

Über ein Absorptionsmittel zur Auswaschung und Gewinnung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen

Von Dr. Hans Deringer

Gaswerk Winterthur

1. Das Problem

Die Auswaschung und Gewinnung von CO aus Gasgemischen ist u. a. für die Entgiftung des Stadtgases, die Reinigung des Ammoniaksynthese-Gases und für die Gewinnung von CO aus technischen Gasen zwecks Verwendung zu Synthesen von Interesse.

Der Verfasser befaßte sich mit der CO-Absorption speziell im Hinblick auf die Stadtgasentgiftung. Die oxydative Konvertierung des CO mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ über Katalysatoren bei ca. 400° C, die im letzten Jahrzehnt im Vordergrund des Interesses stand, hat zur Folge, daß für die Abgabe einer bestimmten Menge Gas mit bestimmtem Heizwert ungefähr soviel mehr Kohle in Prozenten aufgewendet werden muß, wie das Vorgas Volumprozent CO enthält. Der Mehrkohlendurchsatz für eine bestimmte Gasabgabe kann je nach dem Preisverhältnis zwischen Kohle und den Nebenprodukten wirtschaftlich vorteilhaft oder nachteilig sein: vorteilhaft dann, wenn der Erlös aus den Nebenprodukten die Ausgaben für die Kohlen deckt, nachteilig aber, wenn dies nicht der Fall ist. Wenn ein hoher Kohlendurchsatz bei konstanter Gasabgabe aus wirtschaftlichen Gründen erwünscht ist, so kann ein solcher mit einfacheren Mitteln, als dies die CO-Konvertierung ist, nämlich durch Wahl gasärmerer Kohlen, Beheizung der Gaserzeugungsöfen mit Stadtgas anstatt mit Koks, billiger und in größerem Maße erreicht werden. Durch die Auswaschung des CO aus dem Gas entsteht im Gegensatz zur oxydativen Konvertierung ein Endgas mit höherem Heizwert, weshalb zum voraus durch entsprechenden Mehrzusatz von Zusatz-, z. B. Wassergas, ein Vorgas von geringerem Heizwert erzeugt werden darf. Der Koksauwand für die Erzeugung des Mehr von Wassergas wird dabei durch Verwendung des zurückgewonnenen CO in der Unterfeuerung vollständig aufgewogen. Die Möglichkeit der Konjunkturausnutzung bleibt voll gewahrt. Auch Überlegungen mehr betriebstechnischer Art — Waschprozesse sind verhältnismäßig einfach und in Gaswerkbetrieben das übliche Verfahren der Gasaufbereitung, während katalytische Prozesse bei erhöhter Temperatur eher als betriebsfremd zu be-

zeichnen sind — veranlaßten den Verfasser, die Entgiftung des Stadtgases durch Absorption zu studieren. Im nachfolgenden soll lediglich über Laboratoriumsversuche berichtet werden, während die Resultate mit einer Pilot-Anlage, die technischen Folgerungen und die Ausgestaltung der Entgiftungsapparatur späteren Veröffentlichungen vorbehalten bleibt.

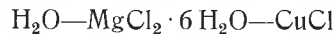
2. Allgemeines über das Absorptionsmittel

Das zu findende Absorptionsmittel soll das CO bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in möglichst großer Menge aufnehmen und so stark binden, daß eine Entgiftung bis auf 1 Volumenprozent CO des Stadtgases möglich ist. Die Regenerierung der Waschflüssigkeit soll aber auch möglichst ohne Erwärmung, allein durch Evakuierung genügend weit erfolgen, so daß diese ohne Ergänzung durch frisches Absorptionsmittel im Kreislauf Absorption—Desorption ihre Funktion erfüllen kann. Diese Forderungen ergeben sich aus wirtschaftlichen Überlegungen. Die Absorption unter Atmosphärendruck und die Evakuierung von nur ca. 10 bis 15 % CO des Gesamtvolumens ist energiewirtschaftlich vorteilhafter als die Kompression des Gesamtvolumens und der umlaufenden Waschflüssigkeit auf hohen Druck und die CO-Abscheidung lediglich durch Entspannung des Absorptionsmittels auf Atmosphärendruck. Der Wärmeaufwand zur Erwärmung der umlaufenden Flüssigkeit um nur einige 10° C wäre wirtschaftlich ebenfalls nicht tragbar.

Die Verlegung des Kreislaufes in das Unterdruckgebiet schließt die Verwendung der in der Ammoniaksynthese verwendeten ammoniakalischen oder aminhaltigen Lösungen sowie der salzsauren Lösungen von CuI-Salzen aus. Wir haben deshalb eine große Zahl von CuI-Verbindungen in neutralen wässrigen Salzlösungen nach den Methoden untersucht, wie sie nachstehend noch geschildert werden. Es wurde gefunden, daß CuCl gelöst und suspendiert in konzentrierten MgCl₂-Lösungen mit Bodenkörper besonders günstig arbeitet und die gestellten Forderungen weitgehend erfüllt.

