

KFK-92

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

FEBRUAR 1962

KFK 92

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

TEIL III: BEEINFLUSSUNG DER SPEZIFISCHEN AUSTAUSCHLEISTUNG  
DURCH ZUSATZSTOFFE

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



**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. B. H.  
Verwaltung der Zentralbibliothek

KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

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

### Teil III: Beeinflussung der spezifischen Austauschleistung durch Zusatzstoffe

Von Prof. Dr. E. W. BECKER, Dr. R. W. KESSLER und Dr. R. P. HUBENER

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule<sup>1)</sup>

Die Wirtschaftlichkeit des Hochdruckaustausches zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysator-Suspension wird vorwiegend durch die Kosten der Hochdruckkolonnen und des Katalysators bestimmt. Es wird untersucht, ob eine Verbesserung der spezifischen Austauschleistung durch Zusätze zur flüssigen oder gasförmigen Phase erreicht werden kann. Daneben interessiert die Frage, welche negativen Wirkungen die beim technischen Betrieb gegebenenfalls eingeschleppten Verunreinigungen auf die spezifische Austauschleistung haben können.

In dem früher erschienenen ersten Teil der Arbeit<sup>2)</sup> 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 Katalysator-Suspension strömte. Die Optimalbetrachtung wurde in Anlehnung an eine theoretische Untersuchung von K. Bier durchgeführt<sup>3)</sup>.

Im zweiten Teil<sup>4)</sup> wurde über den Aufbau und den Betrieb einer nach dem Heiß/Kalt-Prinzip arbeitenden halb-technischen Versuchsanlage berichtet, mit der die technische Durchführbarkeit des Verfahrens und die Gültigkeit der bei der wirtschaftlichen Abschätzung benutzten Voraussetzungen bewiesen werden konnte.

Bei der in den früheren Arbeiten pro Kolonnenvolumen erreichten Austauschleistung wird der Preis des schweren Wassers überwiegend durch den Kapitaldienst für die Hochdruckkolonnen und für den Katalysator bestimmt. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind daher vor allem Faktoren von Bedeutung, die diese Größen beeinflussen. Aus den Untersuchungen ging hervor, daß die Austauschkonstante, unter den erreichten Vermischungsbedingungen, vorwiegend von den Transportvorgängen zwischen den Phasen bestimmt wird. Das folgte u. a. aus der Tatsache, daß die mit einer gegebenen Katalysatormenge auf einem einzelnen Siebboden erzielbare Austauschleistung mit der Stömungsgeschwindigkeit des Gases in den Löchern des Siebbodens zunimmt (vgl. z. B. Teil I<sup>2)</sup> Abb. 8). Eine Vergrößerung der Austauschleistung war dabei stets mit einer Vergrößerung des Druckabfalls am Boden gekoppelt. Eine Vergrößerung des Druckabfalls ist aber bei den für den technischen Betrieb vorgesehenen Gegenstromkolonnen mit normalen Flüssigkeitsüberläufen wegen der Vergrößerung des erforderlichen Bodenabstandes problematisch. Im vorliegenden dritten Teil der Arbeit wird daher untersucht, ob eine Verbesserung der Austauschleistung, ohne wesentliche Erhöhung des Druckabfalls am Boden, durch Zusätze zur flüssigen oder gasförmigen Phase erreicht werden kann. Daneben interessiert die Frage, welche negativen Wirkungen die beim technischen Betrieb gegebenenfalls eingeschleppten Verunreinigungen auf die Austauschleistung haben können.

Die Versuche wurden mit der im Teil I<sup>2)</sup> beschriebenen Hochdruckapparatur in einem Autoklaven von 800 mm lichter Höhe und 120 mm lichter Weite unter Verwendung eines Siebbodens mit 230 Löchern von 1,0 mm Dmr. durchgeführt. Der Gasdurchsatz betrug  $3,3 \text{ m}^3_{\text{eff}}/\text{h}$ , der Wasser-

stoff-Druck 100 at, das Gasvolumen 13,3 l und die Temperatur  $30^\circ\text{C}$ . Als Katalysator diente eine Suspension von platinierter Aktivkohlepulver mit einem Gewichtsverhältnis Platin/Kohle = 0,1. Das Suspensionsvolumen betrug 0,3 l und die Katalysator-Konzentration bei der Mehrzahl der Versuche 20 g Kohle je Liter Suspension. Alle mit dem Gas und der Suspension in Berührung kommenden Teile der Apparatur bestanden aus nichtrostendem Stahl.

