

Zusammenfassung.

Die Solvolysegeschwindigkeiten der Cyclanyl-p-toluolsulfonate mit 7–12 und 20 Ringgliedern wurden in trockener Essigsäure bei zwei Temperaturen gemessen. Der Einfluss der Ringgrösse auf die Solvolysegeschwindigkeit, die bei Cyclodecyl-p-toluolsulfonat am grössten ist, muss hauptsächlich auf die Änderung der Aktivierungsenthalpie zurückgeführt werden.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

186. Über einige Untersuchungen an Absorptionskolonnen.

1. Mitteilung

von A. Guyer, A. Guyer jr. und F. Müller.

(27. VIII. 55.)

1. Einleitung.

Die Bestimmung der zur Berechnung von Absorptionskolonnen benötigten Grössen, den Stoffübergangszahlen oder HTU-Werten, erfolgt normalerweise aus den Ein- und Austrittskonzentrationen am Fuss, resp. Kopf einer Kolonne. Die Berechnung dieser Grössen, unter Zugrundelegung des 2-Filmmodells von *Whitman*¹⁾, hat eine homogene Arbeitsweise der ganzen Kolonne zur Voraussetzung.

Abweichungen von der homogenen Arbeitsweise, wie z. B. Eintrittseffekte usw., lassen sich durch Vergleich von Berechnung und Messung von Kolonnencharakteristiken, wie Flüssigkeitskonzentration des absorbierten Gases als Funktion der Kolonnenhöhe, bestimmen. Die vorliegende Mitteilung soll den theoretischen Verlauf der Konzentration in einer *Raschig*-Ring-Kolonne und dessen experimentelle Überprüfung zeigen.

Nomenklatur:

N	Transportierte Stoffmenge.	Mol/h
G	Trärgasstrom	Mol/h
L	Berieselungsstrom	Mol/h
p	Partialdruck.	atm
P	Gesamtdruck	atm
Y	Gaskonzentration	Mol/Mol
X	Flüssigkeitskonzentration	Mol/Mol
F	Austauschfläche	m ²
S	Kolonnenquerschnitt	m ²
a	spez. Füllkörperoberfläche	m ² /m ³

¹⁾ G. *Whitman*, Chemistry and Met. **29**, 4 (1923).

K_G Stoffübergangszahl Mol/h m³ atm
 H' Henry'sche Konstante
 CS Konzentrationssteigung
 Indices: * Gleichgewicht mit anderer Phase
 e Endkonzentration

2. Theoretisches.

Unter Verwendung der 2-Filmtheorie und der Annahme, dass der Gasfilm den dominierenden Widerstand für den Stofftransport darstellt, lässt sich am differentiellen Volumen-Element der Absorptionsvorgang wie folgt formulieren:

Die übergehende Stoffmenge beträgt:

$$dN = -G \cdot dY = -L \cdot dX, \quad (1)$$

oder gemäss einem Ansatz mit treibender Kraft:

$$dN = K_G \cdot dF (p - p^*) \text{ oder} \quad (2)$$

$$= K_G \cdot a \cdot S \cdot (p - p^*) \cdot dh. \quad (3)$$

Werden noch die Partialdrucke durch Gaskonzentrationen ersetzt, erhält man

$$dN = K_G \cdot a \cdot S \cdot P \cdot (Y - Y^*) \cdot dh. \quad (4)$$

Aus Gleichungen (1) und (4) ergibt sich die grundlegende Differentialgleichung:

$$-G \cdot dY = K_G \cdot a \cdot S \cdot P \cdot (Y - Y^*) \cdot dh, \quad (5)$$

oder in anderer Form geschrieben:

$$\frac{dY}{Y - Y^*} = - \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot P}{G} \cdot dh. \quad (6)$$

Die Integration dieser Gleichung (*Chilton & Colburn*)¹⁾ liefert für die homogen arbeitende Kolonne die bekannten Ausdrücke für Stoffübergangszahl und HTU-Wert, daneben aber auch den gesuchten Konzentrationsverlauf als Funktion der Kolonnenhöhe. Wenn nämlich die linke Seite der Gleichung (6), die eine Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Arbeitslinie darstellt, als Funktion der gegen den Kolonnenkopf abnehmenden Gaskonzentration Y oder Flüssigkeitskonzentration X bekannt ist, können die Kolonnencharakteristiken $K_G \cdot a$ oder HTU für jede Höhe gefunden werden.