3. Die Löslichkeit im System $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}$

Da aus der Literatur keine Angaben über die Löslichkeit des Dreikomponentensystems



bekannt sind, haben wir selber Untersuchungen vorgenommen, so gut, wie dies in einem Betriebslaboratorium möglich ist. Besondere Vorsorge mußte auf den Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Licht geachtet werden. In Abb. 1 sind die Sättigungsisothermen bei 20°C dargestellt. Daraus ist ersichtlich, wie die Löslichkeit des CuCl mit zunehmender Konzentration mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von praktisch 0% für reines Wasser bis ca. 20% zunimmt und wie die Sättigungskonzentration des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der CuCl -Konzentration abnimmt.

Sättigungsisothermen (20°) Dreikomponentensystem $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}$

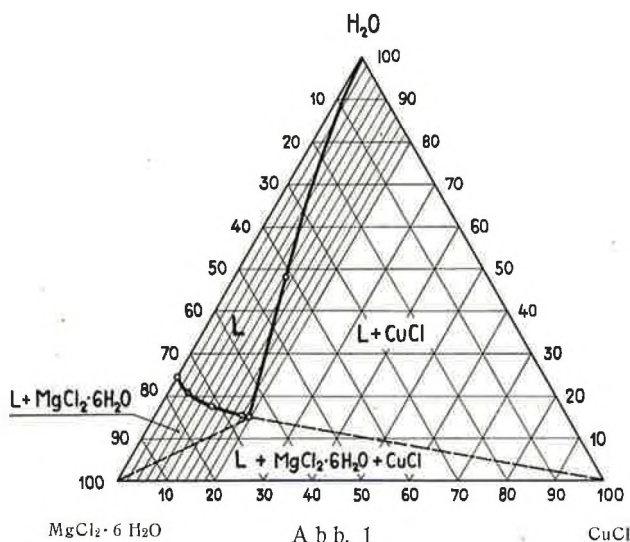


Abb. 1

4. Der CO -Sorptiondruck der Absorptionsmittel

Der Einfachheit halber ist im nachfolgenden von «Sorptiondrucken» die Rede, obwohl CO -Aufnahme und -Abgabe in den Lösungsmitteln keine Absorptionen und Desorptionen allein in physikalischem Sinne darstellen, sondern zum mindesten von chemischen Umsetzungen begleitet sind. Mit mehr Berechtigung müßte vom «Dissoziationsdruck» der $\text{CuCl}-\text{CO}$ -eventuell MgCl_2 -Verbindungen gesprochen werden, wie dies aus den folgenden Erörterungen noch hervorgehen wird. Die Kenntnis der Sorptionsdrücke in Abhängigkeit von Temperatur, Zusammensetzung des Absorptionsmittels und Aufladung mit CO ist wesentlich für die Beurteilung der Absorptionsmittel in der Praxis der CO -Waschung. Je niedriger der Sorptionsdruck ist, um so rascher und, was besonders wichtig ist, um so weitgehender wird das CO

dem Gasgemisch entzogen werden; um so niedriger wird freilich auch der Evakuationsdruck bei der Regenerierung der Flüssigkeit gehalten werden müssen.

Apparatur zur Bestimmung der Zersetzungsdruck-Isothermen

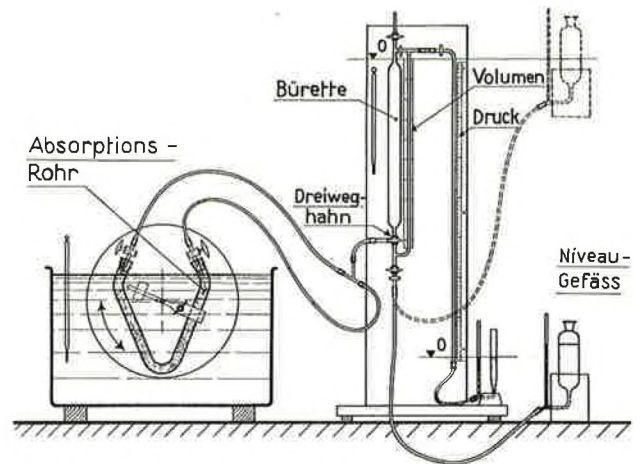


Abb. 2

Das Meßverfahren. In einem V-förmig gebogenen, mit Glasperlen gefüllten Rohr (Abb. 2) werden ca. 60 cm^3 des zu untersuchenden Absorptionsmittels mit reinem CO gesättigt. Darauf wird bei bestimmter, konstant gehaltener Temperatur sukzessive evakuiert. Das Vakuum wird in der Quecksilberbürette erzeugt und durch Drehen des Dreiweghahns auf das Absorptionsrohr gesetzt. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Gasphase kann durch Hin- und Herschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden. Wenn das Quecksilber im Manometerrohr der Bürette konstant bleibt, kann der Gleichgewichtsdruck abgelesen werden. Nach Abschalten des Absorptionsrohres wird das in der Bürette befindliche Gas unter Normaldruck gebracht, gemessen und ausgestoßen, worauf in der Bürette neuerdings Vakuum erzeugt und die Evakuierung der Flüssigkeit fortgesetzt wird. Sämtliches in dem Absorptionsmittel gelöstes Gas wird so hubweise abgepumpt, gemessen, aufaddiert und mit den gemessenen Gleichgewichtsdrücken koordiniert, wobei selbstverständlich das Totvolumen über der Flüssigkeit im Absorptionsrohr und den Verbindungsschläuchen und die Temperaturen des Gases in der Bürette korrigiert werden.

