

KFK-402

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Dezember 1965

KFK 402

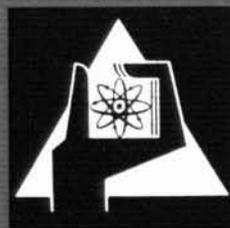


Institut für Kernverfahrenstechnik

Anreicherung von Deuterium durch Hochdruck-Isotopenaustausch  
zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in einer Heiß/Kalt-Anlage

S. Walter (Friedrich Uhde GmbH., Dortmund)

U. Schindewolf



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Verlag Chemie GmbH · Weinheim/Bergstr.

## Anreicherung von Deuterium durch Hochdruck-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak in einer Heiß/Kalt-Anlage

DR. S. WALTER

Friedrich Uhde GmbH, Dortmund

DOZ. DR. U. SCHINDEWOLF

Institut für Kernverfahrenstechnik der TH  
und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

*Die Anreicherung von Deuterium durch Hochdruck-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator verspricht wegen der hohen elementaren Isotopenverschiebung und der günstigen chemischen Eigenschaften der Reaktionspartner Vorteile gegenüber den anderen bekannten Verfahren. In einer nach dem Heiß/Kalt-Prinzip arbeitenden halbtechnischen Anlage wurden Anreicherungsversuche über mehrere hundert Stunden ausgeführt, bei denen sich eine Anreicherung des Deuteriums im Wasserstoff auf das Sechsfache, im Ammoniak auf über das Zwanzigfache des Deuterium-Gehaltes des eingespeisten Wasserstoffs ergab. Somit dürfte die Anreicherung von Deuterium mit dem Wasserstoff/Ammoniak-Austauschsystem im Heiß/Kalt-Verfahren im technischen Maßstab möglich sein.*

Schweres Wasser wird z. Z. überwiegend nach dem Schwefelwasserstoff-Verfahren hergestellt<sup>1, 2)</sup>, das auf der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff-Isotopenverschiebung zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser beruht. Der Ersatz des Stoffpaares Schwefelwasserstoff/Wasser durch das Stoffpaar Wasserstoff/Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator erscheint vorteilhaft, weil bei diesem Stoffpaar die Isotopenverschiebung im zugänglichen Temperaturbereich wesentlich größer ist und eine stärkere Temperaturabhängigkeit hat. Darüber hinaus kann als Ausgangsmaterial die im Gleichgewicht abgereicherte Komponente, nämlich Wasserstoff, verwendet werden, was bei einem Heiß/Kalt-System zu einer erheblichen Verminderung der erforderlichen Materialströme führt<sup>2)</sup>. Wasserstoff wird für die Ammoniak-Synthese, für Hydrierungen und neuerdings auch für die Raumfahrt in solchen Mengen erzeugt, daß es möglich wäre, einen großen Teil des in der Zukunft zu erwartenden Schwerewasser-Bedarfs durch Anreicherung des Deuteriums aus dem Wasserstoff zu decken.

Trotz vieler Untersuchungen über das Wasserstoff/Ammoniak-Austauschsystem im Hinblick auf die Schwerewasser-Erzeugung<sup>3-8)</sup> sind bisher mit diesem System im technischen oder halbtechnischen Maßstab

keine erfolgreichen Anreicherungen bekannt geworden.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden in der nach dem Heiß/Kalt-Prinzip arbeitenden halbtechnischen Versuchsanlage durchgeführt, die von der Firma Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, auf dem Gelände der Farbwerke Hoechst AG zur Erprobung der Deuterium-Anreicherung mit dem System Wasserstoff/wäßrige Katalysatorsuspension nach Becker<sup>9)</sup> gebaut worden ist<sup>10)</sup>. Die optimalen Betriebsbedingungen wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe zum großen Teil in einer mit einem kurzen Kolonnenstück ausgerüsteten Vorversuchsanlage ermittelt, die mit gleichen Kolonneneinbauten und gleichen Materialströmen unter den gleichen Betriebsbedingungen wie die halbtechnische Anreicherungsanlage betrieben werden kann. — Ein Teil der Vorversuche wurde in Hochdruck-Schüttel-Autoklaven durchgeführt.

Das Versuchsprogramm umfaßte zunächst folgende **Vorversuche**:

- 1.) Entwicklung geeigneter Kolonnen-Einbauten (Böden).
- 2.) Ermittlung der mit diesen Böden im Gegenstrombetrieb erzielbaren Austauschgeschwindigkeit und de-

ren Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Kaliumamid-Konzentration.

3.) Untersuchung des Einflusses gasförmiger Verunreinigungen ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  usw.), die mit technischem Wasserstoff (z. B. Synthesegas: Wasserstoff/Stickstoff-Mischung für die Ammoniak-Synthese) in die Anreicherungsanlage eingeschleppt werden und die zur Verunreinigung des Kaliumamid-Katalysators und evtl. zur Verstopfung der Böden oder Rohrleitungen durch die unlöslichen Reaktionsprodukte führen könnten.

Ferner wurden in der halbtechnischen Versuchsanlage folgende Versuche ausgeführt:

- 1.) Bestimmung der unter optimalen Betriebsbedingungen im Heiß/Kalt-Betrieb erzielbaren Anreicherung.
- 2.) Ermittlung des Verhaltens des Austauschsystems bei längerem Heiß/Kalt-Betrieb.
- 3.) Untersuchung über die Reinigung des Synthesegases durch Wasche mit flüssigem Ammoniak zur teilweisen Abtrennung von Verunreinigungen, die das Kaliumamid zerstören.

Um den Betrieb der halbtechnischen Anreicherungsanlage von den Schwankungen im Gasdruck und von den Verunreinigungen der technischen Wasserstoff-Erzeugung unabhängig zu machen, wurde bei der Untersuchung der ersten beiden Punkte das Synthesegas im Kreislauf durch die Anlage gefahren. Bei den Versuchen zur Reinigung des Synthesegases wurde das aus der letzten Kompressionsstufe der Ammoniak-Synthesefabrik der Farbwerke Hoechst AG entnommene Synthesegas im Durchgang durch die Anlage gefahren.