Die rechnerische Lösung für vorliegende Untersuchungen für das System Luft-Ammoniak-Wasser, die einige Vereinfachungen zulässt, sei nachfolgend kurz erläutert.

Für kleinere Ammoniakkonzentrationen in Wasser (bis ca. 3 Gewichts-%) gilt mit genügender Genauigkeit das *Henry'sche* Gesetz in der Form:

$$Y^* = H' \cdot X. \quad (7)$$

Mit Hilfe von (7) und (1) kann die linke Seite von (6) umgeformt werden. (Die frische Berieselungsflüssigkeit ist frei von Ammoniak.)

¹⁾ *T. H. Chilton & A. P. Colburn*, Ind. Eng. Chemistry **27**, 255 (1935).

Man erhält dadurch

$$\frac{dX}{X(1-H' \cdot G/L) + Y_e \cdot G/L} = - \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot P}{G} \cdot dh. \quad (8)$$

Die Integration kann nunmehr rechnerisch ausgeführt werden und liefert

$$\frac{1}{1-H' \cdot G/L} \cdot \ln [X(1-H' \cdot G/L) + Y_e \cdot G/L] + C = - \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot P}{G} \cdot h. \quad (9)$$

In dieser Gleichung wird der Ausdruck

$$(1-H' \cdot G/L) \cdot \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot P}{G} \text{ als } \frac{1}{CS} \text{ festgelegt, und man erhält dadurch}$$

$$\ln [X(1-H' \cdot G/L) + Y_e \cdot G/L] + C' = - \frac{1}{CS} \cdot h. [C, C', C'' = \text{Integrationskonstanten}]. \quad (10)$$

Letztere Formel stellt die Gleichung einer Geraden mit der Steigung CS dar, wenn die Kolonnenhöhe h gegenüber dem Konzentrationsausdruck $\ln [X(1-H' \cdot G/L) + Y_e \cdot G/L]$ aufgetragen wird (Fig. 1).

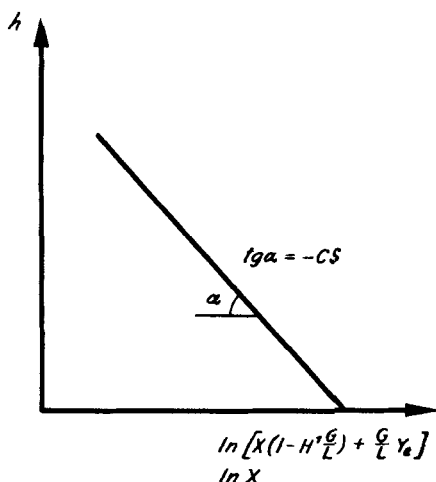


Fig. 1.

Bestimmung der Konzentrationssteigung.

Die neu definierte Grösse CS (Konzentrationssteigung, concentration-slope) ist, wie später noch gezeigt wird, für den Ammoniak-Absorptionsvorgang ebenso charakteristisch wie $K_G \cdot a$ oder HTU.

Eine weitere Vereinfachung ist dann erlaubt, wenn Y_e sehr klein wird (z. B. bei sehr hoher Kolonne). Die Gleichung (10) wird dann zu:

$$\ln X + C'' = - \frac{1}{CS} \cdot h. \quad (11)$$

Zur Bestimmung von CS kann in diesem Falle h direkt gegenüber $\ln X$ aufgetragen werden (Fig. 1).

Inhomogenitäten, wie Eintrittseffekte, Temperaturverschiebungen und variable Verteilung der Berieselungsflüssigkeit auf den einzelnen

Querschnitten, können Abweichungen von der oben beschriebenen Geraden (Fig. 1) bewirken.

3. Apparatur und Messtechnik.

Die Messungen wurden an der in Fig. 2 schematisch skizzierten Apparatur ausgeführt.