Neben der auf den Inhalt des Autoklaven bezogenen Austauschkonstante  $k^*$  wurde noch die Höhe der mit Gasblasen durchsetzten Suspensionsschicht über dem Siebboden bestimmt. Zur Messung während der Versuche diente ein V2A-Stab, der im Autoklaven elektrisch isoliert angebracht war und von außen mit magnetischer Kraftübertragung vertikal verschoben werden konnte. Als Schaumhöhe  $h_s$  wird die Höhe über dem Siebboden bezeichnet, bei der sich beim Eintauchen des Stabes in die Suspension der elektrische Widerstand zwischen Stab und Suspension sprunghaft verkleinert.

#### Zusätze zur flüssigen Phase Oberflächenaktive organische Stoffe

Bei der Auswahl von Zusätzen zur flüssigen Phase, die eine Vergrößerung der Austauschleistung bewirken sollen, wird man zunächst an handelsübliche Schäumer wie Pril<sup>®</sup>, Mersolat<sup>®</sup> oder dgl. denken. Es zeigte sich jedoch, daß diese verhältnismäßig großmolekulare Stoffe in der Katalysator-Suspension nur eine geringe spezifische Wirkung entfalten, was offenbar auf einer starken Adsorption dieser Stoffe am Aktivkohleträger des Katalysators beruht. So ergaben z. B. Pril-Zusätze von 5 g/l die bei reinem Wasser einen intensiven Schaum hervorrufen, bei einer Suspension von 35 g Katalysator/l noch keinen meßbaren Einfluß auf die Schaumbildung und die Austauschkonstante. Als sehr wirkungsvoll erwiesen sich dagegen niedermolekulare oberflächenaktive Stoffe wie organische Säuren, Alkohole, Ketone und Amine. Als Beispiel wurde Propanol näher untersucht.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Schaumhöhe  $h_s$  und der Austauschkonstante  $k^*$  vom Verhältnis der zugesetzten Propanol-Menge zur Kohlenmenge für verschiedene in g Kohle/l angegebene Katalysator-Konzentrationen. Die Schaumhöhe steigt bei allen drei Katalysator-Konzentrationen monoton mit der Propanol-Menge an. Dabei ist zur Erzeugung der gleichen Schaumhöhe um so mehr Propanol zu verwenden, je höher die Katalysatorkonzentration ist. Dies beruht offenbar darauf, daß auch beim Propanol ein großer Teil von der Aktivkohle adsorbiert wird. Die Austauschkonstante wird durch den Zusatz beträchtlich vergrößert: bei 60 g Kohle/l steigt sie stärker

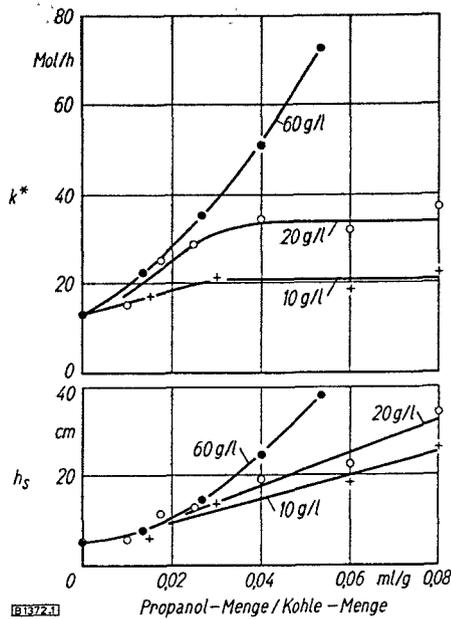


Abb. 1. Austauschkonstante  $k^*$  und Schaumhöhe  $h_s$  in Abhängigkeit vom Verhältnis Propanol-Menge/Kohlen-Menge für verschiedene in g Kohle/l angegebene Katalysator-Konzentrationen.

als linear mit der Propanol-Menge an und erreicht im untersuchten Bereich das Fünffache des Ausgangswertes. Bei 10 und 20 g Kohle/l geht sie nach einem anfänglichen Anstieg in einen Sättigungswert über, der um den Faktor 1,6 bzw. 2,6 höher als der Ausgangswert liegt.

