

**Untersuchungen zur Rauchgasentstickung mittels
Schwefelwasserstoff in Tri-n-butylphosphat**

von

Diplom-Ingenieur

Jörg Homann

vom Fachbereich 5-Chemie

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

- Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Gernot Renger

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gestrich

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Starnick

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.10.2000

Berlin 2000

D 83

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gestrich für die anregende Themenstellung sowie die stete und langfristige Bereitschaft zur Hilfestellung und Diskussion.

Desweiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Starnick für die Übernahme des Korreferates und die diese Arbeit allgemein unterstützenden Maßnahmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Dirk-Thomas Christiansen, Herrn Dr.-Ing. Julius Leonhardt und Frau Uta Günther für die gewissenhafte Durchführung von Korrekturen und wertvolle Anregungen.

Der Stiftung Industrieforschung danke ich für die bereitgestellten Fördermittel.

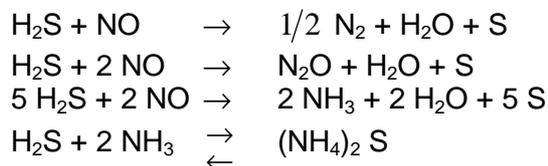
Ich danke meiner Lebenspartnerin Frau Uta Günther für die Geduld und Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Abstract

Jörg Homann:

Untersuchungen zur Rauchgasentstickung mittels Schwefelwasserstoff in Tri-n-butylphosphat

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit Schwefelwasserstoff (H₂S) in Tri-n-butylphosphat (TBP) im Hinblick auf ein alternatives Verfahren zur Entstickung von Rauchgasen untersucht. Mittels einer gasvolumetrischen Absorptionsapparatur wurden zuerst Daten zur physikalischen Löslichkeit in TBP ermittelt, die für den Erhalt kinetischer Daten der stofftransportüberlagerten Reaktionen in TBP relevant sind. Es sind dies die Henrykoeffizienten von NO, H₂S und die der gasförmigen Reaktionsprodukte Distickstoffmonoxid (N₂O), Ammoniak (NH₃), Wasser (H₂O) und Stickstoff (N₂) sowie bei bekannter Stoffaustauschfläche die Stoffübergangskoeffizienten von H₂S und N₂O. Mit diesen konnte das Filmmmodell als anwendbar abgeschätzt und die Stoffübergangskoeffizienten von NO bestimmt werden. Das Reaktionsgleichungssystem kann aufgrund chemischer Produktanalysen wie folgt formuliert werden:



Die Ermittlung kinetischer Daten aus der Absorptionsgeschwindigkeit von NO in H₂S-haltigem TBP sowie die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte bei 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C. Anhand der ermittelten Selektivitäten und der Definition zeitabhängiger Beschleunigungsfaktoren und Hattazahlen konnten in dem Bereich E = Ha Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der o.g. Reaktionen sowie die Bruttoreaktionsordnungen von NO (0) und H₂S (1) mittels der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur im Batchverfahren unter Vorgabe eines einheitlichen formalkinetischen Ansatzes für die drei NO-verbrauchenden Reaktionen abgeleitet werden. Als Bruttoreaktionsgeschwindigkeitsgesetz der exothermen Reaktionen bezüglich NO ergab sich:

$$r_{\text{ges.}} = (k_{\text{mn}})_{\text{ges.}} \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}$$

Mit einer labormaßstäblichen kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage wurden bei 30°C und 90°C, rauchgasähnlichen Konzentrationen ($p_{\text{NO}}^0 = 0,5 - 1 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,8 - 1 \text{ mbar}$) und der Rezirkulation des Waschmittels (TBP) im Gegenstrom Auswaschgrade für NO und für H₂S ermittelt. Unter Zusatz NO-komplexierenden Eisen(II)chlorids, das sich in flüssiger organischer Phase als oxidationsbeständig gegen Luftsauerstoff erwiesen hat und im Gegensatz zu Kupfer(II)chlorid in TBP keine unter den vorliegenden Bedingungen nachweisbare Reaktion mit H₂S eingeht, konnten

Auswaschgrade für NO von bis zu 87% und für H₂S von bis zu 100% ($\dot{V}_g / \dot{V}_{\text{fl}} = 5$, $T_{\text{abs.}} = 30^\circ\text{C}$, $C_{\text{FeCl}_2} = 0,013 \text{ mol/l}$) erzielt werden. Ohne FeCl₂-Zusatz wurden