Mit der beschriebenen Methode war es möglich, genau reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Im Bereiche ganz geringer Aufladungen wurde die Messung etwas mühsam, weshalb zur Ergänzung und Kontrolle in diesem Bereich ein weiteres Verfahren gewählt wurde. Eine Pipette von ca. 300 cm^3 Inhalt wurde mit evakuierter Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Durch rasches Auslaufenlassen von Flüssigkeit wurde

eine bestimmte Menge reines CO eingesaugt. Nach längerer Absorptionszeit bei konstant gehaltener Temperatur konnte durch rasches Einlaufenlassen von Absorptionsflüssigkeit aus einer Maßbürette der Sorptionsdruck und das Volumen des gelösten CO bestimmt werden.

Die Versuchsergebnisse. Die Sorptionsisothermen sind für verschiedene Lösungsmittel in den Abbildungen 3—7 eingezeichnet. Die angegebenen Messungen stellen die Summe von CO-Druck plus Wasserdampfdruck über der betreffenden Flüssigkeit dar. Das Absorptionsmittel, dessen Sorptionsdrucke in Abb. 3 dargestellt sind, entspricht einer Zusammensetzung von rund 13,5 Gew.-% CuCl, 65 Gew.-% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 21,5 Gew.-% H_2O , liegt somit im GIBBS'schen Dreieck (Abb. 1) im Feld L. Die Drucke steigen mit der Aufladung von CO steil an. Schon bei $5\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Absorptionsmittel und einer Temperatur von nur 10° , erreicht der Gleichgewichtsdruck 140 Torr. In Abb. 4 handelt es sich um ein Absorptionsmittel mit höherer CuCl-Konzentration. Die Zusammensetzung beträgt: 21 Gew.-% CuCl, 59 Gew.-% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 20 Gew.-% H_2O . Der Punkt liegt im Zusammensetzungsdiagramm im Felde des CuCl-Überschusses. Der Vergleich mit Abb. 3 läßt erkennen, daß die CO-Aufnahme weiter geht. Die 10° -Isotherme geht in einen beinahe horizontalen Ast über, nachdem der Anlauf vom Nullpunkt des Koordinatensystems nahezu gleich wie in der CuCl-ärmeren Waschflüssigkeit ist. Auch die 20° -Kurve zeigt diese Tendenz zu konstantem Sorptionsdruck bei steigender CO-Aufladung bereits deutlich. In Abb. 5 und 6 endlich kommt ein wesentlich anderer Verlauf der Sorptionsdrucke dadurch zustande, daß nicht nur das CuCl, sondern auch das $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ im Überschuß auftritt, beziehungsweise ein Carnallit-Eutektikum als Lösungsmittel für CuCl zur Anwendung gelangte.