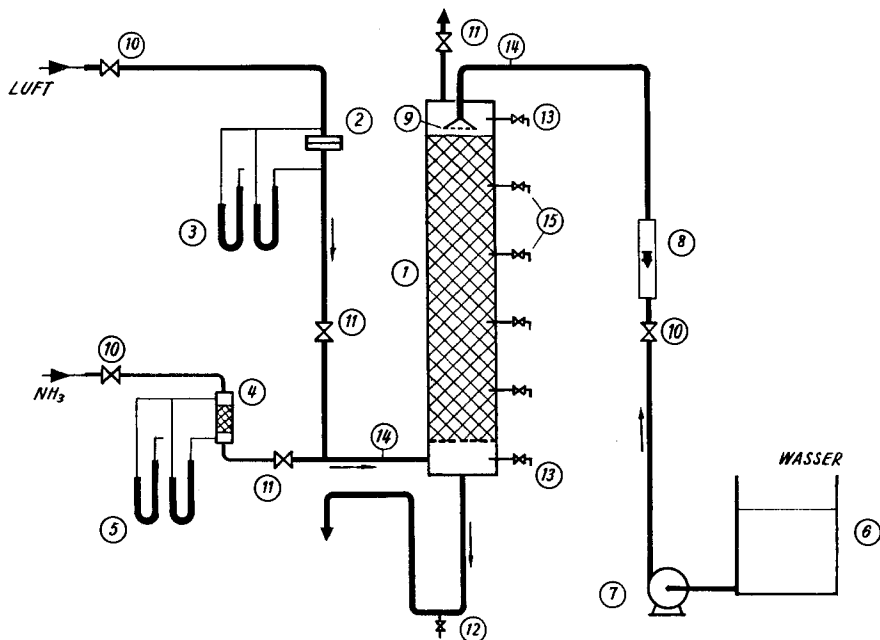


Fig. 2.

Absorptionsapparatur.

- | | |
|--|---|
| 1 Kolonne | 8 Rotameter |
| 2 Staurand | 9 Brause |
| 3 Überdruck- und Differenzdruckmanometer | 10 Regulierventile |
| 4 Kugelbett-Strömungsmesser | 11 Drosselventile |
| 5 Differenzdruckmanometer | 12 Probenahme Wasser |
| 6 Wassertank | 13 Probenahme Gas, Druck, Temperatur |
| 7 Zentrifugalpumpe | 14 Temperaturmeßstellen |
| | 15 Probenahme Gas, Wasser, Druck, Temp. |

Die Kolonne bestand aus einem Steinzeugrohr von 100 mm \varnothing und 2400 mm Länge mit an beiden Enden angesetzten T-Stücken. Als Tragrost für die 10 mm *Raschig*-Ringe als Füllkörper wurde ein Drahtnetz von 5 mm Maschenweite verwendet. Die Luftmengenmessung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Staurandes. Vor dem Kolonneneintritt wurde dem Luftstrom das einer Stahlflasche entnommene Ammoniakgas zugemischt, dessen Menge mit einem Kugelbett-Strömungsmesser bestimmt wurde. Wasser als Berieselungsflüssigkeit wurde mit einer Zentrifugalpumpe zum Kolonnenkopf gefördert und dort mit einer Gummibrause auf die Füllkörper verteilt. In Abständen von je 25 cm befanden sich in der Kolonne Probenahme-Stellen. Durch V-förmig gebogene Blechstreifen wurde die Berieselungsflüssigkeit auf jedem Querschnitt gesammelt und der Entnahmeleitung zugeführt. An der gleichen Stelle befanden sich Messpunkte für Druck und Temperatur, Letztere wurden durch einen Mehrfachschreiber registriert.

Die Bestimmung von Ammoniak in Wasser erfolgte acidimetrisch mit 1-n. Schwefelsäure, die Gasanalyse durch Rücktitration einer bekannten Laugenmenge, die in einer mit Fritte versehenen Waschflasche vorgelegt wurde, wobei das durchperlenende Gasvolumen der vorhandenen Ammoniakkonzentration entsprechend gewählt werden konnte. Das Restgasvolumen (Luft) wurde mit einer Gasuhr gemessen.

Die Ausführung einer vollständigen Materialbilanz, bezogen auf Ammoniak, war nur für die Überprüfung der Analysenmethode und Mengenummessung erforderlich. Sie schwankte zwischen 0–6%.