Auswaschgrade für NO von bis zu 22% ($\dot{V}_g / \dot{V}_{\text{fl}} = 5$, $T_{\text{abs.}} = 90^\circ\text{C}$) und für H₂S von bis zu 95% ($\dot{V}_g / \dot{V}_{\text{fl}} = 5$, $T_{\text{abs.}} = 30^\circ\text{C}$) erreicht. Die Komplexbildungskonstanten von NO mit FeCl₂ in TBP sinken mit steigender Reaktionstemperatur und wurden aus experimentell erhaltenen Daten abgeschätzt. Unter Zugrundelegung des HTU/NTU-Modells konnten Auswaschgrade für NO in Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten berechnet werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Entstehung von SO _x und NO _x	2
1.2 Stand der Technik bei der Rauchgasentstickung und –entschwefelung	3
1.2.1 Entstickung	3
1.2.2 Entschwefelung	5
1.2.3 Nasse Simultanverfahren	7
1.3 Gegenstand des untersuchten Verfahrens	8
1.3.1 Literaturangaben zur Reaktion von NO mit H ₂ S	8
1.3.2 Erwartete Vorteile des untersuchten Verfahrens	10
1.4 Aufgabenstellung	10
2 Experimentelle Ermittlung physikalischer Daten	12
2.1 Funktionsweise der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur	12
2.2 Meßprinzip zur Untersuchung von Absorptionsvorgängen	13
2.3 Ermittlung des Henrykoeffizienten	14
2.3.1 Der Henrykoeffizient von H ₂ S in reinem TBP	16
2.3.2 Der Henrykoeffizient von NO in reinem TBP	19
2.3.3 Ermittlung der Henrykoeffizienten von Reaktionsprodukten	20
2.3.4 Berechnung der Lösungsenthalpie und Vergleich mit Literaturwerten	25
2.4 Ermittlung der Viskosität und Dichte von TBP-Lösungen	28
2.5 Berechnung von Diffusionskoeffizienten	30
2.6 Ermittlung volumenbezogener Stoffübergangskoeffizienten	33
2.6.1 Allgemeines	33
2.6.2 Darstellung der Meßwerte und Überprüfung der Filmtheorie	37
2.6.3 Abschätzung der Phasengrenzfläche bei niedrigen Rührerdrehzahlen	40
2.7 Der Einfluß gelöster Salze auf physikalische Größen	41
3 Analyse der Reaktionsteilnehmer	42
3.1 Qualitatives Analyseergebnis	42
3.2 Durchführung der Reaktion	42
3.3 Analytische Methoden	43
4 Stoffbilanzen	44
4.1 Ausbeute, integrale Selektivität und Umsatz	44
4.1.1 Ergebnisse	47
4.1.2 Bewertung der Ergebnisse	52
5 Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von NO mit H₂S in TBP	52
5.1 Stoffübergang mit chemischer Reaktion	52
5.1.1 Beschleunigungsfaktor und Hattazahl	55

5.2 Abschätzung reaktionskinetischer und thermodynamischer Daten	57
5.2.1 Meßprinzip	57
5.2.2 Exemplarische Darstellung der Meßwerte	59
5.2.3 Auswertung der Meßgrößen	61
6 Die Reaktion von Eisen(II)chlorid bzw. Kupfer(II)chlorid mit NO bzw. H₂S in TBP	76
6.1 Die Reaktion von FeCl ₂ bzw. CuCl ₂ mit H ₂ S in TBP	76
6.2 Die Reaktion von FeCl ₂ mit NO in TBP	78
7 Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage	80
7.1 Funktionsprinzip	80
7.2 Versuchsaufbau und Durchführung	81
7.2.1 Messung der Absorptions- und Desorptionsrate	84
7.2.2 Betriebsparameter	85
7.3 Geometrische Daten der Absorptionskolonne	86
7.4 Berechnung der Belastungsgrenzen der Absorptionskolonne	86
7.5 Modelle zur Berechnung eines Füllkörperabsorptionsapparates	87
7.5.1 Das HETP/NTP-Modell	87
7.5.2 Das HTU/NTU-Modell	88
7.5.3 Lösung des NTU-Integrals zur Abschätzung des Auswaschgrades von NO	89
7.6 Berechnung der spezifischen Stoffaustauschfläche a _b	91
7.7 Berechnung und Messung des mittleren flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von NO	92
7.7.1 Ausgewähltes Modell zur Berechnung	92
7.7.2 Experimentelle Ermittlung	94
7.8 Berechnung des mittleren gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten	96
7.9 Ermittlung des mittleren Beschleunigungsfaktors von NO in TBP	98
7.10 Ermittlung des mittleren Stoffdurchgangskoeffizienten von NO	100
7.11 Darstellung der gemessenen und berechneten Auswaschgrade von NO	102
7.11.1 Ermittlung der abreagierten Menge an NO	104
7.12 Untersuchung der Reaktionsprodukte in der kontinuierlich betriebenen Anlage	107
7.13 Darstellung der Auswaschgrade von H ₂ S	107
7.14 Untersuchungen zur Regenerierbarkeit der Waschmittellösung	110
7.15 Der Einfluß von Sauerstoff bei der Rauchgaswäsche	113
8 Diskussion	115