#### Saure und neutrale anorganische Stoffe

Bekanntlich läßt sich die Schaumbildung des Wassers auch durch Zusatz von anorganischen Elektrolyten begünstigen. Ein solcher Effekt ist auch bei der Suspension zu beobachten. Abb. 2 zeigt den Einfluß von Natriumsulfat und Schwefelsäure. Die Katalysator-Konzentration beträgt dabei 20 g Kohle/l.

Die Schaumhöhe steigt in beiden Fällen mit wachsender Elektrolyt-Konzentration an. Dabei ist die schaum-bildende Wirkung des Salzes erheblich stärker als die der Säure. Die Austauschkonstante wird ebenfalls verändert: bei Zusatz von Schwefelsäure ergibt sich ein monotoner Anstieg, bei Zusatz von Natriumsulfat steigt  $k^*$  zunächst an und fällt bei Vergrößerung der Konzentration wieder ab. Im Bereich steigender Austauschkonstante besteht etwa der gleiche Zusammenhang zwischen  $k^*$  und der Schaumhöhe wie bei Zusatz von Propanol (vgl. Abb. 1 bei 20 g Kohle/l)<sup>5)</sup>.

#### Basische anorganische Stoffe

Aus Abb. 3 geht hervor, daß auch bei Zugabe von Natronlauge die Schaumhöhe ansteigt. Im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten Stoffen fällt aber die Austauschkonstante monoton ab, und zwar bereits in einem Konzentrationsbereich, in dem noch kein merkbarer Einfluß auf die Schaumhöhe vorliegt. Ein Zusatz von 0,002 Mol/l Suspension genügt, um die Austauschkonstante auf 90% des Ausgangswertes herabzusetzen. Das Suspensionswasser ist in diesem Fall praktisch noch neutral ( $p_H = 7,5$ ). Wird bei konstant gehaltener Natriumhydroxyd-Konzentration (0,1 Mol/l Suspension) die Katalysator-Konzentration variiert, so ergibt sich bis zu etwa 40 g Kohle/l ein nahezu linearer Anstieg der Austauschkonstante mit der Katalysator-Konzentration, während  $k^*$  ohne Zusatz von Natronlauge oberhalb etwa 10 g Kohle/l praktisch unabhängig von der Konzentration ist (Abb. 4). Es kann angenommen werden, daß die Wirkung der Natronlauge auf einer Katalysator-Vergiftung oder auf einer Verdrängung des Katalysators aus der Phasen-

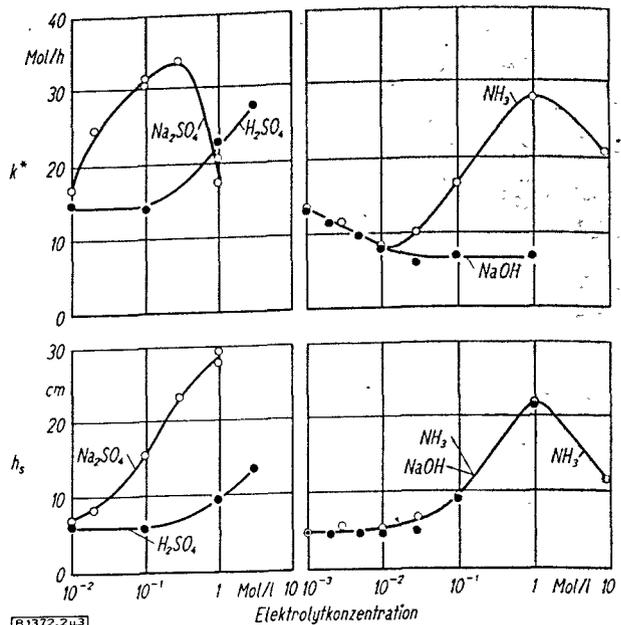


Abb. 2. Austauschkonstante  $k^*$  und Schaumhöhe  $h_s$  in Abhängigkeit von der Natriumsulfat- bzw. Schwefelsäure-Konzentration. (Katalysator-Konzentration 20 g Kohle/l.)