## Aufbau und Betrieb der Versuchseinrichtungen

### Vorversuchsanlage

Das Fließschema der Vorversuchsanlage ist in Abb. 1 wiedergegeben. Durch die Hochdruckkolonne *a* (Dmr. 12 cm, Länge 1 m) mit zwei bis drei Böden *b* wurden mit einer regelbaren Flüssigkeits-Membranpumpe *c* und einem Gas-Membrankompressor *d* die flüssige und die gasförmige Phase im Kreislauf gegeneinander ge-

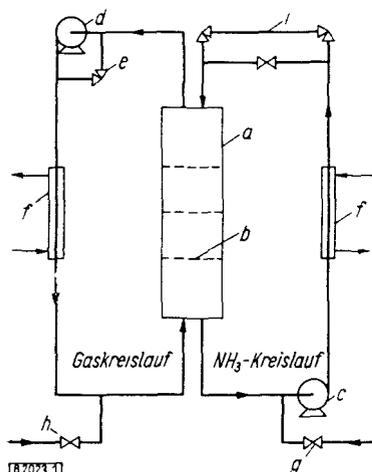


Abb. 1. Fließschema der Vorversuchsanlage; *a* Hochdruckkolonne, *b* Siebböden, *c* Flüssigkeitspumpe, *d* Gaskompressor, *e* Überbrückungsventil, *f* Kühler, *g* und *h* Einlaßventile für flüssiges Ammoniak bzw. für Synthesegas, *i* Kalium-Schleuse

pumpt. Der Gasstrom wurde durch das Überbrückungsventil *e* reguliert und über den Druckabfall an einer Staublaube gemessen. Während des Betriebs bei 100 at konnte die Anlage über die in den Gas- und den Flüssigkeitskreislauf geschalteten Wärmeaustauscher *f* bis auf  $-24^\circ C$  abgekühlt werden.

Flüssiges Ammoniak wurde mit der Flüssigkeitspumpe über das Ventil *g*, das Synthesegas mit einem gesonderten Aufladekompressor über Ventil *h* in die Anlage gepumpt. Weitere Ventile dienen der Entnahme von Flüssigkeits- bzw. Gasproben zur Analyse. Im Flüssigkeitskreislauf war eine Schleuse *i* vorgesehen, durch die jederzeit Kalium eingegeben werden konnte.

Stufenweise Verdünnung der Kaliumamid/Ammoniak-Lösung durch Ablassen eines Teils der Lösung und Nachpumpen gleicher Mengen frischen Ammoniaks gestattete hintereinander mehrere Versuche mit abnehmender Kaliumamid-Konzentration. Die entnommene Flüssigkeit wurde zur Bestimmung der Amid-Konzentration analysiert.

Zu Beginn eines Versuches wurde die Anlage mit 25 at Stickstoff gefüllt und die gewünschte Ammoniak-Menge eingepumpt. Durch Umleiten des Flüssigkeitskreislaufes wurde das Kalium aus der Schleuse gelöst. Es hatte sich nach spätestens 1/2 h vollständig in Kaliumamid umgewandelt. Dann wurde die Anlage mit Wasserstoff gefüllt, bis das Wasserstoff/Stickstoff-Verhältnis 3:1 erreicht war; beide Kreisläufe sowie die Kühlung wurden eingeschaltet. Sobald der Gas- und der Flüssigkeitsstrom und die Kolonne die gewünschte Temperatur erreicht hatten, wurden die Versuche begonnen.

Aussagen über die Betriebseigenschaften der Böden wurden aus dem sich im Gegenstrombetrieb aufbauenden Druckabfall und der sich bildenden Schaumschicht gewonnen. Der Druckabfall wurde mit einem Differenzmanometer gemessen. Die Höhe der Schaumschicht konnte durch eine isoliert eingeführte elektrische Abtastvorrichtung ermittelt werden, die ein Signal gab, sobald der bewegliche Tastfinger in leitendem Kontakt mit dem Ammoniak war<sup>11)</sup>.

Bei den Austauschversuchen wurde mit HD angereicherter Wasserstoff zugepumpt (HD-Konzentration in der Anlage etwa 1000 ppm) und die zeitliche Änderung der Isotopenzusammensetzung der Gasphase massenspektrometrisch verfolgt.

### Hochdruckautoklav

Die Kaliumamid-Lösung wurde in den thermostatisierbaren Schüttelautoklaven nach Zugabe von Kalium durch Eindestillieren von getrocknetem Ammoniak hergestellt. Die Umwandlung des Kaliums in das Amid dauerte je nach der Temperatur wenige Minuten bis einige Stunden. Die Austauschgeschwindigkeit wurde nach Aufladen des Autoklaven mit HD-haltigem Wasserstoff (etwa 1000 ppm HD) durch massenspektrometrische Analyse der Gasphase bestimmt. Die Änderung der Austauschaktivität des gelösten Kaliumamids infolge von Reaktionen mit den gasförmigen Verunreinigungen konnte durch die Änderungen der Austauschgeschwindigkeit nach Zugabe der Verunreinigungen in hoher Konzentration ermittelt werden. Zur Kontrolle wurde nach Beendigung dieser Versuche die Amid-Konzentration der Lösungen analytisch bestimmt.

## Halbtechnische Versuchsanlage

Fließschema und Ansicht der Versuchsanlage für die Anreicherungsexperimente zeigen die Abb. 2 und 3. Die Anlage, durch die ein Teilstrom des komprimierten Synthesegases der Ammoniak-Fabrik der Farbwerke Hoechst AG geleitet werden kann, setzt sich aus drei Teilen zusammen:

- 1.) dem Heiß/Kalt-System
- 2.) der Ammoniak-Station
- 3.) der Gasreinigungs-Station.

