

26. Februar 1941. Ca.

Anlage zur Entfernung von Sauerstoff aus der Kohlensäure in der Harnstoff-Fabrik Op. 283.

Die zerstörende Wirkung, die geringe Mengen Sauerstoff in der Hochdruckanlage Op. 283 hatten, ist im Bericht vom 8.4.40 beschrieben. Allein schon durch bewusstes Niedrighalten des Sauerstoffgehaltes in der Kohlensäure (nicht über 0,01 %) war es gelungen, die Korrosion in der Harnstoffanlage weitgehend zu verhindern.

Zur Beseitigung dieses letzten Restes und zum Abfangen un beobachteter Sauerstoffflüsse von der Schwefelreinigung her schlug Herr Dr. Kaiser Mitte 38 Versuche vor, mit Hilfe des in der Kohlensäure in genügender Menge vorhandenen Wasserstoffs den Sauerstoff auf katalytischem Wege herauszuholen.

Vorläufige Versuche zeigten zunächst, dass sich diese Reaktion durch Verwendung von Platinsbest als Katalysator trotz der hohen vorliegenden Kohlensäure-Konzentration bei 130 - 140° C und 75 atü quantitativ herbeiführen lässt:

Aus 0,3 m³/Std. Kohlensäure mit 0,04 % Sauerstoff entfernen 30 g Platinsbest bei 130 - 140° C und bei 75 atü den O₂ vollständig.

	% CO ₂	in 100 ccm Restgas sind ca			
		O ₂	CO	H ₂	N ₂
Vor der Verbrennung	98,0	2,2	11,2	60,3	26,3
Nach " "	98,0	0,0	11,2	59,4	29,4

Bei einer Tageserzeugung von 240 t Harnstoff sind etwa 4120 m³/Std. Kohlensäure zu reinigen, was 420 kg (1) Platinsbest erfordert hätte. Damit waren wir an den Punkte ange-

- 2 -

langt, einen billigeren Kontakt suchen zu müssen. Hier machte uns Herr Obering. Bohn auf ein Verfahren der Norsk Hydro aufmerksam, von dem er anlässlich eines norwegischen Besuches in der Ammoniakfabrik Op Kenatals erhalten hatte. Norsk Hydro teilte uns die Arbeitsweise mit:

Ungereinigte Kohlensäure wird zur Entfernung von mitgerissener Luft und von Stickoxyden bei 325° - nach Zuzusatz von 1 - 2 % Wasserstoff - mit einer Geschwindigkeit von 3000 m³/Std./m² Kontakt über einen Kupfer-Nickel-Katalysator bei gewöhnlichem Druck geleitet.

Mit der gleichzeitig zur Verfügung gestellten Kontaktprobe kamen wir zu folgendem Ergebnis:

I. Bei gewöhnlichem Druck.

Mit der Arbeitstemperatur von Norsk Hydro von 325°, auch mit 250°, erhält man als unerwünschte Nebenreaktion CO - Bildung; als günstig erwiesen sich 220°, bei 150° ist die Sauerstoff-Entfernung nicht sehr vollständig

Kontaktmenge	0.350 Liter		0.350 l		0.350 l		0.350 l	
Gasmenge m ³ /Std.	1.3		1.3		1.0		1.0	
Temperatur	325°		250°		220°		150°	
Kohlensäure enthält CO ₂ %:	vor Kontakt		nach Kontakt		vor Kontakt		nach Kontakt	
	98.4	98.6	98.0	98.4	98.2	98.6	98.2	98.2
Restgas der CO ₂ enth. %								
O ₂	1.0	0.0	2.0	0.0	3.6	0.0	2.0	0.8
CO	6.0	73.2	3.0	27.8	3.8	5.0	4.4	4.6
H ₂	68.4	6.7	70.3	46.7	63.7	67.7	74.3	72.1
H ₂	23.6	20.1	24.7	25.5	28.9	27.3	19.3	22.5

3 -

IV. Unter 75 atü Druck:

lassen sich aus einem 98.6 %igen Kohlenäure bei 220° und 0.350 l Kontakt 1.4 % O (im Restgas) bei 33 m³/Std. Gasgeschwindigkeit herausholen, bei 37 m³ trat unter gleichen Bedingungen unvollständige Sauerstoff-Entfernung ein, dergleichen bei 180° bei 17 m³/Std. Diese Ergebnisse genügten, um die ungefähre Grösse des für den Betrieb benötigten Ofens zu errechnen.

