

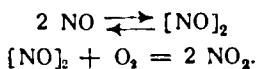
Berechnung des Oxydationsgrades u. Bestimmung der Oxydationszahl nitroser Gase in Schwefel- und Salpetersäurefabriken

Von Dr. FRANZ PERKTOLD
Aus der Chemischen Fabrik Curtius A. G., Duisburg

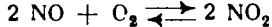
In Anlehnung an frühere Arbeiten^{1,2)} werden neue Formeln aufgestellt, die es gestatten, bei gegebener Verweilzeit für beliebige Verhältnisse mühelos den Oxydationsgrad zu berechnen, während früher graphische Lösungen oder eine Annäherungsmethode in Anspruch genommen werden mußten. Außerdem wird der Begriff der Oxydationszahl eingeführt und deren Bestimmung angegeben.

Berechnung des Oxydationsgrades NO-haltiger Gase bei gegebener Verweilzeit

Die Oxydation von NO zu NO₂ verläuft in zwei Stufen mit folgendem Reaktionsmechanismus:



Der Endeffekt ist dabei derselbe, als ob die Bruttogleichung



gelten würde. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde für die Oxydationszeit *t* die Zeitgleichung aufgestellt. Die dieser Zeitgleichung zugrunde liegende Differentialgleichung gilt jedoch nicht mehr, wenn sich bei der Stickoxyd-Oxydation das gebildete NO₂ mit dem gleichen Volumen NO zu NO · NO₂ verbindet und dieses durch ein Absorptionsmittel völlig oder teilweise absorbiert wird²⁾. In diesem Falle muß eine neue Differentialgleichung aufgestellt werden, deren Integration verschiedene Lösungen je nach dem Ausmaß der Absorption von NO · NO₂ ergibt. Dabei unterscheidet man folgende 3 Fälle:

- 1) Oxydation ohne Absorption der gebildeten Stickoxyde;
- 2) Oxydation mit gleichzeitiger Absorption des gebildeten NO · NO₂, z. B. durch Schwefelsäure;
- 3) Oxydation mit gleichzeitiger Absorption des gebildeten NO₂, in verdünnter Salpetersäure unter Rückbildung von einem Drittel des absorbierten NO₂ zu NO.

Es bedeute *a* die Anfangskonzentration an O₂, *b* die NO-Anfangskonzentration, *x* die verbrauchte O₂-Konzentration zur Zeit *t*, *n* den Oxydationsgrad = zur Zeit *t* umgesetzte NO-Konzentration/Anfangskonzentration an NO, *k* die Reaktions-Konstante.

Da die umgesetzte NO-Konzentration doppelt so hoch ist wie die verbrauchte O₂-Konzentration, und da die Anfangskonzentration an NO vereinbarungsgemäß 2*b* ist, wird *n* = 2*x*/2*b*. An Stelle von *x* kann man also das Produkt *b* · *n* in die früher²⁾ ermittelten Gleichungen IV, V und VI einsetzen. Sie lauten jetzt folgendermaßen:

$$t = \frac{1}{k(a-b)^2} \left[\frac{(a-b)n}{(1-n) \cdot b} + 2,30 \lg \frac{a(1-n)}{a-b \cdot n} \right] \quad (\text{IV})$$

$$t = \frac{1}{k(2a-b)^2} \left[\frac{2n(2a-b)}{b(1-2n)} + 2,30 \lg \frac{a(1-2n)}{a-bn} \right] \quad (\text{V})$$

$$t = \frac{1}{k(2a-b)^2} \left[\frac{\frac{2n(2a-b)}{3} - \frac{b}{3}}{b(1-\frac{2n}{3})} + 2,30 \lg \frac{a(1-\frac{2n}{3})}{a-bn} \right] \quad (\text{VI}).$$

Werden die Konzentrationen in g-Mol/l und die Zeit *t* in min gemessen, so sind für *k* die Bodenstein'schen Konstanten *k_c*, bei Angabe der Konzentrationen in Vol.-% und der Zeit *t* in s die Szwajew'schen Konstanten *k_p* der jeweiligen Reaktionstemperatur entsprechend einzusetzen.

Tabelle 1
Werte der Konstanten *k* in Gl. IV bis VI für verschiedene Temperaturen *t* in °C

<i>t</i> = °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<i>k_c</i> · 10 ⁻⁴	2,09	1,91	1,75	1,59	1,50	1,41	1,31	1,25	1,18	1,12	1,065
<i>k_p</i> · 10 ⁴	6,94	5,88	5,26	4,28	3,78	3,34	2,93	2,63	2,34	2,09	1,895

¹⁾ F. Perktold, diese Ztschr. A 54, 461 [1941].

²⁾ F. Perktold, diese Ztschr. A 55, 243 [1942].