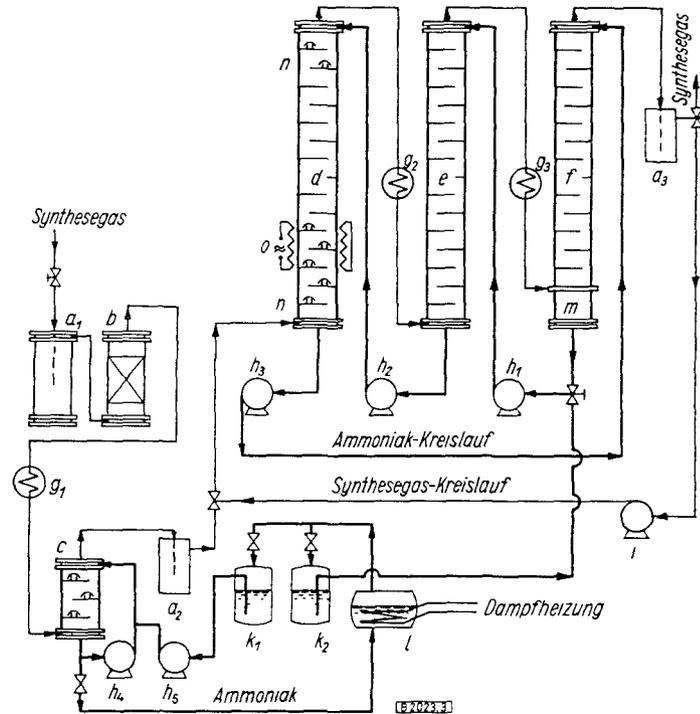


Abb. 2. Fließschema der halbtechnischen Anreicherungsanlage;  $a_1, a_2, a_3$  Flüssigkeitsabscheider,  $b$  Silicagel/Aktivkohle-Filter,  $c$  Gasreinigungskolonnen,  $d$  heiße Kolonne,  $e, f$  kalte Kolonnen,  $g_1, g_2, g_3$  Gaskühler,  $h_1$  bis  $h_3$  Flüssigkeitspumpen,  $i$  Gaskompressor,  $k_1, k_2$  Vorratsbehälter für gereinigtes Ammoniak und Amid-Lösungen,  $l$  Ammoniak-Verdampfer,  $m$  leeres Kolonnenstück,  $n$  Direktwärmeaustauscher,  $o$  elektrischer Aufheizener.

1.) Das Heiß/Kalt-System besteht aus der aus räumlichen Gründen in zwei Türme  $e$  und  $f$  aufgeteilten 28 m langen kalten Kolonne und der 17,5 m langen heißen Kolonne  $d$ . Am Fuß des Kolonnenstückes  $f$  ist ein als Sumpf arbeitendes leeres Kolonnenstück  $m$  angebracht. Die heiße Kolonne enthält oben und unten Direktwärmeaustauscher  $n$  und einen elektrischen Aufheizener  $o$ . Zur Kühlung der kalten Kolonnen wird das in sie eintretende Gas in den Wärmeaustauschern  $g_2$  und  $g_3$  abgekühlt. Die 12 cm weiten Kolonnen sind mit Siebböden ausgerüstet.

Das Ammoniak wird durch die Membranpumpen  $h_1, h_2$  und  $h_3$  im Kreislauf hintereinander durch die Kolonnen gepumpt. Die an den Sumpf  $m$  in der Kolonne  $f$  angeschlossene Pumpe  $h_1$  ist regulierbar und bestimmt den Flüssigkeitsstrom durch die Anlage.

Das Synthesegas kann sowohl im Durchgang als auch im Kreislauf durch die Anlage geführt werden. Bei den Synthesegas-Durchgangsversuchen wird das aus der

Gasreinigung kommende Gas in den Fuß der heißen Kolonne  $d$  geleitet und verläßt nach Durchlaufen der drei Kolonnen die Anlage am Kopf des kalten Kolonnenstückes  $f$  über den Abscheider  $a_3$ . Bei den Kreislaufversuchen wird das den Kopf der Kolonne  $f$  verlassende Gas über den Membrankompressor  $i$  erneut in den Fuß der Kolonne  $d$  gedrückt.

Der Gasdurchsatz wird über eine Staublinde gemessen und mit einem Überbrückungsventil geregelt. Der Flüssigkeitsdurchsatz ergibt sich aus der Einstellung der dosierbaren Pumpe. Dabei ist zu beachten, daß der Flüssigkeitsstrom durch die Kolonnen kleiner ist als

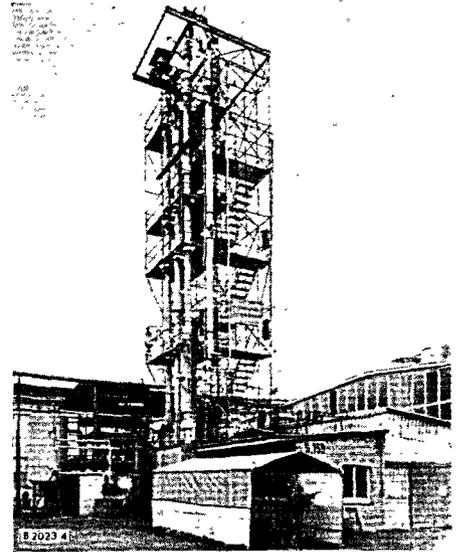


Abb. 3. Halbtechnische Anreicherungsanlage

der durch die Pumpe  $h_1$  geforderte Ammoniak-Strom, denn die Pumpe muß zusätzlich auch das Ammoniak fördern, das mit dem Gasstrom als Dampf aus dem etwas wärmeren Kopf der Kolonne  $e$  in den Kühler  $g_3$  getragen wird, dort auskondensiert und dann in den Sumpf der Kolonne  $f$  gelangt. — Zum Nachweis der Isotopenanreicherung in der Gasphase und zur Kontrolle der Kaliumamid-Konzentration können an verschiedenen Stellen des Systems Gas- bzw. Flüssigkeitsproben entnommen werden.

