

Betreff: Versuche zur CO - Konvertierung  
PH<sub>3</sub>-haltiger Gase.

Klasse

2169-39

Abteilung

Patent:

30/4.03

Nr.

Report des Herrn Dr. Friederici

vom 26. Februar 1941

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden  
Abteilungen:

| Empfänger            | Eingang | Weiter | Unterschrift |
|----------------------|---------|--------|--------------|
| Stickstoff-Direktion |         |        |              |
| Herrn Dr. Gloth      |         |        |              |
| Herrn Dr. Lohmeyer   |         |        |              |
| Herrn Dr. Rabe       |         |        |              |
| Herrn Dr. Friederici |         |        |              |
| Armon.-Labor.        |         |        |              |
| Merseburg            |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |
|                      |         |        |              |

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archivs:

Oppau, den 26. Febr. 1941. C.

Versuche zur CO - Konvertierung PH<sub>3</sub>-haltiger Gase.  
=====

Die Bayer. Stickstoff-Werke A.G., Piesteritz, beabsichtigen, die Abgase der Karbidöfen, welche bisher als Heizgase Verwendung finden, in ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch überzuführen und für besondere Zwecke zu verwenden. Die Analyse des Karbidofengases ist folgende:

|         |                   |                  |
|---------|-------------------|------------------|
| 4,0     | %                 | CO <sub>2</sub>  |
| 65,0    | %                 | CO               |
| 12,0    | %                 | H <sub>2</sub>   |
| 18,0    | %                 | H <sub>2</sub>   |
| 0,5     | %                 | CH <sub>4</sub>  |
| 0,5     | %                 | O <sub>2</sub>   |
| 0 - 10  | mg/m <sup>3</sup> | H <sub>2</sub> S |
| 20 - 50 | "                 | org. S.          |
| 0 - 2   | "                 | P                |

Die Konvertierung des CO soll unter Druck vorgenommen werden. Versuche, ob sich unser Oppauer Druckkonvertierungssystem für Gase mit hohem CO-Gehalt eignet, sollen in Op 4 durchgeführt werden. Vor Beginn dieser Betriebsversuche war jedoch festzustellen, ob der im Gase enthaltene Phosphorwasserstoff keine Schädigungen des Braunoxydkontaktes hervorruft. Zu diesem Zwecke wurden Versuche im Laboratorium der Gasfabrik Op 299 gemeinsam mit Herrn Dr. Lohmeyer durchgeführt.

Die Versuchsapparatur ist in der Skizze (Anlage 1) dargestellt. Es wurde mit entschwefeltem Mischgas gefahren, welches folgende Durchschnitts-Analyse hatte :

|      |         |                 |
|------|---------|-----------------|
| 4,6  | %       | CO <sub>2</sub> |
| 38,7 | %       | CO              |
| 35,6 | %       | H <sub>2</sub>  |
| 0,2  | %       | CH <sub>4</sub> |
| 20,9 | %       | H <sub>2</sub>  |
| 0,2g | org. S. |                 |

Das Gas durchströmte zur Messung ein Kapillar-Manometer und eine Gasuhr, hierauf erfolgte bei A die Zugabe des PH<sub>3</sub> und im Verdampfer B die Zugabe des Wasserdampfs. Anschliessend wurde die Konvertierung des CO im Kontaktofen C mittels unseres normalen Braunoxyd-Kontakts

durchgeführt, das Gas heruntergekühlt und analysiert. Um eine genaue Dosierung des  $\text{PH}_3$  <sup>1)</sup> zu gewährleisten, wurde dasselbe mit der rd. 7-fachen Menge Gas in den Gaspipetten E gemischt verwendet. Durch Zutropfen von Wasser aus der Flasche D in die Gaspipetten E, wobei durch die Anwendung des Boyle-Mariotte'schen Prinzips ein ganz gleichmässiger Zulauf gewährleistet war, erfolgte die Zugabe des  $\text{PH}_3$  in den Gasstrom. Die Einstellung der Wasserdampfmengen im Verdampfer B kann durch Regulierung der Temperatur des Tauchsieders (Or-Ni-Draht) mittels eines elektrischen Widerstands sehr genau vorgenommen werden.