Im Falle 2 bzw. 3 (Gl. V und VI) beträgt der theoretische Absorptionsgrad 2 *n* bzw. 2*n*/3.

Für den Betriebschemiker ist es aber viel wichtiger, den Oxydationsgrad *n* bequem errechnen zu können, weil meistens die Verweilzeit *t* gegeben ist. Zu diesem Zwecke mußte bisher entweder eine Annäherungsmethode oder ein graphisches Verfahren herangezogen werden. Durch Reihenentwicklung des logarithmischen Gliedes in Gl. IV bis VI und Abbrechen der Reihe nach dem 1. Glied gelingt es, die Formeln so zu vereinfachen, daß der Oxydationsgrad durch eine quadratische Gleichung auf Bruchteile von Prozenten genau ermittelt werden kann. Aus Raumangel sei hier nur das Ergebnis der mathematischen Ableitung mitgeteilt.

Für die drei Fälle 1, 2 und 3 ergibt sich die Endformel

$$n = \frac{-\beta \pm \sqrt{\alpha^2 - 4x \cdot \gamma}}{2x}$$

Die Hilfsgrößen *α*, *β* und *γ* berechnet man in folgender Weise:

Fall 1	$\alpha = tbk \cdot (a+b) + 1$
(Gl. IV)	$\beta = -[tbk \cdot (3a+b) + 2]$
	$\gamma = tbk \cdot 2a$
Fall 2	$\alpha = tbk \cdot (4a+2b) + 2$
(Gl. V)	$\beta = -[tbk \cdot (6a+b) + 2]$
	$\gamma = tbk \cdot 2a$
Fall 3	$\alpha = tbk \cdot (4a+6b) + 6$
(Gl. VI)	$\beta = -[tbk \cdot (18a+9b) + 18]$
	$\gamma = tbk \cdot 18a$

In allen bisherigen Berechnungen ist allerdings die Volumenverminderung der Gesamtgasmenge, hervorgerufen durch O₂-Verbrauch und Absorption der N-Oxyde, noch nicht berücksichtigt. Sie kann beispielweise in Salpetersäurefabriken bis zu 15 Vol.-% betragen, wenn die Anlage vollkommen dicht ist, was allerdings selten der Fall sein dürfte. Diese Volumenverminderung bedingt natürlich eine Konzentrationserhöhung der Reaktionspartner vorwiegend gegen Ende der Reaktion, die sich in der 3. Potenz auswirkt. Wollte man diese Volumenverminderung zusätzlich berücksichtigen, so lauten die Differentialansätze nach Einführung des Oxydationsgrades *n*:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k \cdot (a-bn) \cdot (1-n)^2 \cdot b}{(1-0,01b \cdot n)^3} \quad \text{für Formel IV}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k \cdot (a-bn) \cdot (1-2n)^2 \cdot b}{(1-0,05b \cdot n)^3} \quad \text{für Formel V}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k \cdot (a-bn) \cdot (1-\frac{2n}{3})^2 \cdot b}{(1-\frac{0,07 \cdot b \cdot n}{3})^3} \quad \text{für Formel VI}$$

Eine rechnerische Integration kommt nicht in Frage, sondern nur eine graphische Ermittlung durch Flächenberechnung, wofür man am besten sich der Simpliconschen Regel bedient.

Analytische Bestimmung der Oxydationszahl nitroser Gase durch Absorption mit KMnO₄-Lösung

In Schwefelsäureturm- und Kammersystemen, aber auch in Salpetersäurefabriken ist es wichtig, zu wissen, wie hoch der Oxydationsgrad der nitrosen Gase ist, sei es am Ende eines Systems oder zwischen den einzelnen Türmen. Bekanntlich liegt das Optimum der Absorption von nitrosen Gasen in Schwefelsäure oder in alkalischer Lösung bei *n* = 0,5, wobei hier unter Oxydationsgrad *n* das Verhältnis von NO₂/(NO + NO₂) verstanden sein soll. Größere Abweichungen von diesem Verhältnis, als Unter- bzw.

Überoxydation bekannt, bringen höhere Salpetersäure-Verluste mit sich und sind im Falle der Unteroxydation auch verantwortlich für die sog. chemischen Verluste bei schlechtem Gang der Systeme, die meist größer sind als der physikalische Verlust, der durch Entweichen des Stickoxydes entsteht. Da das Optimum des Oxydationsgrades um so schneller erreicht wird, je höher die absolute NO-Konzentration ist, muß auch diese ermittelt werden.