Die Messresultate für die Kolonnenfüllhöhe von 2,05 m sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus der Aufzeichnung des Mehrfachschrifters konnte die für den betreffenden Versuch charakteristische mittlere Temperatur herausgelesen werden.

4. Diskussion der Resultate.

Die Auswertung der Messungen erfolgte in der oben beschriebenen Weise nach Formel (11), indem bei fast allen Versuchen $Y_e \approx 0$ ist. Fig. 3 zeigt ein Beispiel einer solchen Auswertung.

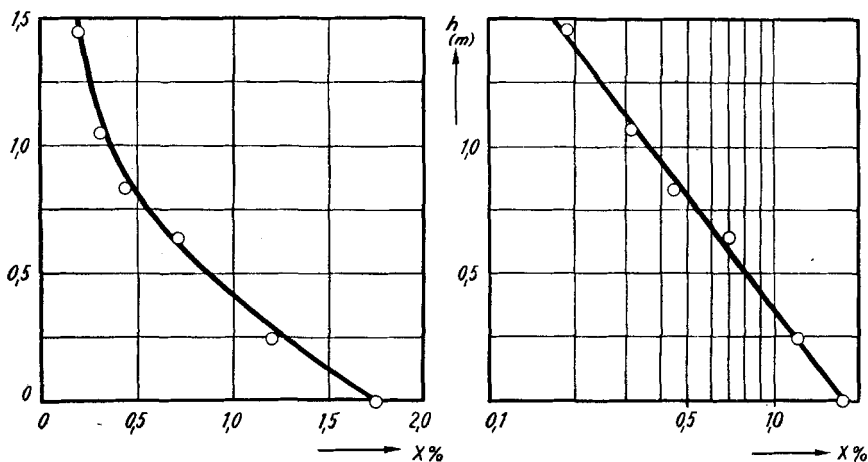


Fig. 3.

Ammoniakkonzentration in Wasser als Funktion der Kolonnenhöhe.

Bei grösseren Gasgeschwindigkeiten treten systematische Abweichungen am Kolonnenfuss auf (Fig. 4). Die starke Steigung in diesem Abschnitt bedeutet eine schlechte Absorptionswirksamkeit, ist jedoch für die Bestimmung der Konzentrationssteigung CS ohne Einfluss. Die Abweichungen veranschaulichen jedoch recht deutlich die Eintrittseffekte am Kolonnenfuss.

Es wurde nun versucht, eine Korrelation sämtlicher Messungen zu finden. Verschiedentlich sind die HTU-Werte als Funktion von $H' \cdot G/L$ dargestellt worden¹⁾. Letztere Grösse, der sog. Absorptionsfaktor, stellt nichts anderes dar als den Quotienten der Steigungen von Gleichgewichts- und Arbeitslinie. Diese Darstellungsart liefert meist annähernd eine Gerade. In unserem Falle wurde nun die

¹⁾ J. H. Perry, Chem. Engrs. Handbook, S. 693 (1953).

Tabelle 1.
Versuchsresultate (Kolonnenhöhe: 205 cm, Kolonnendurchmesser: 10 cm,
Raschig-Ringgrösse: 10 mm).