Abb. 3. Austauschkonstante  $k^*$  und Schaumhöhe  $h_s$  in Abhängigkeit von der Natriumhydroxyd- bzw. Ammoniak-Konzentration. (Katalysator-Konzentration 20 g Kohle/l.)

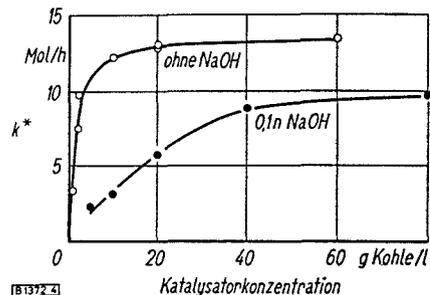


Abb. 4. Austauschkonstante  $k^*$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration ohne Natriumhydroxyd und mit 0,1 Mol Natriumhydroxyd je Liter Suspension.

grenzfläche Gas/Flüssigkeit beruht<sup>6)</sup>. Aus den Versuchen mit Natriumsulfat (Abb. 2) geht hervor, daß die  $Na^+$ -Ionen, zumindest bei niedrigen Konzentrationen, keine  $k^*$ -vermindernde Wirkung haben. Der negative Einfluß dürfte daher auf den  $OH^-$ -Ionen beruhen.

Mit dieser Vorstellung im Einklang ist die Tatsache, daß bei Zusatz von Ammoniak die Austauschkonstante im Bereich kleiner Ammoniak-Konzentration ebenfalls abnimmt (Abb. 3). Im Gegensatz zur Natronlauge steigt  $k^*$  bei höherer Ammoniak-Konzentration aber wieder an, durchläuft ein Maximum, das etwa doppelt so hoch liegt wie der Ausgangswert und fällt dann wieder ab. Dabei wird das Ansteigen und Wiederabfallen der Austauschkonstante von einem parallel laufenden Anstieg und Abfall der Schaumhöhe begleitet. Da sich bei Zusatz von Ammoniumsulfat der gleiche Anstieg von  $k^*$  wie bei Zusatz von Natriumsulfat (Abb. 2) ergibt, kann die negative Wirkung des Ammoniak nicht auf den  $NH_4^+$ -Ionen beruhen. Der Abfall der Austauschkonstante im Bereich kleiner Ammoniak-Konzentrationen dürfte demnach, wie bei der Natronlauge, von den  $OH^-$ -Ionen verursacht werden. Der Wiederanstieg der Austauschkonstante bei höheren Ammoniak-Konzentrationen könnte mit einer progressiven Verdrängung der  $OH^-$ -Ionen durch undissoziierten Ammoniak erklärt werden.

## Zusätze zur Gasphase

Der in einer Anreicherungsanlage zu verwendende Wasserstoff kann bis zu 30% Stickstoff sowie geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und anderen Schwefel-Verbindungen enthalten. Um einen Eindruck von der Wirkung dieser Substanzen zu erhalten, wurde der Einfluß von Stickstoff, Methan, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff auf die Austauschkonstante untersucht.

### Stickstoff

Nach Abb. 5 steigt  $k^*$  bei konstant gehaltenem Wasserstoff-Partialdruck (100 at) mit wachsendem Stickstoff-Partialdruck in dem in Frage kommenden Bereich etwa linear an. Der Stickstoff-Gehalt des für die Ammoniak-Synthese verwendeten Wasserstoff/Stickstoff-Gemisches hat demnach einen positiven Einfluß auf die Austauschkonstante. Da mit wachsendem Stickstoff-Zusatz nach Abb. 5 auch die Schaumhöhe vergrößert wird, dürfte der Anstieg von  $k^*$  auf der Verbesserung der Phasenvermischung durch die Erhöhung der Gasdichte beruhen.