2.) In der Ammoniak-Station, bestehend aus drei Stahlkesseln  $k_1, k_2$  und  $l$  wurde das für die Versuche benötigte Ammoniak durch Destillation über Kalium gereinigt, die Amid-Lösung angesetzt und nach Versuchsende das aus dem Anreicherungs-system und der Gasreinigung zurückgegebene Ammoniak verdampft sowie das zurückbleibende Kaliumamid vernichtet. Die Kaliumamid-Lösungen wurden durch Aufdestillieren von gereinigtem Ammoniak auf metallisches Kalium hergestellt. Das Kalium war innerhalb weniger Stunden in Kaliumamid umgewandelt.

3.) Die Gasreinigung, die nur für die Untersuchungen im Synthesegas-Durchgangsbetrieb benutzt wurde, besteht aus einem 3 m langen Kolonnenstück  $c$ , durch das mit der Pumpe  $h_4$  Ammoniak im Gegenstrom zum durchgehenden Synthesegas im Kreislauf gepumpt wurde. Aus dem Kreislauf wurde diskontinuierlich unreinigtes Ammoniak abgelassen. Zum Ersatz des ab-

gelassenen Ammoniaks und der Verluste durch Sättigen des Synthesegases mit Ammoniak wurde mit der regelbaren Pumpe  $h_3$  aus der Ammoniak-Station ständig frisches Ammoniak zugepumpt. — Wegen der Ammoniak-Verdampfung stellte sich in der Gasreinigungsanlage bei einem Synthesegasdurchsatz von etwa  $450 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bei  $200 \text{ at}$  eine Temperatur um  $0^\circ\text{C}$  ein. Die Anlage konnte durch Anschluß an das Kühlsystem  $g_1$  weiter abgekühlt werden. — Vor Eintritt in die Gasreinigung passierte das Synthesegas einen Olabscheider  $a_1$  und ein Silicagel-Aktivkohle-Filter  $b$ .

Die Anreicherungsanlage wird vor den Versuchen mit destilliertem Ammoniak gespült, um Wasserspuren und andere Verunreinigungen, die den kontinuierlichen Betrieb stören könnten, zu entfernen. Dann wird sie über den Olabscheider  $a_1$  und das Filter  $b$  mit Synthesegas auf  $175 \text{ at}$  aufgeladen. Danach wird bei in Betrieb befindlichem Gaskompressor, der das Gas im Kreislauf pumpt, Kaliumamid-Lösung mit der Pumpe  $h_1$  aus der Ammoniak-Station auf den Kopf von Kolonne  $e$  gegeben. Frische Amid-Lösung wird so lange zugepumpt, bis nach Füllen der Kolonne  $e$  nacheinander auch die Kolonnen  $d$  und  $f$  über die Pumpen  $h_2$  und  $h_3$  gefüllt sind und sich die Amid-Lösung im Sumpf  $m$  angesammelt hat. Die Saugseite von Pumpe  $h_1$  wird dann von der Ammoniak-Station auf den Sumpf umgeschaltet, womit auch der Flüssigkeitskreislauf geschlossen ist und Ammoniak und Synthesegas im Gegenstrom durch die Kolonnen strömen. Durch Einregeln des Aufheizers  $o$  und der Tiefkühler  $g_2$  und  $g_1$  werden die Kolonnen auf die gewünschten Temperaturen gebracht.

Für die Synthesegas-Durchgangsversuche wird, nachdem das System für einige Stunden störungsfrei im Kreislaufbetrieb gefahren worden ist, der Gaskompressor abgeschaltet und die Verbindung zur Synthesegasleitung unter Zwischenschaltung der Gasreinigungsstation wieder hergestellt. Dabei muß das aus der Ammoniak-Wasche der Gasreinigungsstation in die heiße Kolonne eintretende Synthesegas die gleiche Temperatur haben wie das aus der kalten Kolonne austretende Gas, damit Zu- und Abstrom den gleichen Ammoniak-Dampfgehalt haben und so die Ammoniak-Menge in der Anreicherungsanlage konstant bleibt.

## Ergebnisse der Vorversuche

### Entwicklung der Kolonneneinbauten

Ausgangspunkt der Entwicklung der Boden waren die schon bei den früheren Versuchen am System Wasser/Wasserstoff<sup>10)</sup> benutzten Siebböden mit Überlaufwehren, weil diese bei den damaligen Versuchen günstige Durchmischungseigenschaften zeigten. Bei der Weiterentwicklung wurden Durchmesser und Länge des Überlaufwehres und des Ablaufes sowie Anordnung, Durchmesser und Anzahl der Löcher der Siebplatte variiert.

Die Güte der Böden wurde nach den üblichen Gesichtspunkten beurteilt: sie sollen bei kleinem Druckabfall einen weiten Arbeitsbereich haben. Der den Minimalwert des Bodenabstandes bestimmende Druckabfall (in cm Ammoniak-Säule) soll, um totes Kolonnenvolumen zu vermeiden, nicht größer sein als die Höhe der sich auf dem Boden beim Durchblasen des Gases durch Ammoniak ausbildenden Schaumschicht, in der der

Austausch im wesentlichen stattfindet. Die Böden sollen bei der angegebenen Weite der Kolonnen einen Gasdurchsatz von wenigstens  $300 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Synthesegas bei  $200 \text{ at}$  zulassen.