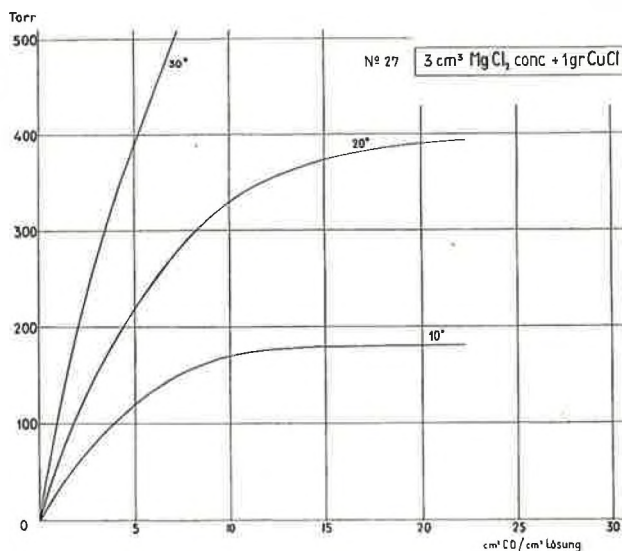


Abb. 4

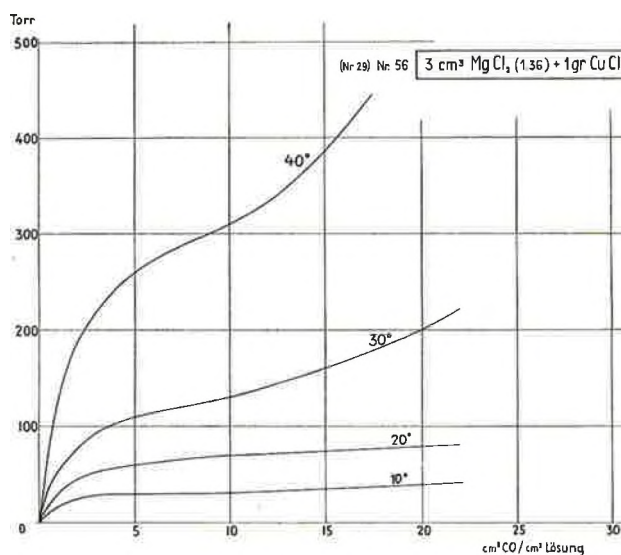


Abb. 5

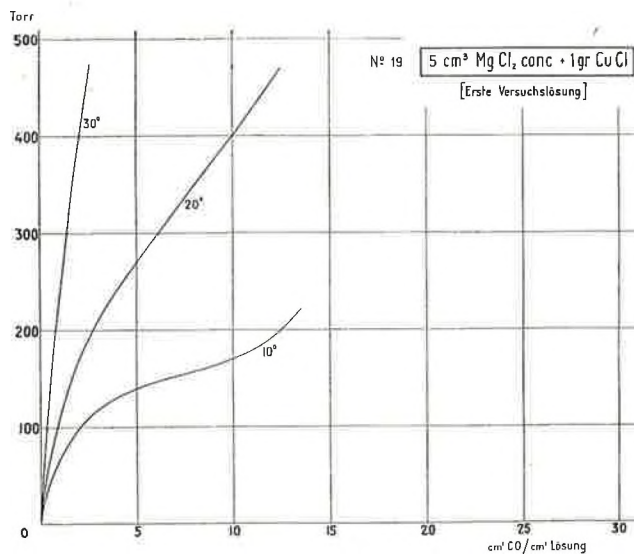


Abb. 3

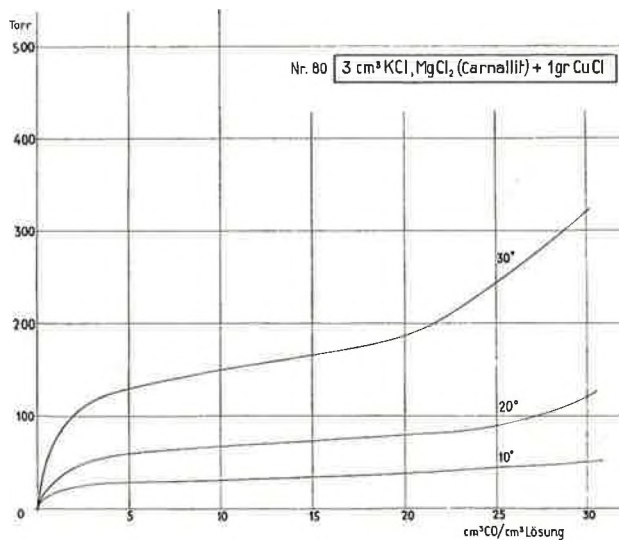
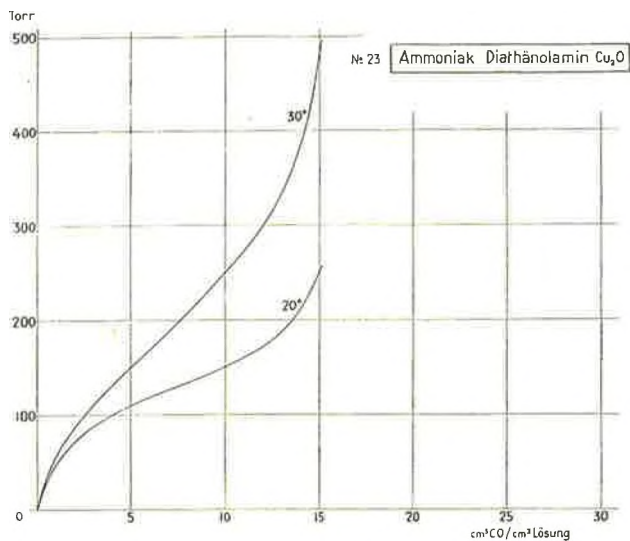