Die Versuchsbedingungen waren folgende :

|                    |                      |            |         |
|--------------------|----------------------|------------|---------|
| Ofen $\varnothing$ | 50 mm                | Füllhöhe   | 1280 mm |
| Kontaktmenge :     | 2 500 Ltr.           | =          | 3 100 g |
| davon              | 200 ccm              | 7 - 9 mm   | Körnung |
|                    | 2 300 ccm            | 5 - 7 mm   | Körnung |
| Belastung :        | 400 Ltr.             | Mischgas/h |         |
| Dampfmenge :       | 360 g/h              |            |         |
| $\text{PH}_3$ :    | 10 mg/m <sup>3</sup> | Mischgas   |         |
| Ofendruck :        | 700 - 800 mm         | WS         |         |
| Ofentemperatur:    | oben                 | 30 MV      | = 543°  |
|                    | Mitte                | 24 "       | = 442°  |
|                    | unten                | 20 "       | = 373°  |

Die Menge des  $\text{PH}_3$  im Eingangs- und Ausgangsgas wurde laufend kontrolliert. Die Bestimmung wurde in der Weise durchgeführt, dass eine bestimmte Gasmenge mit Sauerstoff verbrannt über Platin geleitet und die Verbrennungsgase anschliessend mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Natronlauge gewaschen wurden. Die entstandene Phosphorsäure wurde hierauf durch Ausfällung bestimmt.

Ein Vergleichsversuch mit  $\text{PH}_3$ -freiem Gas lief diesem Versuch parallel. Die Versuche wurden vom 6.11.39 - 3.4.40 durchgeführt.

Das Ergebnis der Versuche war, dass in Bezug auf die Umsetzung des  $\text{CO}$  die Gegenwart geringer Phosphormengen keine Rolle spielt. Bei bei-

1) Die Herstellung des  $\text{PH}_3$  wurde nach Moser, die Reindarstellung von Gasen, S. 98 aus Kalziumphosphid und Wasser vorgenommen.

- 3 -

den Versuchen lag der CO-Gehalt des konvertierten Gases zu Beginn des Versuches bei 1,9 - 2,2 % CO, am Ende bei 2,1 - 2,5 % CO.

Die Bestimmung des  $\text{PH}_3$  im konvertierten Gase ergab Werte, die zwischen 0,2 und 1,0  $\text{mg}/\text{m}^3$  lagen; der  $\text{PH}_3$  wurde also zum größten Teil vom Kontakt zurückgehalten. Eine Durchschnittsprobe des Kontakts der oberen Schicht, deren Körner zum Teil einen weissen Beschlag zeigten, ergab die folgende Analyse :

|                         |         |                                  |                 |
|-------------------------|---------|----------------------------------|-----------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 82,29 % | $\text{Na}_2\text{O}$            | 2,64 %          |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 6,15 %  | $\text{K}_2\text{O}$             | 0,27 %          |
| $\text{TiO}_2$          | 0,50 %  | $\text{P}_2\text{O}_5$           | 1,09 %          |
| $\text{CaO}$            | 1,27 %  | <u>P (flüchtig)</u>              | <u>0,0025 %</u> |
| $\text{MgO}$            | 2,43 %  | S gesamt                         | 1,08 %          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1,16 %  | C                                | 0,71 %          |
| $\text{SiO}_2$          | 0,25 %  | $\text{H}_2\text{O} (105^\circ)$ | 0,67 %          |

Der Phosphor wird also zum größten Teil als Phosphat und nur spureweise als Phosphid vom Kontakt gebunden. Die Salzabscheidung auf der oberen Kontaktschicht hatte zu einer Erhöhung des Widerstands des Ofens geführt. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Erscheinung bei dem geringen P-Gehalt des Karbidofengases keine große Rolle spielen wird. Gegebenenfalls müsste von Zeit zu Zeit die oberste Kontaktschicht entfernt werden.

#### Zusammenfassung.

Es ist von den Bayer. Stickstoff-Werken A.G., Piesteritz, beabsichtigt,  $\text{PH}_3$ -haltige Karbidofen-Abgase zur Gewinnung eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches zu konvertieren. Um festzustellen, ob durch einen  $\text{PH}_3$ -Gehalt des Gases eine Schädigung des Braunoxydkontaktes stattfindet, wurden Laboratoriums-Versuche mit  $\text{PH}_3$ -haltigem Mischgas durchgeführt. Dem Gase wurden 10  $\text{mg PH}_3/\text{m}^3$  zugegeben.

Es wurde festgestellt, dass eine Schädigung der Aktivität des Kontakts nicht eintritt, und innerhalb der Versuchsdauer von rd. 5 Monaten die gleiche Endanalyse von 1,9 - 2,5 % CO im konvertierten Gase wie bei  $\text{PH}_3$ -freiem Gase erzielt wird.

Das  $\text{PH}_3$  geht nur in geringer Menge unverändert durch den Kontakt hindurch; der grösste Teil findet sich als Natriumphosphat wieder, welches zum Teil einen weissen Beschlag auf den Kontaktkörpern der oberen Schicht bildet. Eine durch diese Abscheidungen verursachte Widerstandserhöhung des Ofens kann möglicherweise zu einem vorzeitigen Auswechseln der oberen Kontaktschicht führen. -

*F. M. de Vries*

# Einlage I