G (Mol/h)	L (Mol/h)	t (°C)	H' ·10 ⁻²	H'·G/L ·10 ⁻³	Y ₀ (%)	Y _e ·10 ⁻³	X ·10 ⁻³						CS ·10 ⁻³			
							h = 0 m	0,25	0,45	0,65	0,85	1,05		1,25	1,45	
650	2230	20,5	80	233	3,30	0	960	520	—	—	—	—	—	—	—	233
650	1840	24,0	95	336	3,80	0	1350	820	—	—	—	—	—	—	—	395
650	1475	24,5	97	428	3,70	0	1620	1120	—	—	—	—	—	—	—	492
650	1705	24,5	97	370	3,95	0	1500	1100	—	—	—	—	—	—	—	427
650	1340	24,0	95	461	3,65	0	1770	1350	—	—	—	—	—	—	—	543
650	1135	24,0	95	544	3,20	0	1840	—	—	—	—	—	—	—	—	612
650	2060	21,0	81	255	3,85	0	1210	700	—	—	—	—	—	—	—	274
650	2260	21,0	81	233	4,10	0	1180	620	—	—	—	—	—	—	—	263
690	1900	26,0	104	377	3,50	0	1270	830	—	—	—	—	—	—	—	355
690	2060	26,0	104	348	3,40	0	1140	780	—	—	—	—	—	—	—	352
690	2250	24,0	85	260	3,55	0	1080	770	—	—	—	—	—	—	—	297
690	1700	24,5	97	393	3,05	0	1230	940	—	—	—	—	—	—	—	382
690	1500	24,5	97	446	2,90	0	1330	1080	—	—	—	—	—	—	—	466
690	1365	26,0	105	581	2,65	0	1340	1000	—	—	—	—	—	—	—	498
690	2560	22,0	85	229	3,40	0	910	520	—	—	—	—	—	—	—	264
690	2560	21,5	83	224	3,40	0	920	560	—	—	—	—	—	—	—	253
690	2660	18,5	72	186	4,10	0	1060	620	—	—	—	—	—	—	—	218
570	1365	29,0	120	500	4,20	0	1750	1210	—	—	—	—	—	—	—	599
570	1500	28,5	117	445	4,10	0	1560	1020	—	—	—	—	—	—	—	477
570	1700	25,0	100	335	4,10	0	1380	880	—	—	—	—	—	—	—	387
570	1900	24,0	95	285	4,90	0	1470	920	—	—	—	—	—	—	—	334
570	2060	22,5	87	240	4,80	0	1330	840	—	—	—	—	—	—	—	291
570	2250	21,5	83	210	5,90	0	1500	800	—	—	—	—	—	—	—	266
570	2440	20,5	80	187	5,60	0	1310	—	—	—	—	—	—	—	—	237
472	1365	25,5	101	350	4,91	0	1700	1190	—	—	—	—	—	—	—	371
472	1500	25,0	100	314	4,75	0	1500	990	—	—	—	—	—	—	—	331
472	1700	23,5	92	260	5,70	0	1580	—	—	—	—	—	—	—	—	301
472	1900	22,0	85	212	5,80	0	1430	—	—	—	—	—	—	—	—	268
472	2050	21,0	80	184	6,20	0	1430	—	—	—	—	—	—	—	—	233
465	1165	25,0	100	413	4,30	0	1720	1200	—	—	—	—	—	—	—	405
650	1165	26,5	107	597	4,65	97	2540	—	—	—	—	—	—	—	—	775
560	1165	26,0	104	500	4,80	54	2280	1800	—	—	—	—	—	—	—	587