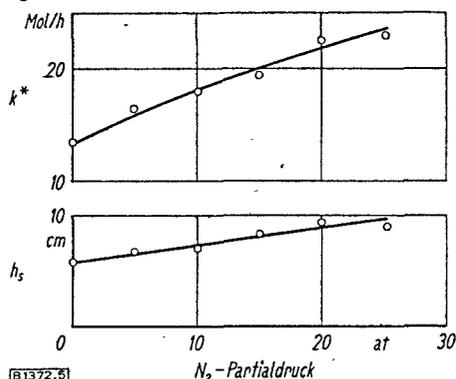


Abb. 5. Austauschkonstante  $k^*$  und Schaumhöhe  $h_s$  in Abhängigkeit vom Stickstoff-Partialdruck: (Wasserstoff-Partialdruck 100 at. (Katalysator-Konzentration 20 g Kohle/l.)

### Methan

Dieser Stoff ergab bei Partialdrucken von 1 und 5 at keine meßbare Änderung der Austauschkonstante und der Schaumhöhe.

### Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff wirkt bekanntlich beim Platin als starkes Katalysatorgift. Mit den nachfolgenden Untersuchungen sollten quantitative Angaben über die Giftwirkung unter den in technischen Kolonnen vorliegenden Vermischungsbedingungen gewonnen werden. Die Katalysator-Konzentration betrug wieder 20 g Kohle/l. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Austauschkonstante vom Molverhältnis Gift/Platin. Demnach bewirkt eine Zugabe, die einem Molverhältnis 0,27 entspricht, unter den gegebenen Vermischungsbedingungen eine Verringerung der Austauschkonstante auf die Hälfte des Ausgangswertes.

Für eine Anreicherungsanlage ist die Frage von Bedeutung, wieweit sich das einströmende Gift in der Katalysatorsuspension akkumuliert, d.h. welcher stationäre Wert der Austauschkonstante sich nach einiger Zeit einstellt. Um dieser Frage nachzugehen, wurde die gleiche Schwefelwasserstoff-Menge bei verschiedenen Partialdrucken in die Apparatur eingebracht: So wurde die Apparatur viermal hintereinander mit je 30 at Wasserstoff mit einem Schwefelwasserstoff-Partialdruck von 0,4 Torr gefüllt, das Gas 10 min umgepumpt, wieder entspannt und anschließend bei 100 at mit reinem Wasserstoff die Austauschkonstante bestimmt. In analoger Weise wurde Wasserstoff mit einem Schwefelwasserstoff-Partialdruck von 0,08 Torr zwanzigmal eingefüllt. Die gesamte auf diese Weise in die Apparatur eingebrachte Schwefelwasserstoff-Menge war bei beiden Versuchen gleich und entsprach einem Molverhältnis  $H_2S/Pt = 0,42$ . Nach zwanzig Füllungen war die Austauschkonstante auf 46%, nach vier Fül-

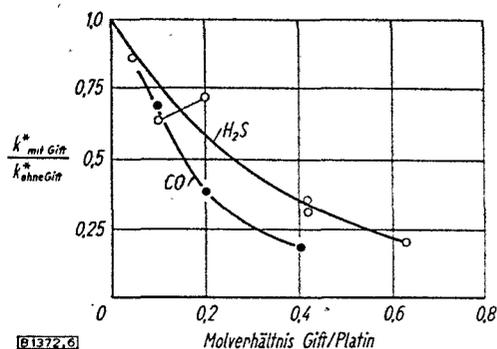


Abb. 6. Das Verhältnis ( $k^*$  mit Gift/ $k^*$  ohne Gift) in Abhängigkeit vom Molverhältnis Gift/Platin bei Zusatz von Schwefelwasserstoff bzw. Kohlenoxyd. (Katalysator-Konzentration 20 g Kohle/l.)

lungen auf 33% abgefallen. Bei einmaliger Zugabe der gleichen Schwefelwasserstoff-Menge hatte sich nach Abb. 6 eine Abnahme auf 33% ergeben. Die Vergiftung war also, unabhängig vom jeweiligen Partialdruck des Schwefelwasserstoffs, bei allen drei Versuchen etwa gleich groß. Hieraus ist zu entnehmen, daß sich Schwefelwasserstoff im untersuchten Konzentrationsbereich in der Katalysatorsuspension akkumuliert.

