhältnis Gas/Flüssigkeit	2,5
Katalysatorkonzentration ⁷⁾	25 g Kohle/l
Gewichtsverhältnis Platin/Kohle	0,1

Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage

Um den Versuchsbetrieb von den besonderen Gegebenheiten eines technischen Wasserstoff-Erzeugers unabhängig zu machen, wurde nicht nur die Katalysator-Suspension, sondern auch der Wasserstoff im Kreis durch die Kolonnen geführt.

Das Schema der Anlage ist in Abb. 2 dargestellt. Die Anlage besteht aus den Türmen I bis III, die nebeneinander in einem Gerüst aufgestellt sind. Turm II und der obere Abschnitt von Turm I bilden mit einer Gesamtlänge von 28 m gemeinsam die kalte Kolonne K_1 (vgl. Abb. 1a). Am Fuß von Turm I ist ein als Sumpf arbeitendes leeres Kolonnenstück a von 2 m Länge angebracht. Turm III besteht aus der heißen Kolonne K_2 von 10 m Länge, dem unteren Direkt-Wärmeaustauscher b_1 von 3 m Länge, dem oberen Direkt-Wärmeaustauscher b_2 von 1,5 m Länge und dem elektrisch betriebenen Aufheizger c von 3 m Länge. Als Einbauten für die Kolonnen wurden Siebböden verwendet.

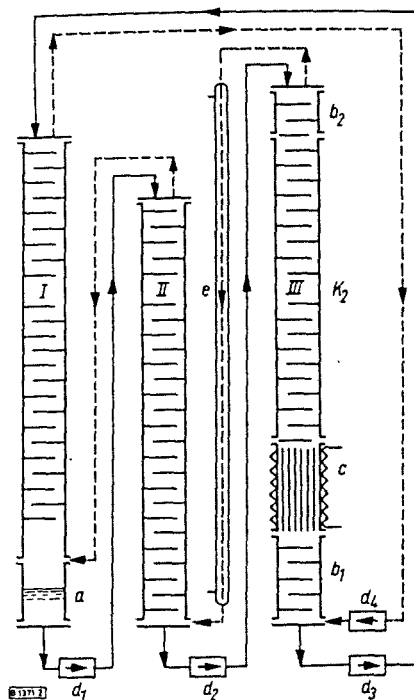


Abb. 2. Schema der halbtechnischen Versuchsanlage. I, II, III Türme; a Sumpf; b_1 b_2 Wärmeaustauscher c Aufheizger; d_1 bis d_4 Pumpen; e Gaskühler.

Die Suspension wird mit einer regelbaren Membranpumpe d_1 von dem Sumpf a auf den Kopf von Turm II gefördert⁹⁾. Am Fuß dieses Turmes wird sie von der überdimensionierten Pumpe d_2 aufgenommen und auf den Kopf von Turm III gegeben. Die ebenfalls überdimensionierte Pumpe d_3 fördert die Suspension schließlich auf den Kopf von Turm I zurück.

Der vom Kopf des Turmes I kommende Wasserstoff wird von einem Membrankompressor d_4 in den Fuß von Turm III gedrückt. Er durchläuft diesen Turm von unten nach oben und gelangt über den Gaskühler e zum Fuß von Turm II. Vom Kopf dieses Turmes strömt er zum Fuß von Turm I zurück, womit der Kreislauf geschlossen ist.

Die Stromstärke des Gases wird über eine Stau-Blende mit einer Barton-Zelle gemessen und mit einem den Kompressor d_4 überbrückenden Ventil geregelt. Die Stromstärke der Flüssigkeit ergibt sich aus der Einstellung der Dosierpumpe d_1 . Das Strömen der Suspension kann im übrigen mit Schaugläsern am Kopf jedes Turmes kontrolliert werden. Ein weiteres Schauglas zeigt den Suspensionsspiegel im Sumpf a an. Am Kopf von Turm I und am