Die Betriebsbedingungen bei den Bodenuntersuchungen in der Hochdruckapparatur waren: Synthesegasedruck  $200 \text{ at}$ ; Temperatur zwischen  $-20$  und  $+60^\circ\text{C}$ ; Kaliumamid-Konzentration  $42 \text{ g/kg NH}_3$ ; Gasdurchsatz  $300$  bis  $600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ; Ammoniak-Durchsatz bis  $150 \text{ kg/h}$ .

Von den untersuchten Siebböden wurde für den Betrieb der Anreicherungsanlage ein Boden ausgewählt, bei dem je nach der Gasbelastung und der Temperatur der Druckabfall zwischen  $5$  und  $20 \text{ cm}$  Ammoniak-Säule liegt, und bei dem die Schaumhöhe bei Belastung bis zu  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  nahezu konstant ist. Der Boden regnet unterhalb einer Gasbelastung von  $300 \text{ Nm}^3/\text{h}$  durch. Die Überreifgrenze liegt oberhalb  $600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Die angegebenen Werte sind nahezu unabhängig vom Flüssigkeitsdurchsatz.

## Austauschversuche

Die in der Vorversuchsanlage mit dem ausgewählten Siebboden gemessene Austauschleistung (Austauschgeschwindigkeit pro Volumeneinheit) steigt im untersuchten Druckbereich von  $50$  bis  $135$  at Synthesegas innerhalb der Fehlergrenze linear mit dem Druck (vgl. Abb. 4;  $15 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$ ,  $-24^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ m}^3_{\text{eff}}/\text{h}$ ) und im Konzentrationsbereich bis  $56 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$  schwächer als linear (etwa mit der halben Potenz) mit der Kaliumamid-Konzentration an (vgl. Abb. 5;  $100 \text{ at}$  Synthesegas,  $-22^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ m}^3_{\text{eff}}/\text{h}$ ).

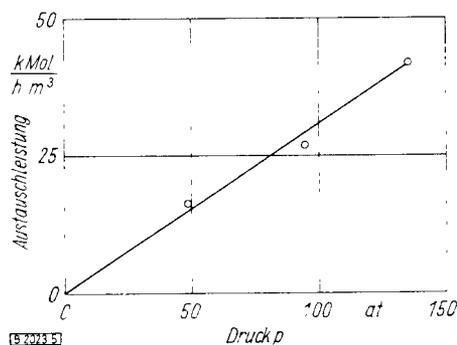


Abb. 4. Abhängigkeit der Austauschleistung vom Gasdruck  $p$  ( $15 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$ ,  $-24^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ m}^3_{\text{eff}}/\text{h}$ )

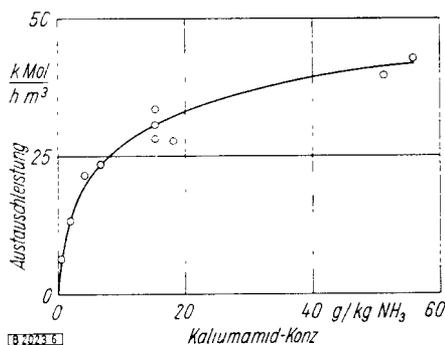


Abb. 5. Abhängigkeit der Austauschleistung von der Kaliumamid-Konzentration ( $100 \text{ at}$  Synthesegas,  $-22^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ m}^3_{\text{eff}}/\text{h}$ ).

Bei der höchsten untersuchten Kaliumamid-Konzentration ist die Austauschleistung etwa  $40 \text{ kmol/h} \cdot \text{m}^3$ ; sie dürfte sich bei weiterer Konzentrationserhöhung nicht mehr wesentlich steigern lassen.

Die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit konnte in der Hochdruckapparatur nicht ermittelt werden, da niedrigere Temperaturen als  $-25^\circ\text{C}$  mit den vorhandenen Kühlaggregaten nicht erzielt werden konnten und andererseits die Austauschgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen so groß war, daß sie nicht mehr meßbar war. Die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit wurde deshalb in einem Schüttelautoklaven bestimmt. Sie entspricht im Temperaturbereich zwischen  $-60$  und  $0^\circ\text{C}$  einer Aktivierungsenergie zwischen  $6,5$  und  $3,5 \text{ kcal/Mol}$  (vgl. Abb. 6;  $60 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$ ,  $10$  at Wasserstoff).

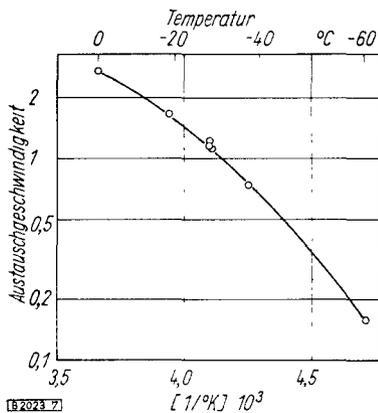


Abb. 6. Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit (willkürliche Einheiten) von der Temperatur ( $60 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$ ,  $10$  at Wasserstoff).

#### Einfluß von Verunreinigungen des Wasserstoffs auf den Kaliumamid-Katalysator und auf den Gegenstrombetrieb

Nach Zugabe von dem verwendeten Kaliumamid äquivalenten Mengen Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd wurde im Schüttelautoklaven kein HD-Austausch mit Ammoniak mehr beobachtet; d. h. das Kaliumamid war durch die Verunreinigungen zerstört worden, was durch chemische Analyse des nach den Versuchen entnommenen wasserhellen Ammoniaks bestätigt wurde (Kaliumamid-Lösungen sind gelblich gefärbt). Die bei den Reaktionen gebildeten, in Ammoniak unlöslichen Reaktionsprodukte hatten sich als Kruste auf den Autoklavenwänden festgesetzt.