Es gibt mehrere Methoden, den Oxydationsgrad nitroser Gase zu bestimmen. Man kann sie z. B. mit H_2SO_4 absorbieren und hernach eine Permanganat-Titration und eine Nitrometerbestimmung vornehmen, aus denen dann die drei Komponenten N_2O_3 , N_2O_4 und HNO_3 ermittelt werden können³⁾. Man kann aber auch die S- und N-Säuren in vorgelegter $\frac{n}{1}$ NaOH absorbieren und das sogenannte freie NO in zwei nachgeschalteten Waschflaschen mit vorgelegter angesäuertem $KMnO_4$ -Lösung absorbieren. Die Summe der N-säuren in der Natronlauge bestimmt man durch Destillation nach Devarda, das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat nach der Methode von Szabolledy⁴⁾. Beide Methoden sind jedoch umständlich, zeitraubend und bei hohem NO-Überschuß fehlerhaft, weil sich dieser infolge Oxydation und Absorption im Leerraum der ersten Waschflaschen namhaft verringert.

Das neue Verfahren geht darauf hinaus, sämtliche Stickoxide ohne Zeitverlust in mit H_2SO_4 angesäuerten $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ -Lösung, an besten in zwei oder drei 10-mm-Kugelröhren oder in zwei Intensiv-Waschflaschen absorbieren zu lassen und den Gesamtverbrauch an $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ -Lösung zu ermitteln, beispielsweise a cm³. Darauf fällt man in einem 1-Liter-Maßkolben Eisen und Mangan mit NaOH, füllt bis zur Marke auf und filtriert einen aliquaten Teil, z. B. 100 cm³ ab, den man dann in bekannter Weise nach Devarda destilliert, um den Gesamtstickstoff zu bestimmen. Auf die Gesamtmenge bezogen werde z. B. b cm³ $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 verbraucht. Die Literzahl der absorbierten Gase betrage L . Da $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{2} KMnO_4$ 10,5 mg NO, bzw. 31,5 mg NO_2 (berechnet als HNO_3) und $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} H_2SO_4$ anderseits 6,3 mg HNO_3 entsprechen, so bestehen folgende Gleichungen:

$$\frac{x}{10,5} + \frac{y}{31,5} = \frac{a}{L} \quad x + y = \frac{b}{L} \cdot 6,3.$$

Dabei sind x und y , d. h. Konzentrationen an NO und NO_2 , berechnet als g HNO_3/m^3 . Es folgt:

$$x = \frac{6,3}{2L} (5a - b) \quad y = \frac{6,3}{2L} (3b - 5a).$$

Da unter Oxydationsgrad das Verhältnis $y/(x+y)$ verstanden wird, ist dieses $1,5 - 2,5 \cdot a/b$, und die Summe der Stickoxide ist $6,3 \cdot b/L$. Man erhält also mit einer Analyse sowohl die Summe der Stickoxide als auch ihre Zusammensetzung quantitativ richtig ausgedrückt. Im Falle der Anwesenheit größerer Mengen von HNO_3 oder SO_2 neben der von NO und NO_2 gibt der Ausdruck $1,5 - 2,5 \cdot a/b$ zwar nicht mehr das Verhältnis $\frac{NO_2}{NO+NO_2}$, sondern das Verhältnis $\frac{NO_2 + 1,5 \cdot HNO_3}{NO + NO_2 + HNO_3}$, wofür hier der Ausdruck

Oxydationszahl gebraucht sei, bzw. das Verhältnis $\frac{NO_2}{2SO_2 + NO + NO_2}$ wieder, wenn der SO_2 -Gehalt nicht allzu hoch liegt. Die doppelte Berechnung des SO_2 und die 1,5fache des HNO_3 kommt daher, daß 1 Mol SO_2 , 2 Mol NO entspricht und 1 Mol HNO_3 dieselbe Oxydationshöhe wie 1,5 Mol NO_2 besitzt. Da SO_2 in H_2SO_4 -Turmsystemen meist nur bei niedrigem Oxydationsgrad vorkommt, kann die Oxydationszahl negativ ausfallen, womit die Anwesenheit von SO_2 neben nitrosen Gasen nachgewiesen ist.

In diesem Falle ist man imstande, die Mindestkonzentration von SO_2 , die vorhanden sein muß, in folgender Weise zu bestimmen:

Man berechnet den Permanganat-Verbrauch der nitrosen Gase unter der Annahme, daß alles NO sei, und subtrahiert diese Zahl von dem tatsächlichen $KMnO_4$ -Verbrauch. Die 16-fache Differenz/Literzahl ergibt dann die fragliche SO_2 -Mindestkonzentration in g/m³, die beispielsweise durchgebrochen ist. Bei niedriger positiver

³⁾ Lange-Bert., Taschenbuch S. 215.

⁴⁾ Z. anal. Chemie 73, 148 [1928].