Unsere Anfrage im September 39 bei Norsk Hydro, ob man uns 50 kg des Kontakts liefern wolle, wurde verneint mit dem Hinweis, dass "ihr Land nicht wisse, wie es mit verschiedenen Waren, so auch Metallen während des Kriegs versorgt werden könne". Auf weitere Anfrage erhielten wir Angaben über die Herstellung des Kontakts:

50 kg Ni und 5.5 kg Cu werden in 350 kg 40 %iger Salpetersäure gelöst. 1000 l Naturbimsstein (4 - 6 mm Korngrösse) werden mit der Lösung überspritzt. Die nasse Masse wird darauf in einen isolierten, abgedichteten Behälter gebracht, wo sie langsam in einem warmen Luftstrom erhitzt wird, bis die Temperatur 300° erreicht. Hierdurch wird die Nitrate in Oxide übergeführt, die Farbe geht von Grün in Schwarzbraun über. Nach vorsichtigem Abreiben des Staubes ist die Masse gebrauchsfertig, indem die Reduktion mit Wasserstoff zu Ni und Cu in der Katalysatorkolonnie selbst stattfindet.

Ein von uns und von der Neukontaktmasse-Fabrik nach dieser Angabe hergestellter Kontakt stimmte der Analyse nach gut mit dem norwegischen überein:

- 4 -

	Op 283	Harveg. Kontakt	Neukontakt- mass-Fabr.
SiO ₂	55.44 %	65.20 %	63.1 %
Al ₂ O ₃	12.37 %	12.52 %	11.1 %
Fe ₂ O ₃	1.34 %	2.89 %	3.59 %
P ₂ O ₅	0.007%	0.007%	
CaO	0.72 %	0.70 %	0.88 %
MgO	0.20 %	0.13 %	0.29 %
K ₂ O	7.03 %	7.56 %	9.33 %
Na ₂ O	1.14 %	1.11 %	1.19 %
SO ₃	0.034%	0.29 %	0.14 %
H ₂ O	3.65 %	3.83 %	3.29 %
K ₂ O	4.48 %	4.52 %	3.88 %
Y ₂ O ₃	0.10 %	0.093%	0.13 %
Glukverlust	2.79 %	1.31 %	2.42 %
C	0.047%		
Wasser bei 120°			0.26 %

Die jetzige Anlage (Skizze S. 6)

Reinkohlensäure, 150 atü, 40 - 50° warm, also noch gasförmig, vom Gaskompressoren-Betrieb kommend, geht durch den Wärmeaustauscher A, den sie mit 130° verlässt. Im Erhitzer B, der mit 40 atü Dampf geheizt ist, erreicht sie 220 - 230°. Danach kommt sie in den Kontaktofen C, ein Hochdruckrohr 300 mm Ø, 8000 mm lang mit 480 l Kontakt (Ofen D steht in Bereitschaft). Von da geht die sauerstofffreie CO₂ mit 220° in den Wärmeaustauscher, wo sie ihre Hauptwärme abgibt; mit 65 - 70° verlässt sie ihn, um in Verflüssiger dann verflüssigt zu werden.