Bei entsprechenden Versuchen in der Hochdruckapparatur ( $100$  at Synthesegas,  $-25^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ g KNH}_2/\text{kg NH}_3$ ) wurde innerhalb einer halben Minute eine dem Kaliumamid (etwa  $2,5 \text{ Mol}$ ) äquivalente Menge der Verunreinigungen unverdünnt in die normal betriebene Anlage eingepumpt. Dabei entstanden sofort Störungen im Gegenstrombetrieb; die Siebböden, Kolonnenwände und Ammoniak-Leitungen waren mit festen Reaktionsprodukten verkrustet. Ihre Reinigung gelang durch einmalige Wasche mit Wasser.

In den anschließenden Versuchen wurden Gemische von  $1$  bis  $2\%$   $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in Wasserstoff in die arbei-

\*) Ein Mol  $\text{KNH}_2$  reagiert mit  $1 \text{ Mol H}_2\text{O}$ ,  $1 \text{ Mol CO}$ ,  $0,75 \text{ Mol O}_2$  bzw.  $0,5 \text{ Mol CO}_2$ .

tende Anlage eingepumpt (Versuchsbedingungen wie vorher). Selbst nach Zugabe von dem gelösten Kaliumamid äquivalenten Mengen dieser Verunreinigungen lief die Anlage bei dieser Art der Zugabe störungsfrei weiter. Massenspektrometrisch ließen sich die zugegebenen Gase schon nach kurzer Zeit nicht mehr nachweisen, d. h. sie hatten mit dem Kaliumamid bzw. mit dem Ammoniak reagiert. — Während des Betriebs aus der Anlage entnommenes Ammoniak war durch suspendierte feste Stoffe getrübt. Die Lösungen klärten sich jedoch durch Sedimentation dieser Teilchen. In der Anlage konnten, nachdem das Ammoniak abgelassen war, keine festen Rückstände beobachtet werden.

#### Abschätzung der optimalen Betriebsbedingungen und des Anreicherungsfaktors der halbtechnischen Versuchsanlage

Der Betriebsdruck wurde entsprechend der Auslegung der Anlage auf  $200$  at festgesetzt. — Damit unvermeidliche kleinere Schwankungen des Gasdurchsatzes nicht zu Störungen des Gegenstrombetriebs führen, wurde der Synthesegas-Durchsatz in die Mitte des Arbeitsbereiches der Böden, also auf  $450 \text{ Nm}^3/\text{h}$  festgelegt. — Die Konzentration des Kaliumamids wurde auf  $40$  bis  $70 \text{ g/kg NH}_3$  eingestellt. — Die Temperatur der heißen Kolonne, die beim Heiß/Kalt-Verfahren zur Erzielung einer hohen Ausbeute und einer hohen Anreicherung so groß wie möglich gewählt werden soll, ist begrenzt durch die Forderung, daß der Ammoniak-Dampfanteil in der Gasphase möglichst klein sein soll. Die Temperatur der heißen Kolonne wurde daher auf  $60^\circ\text{C}$  festgelegt; der Ammoniak-Anteil der Gasphase bei  $200$  at Gesamtdruck ist dann kleiner als  $20 \text{ Mol}\%$ . — Die restlichen Betriebsparameter, d. h. die Temperatur der kalten Kolonne und der Flüssigkeitsdurchsatz, sollen zur Erzielung einer maximalen Anreicherung optimiert werden. Aus der Optimaltheorie des Heiß/Kalt-Systems von Bier<sup>12</sup> folgt für den Anreicherungsfaktor  $A_{11}$  in der Gasphase ohne Isotopenentnahme bei optimalem Gegenstromverhältnis  $\gamma_{10}$  (Molstrom Wasserstoff-Gas: Molstrom gebundener Wasserstoff in der flüssigen Phase):

$$A_{11} = e^{Z_1/\lambda_{\text{eff}}}$$

mit

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\sigma}{\alpha_1 - \alpha_2} \left\{ 1 - \frac{Z_1 Z_2}{k_1 k_2} \right\}$$

Das optimale Gegenstromverhältnis ist gegeben durch

$$\gamma_{10} = \frac{\alpha_1 (Z_1/Z_2) \cdot (k_1/k_2) - \alpha_2}{(Z_1/Z_2) \cdot (k_1/k_2) + 1}$$

( $Z_1$  und  $Z_2$  Länge der Austauschzonen in der kalten und heißen Kolonne,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  Trennfaktoren,  $k_1$  und  $k_2$  Austauschleistung je Kolonnenvolumen bei den Temperaturen der kalten bzw. heißen Kolonne,  $\sigma$  Gasdurchsatz).

Wegen der entgegengesetzten Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors und der Austauschleistung läuft der Anreicherungsfaktor bei gegebener Temperatur der heißen Kolonne und Variation der Temperatur der kalten Kolonne durch ein Maximum. Bei Auswertung der Gleichung unter Benutzung der bekannten Trennfaktoren<sup>13</sup> und der hier gemessenen Austauschleistung sowie der Längen der kalten und der heißen Kolonne ergibt sich bei  $T_2 = 60^\circ\text{C}$  als optimale Temperatur  $T_1$  der

kalten Kolonne etwa  $-20^{\circ}\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen ist das aus der Theorie folgende optimale Gegenstromverhältnis  $\gamma_0 = 3,65$ . Damit ist bei dem angegebenen Gasdurchsatz der optimale Ammoniak-Durchsatz  $47\text{ kg/h}$ . Der unter diesen Betriebsbedingungen zu erwartende Anreicherungsfaktor  $A_0$  liegt bei 6.