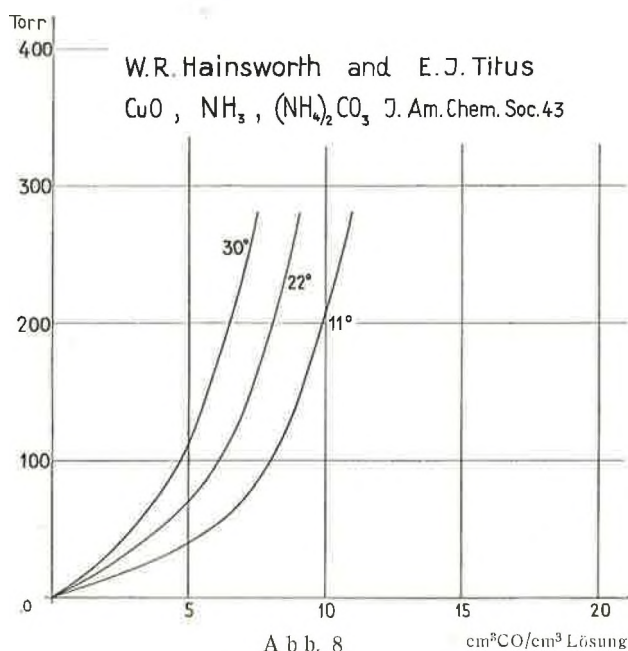
Abb. 6

Die CO-Aufnahme reicht, wie in Abb. 4 ersichtlich, bei 10^0 und 20^0 bis über $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$; zudem aber auch bei 30^0 C. Der Hauptunterschied aber liegt in der kräftigen Reduktion der Sorptionsdrucke, die für die Praxis der technischen CO-Absorption unter Atmosphärendruck interessant sind. Die beiden Bilder Abb. 7 und 8 zei-



A b b. 7

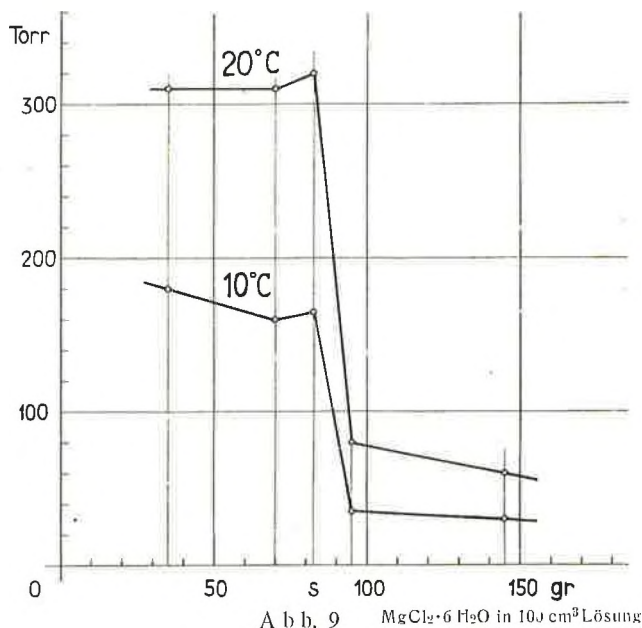
gen Aufnahmen an Lösungsmitteln, wie sie in der Ammoniaksynthese-Gas-Reinigung verwendet werden. Abb. 7 wurde von uns aufgenommen, während Abb. 8 aus der Literatur stammt. In Abb. 9 wird der Sprung im Sorptionsdruck, wenn der $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Gehalt die Sättigung übersteigt, besonders deutlich. Es ist offenbar, daß eine grundsätzliche Änderung im Phasengleichgewicht eingetreten ist. Die bisherigen



A b b. 8

Zersetzungsdruk der CO-Verbindung in Abhängigkeit vom $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Absorptionsmittels

($3 \text{ cm}^3 \text{ MgCl}_2$ -Lösung + 1 gr CuCl , $10 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ Aufladung/ cm^3)

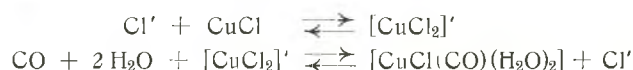
A b b. 9 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $100 \text{ cm}^3\text{Lösung}$

Resultate der Sorptionsdruckbestimmungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Das gelöste CO-Volumen pro Einheit der Waschflüssigkeit steigt mit dem angewandten CuCl -Gewicht.
2. Der Sorptionsdruck bleibt für gleiche CO-Aufladung im Absorptionsmittel unabhängig vom CuCl -Gehalt ungefähr konstant.
3. Die Variation der MgCl_2 -Konzentration in der Lösung bewirkt weder eine Veränderung der maximalen CO-Aufnahme noch eine Veränderung des Sorptionsdruckes für gleiche CO-Aufladung. Erst wenn $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ über die Sättigungskonzentration hinaus beigefügt wird und ein Bodenkörper, enthaltend MgCl_2 , sich abscheidet, erfolgt plötzlich eine starke, sprunghafte Verringerung des Sorptionsdruckes.
4. Die Sorptionsdrucke, die dieser Art resultieren, sind wesentlich geringer als bei den uns bisher bekannten CO-Absorptionsmitteln.
5. Die Sorptionsdrucke der Absorptionsmittel mit MgCl_2 und CuCl im Bodenkörper bleiben über einen weiten Bereich der CO-Aufladung konstant.