9 Zusammenfassung	116
9.1 Ermittlung physikalischer Basisdaten	116
9.2 Analyse der Reaktion	117
9.3 Ermittlung kinetischer Daten	118
9.4 Der Einsatz von Eisen(II)- bzw. Kupfer(II)chlorid	119
9.5 Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage	120
10 Symbolverzeichnis	123
11 Literaturverzeichnis	128
Anhang 1	132
A1.1 Literaturangaben zur Löslichkeit von H ₂ O in TBP	132
A1.2 Untersuchungen zur Viskosität von TBP-Lösungen	134
A1.3 Berechnung der Platzwechselenergie in TBP	135
A1.4 Abschätzung der Phasengrenzfläche bei niedrigen Rührerdrehzahlen	137
A1.5 Der Einfluß gelöster Salze	137
A1.5.1 Der Einfluß auf die physikalische Löslichkeit	137
A1.5.2 Der Einfluß auf die Dichte	141
A1.5.3 Der Einfluß auf die dynamische Viskosität	142
A1.5.4 Der Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten	143
A1.5.5 Der Einfluß auf den Stoffübergangskoeffizienten	143
Anhang 2	145
A2.1 Beobachtungen bei der Reaktion in der gasvolumetrischen Anlage	145
A2.2 Gaschromatographische Bestimmung von NO, H ₂ S, N ₂ und N ₂ O	146
A2.3 Titrimetrische Bestimmung von NH ₃	148
A2.4 Titrimetrische Bestimmung von (NH ₄) ₂ S	149
A2.5 Gravimetrische Bestimmung von Schwefel	151
A2.6 Ausschließende Untersuchungen	152
A2.7 Berechnung der gebildeten Menge an H ₂ O	152
A2.8 Analyseergebnisse	155
Anhang 3	162
A3.1 Herleitung der Beziehung für den maximalen Beschleunigungsfaktor E _i	162
A3.2 Herleitung der Beziehung für die Hattazahl (Gl. 91)	163
A3.3 Anwendung des kinetischen Modells auf die in Kap. 5.3.2 beschriebenen Messungen	166
A3.4 Herleitung von Gl. (92)	167
A3.5 Herleitung der Gleichungen (108-112)	169
A3.6 Daten zur Berechnung kinetischer Größen	171
A3.7 Herleitung der Gleichungen (104 - 106)	183

A3.8 Abschätzung des Reaktionsumsatzes von FeCl_2 bzw. CuCl_2 mit H_2S in wässriger Lösung	184
A3.9 Untersuchungen zur Regenerierbarkeit der Eisennitrosyl/TBP-Lösungen	188
Anhang 4	189
A4.1 Geometrische Daten der Absorptionskolonne	189
A4.2 Exemplarische Darstellung einer Auswertung bei der kontinuierlich betriebenen Anlage	190
A4.3 Herleitung der Gleichungen (146 -147)	192
A4.4 Kennzahlen und Größen zur Berechnung des Benetzungsfaktors	193
A4.5 Kennzahlen und Größen zur Berechnung von β_{fl}	195
A4.6 Herleitung des logarithmischen Konzentrationsmittels gemäß Gl. (165)	197
A4.7 Kennzahlen und Größen zur Berechnung von β_g	199
A4.8 Herleitung des gasseitebezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten gemäß Gl. (177)	204
A4.9 Auswaschgrade von NO	205
A4.10 Logarithmisches Konzentrationsmittel von NO gem. Gl. (174)	209
A4.11 Beschleunigungsfaktoren von NO	211
A4.12 Gasseitige Stoffdurchgangskoeffizienten von NO	212
A4.13 HTU-Werte von NO gem. Gl. (154)	214
A4.14 Auswaschgrade von H_2S	216

1 Einleitung

Durch die zögerliche Entwicklung von alternativen Energiegewinnungsverfahren und fortschreitenden Kapazitätsausweitungen von Müllverbrennungsanlagen [1], erlangen kostengünstige und nebenproduktarme Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen immer größere Bedeutung.

Die wichtigsten Luftschadstoffkomponenten der bei industriellen Verbrennungsprozessen emittierten Rauchgase sind die Oxide des Stickstoffs (NO_x), des Schwefels (SO₂, SO₃), sowie Kohlenmonoxid (CO), welche besonders durch den Einsatz fossiler Brennstoffe, z.B. in Kohlekraftwerken und bei der Müllverbrennung, entstehen. Die Konzentration der Schadstoffe im Rauchgas bei Austritt aus dem Feuerungsraum beträgt jeweils 0,05 bis 0,2 Vol.% (500 bis 2000 ppm).