### Ergebnisse der Versuche in der halbtechnischen Versuchsanlage

#### Bestimmung des maximalen Anreicherungs-faktors

Zur Ermittlung des maximalen Anreicherungs-faktors sollte die Anlage unter den oben abgeschätzten optimalen Betriebsbedingungen im Synthesegaskreislauf gefahren werden (die Betriebsbedingungen sind in Tab. 1, 2. Spalte zusammengefaßt). Dabei wurde die Leistung der Flüssigkeitspumpe  $h_1$  (vgl. Abb. 3) bei konstantem Gasdurchsatz so weit variiert, bis das optimale Gegenstromverhältnis mit Sicherheit durchlaufen war. Wie aus Abb. 7 folgt, wird dabei der maximale Anreicherungs-faktor 6 in Übereinstimmung mit den Abschätzungen erreicht. — Die Diskrepanz zwischen dem theoretischen und dem aus dem Gasdurchsatz und

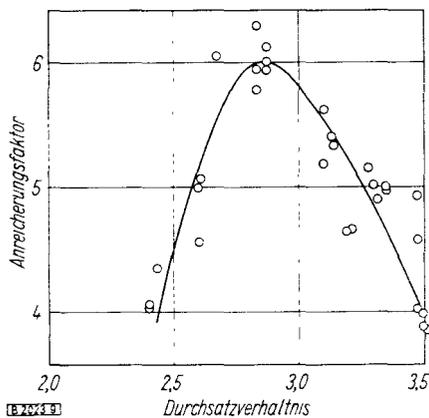


Abb. 7. Abhängigkeit des Anreicherungs-faktors  $A$  vom Durchsatzverhältnis  $\gamma$  (Molstrom Wasserstoff-Gas: Molstrom gebundener Wasserstoff in der flüssigen Phase; Betriebsbedingungen s. Tab. 1).

Tabelle 1 Betriebsbedingungen des Anreicherungs-systems

	Anreicherungs-versuch Synthesegas- kreislauf	Dauerversuch Synthesegas- kreislauf	Synthesegas- Durchgangs- versuch
$\text{KNH}_2$ -Konz. [g/kg $\text{NH}_3$ ]	71	41	36,5
mittlere Temp. heiße Kolonne [ $^{\circ}\text{C}$ ]	60	39	41
mittlere Temp. kalte Kolonnen [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-20$	$-20$	$-20$
Synthesegas- durchsatz [ $\text{Nm}^3/\text{h}$ ]	440 bis 470	400 bis 450	420 bis 450
eingestelltes Gegenstrom- verhältnis	2,4 bis 3,5	3,2 bis 3,4	3,2 bis 3,4
Druck [atü]	208	205	210

aus der Pumpleistung folgenden optimalen Gegenstrom-verhältnis (3,65 gegenüber 2,7) dürfte (wie bereits angedeutet) wenigstens teilweise durch den Anteil des Kondens-Ammoniaks aus Kolonne e (Abb. 2) an dem durch die Regelpumpe  $h_1$  geförderten Ammoniak-Strom bedingt sein.

### Untersuchung über das Verhalten des Austauschsystems bei längerem Betrieb

Bei dem zweiten Synthesegas-Kreislaufversuch zur Ermittlung der Beständigkeit des ganzen Systems über einen längeren Zeitraum wurde (ebenso wie bei dem folgenden Versuch) die Temperatur der heißen Kolonne auf  $40^{\circ}\text{C}$  eingeregelt (mittlere Temperatur der kalten Kolonne  $-20^{\circ}\text{C}$ ) und das sich aus der anfänglichen Einstellung des Gas- und des Flüssigkeitsstromes ergebende Gegenstromverhältnis (von technischen Störungen abgesehen) konstant gehalten. (Betriebsbedingungen vgl. Tab. 1, 3. Spalte.) Die Ergebnisse dieses über 400 h ausgedehnten Versuches sind in Abb. 8 aufgetragen. Solange die Anlage störungsfrei lief, lag der Anreicherungs-faktor zwischen 3,2 und 3,6. Bei Störungen ging der Anreicherungs-faktor bis auf 1 zurück.

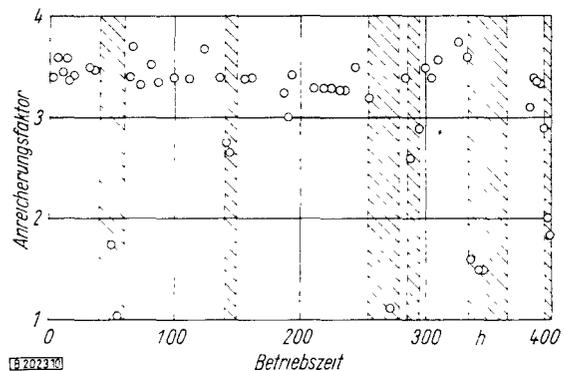


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf des Anreicherungs-faktors im Synthesegas-Kreislaufbetrieb, (Betriebsbedingungen s. Tab. 1)

Die Störungen, die in der Abbildung durch Schraffierung angedeutet sind, ergaben sich bei Ausfall einer Pumpe oder des Kompressors, durch zu hohen Gasdurchsatz (Überreißen der Kolonne) und bei Nachladen der Anlage mit frischem Synthesegas. In jedem Fall ließ die Anlage sich innerhalb kurzer Zeit wieder normal betreiben. Während des ganzen Versuches blieb die Konzentration des Kaliumamids unverändert bei dem anfangs eingestellten Wert.

### Untersuchung zur Reinigung des Synthesegases durch Wäsche mit flüssigem Ammoniak

Von den im technischen Synthesegas enthaltenen Verunreinigungen sollten sich wegen ihrer hohen Löslichkeit Wasserdampf- und Kohlendioxid-Spuren durch Wäsche mit Ammoniak wenigstens teilweise entfernen lassen. Um dies zu bestätigen, wurde im letzten Versuch das Synthesegas der Ammoniak-Fabrik der Farbwerke Hoechst im Durchgang durch die Anlage geschickt, nachdem es in einer kurzen Gegenstromkolonne mit frischem Ammoniak gewaschen worden war. (Be-

triebsbedingungen vgl. Tab. 1, 4. Spalte). Durch Bestimmung des Anreicherungsfaktors und der Kaliumamid-Konzentration sollte die Wirksamkeit der Gaswäsche überprüft werden.