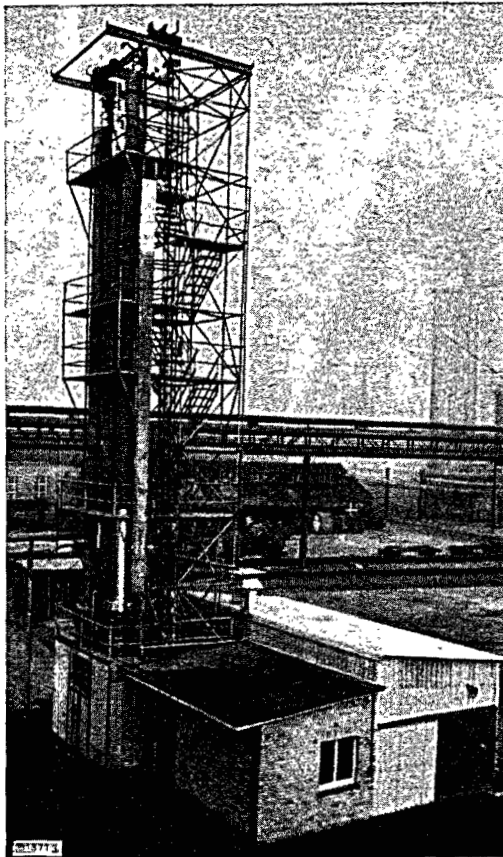


Abb 3. Ansicht der halbtechnischen Versuchsanlage.

Fuß von Turm II können Gasproben entnommen werden, deren Deuterium-Molenbrüche n_0 bzw. n_1 massenspektrometrisch bestimmt werden. Am Fuß von Turm I befindet sich ein weiteres Ventil zur Entnahme von Suspensionsproben. Alle mit der Suspension in Berührung kommende Teile der Anlage sind aus rostfreiem Stahl hergestellt bzw. mit diesem Material ausgekleidet. Abb. 3 zeigt eine Ansicht des gesamten Versuchsaufbaus.

Bei der Inbetriebnahme wird die Anlage über einen Kompressor mit Stickstoff und dann mit Wasserstoff gespült. Die Anlage wird anschließend zunächst auf etwa 20 atü mit Wasserstoff aufgeladen. Nun wird Katalysatorsuspension aus einem Rührbehälter mit der Pumpe d_1 auf den Kopf von Turm II gepumpt. Während des Einfahrens der Suspension wird der Gasdruck in der Anlage allmählich weiter erhöht und der Umlaufkompressor d_4 in Gang gesetzt. Sobald sich der Sumpf des Turmes I mit Suspension gefüllt hat, wird durch Umschalten von d_1 schließlich auch der Flüssigkeitskreislauf hergestellt. Sind 175 atü erreicht, und ist ein stationärer Zustand im Kreislauf vorhanden, wird der Aufheizler c eingeschaltet.

Die Versuche

Nach der bei der früheren Abschätzung benutzten Berechnungsmethode²⁾ ergibt sich mit dem in der Auswaschanlage bestimmten k^* -Wert und der im Teil I¹⁾ ermittelten Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit ein zu erwartender Anreicherungsfaktor

$$A = \frac{n_1 (1 - n_0)}{n_0 (1 - n_1)} = 1,28.$$

Durch die Versuche sollte der Anreicherungsvorgang nachgewiesen und die Grundlage für die frühere Abschätzung nachgeprüft werden. Außerdem sollten Erfahrungen über das Verhalten der Katalysatorsuspension im Dauerbetrieb gewonnen werden. Da für eine erste technische Realisierung des Verfahrens der Phasenumkehr-

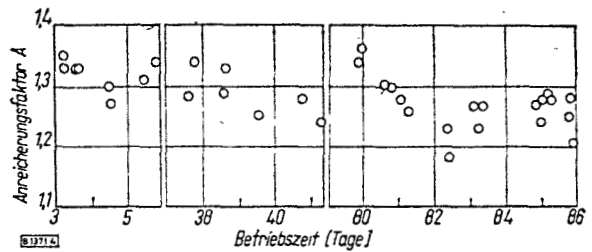


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf des Anreicherungsfaktors.

betrieb im Vordergrund des Interesses stand, bei der die Katalysator-Suspension lediglich der Temperatur der kalten Kolonne ausgesetzt ist (s. oben), wurden für den Versuchsablauf drei Heiß/Kalt-Perioden von je etwa 100 h und zwei dazwischenliegende Kalt-Perioden von je etwa 1000 h vorgesehen.