339	1165	23.5	91	265	4.90	0	1430	1020	—	120	70	36	16	—	271
339	1500	22.0	83	188	4.85	0	1100	850	—	58	26	8	—	—	215
465	1500	23.0	90	279	4.15	0	1290	970	—	128	74	26	—	—	286
560	1500	23.5	92	343	4.55	0	1700	1170	—	295	168	85	—	30	350
645	1500	26.0	104	447	4.40	50	1870	1450	—	446	280	170	—	62	365
715	1500	27.5	111	529	4.50	50	2070	1600	—	745	544	353	—	173	550
342	1900	20.5	79	142	4.55	0	870	550	—	20	18	10	—	—	187
472	1900	21.0	80	199	4.25	0	1050	790	—	68	28	—	—	—	214
570	1900	22.5	88	264	4.55	0	1360	900	—	137	54	23	—	—	224
650	1900	21.0	81	277	4.35	0	1550	1130	—	137	54	23	—	20	266
725	1900	24.5	97	370	4.55	0	1740	1340	—	342	202	108	35	17	319
342	2250	15.0	62	95	4.85	0	737	306	38	5	—	—	—	—	96
422	2250	16.0	65	122	4.75	0	890	454	87	12	4	—	—	—	120
570	2250	17.0	68	173	4.60	0	1160	610	176	33	9	—	—	—	140
650	2250	18.0	71	205	4.45	0	1280	830	270	86	27	—	—	—	175
650	2250	18.0	71	205	5.20	0	1500	868	352	115	40	14	—	—	188
342	616	27.0	110	565	4.55	0	2540	2100	1000	825	665	338	—	237	580
472	616	27.0	110	843	3.85	217	2780	2090	1450	1220	1070	740	—	610	906
570	616	28.0	114	1050	4.05	472	3333	2550	1890	1670	1520	1180	—	926	1110
650	616	28.0	114	1265	4.25	744	3700	2860	2150	1860	1360	1180	—	—	1170
725	616	26.0	104	1160	4.35	827	4160	3340	—	184	124	1500	1530	—	1450
570	1500	21.0	81	308	3.25	0	1230	740	346	184	44	44	18	9	278
570	1500	21.0	81	308	3.90	0	1475	745	360	151	88	51	19	9	278
570	1500	22.0	85	323	4.75	0	1810	1110	580	241	158	88	35	16	280
570	1500	24.5	97	368	5.35	0	2030	1220	648	288	176	112	44	26	298
570	1500	25.5	101	382	5.92	0	2250	1420	844	374	224	148	61	39	322
570	2665	21.5	83	178	5.35	0	1140	750	450	90	32	18	4	—	208
570	2665	31.0	130	278	5.45	0	1170	710	470	150	70	50	18	—	270
570	2665	36.5	168	359	5.58	0	1250	790	540	290	180	120	47	—	345
570	3140	16.0	63	115	3.30	0	601	101	30	—	—	—	—	—	148
570	3140	16.5	65	118	5.10	0	922	200	52	—	—	—	—	—	155
570	3140	18.0	70	127	7.60	0	1380	292	101	30	—	—	—	—	169
570	3140	19.0	74	135	9.70	0	1765	432	159	43	—	—	—	—	178
283	2080	18.5	72	98	4.75	0	645	198	—	11	—	—	—	—	172
291	2080	19.0	75	105	5.06	0	710	216	—	13	—	—	—	—	172
390	2080	20.0	77	144	5.20	0	975	342	—	30	—	—	—	—	185
493	2080	20.0	77	183	4.35	0	1030	522	—	72	—	—	—	—	196
562	2080	21.0	81	219	4.40	0	1190	594	—	97	—	—	—	—	233
560	3190	18.0	71	125	5.70	0	1000	750	454	109	65	25	13	—	236
570	3140	21.5	84	153	13.50	0	2430	618	—	72	29	35	—	—	189
570	3140	23.0	90	164	16.50	0	2980	870	349	100	36	—	—	—	193

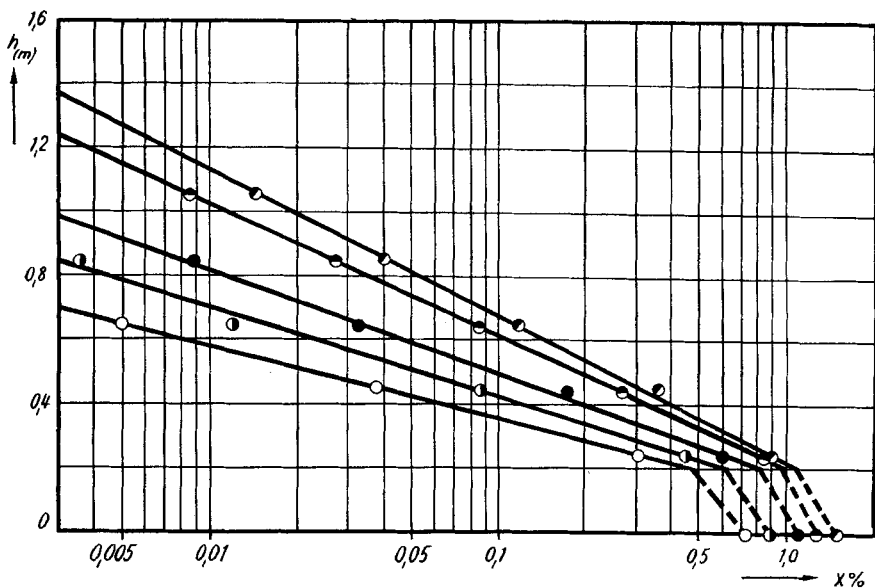


Fig. 4.

Ammoniakkonzentration in Wasser als Funktion der Kolonnenhöhe.