### Kohlenoxyd

Auch Kohlenoxyd wirkt bei Platin bekanntlich als starkes Katalysatorgift. Während die Austauschkonstante beim Zusatz von Schwefelwasserstoff bereits nach der für die Vorbereitung des Versuches erforderlichen Zeit von einigen Minuten auf einen stationären Wert abfiel, wurde beim Kohlenoxyd ein stationärer Wert von  $k^*$  erst nach mehrstündigem Umpumpen des Gasgemisches erreicht<sup>7)</sup>. Die in Abb. 6 für das Kohlenoxyd eingetragenen Meßwerte wurden nach neunstündigem Umpumpen gewonnen. Es zeigt sich, daß die spezifische Giftempfindlichkeit des Katalysators für Kohlenoxyd in der gleichen Größenordnung liegt wie für Schwefelwasserstoff<sup>8)</sup>.

Zur Untersuchung des Akkumulierungseffektes wurde beim Kohlenoxyd ein ähnlicher Versuch wie beim Schwefelwasserstoff durchgeführt. Wegen der langen Einstellzeit der Kohlenoxyd-Vergiftung wurde dazu ein Schüttelautoklav von 1 l Inhalt verwendet. Der Autoklav enthielt 0,3 l Suspension mit 5 g Kohle/l, die mit 1 ml  $D_2O$  versetzt war. Es wurde insgesamt sechsmal mit kohlenoxydhaltigem Wasserstoff auf 100 at gefüllt und nach jeder Füllung 8 bis 10 h bei Zimmertemperatur geschüttelt. Am Ende der auf die 3. und 6. Kohlenoxyd-Zugabe folgenden Schüttelperiode wurde die Austauschkonstante direkt im Schüttelautoklaven bestimmt. Dazu wurde die Geschwindigkeit der HD-Zunahme von frisch eingefülltem reinem Wasserstoff während einer anschließenden Schüttelperiode ermittelt. Die Austauschkonstante war nach der 3. bzw. 6. Kohlenoxyd-Zugabe auf 60 bzw. 70% des Ausgangswertes gefallen. Nach einmaliger Zugabe der gleichen insgesamt zugesetzten Kohlenoxyd-Menge ergab sich ein Abfall auf 10% des Ausgangswertes. Aus diesen Versuchen folgt, daß sich auch Kohlenoxyd im untersuchten Konzentrationsbereich in der Katalysator-Suspension akkumuliert.

## Diskussion der Ergebnisse

### Zusatzstoffe mit positiver Wirkung

Um zu beurteilen, in welchen Fällen der Zusatz von schaum erzeugenden Stoffen zu einem praktischen Erfolg führen kann, berechnen wir zunächst die auf die Volumeneinheit der Kolonne bezogene Austauschkonstante  $k$ . Da im vorliegenden Falle der Bodenwirkungsgrad sehr klein ist, hat eine Vertikalvermischung zwischen den Böden keine wesentliche Verminderung des Bodenwirkungsgrades zur Folge. Bei der Festlegung des Bodenabstandes braucht daher auf die Vollständigkeit der Phasentrennung beim Übergang von einem zum anderen Boden keine

Rücksicht genommen zu werden. Der Minimalwert des Bodenabstandes wird lediglich durch das Problem des Flüssigkeitsablaufes und durch technische Gesichtspunkte bestimmt.