5. Der Reaktionsmechanismus

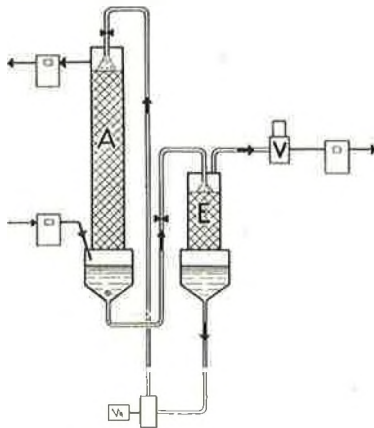
Die Lösung des CuCl und die Absorption des CO wird in den Lehrbüchern wie folgt dargestellt:



Es ist auch bekannt, daß neutrale CuI—CO-Komplexe sich bei stärkerer Anreicherungen fest abscheiden.

Aus unseren Versuchen müssen wir uns nun die Vorstellung machen, daß mit überschüssigem MgCl₂ im Bodenkörper eine neue Verbindung entsteht, die den festgestellten geringeren CO-Spaltungsdruck aufweist. Äußerlich wird dies durch eine andere Form des Niederschlages sichtbar und in einer Um-

Schema Versuchsanlage



A b b. 10

bildung des Niederschlages, wenn dieser zuerst ohne MgCl₂-Bodenkörper erzeugt wird und dann MgCl₂·6H₂O im Überschuß zugefügt wird. Die Aufklärung dieser Verbindung konnte nicht Aufgabe unseres auf die praktischen Bedürfnisse der Entgiftung ausgerichteten Programmes sein.

6. Die Absorptionsgeschwindigkeit

Für die Dimensionierung und Gestaltung des Absorptionsverfahrens ist die Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Wie bereits erwähnt, wurde deshalb im Gaswerk Wintethur eine Versuchsanlage nach dem Schema Abb. 10 erstellt und betrieben. Auf die Versuchsergebnisse soll hier nicht eingegangen werden. Dagegen seien die Laboratoriumsuntersuchungen resümiert.

Das Meßverfahren. In ein zylindrisches Gefäß Abb. 11 wird Stadtgas, dann 100 cm³ Absorptionsmittel eingefüllt, mit ca. 40 Touren pro Minute rotiert und der Druckabfall in Funktion der Zeit verfolgt. Um den Einfluß der Wassertension auszuschalten, wurde das Gas vor dem Einfüllen bei der Versuchstemperatur durch konz. MgCl₂-Lösung geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich praktisch unabhängig von der Tourenzahl, sobald nur die Flüssigkeit einigermaßen bewegt wurde.

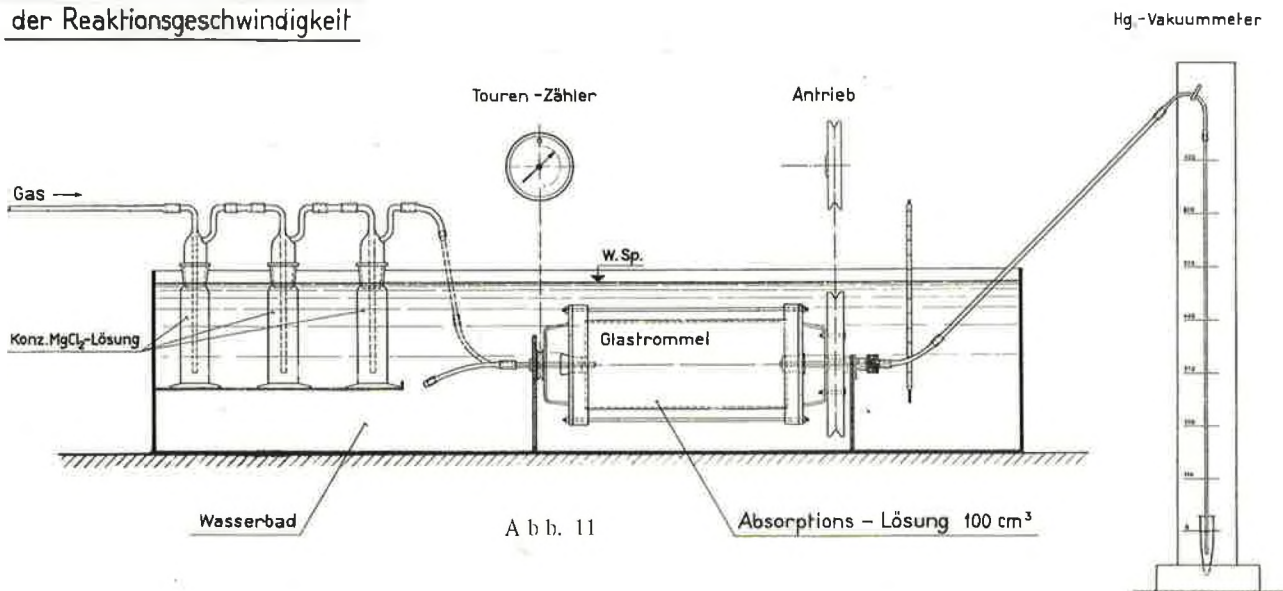
Die Versuchsergebnisse. In Abb. 12 ist ein Versuchsprotokoll graphisch dargestellt. Die Druckveränderung erweist sich hier, wie bei den übrigen ca. 130 Versuchen, die angestellt wurden, proportional der Differenz zwischen dem CO-Partialdruck im Gas und dem Sorptionsdruck der Flüssigkeit:

$$-\frac{dp_{co}}{dz} = k' (p_{co} - p_n)$$

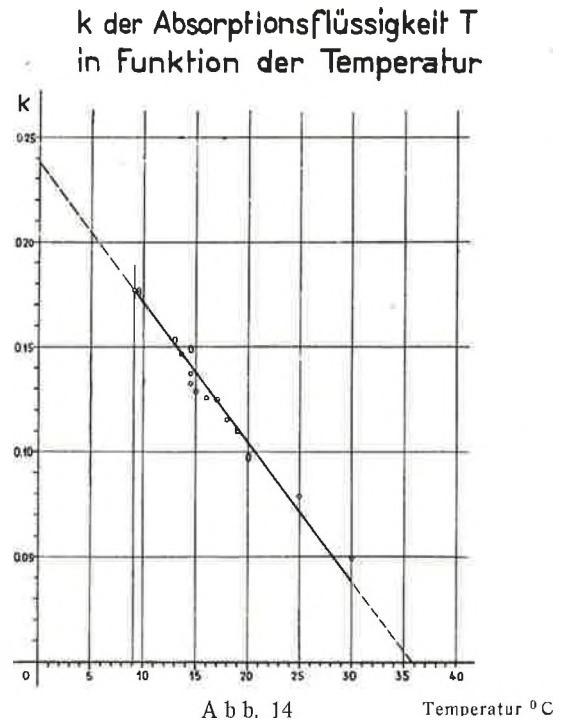
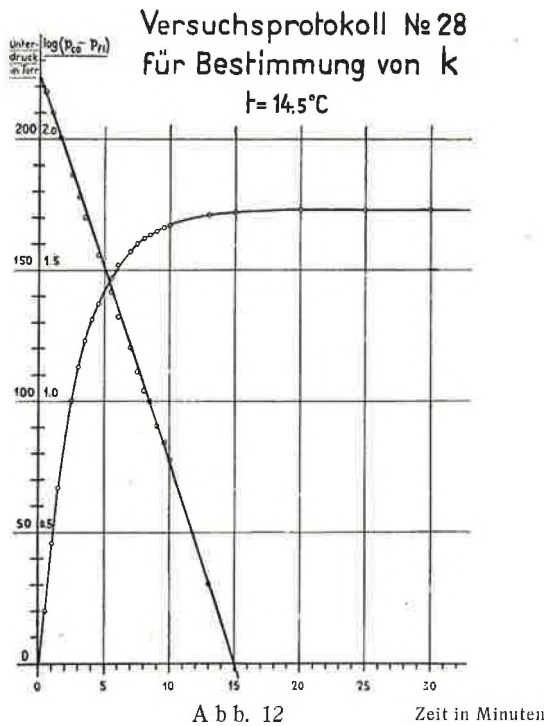
$$k = \frac{\log (p_{co1} - p_{fl1}) - \log (p_{co2} - p_{fl2})}{z_2 - z_1}$$

Die log (p_{co} - p_n) gruppieren sich sehr exakt um eine Gerade. Regressionsgeraden und Regressionskoeffizienten (k) wurden nach den Regeln der Korrelationstheorie (LINDER, Vorlesung ETH 1946/47) bestimmt. Der Bestimmtheitskoeffizient bewegt sich zwischen 0,97 und 1,00. Damit ist der monomolekulare

Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit



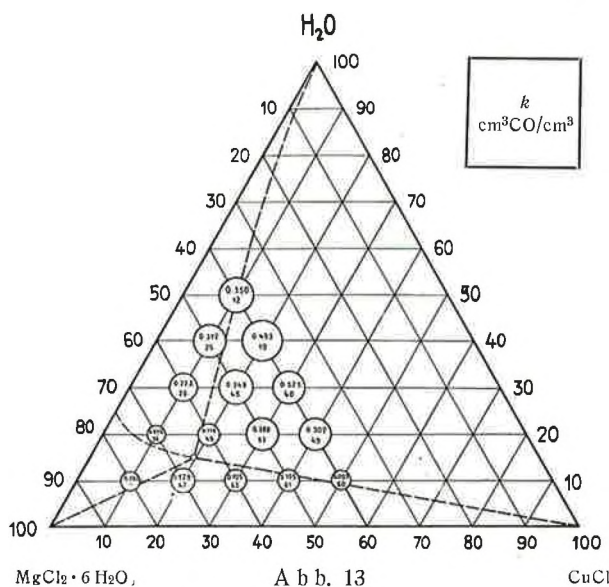
A b b. 11



Charakter der Reaktion erwiesen. In Abb. 13 sind die Geschwindigkeitskoeffizienten k für die Temperatur $14,5^\circ\text{C}$ in das GIBBSsche Zusammensetzungsdiagramm eingetragen.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante erwies sich als negativ, wie aus der graphischen Darstellung Abb. 14 hervorgeht. Senkung