○ $G = 342$ Mol/h

◐ $G = 650$ Mol/h

◑ $G = 422$ Mol/h

◒ $G = 680$ Mol/h

● $G = 570$ Mol/h

L = 2250 Mol/h

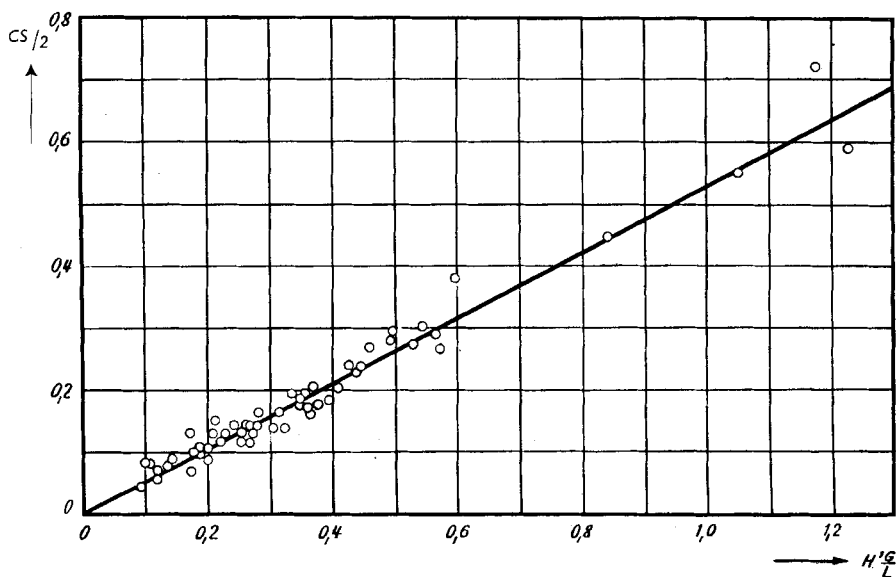


Fig. 5.

Die Konzentrationssteigung CS in Funktion von $H' \cdot G/L$.

Grösse CS als Funktion von $H' \cdot G/L$ aufgetragen. Die Gesamtheit der Messungen liess sich dadurch, wie Fig. 5 zeigt, durch eine einzige Gerade darstellen. Die statistische Auswertung ergab einen Korrelationskoeffizienten r von 0,98, so dass die gefundene Gerade als stark gesichert angesehen werden muss.

Zur Berechnung der H' -Werte wurde die modifizierte Beziehung von *Eymann*¹⁾ in der Form

$$\log H' = 5,97 - 1780/(273 + t)$$

angewandt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Berechnung des Konzentrationsverlaufes als Funktion der Kolonnenhöhe für die Ammoniakabsorption in Wasser abgeleitet und experimentell bestätigt.

Die Konzentrationssteigung CS wurde als neues Mass für die Kolonnenwirksamkeit eingeführt, und es wurde festgestellt, dass dieses Mass bei einer gegebenen Kolonne in einer linearen Beziehung zum Absorptionsfaktor $H' \cdot G/L$ steht.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

187. Über einige Untersuchungen an Absorptionskolonnen.

2. Mitteilung

von A. Guyer, A. Guyer jr. und F. Müller.

(27. VIII. 55.)

Die in einer ersten Mitteilung²⁾ dargelegte Auswertungsmethode des Konzentrationsverlaufes in einer Füllkörperkolonne wurde weiterhin auf ihre Gültigkeit bei variabler Höhe und einem grösseren Querschnitt geprüft.

Es fanden zwei Kolonnen mit folgenden Charakteristiken Anwendung:

Kolonne I: 100 mm Durchmesser, gefüllt mit 10 mm *Raschig*-Ring, Füllhöhe 1,20 m.
Kolonne II: 200 mm Durchmesser, gefüllt mit 15 mm *Raschig*-Ring, Füllhöhe 1,20 m.

Die Gasmenge wurde von 600 bis 2000 m³/h m² Luft mit ca. 3% Ammoniak und die Berieselungsmenge von 2000 bis 7000 kg/h m² Wasser variiert.

Nomenklatur:

G	Träergasstrom	Mol/h
L	Berieselungsstrom	Mol/h
Y	Gaskonzentration	Mol/Mol
X	Flüssigkeitskonzentration	Mol/Mol

¹⁾ C. *Eymann*, Gas- u. Wasserf. **90**, 506 (1949).

²⁾ A. *Guyer*, A. *Guyer jr.* & F. *Müller*, Helv. **38**, 1545 (1955).