Auf Grund von Druckabfallmessungen wurde bei der Abschätzung der spezifischen Aufwandsgrößen im Teil I<sup>2)</sup> ein Bodenabstand von 12 cm angenommen. Für die Katalysatorsuspensionen ohne Zusatz ergibt sich daraus nach Abb. 1 mit dem Bodendurchmesser von 120 mm bei allen untersuchten Katalysator-Konzentrationen der Wert  $k = 10$  Mol/h l. Um den Einfluß des Schaumes auf das spezifische Kolonnenvolumen abzuschätzen, denken wir uns in einer Gegenstromkolonne mit diesem Bodenabstand so viel Propanol zugesetzt, daß der Schaum gerade an den nächst höheren Boden heranreicht. Aus den Kurven der Abb. 1 ergeben sich auf diese Weise für 10, 20 und 60 g Kohle/l die  $k$ -Werte 15,4, 21,8 und 23,5 Mol/h l. Unter den angegebenen Bedingungen wäre demnach durch Zusatz von Propanol oder ähnlich wirkender Stoffe eine Vergrößerung der auf die Volumeneinheit der Kolonne bezogenen Austauschkonstante  $k$  um einen Faktor 1,5 bis 2,3 zu erwarten.

Variiert man den Bodenabstand unter der Nebenbedingung, daß der Schaum bis an den nächst höheren Boden heranreicht, so ergibt sich aus Abb. 1, daß  $k$  mit wachsendem Bodenabstand kleiner wird. Dieser Abfall ist um so ausgeprägter, je kleiner die Katalysatorkonzentration ist. In der Praxis wird man daher nur dann bei einem größeren als dem minimal möglichen Bodenabstand arbeiten, wenn die dadurch bedingte Vergrößerung des Kolonnenvolumens bei den Gesteigungskosten des schweren Wassers durch Einsparung an Katalysator und Kolonneneinheiten überkompensiert wird.

Ob sich Propanol oder ähnlich wirkende Zusätze zur flüssigen Phase in der Praxis ausnützen lassen, hängt von der Art der Anreicherungsanlage ab (vgl. dazu Teil II<sup>4)</sup>):

Beim Phasenumkehr-Betrieb würde ein großer Teil des Zusatzstoffes mit dem abgetrennten Katalysator auf den Kopf der Kolonne zurückströmen. Der Rest würde die Kolonne mit dem abfließenden Wasser verlassen und müßte fortlaufend durch Einspeisung in das Ausgangswasser ersetzt werden<sup>6)</sup>. Für eine Phasenumkehr-Anlage mit thermischer Wasserstoff-Erzeugung wären die im Wasser verbleibenden Zusatzstoffe ohne wesentliche Bedeutung: Die organischen Stoffe würden mit dem Wasser zersetzt werden, die anorganischen würden bei der stets erforderlichen Verdampfung des Wassers zurückbleiben und könnten gegebenenfalls wiedergewonnen werden. Bei einer Phasenumkehr durch Elektrolyse müßte das Wasser vor dem Eintritt in die Elektrolysezellen wahrscheinlich gereinigt werden, was unter Umständen einen nicht unerheblichen zusätzlichen Aufwand bedeuten würde.

Beim Heiß/Kalt-Betrieb ist die Verwendung des für die Untersuchung benutzten Propanols schon deshalb problematisch, weil nicht damit gerechnet werden kann, daß es unter den vorgesehenen Betriebsbedingungen der heißen Kolonne chemisch beständig ist. Bei den untersuchten Säuren und neutralen anorganischen Zusatzstoffen, die ebenfalls eine positive Wirkung auf die Austauschkonstante haben, muß mit einer erheblichen Korrosionswirkung, zumindest in der heißen Kolonne, gerechnet werden. Demnach dürfte keiner der untersuchten Zusätze zur flüssigen Phase für einen Betrieb in einer Heiß/Kalt-Anlage geeignet sein.

Von den untersuchten Zusätzen zur Gasphase hat nur Stickstoff eine positive Wirkung. Sie wird automatisch ausgenutzt, wenn das Ausgangsgas aus einer Ammoniak-Syntheseanlage stammt.

### Zusatzstoffe mit negativer Wirkung

Von den untersuchten Zusatzstoffen, die eine negative Wirkung auf die Austauschkonstante haben, sind vor

allem Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Natriumhydroxyd und Ammoniak von praktischer Bedeutung.

