

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	Trägergasstrom	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

$(1 - H' \cdot G/L) \cdot \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot P}{G}$ als $\frac{1}{CS}$ 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).

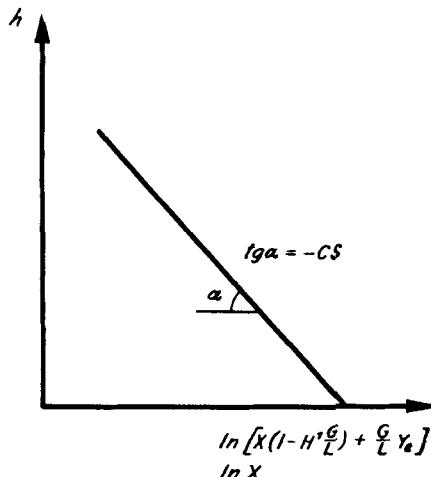


Fig. 1.
Bestimmung der Konzentrationssteigung.

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.

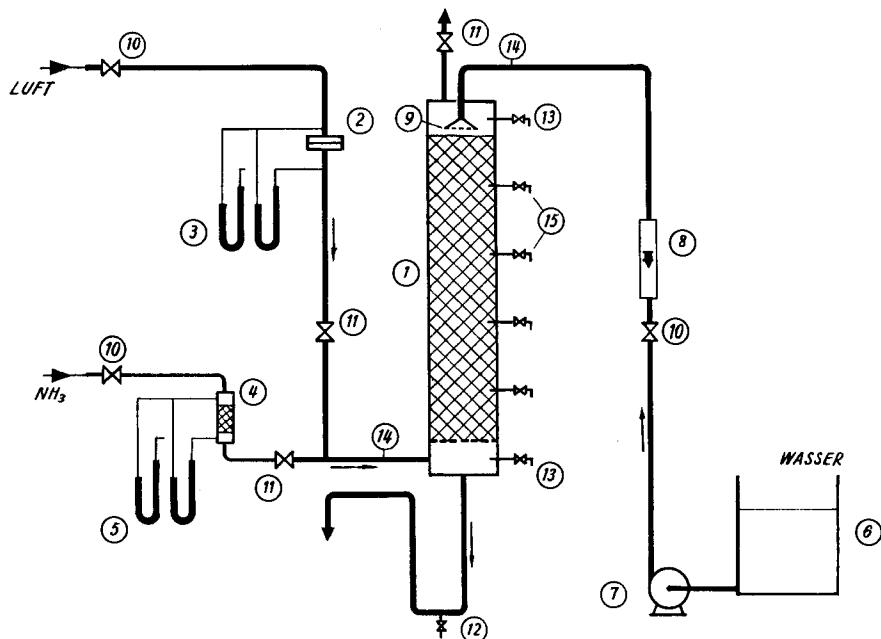


Fig. 2.
Absorptionsapparatur.

- | | |
|--|---|
| 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 Blehstreifen wurde die Berieselungsflüssigkeit auf jedem Querschnitt gesammelt und der Entnahmleitung 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 durchperlende 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 Mengenmessung erforderlich. Sie schwankte zwischen 0–6%.

Die Messresultate für die Kolonnenfüllhöhe von 2,05 m sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus der Aufzeichnung des Mehrfachschreibers 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.

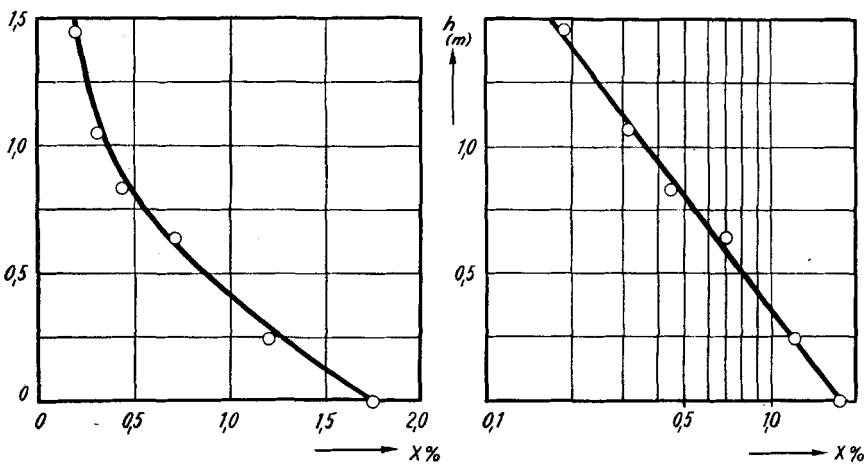


Fig. 3.