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

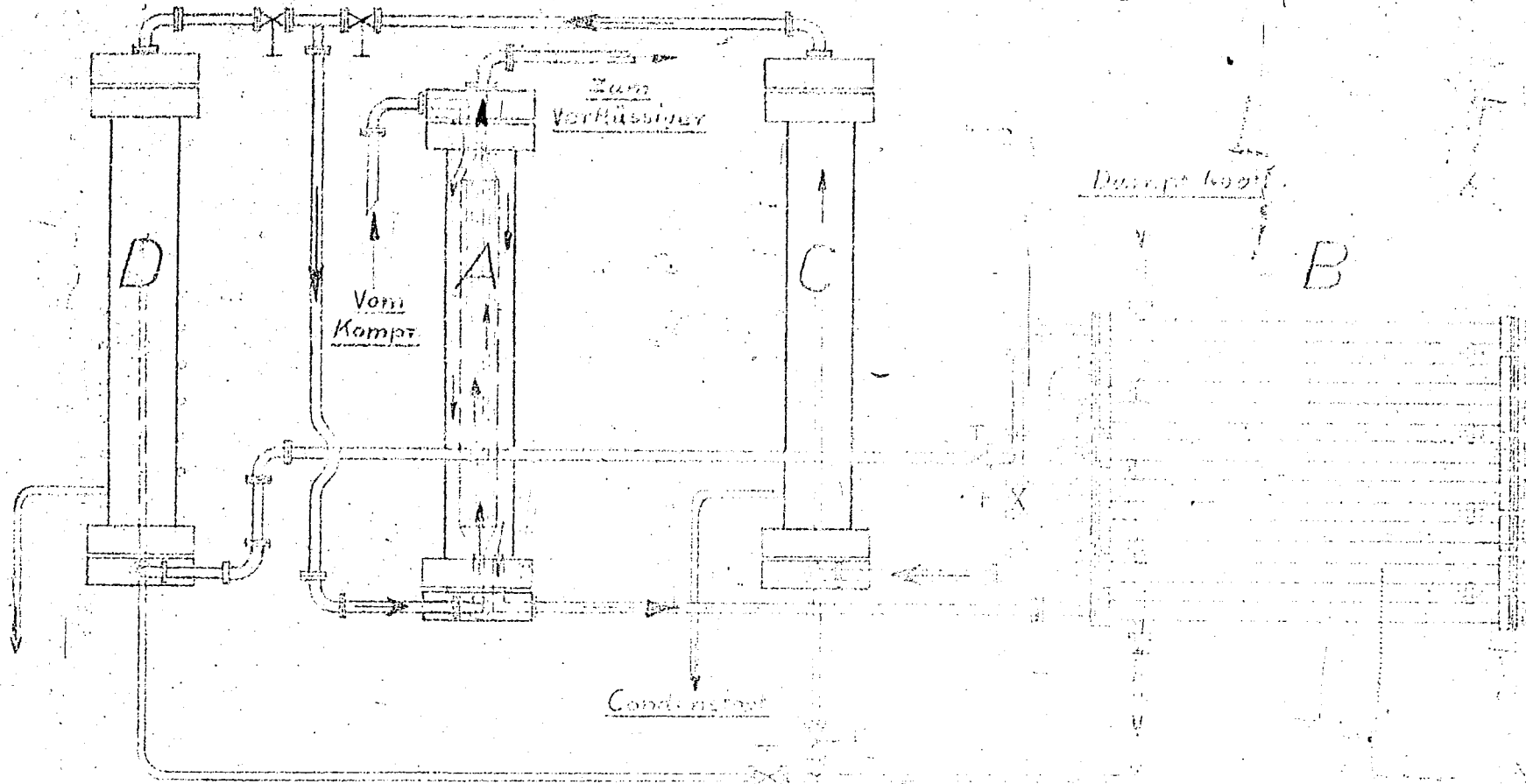
- 5 -

B e i m e r k u n g : In Vergleich zu den Versuchsgrundlagen ist die Anlage zwar mehrfach überdimensioniert. Das verlangt aber die eine ihrer eingangs erwähnten Aufgaben, starke Sauerstoffflüsse abzufangen. Es hat aber auch den Vorteil, dass absichtlich ein ziemlich hoher Sauerstoffgehalt der Kohlensäure mitgegeben werden kann, der entsprechend mehr Wasserstoff aus der Kohlensäure heraus schafft und das im Betrieb lästige Restgas vermindert.

Analyse vom 19.1.41

2500 m³ Gas/Std., 150 Std

	CO ₂ Geh.	100 ccm Restgas enthalten			
		O ₂	CO	H ₂	N ₂
Vor der Anlage	99.8	5.0	11.8	52.0	31.2
Nach " "	99.8	9.0	14.0	49.2	36.8



Sauerstoff-Entfernungs-Anlage.

Op. 283