Bei elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff kommt lediglich eine Verunreinigung durch Natriumhydroxyd oder entsprechend wirkende Alkali-Verbindungen in Frage, die als Flüssigkeitsnebel aus den Elektrolysezellen mitgerissen werden können. Beim Phasenumkehrbetrieb würden diese Stoffe zwar im stationären Zustand bereits auf den unteren Böden der Kolonne quantitativ ausgewaschen werden und mit dem vom Katalysator abgetrennten Wasser in die Elektrolyse-Anlage zurückströmen. Die auf dem Katalysator adsorbierte und auf dem Weg über den geschlossenen Katalysatorkreislauf in die ganze Kolonne eingeschleppten Verunreinigungen würden aber vermutlich genügen, um die Austauschkonstante merklich zu verringern. Der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff müßte daher, sowohl beim Phasenumkehr- als auch beim Heiß/Kalt-Betrieb, möglichst vollständig von den fraglichen Verunreinigungen befreit werden.

Bei thermisch erzeugtem Wasserstoff ist mit einer Beimischung von Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu rechnen. Es ist klar, daß bei dem verwendeten Platin-Katalysator stark kohlenoxydhaltige Gase, wie sie z. B. bei der Fischer-Tropsch-Synthese benutzt werden, für die Schwerwasser-Gewinnung nach den beschriebenen Verfahren nicht in Frage kommen. Für andere Hydrierverfahren und für die Ammoniak-Synthese stellt Kohlenoxyd, ebenso wie Schwefelwasserstoff, ein starkes Katalysatorgift dar. Diese Stoffe sind daher aus den entsprechenden Ausgangsgasen stets weitgehend entfernt. Die Wirkung der restlichen Verunreinigungen dürfte sich durch eine kontinuierliche Regenerierung des Suspensionskatalysators in erträglichen Grenzen halten lassen.

Den Firmen Degussa, Frankfurt/M., und Friedrich Uhde GmbH., Dortmund, danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Herrn J. Dröge danken wir für die Hilfe bei den Versuchen. Die massenspektrometrischen Analysen wurden von Herrn K. Maurer und Herrn G. Schüler durchgeführt.

Eingegangen am 4. Juli 1961 [B 1372]

### Literatur und Anmerkungen

- 1) Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen Degussa, Frankfurt/M., und Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, ausgeführt.
- 2) E. W. Becker, R. P. Hübener u. R. W. Kessler, diese Ztschr. 30, 288 [1958]; im folgenden als Teil I bezeichnet.
- 3) K. Bier, diese Ztschr. 28, 625 [1956]; 31, 22 [1959].
- 4) S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, R. W. Kessler u. U. Schindewolf, diese Ztschr. 34, 7 [1962]. im folgenden als Teil II bezeichnet.
- 5) Ein ähnliches Ergebnis wurde bei Zusatz von Eisen(II)-sulfat und Phosphorsäure erhalten.
- 6) Bei statischen Niederdruck-Versuchen, bei denen der Katalysator auf einen Glaswolleträger aufgebracht war, wirkt Natriumhydroxyd ebenfalls verzögernd auf die Austauschgeschwindigkeit (Dissertation M. Kenawy, Karlsruhe 1961). Es ist anzunehmen, daß die Natronlauge zumindest in diesem Falle als Katalysatorgift wirkt, da eine Beeinflussung des Stofftransportes an den Katalysator unter diesen Versuchsbedingungen kaum zu verstehen wäre.
- 7) Der Unterschied im Zeitverhalten von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff kann zumindest teilweise auf die etwa hundertmal geringere Löslichkeit des Kohlenoxyds in Wasser zurückgeführt werden.
- 8) Auch die spezifische Giftwirkung von Natriumhydroxyd und Ammoniak (Abb. 3) liegt im Bereich kleiner Konzentrationen in derselben Größenordnung wie die von Schwefelwasserstoff.
- 9) Eine Rückgewinnung von Propanol aus dem ablaufenden Wasser dürfte aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommen. Unter der Annahme, daß 50% auf der Aktivkohle adsorbiert ist, würde der Verbrauch an Propanol bei einer Konzentration von 1 g/l Suspension und einem Kilopreis für Propanol von 1,— DM den D<sub>2</sub>O-Preis mit etwa 3,— DM/kg D<sub>2</sub>O belasten. Der Verkaufspreis des in den USA erzeugten schweren Wassers beträgt z. Zt. etwa 250,— DM/kg.