Oxydationszahl kann SO_2 vorhanden sein, bei negativer Oxydationszahl ist es zahlenmäßig feststellbar, wenn auch nur in der Minimalkonzentration. Der Ausdruck $1,50 - 2,50 \cdot a/b$ ist also die Kennzahl für die Zusammensetzung von Turmgasen, die hinter den Reaktionstürmen oder Absorptionstürmen oder am Ende des Systems ermittelt werden kann, um das Arbeiten einzelner Türe oder des ganzen Systems zu kontrollieren. Vergleicht man nun eine durchgeführte Abgasanalyse eines Schwefelsäuresystems über 24 Stunden, bei der die N- und S-Säuren in $\frac{n}{1}$ NaOH und das sog.

freie NO in nachgeschalteten Waschflaschen mit $\frac{n}{2} KMnO_4$ -Lösung absorbiert werden, mit der oben beschriebenen Oxydationszahlbestimmung, so ergibt sich wohl eine Übereinstimmung in der Summe der Stickoxide, nicht immer aber der Zusammensetzung nach. Dies kann jedoch auch nicht erwartet werden:

1. weil das mit SO_2 absorbierte SO_2 die Oxydationszahl senkt und
2. weil bei der Oxydationszahlbestimmung zeitliche Über- und Unteroxydation sich ausgleichen können, während dies bei der Absorption mit NaOH und nachgeschalteter $KMnO_4$ -Lösung nicht völlig der Fall ist. Ein zeitlicher Überschuß an NO wird im Permanganat aufgenommen, ein solcher an NO_2 jedoch bleibt als Nitrat und Nitrit in der Natronlauge und macht den vorhergehenden Überschuß an NO nicht mehr rückgängig.

Drei Beispiele aus der Praxis mögen die Situation illustrieren, Tabelle 2.

Tabelle 2
Beispiel 1 aus der Praxis

Oxydationszahlbestimmung			Parallelanalyse mit Absorption in NaOH- und $KMnO_4$ -Lösung		
B	p	I N.	1a	2a	3a*
Summ. d. Stickoxide b r. als HNO_3 g/m ³		2,04	1,34	1,87	
Oxydationszahl n		0,18	0,41	0,31	
St. b.r. als St. g/m ³		—	—	—	$> 1,0$
Mindestm. g. b.rech. nbar, wenn n negativ ist)					
St. + St. b. rech. n. als SO_2 g/m ³					1,8
Acidität berechnet als SO_2 g/m ³					2,2
					2,3
					2,7
					3,0
					3,5

* Versuch 3a lief 4 h länger.

Bei hoher NO-Konzentration ist das neue Verfahren zuverlässiger, weil die Möglichkeit der NO-Oxydation und damit die Verfälschung des Oxydationsgrades völlig vermieden wird.

Wie wichtig die Bestimmung des Oxydationsgrades n hinter dem letzten Produktionssturm für die Fahrweise eines Schwefelsäuresystems ist, erhellt daraus, daß man bei seiner Kenntnis imstande ist, die notwendige Nitrosekonzentration in der Gasphase zu berechnen, welche nötig ist, um in einem gegebenen Oxydationsraum bei bestimmter Gasgeschwindigkeit den Oxydationsgrad $n = 0,50$ zu erreichen, so daß die Gase in der richtigen Zusammensetzung in den Absorptionsturm eintreten. Bezeichnet a die O₂-Konzentration in Vol.-%, t die Verweilzeit der Gase in s im Oxydationsraum, in dem keine Absorption von höheren Stickoxiden stattfinden darf, k_p die der Temperatur entsprechende Szwawinajewsche Konstante, n den gefundenen Oxydationsgrad, N die gesuchte Nitrosekonzentration in Vol.-%, so gilt näherungsweise folgende Beziehung:

$$N = \frac{a}{1-n} - \sqrt{\left(\frac{a}{1-n}\right)^2 - \frac{4-8n}{(1-n)^2 k_p t}}$$

Sinkt der gefundene Wert von N beträchtlich unter den berechneten, so ist Unteroxydation die zwangsläufige Folge und eine sofortige Erhöhung der Gaskonzentration anzustreben. Mit dieser Beziehung ist zum ersten Male der Versuch unternommen worden, die bisher rein empirische Steuerung der Nitrosegas-Konzentration durch rechnerische Überlegungen zu ersetzen oder wenigstens zu untermauern. Wo natürlich Oxydation und Absorption räumlich und zeitlich nicht getrennt sind, sondern nebeneinander verlaufen, sind diese Überlegungen hinfällig. In modernen Turmsystemen ist jedoch für die Oxydation fast immer ein eigener Oxydationsraum, berieselbt oder unberieselbt, vorgesehen.

Eingeg. 3. Apr. 1948 [B 68]