Im Heiß/Kalt-Betrieb wurde die Temperatur am unteren Ende der heißen Kolonne K_2 durch eine automatische Steuerung der Heizleistung des Aufheizlers c auf etwa 205 °C gehalten, wobei sich am oberen Ende von Kolonne K_2 eine Temperatur von etwa 195 °C einstellte. Die Temperatur des am Kopf des Wärmeaustauschers b_2 austretenden Gases betrug etwa 100 °C, während die am Fuß des Wärmeaustauschers b_1 austretende Suspension noch eine Temperatur von etwa 40 °C besaß. Die mittlere Arbeitstemperatur der beiden kalten Kolonnen wurde durch Regulieren des Kühlwasserstromes in e auf 30 °C gehalten. Im Kalt-Betrieb wurde die Temperatur in der gesamten Anlage auf etwa 30 °C eingestellt.

Der zeitliche Verlauf des Anreicherungsfaktors ist in Abb. 4 dargestellt. Danach beträgt der Mittelwert in der ersten Heiß/Kalt-Periode 1,32, in der zweiten 1,29 und in der dritten 1,27. Der bei einer Mittelung über die gesamte Versuchszeit resultierende Wert $A = 1,29$ stimmt mit dem auf Grund der Auswaschversuche vorausgerechneten (s. oben) innerhalb der Fehlergrenze überein.

Der aus dem zeitlichen Verlauf des mittleren Anreicherungsfaktors zu entnehmende schwache Abfall der Austauschleistung scheint im wesentlichen während der Heiß/Kalt-Perioden vor sich gegangen zu sein. Für die technische Realisierung des Phasenumkehr-Betriebes ist es von besonderer Bedeutung, daß während der mehrwöchigen Kaltbetriebs-Perioden die Austauschleistungen der Katalysator-Suspension offenbar praktisch unverändert blieben.

Die gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem auf Grund der Auswaschversuche berechneten Anreicherungsfaktor beweist die Gültigkeit der benutzten theoretischen Ansätze²⁾ und bestätigt damit die Voraussetzungen für die im Teil I¹⁾ durchgeführte wirtschaftliche Abschätzung.

Eingegangen am 4. Juli 1961 [B 1371]

Literatur und Anmerkungen

- 1) E. W. Becker, R. P. Hübener u. R. W. Kessler, diese Ztschr. 30, 288 [1958]. Im folgenden als Teil I bezeichnet.
- 2) K. Bier, diese Ztschr. 28, 625 [1956]; 31, 22 [1959].
- 3) E. W. Becker, Angew. Chemie 68, 6 [1956]; D.B.P. 1 003 698 vom 14. 8. 1957, angem. 8. 9. 1954.
- 4) Ein Heiß/Kalt-Betrieb mit Wasser als Ausgangsmaterial wird hier nicht in Erwägung gezogen, da er zu erheblich höheren spezifischen Aufwendungen führt als die in Abb. 1a und b gezeigten Verfahrensweisen. Vgl. die in den Anmerkungen 3) und 2) zitierten Arbeiten.
- 5) Dtsch. Patentanm. U 3962 IVa/12i vom 16. Juni 1956 und U 4061 IVa/12i vom 9. August 1956 von Friedrich Uhde GmbH.
- 6) Mit dem Schwefelwasserstoff-Verfahren wird z. Zt. der weitest größte Teil des schweren Wassers in der Welt hergestellt. Vgl. z. B. W. P. Bebbington u. V. R. Thayer, Chem. Engng. Progr. 55, Nr. 9, 70 [1959].

- 7) Die Katalysator-Konzentration wurde aus versuchs-technischen Gründen um 10 g/l höher als bei den für die Abschätzung maßgeblichen Versuchen mit dem Boden 276/1,0 gewählt.
- 8) Die Temperatur der kalten Kolonne wurde um 10 °C niedriger gewählt als die im Teil I¹⁾ ermittelte Temperatur für

kleinstes Kolonnenvolumen. Durch diese Maßnahme wird das spezifische Kolonnenvolumen nur unwesentlich erhöht, während die mögliche Deuterium-Ausbeute merklich ansteigt.

- 9) Der Inhalt des Sumpfes wird von einem schwachen Wasserstoff-Strom fortlaufend durchgerührt.