Ammoniakkonzentration in Wasser als Funktion der Kolonnenhöhe.

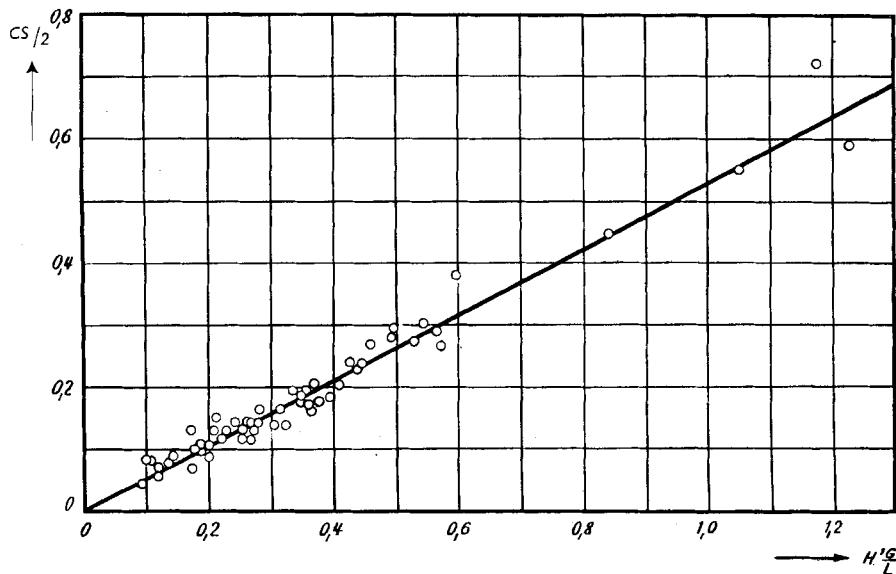
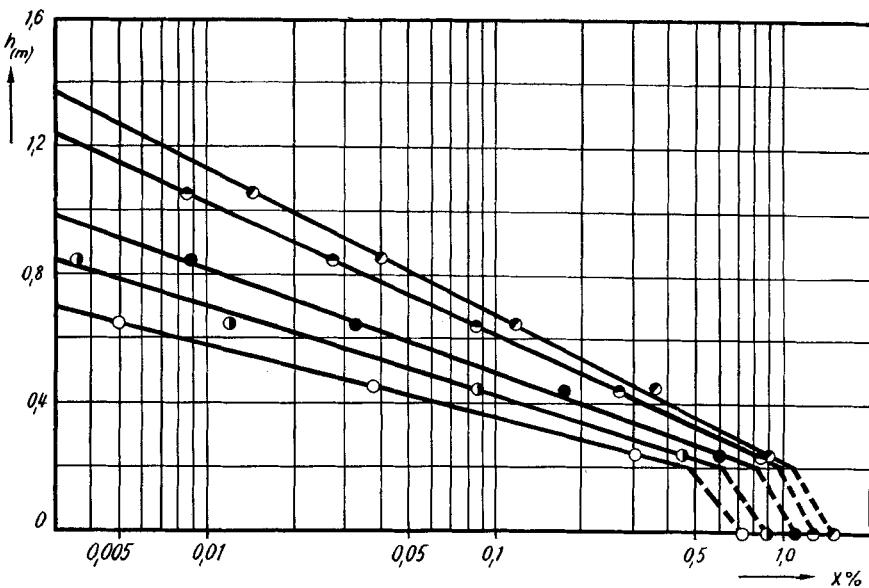
Bei grösseren Gasgeschwindigkeiten treten systematische Abweichungen am Kolonnenfuss auf (Fig. 4). Die starke Steigung in diesem Abschnitt bedeutet eine schlechte Absorptionswirksamkeit, ist jedoch für die Bestimmung der Konzentrationssteigung CS ohne Einfluss. Die Abweichungen veranschaulichen jedoch 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,
Rasching-Ringgrösse: 10 mm).



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*-Ringen, Füllhöhe 1,20 m.
Kolonne II: 200 mm Durchmesser, gefüllt mit 15 mm *Raschig*-Ringen, Füllhöhe 1,20 m.

Die Gasmenge wurde von 600 bis 2000 m^3/h m^2 Luft mit ca. 3% Ammoniak und die Berieselungsmenge von 2000 bis 7000 kg/h m^2 Wasser variiert.

Nomenklatur:

G	Trägergasstrom	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).