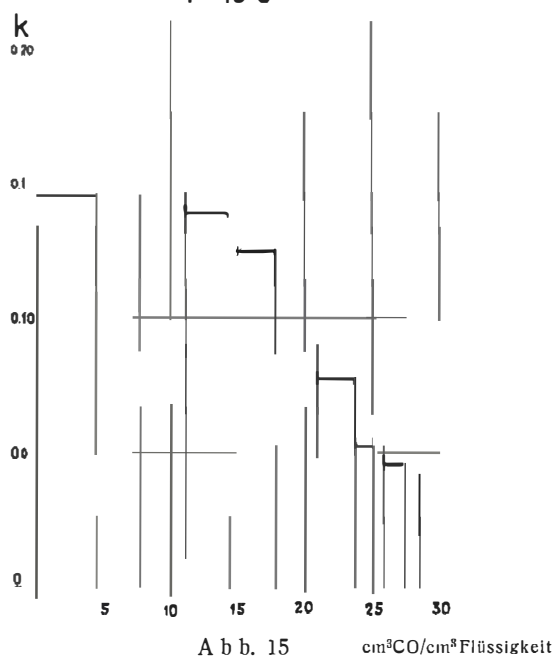
Die CO-Absorptionsgeschwindigkeit bei $14,5^\circ\text{C}$ und maximale CO-Aufladung in Funktion der Zusammensetzung des Absorptionsmittels



der Absorptionstemperatur begünstigt somit nicht nur die weitgehende CO-Aufnahme und die Senkung des Sorptionsdruckes, sondern auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, was den praktischen Zielen sehr entgegenkommt. Zwischen 10° und 30° gibt die Formel $k_t = 0,23719 - 0,006621 t$ die in der Abb. 14 aufgezeichneten Ergebnisse mit genügender Genauigkeit wieder. Es dürfte jedoch die Anmerkung am Platze sein, daß die Beziehung von k zur Temperatur keine direkte ist. Aus Beobachtungen, die hier nicht in Einzelheiten gegeben werden können, geht hervor, daß der maßgebende Sorptionswiderstand auf der Flüssigkeitsseite der Grenzfläche liegt und durch die Diffusion von Reaktanden und Reaktionsprodukten (gelöstes CO, Ionen, Neutralkörper) und die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt wird und nicht zwangsweise linear von der Temperatur abzuhängen braucht. Daß der Temperaturkoeffizient der Absorptionsgeschwindigkeit negativ ist, dürfte wohl maßgeblich durch die Einordnung des oder der Reaktionsprodukte in den Kristall begründet sein.

Die bis dahin geschilderten kinetischen Versuche wurden immer mit Absorptionsmitteln durchgeführt, die vorher nicht mit CO in Berührung standen. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß eine CO-Aufladung bis auf rund $3\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Absorptionsflüssigkeit zustande kam. In anderen Versuchsreihen, von denen in Abb. 15 eine wiedergegeben ist, wurde dieselbe Flüssigkeit wiederholt mit frischem Stadtgas verwendet. Es zeigt sich, daß von der Aufladung $12\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Flüssigkeit an die Reaktionsgeschwindigkeit abfällt.

k in Funktion der CO-Aufladung t = 15°C



A b b. 15

$\text{cm}^3 \text{CO}/\text{cm}^3 \text{Flüssigkeit}$

7. Die Desorptionsgeschwindigkeit

Schon die Laboratoriums-Versuche und sodann die praktischen Versuche in der Pilot-Anlage zeigten, daß die Desorption des CO oder die Regenerierung der Waschflüssigkeit unter Vakuum sehr rasch verläuft. Die Flüssigkeit schäumt stark auf und erhält dadurch eine sehr große Grenzfläche zur Gasphase. Das Abdunsten von Wasser verringert zudem den CO-Partialdruck in der Grenzschicht nicht unwesentlich. Letzterer Tatsache ist es auch zuzuschreiben, daß mit Absorptionsmitteln, deren Sorptionsdruck es theoretisch nicht erwarten ließe, Entgiftung des Gases bis 1% erreicht wurde.

8. Nebenreaktionen

Das neue Absorptionsmittel (Tripelpunkt in Abb. 1) erweist sich sehr beständig gegen Luft. Reaktionsversuche in der Apparatur Abb. 11 ergaben bei 20° C ein $k = 0,000145$.

Künstlich oxydierte Absorptionsmittel werden in der Wärme über Cu rasch und vollständig reduziert.

Disproportionierung $2 \text{CuI} \rightarrow \text{CuII} + \text{Cu}$ konnte bei Temperaturen bis 40° nicht beobachtet werden.