Der anfänglich im Kreislaufbetrieb über 6 h gemessene Anreicherungsfaktor von 3,1 sank nach 80stündigem Durchgangsbetrieb bis auf 2,8 ab, s. Abb. 9. Parallel damit nahm die Kaliumamid-Konzentration von 36,5 auf 29 g/kg Ammoniak ab.

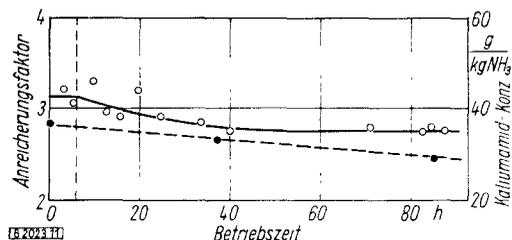


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf des Anreicherungsfaktors (o) und der Kaliumamid-Konzentration (•, rechte Ordinate) im Synthesegas-Durchgangsbetrieb; (Betriebsbedingungen s. Tab. 1)

Die Abnahme des Anreicherungsfaktors kann nicht mit Sicherheit auf die Verringerung der Amid-Konzentration zurückgeführt werden, da bei den Durchgangsvorversuchen der Gasdurchsatz, der von Hand geregelt wurde, nicht so gut konstant gehalten werden konnte, wie bei den Kreislaufversuchen. Daher sind von vornherein größere Schwankungen im Anreicherungsfaktor zu erwarten.

Bei einer Ammoniak-Menge in der Anreicherungsanlage von 100 kg entspricht die Abnahme der Kaliumamid-Konzentration um 7,5 g/kg Ammoniak der Zerstörung von 13,6 Mol Kaliumamid. Da während des Versuches  $1,6 \cdot 10^6$  Mol Synthesegas ( $450 \text{ Nm}^3/\text{h} \cdot 80 \text{ h}$ ) durch die Anlage gefahren wurden, muß das Synthesegas bei Eintritt in die Anlage reaktive Verunreinigungen in der Konzentration von 8,5 ppm Kaliumamid-Äquivalenten enthalten haben.

Das Ausgangsgas enthielt nach Angabe der Farbwerke Hoechst etwa 2 ppm CO und 5 ppm CO<sub>2</sub>, entsprechend 2 bzw. 10 ppm KNH<sub>2</sub>-Äquivalenten (je ein Mol dieser Gase reagiert mit ein bzw. zwei Mol Kaliumamid). Da das unter 200 at stehende Gas bei 0 °C mit Wasserdampf gesättigt war, enthält es außerdem etwa 60 ppm Wasserdampf (1 Mol Wasser reagiert mit einem Mol Kaliumamid). Wasserdampf und CO<sub>2</sub> lösen sich in Ammoniak und werden damit wenigstens teilweise bei der Gasreinigung ausgewaschen, während sich CO nicht entfernen läßt.

Von den in der Anlage mit dem Gasstrom eingeschleppten Verunreinigungen in Höhe von 8,5 ppm KNH<sub>2</sub>-Äquivalenten entfallen 2 ppm auf CO, so daß das Gas insgesamt etwa 6,5 ppm KNH<sub>2</sub>-Äquivalente an CO<sub>2</sub> und Wasserdampf enthält. Von dem Ausgangsgehalt dieser Verunreinigungen in Höhe von 70 ppm KNH<sub>2</sub>-Äquivalenten sind demnach durch die Gasreinigung etwa 90% entfernt worden.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Anreicherung von Deuterium zur Schwerwasser-Herstellung aus industriell erzeugtem Wasserstoffgas mit Hilfe des Ammoniak-Wasserstoff-Austauschsystems im Heiß/Kalt-Prozeß technisch möglich ist.

Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. E. W. Becker für die Forderung der Arbeit, Herrn D. Stoller und Herrn B. Schmeink danken wir für die Hilfe bei den Untersuchungen, Herrn K. Maurer für die massenspektrometrischen und analytischen Messungen.

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [B 2023]

## Literatur

- 1) W. P. Bebbington u. V. R. Thayer, Chem Engng. Progr 55, Nr. 9, 70 [1959]; W. P. Bebbington, J. F. Proctor, W. C. Scotton u. V. R. Thayer, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 290
- 2) Vgl. E. W. Becker, Heavy Water Production, Intern. Atomic Energy Agency Rev. Ser. Nr. 21, Wien 1962
- 3) J. Biegeleisen, BNL-Document C-4027 (1950); Proc. Intern. Symp. Isotope Separation, Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Corp., Amsterdam 1958
- 4) R. Haul, H. Ihle, H. Schurholz u. D. Blennemann, diese Ztschr. 33, 713 [1961]
- 5) P. J. Bourke u. J. C. Lee, Trans. Instn. chem. Engrs 39, 280 [1961]
- 6) E. Roth, Energie nucléaire 4, 332 [1962]
- 7) P. L. Reborja u. P. Duranti-Valentini, Energia nucleare 5, 388, 621 [1962]
- 8) B. Leirancois, J. M. Lerat u. E. Roth, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 91
- 9) E. W. Becker, Angew. Chemie 68, 6 [1956], DBP 1 003 698 (1957)
- 10) S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, R. W. Kessler u. U. Schindewolf, diese Ztschr. 34, 7 [1962]
- 11) E. W. Becker, R. P. Hübener u. R. W. Kessler, diese Ztschr. 30, 288 [1958]; 34, 105 [1962]
- 12) K. Bier, diese Ztschr. 28, 625 [1956]; 31, 22 [1959]
- 13) J. Ravoire, P. Grandcollot u. G. Dirian, J. Chimie physique 60, 130 [1963]