Weitere Schadstoffkomponenten mit einer jeweiligen Rauchgaskonzentration von ca. 10⁻³ Vol.% (10 ppm) sind Halogenwasserstoffe (HCl, HF), Kohlenwasserstoffe (C_mH_n), Stäube sowie Dioxine, Furane und Schwermetalle (Hg, Pb) mit einer durchschnittlichen Konzentration weit unterhalb von 0,1 ppm.

Diese Luftschadstoffe sind sog. primäre Schadstoffe, die direkt aus der technischen Anlage in die Atmosphäre emittiert werden und dort durch Reaktion sekundäre Luftschadstoffe wie Ozon (O₃) und Peroxoacylnitrate (PAN) bilden.

Der technologische Schwerpunkt der Rauchgasreinigung liegt bei der Entfernung der Stick- und Schwefeloxide.

Unter den Stickoxiden übt Stickstoffdioxid (NO₂), welches erst durch Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO) in der Atmosphäre entsteht (s. Kap. 1.1), die größten Umweltschäden aus. NO₂ wirkt schon bei geringen Konzentrationen (unterhalb 10 ppm) als Zell-, Nerven- und Atemgift [2]. Das Produkt der wässrigen Lösung ist Salpetersäure (HNO₃), ein Bestandteil des für das Waldsterben mitverantwortlichen "sauren Regens". Durch Absorption von UV-Strahlung setzt NO₂ Sauerstoffradikale frei. Die anschließende Reaktion mit Luftsauerstoff führt zu einer erhöhten Ozonkonzentration in der unteren Atmosphärenschicht.

In der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich etwa 3,6 Mio. t Stickoxide, als NO₂ gerechnet, bei technischen Verbrennungsprozessen emittiert [3], davon entfallen ca. 30% auf Kohlekraftwerke und ca. 60% auf den Verkehrssektor, 3% auf die chemische Industrie und 7% auf private Haushalte [4].

SO₂ ist ein Zellgift, korrosiv und Hauptverursacher des sog. Smogs. In wässriger Lösung bildet sich Schweflige Säure (H₂SO₃), der Hauptbestandteil des "sauren Regens". Der Gesamtausstoß in Deutschland an SO₂ betrug 1993 ca. 3,2 Mio. t und soll bis zum Jahr 2000 auf 1,3 Mio. t gesenkt werden. Zwischen 1990 und 1994 erfolgte ein Rückgang der SO₂-Emissionen um über 44%. Gründe hierfür sind Stilllegungen veralteter Betriebe, der Bau

zusätzlicher Rauchgasreinigungsanlagen sowie der verstärkte Einsatz von schwefelarmen Brennstoffen wie leichtem Heizöl und Gasen anstatt Braunkohle und schwerem Heizöl [5]. Im Zuge der Novellierung der 17. BImSchV [6] (Verordnung zum Bundes-Immissions-Schutz-Gesetz) vom 23.11.1990 wurde die zulässige NO_x-Emission auf 200 mg/Nm³ (ca. 100 ppm) und die SO₂-Emission auf 50 mg/Nm³ (ca. 20 ppm) begrenzt. Diese Werte sind seit dem 1.12.1996 für alle nach dem BImSchG genehmigten Müllverbrennungsanlagen verbindlich.

1.1 Entstehung von NO_x und SO_x

NO₂ entsteht durch Oxidation von NO:



Das Gleichgewicht der exothermen Reaktion ($\Delta H = -57 \text{ kJ/mol}$) liegt oberhalb 700°C auf der linken Seite. Die NO₂-Bildung findet erst nach dem Brennraum, wo niedrigere Temperaturen herrschen, statt. Die Stickoxide treten zu ca. 95% als NO in die Rauchgasreinigungsstufe ein [7].

Die reaktive Rauchgasentstickung konzentriert sich vorwiegend auf die Entfernung von NO. *Thermisches Stickstoffmonoxid* wird bei der Verbrennung aus atomarem Sauerstoff und Stickstoff gebildet:



Unterhalb 1000°C liegt das Gleichgewicht der Reaktion ($\Delta H = 90,37 \text{ kJ/mol}$) fast ganz auf der Eduktseite. Bei 3000°C liegen 5% NO im Gleichgewicht mit N₂ und O₂ vor. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt sehr langsam und ist durch schnelle Temperaturabsenkung (z.B. bei Austritt in die Atmosphäre) „einfrierbar“. In der Literatur sind verschiedene Bildungsmechanismen beschrieben [8]. Thermisches NO entsteht direkt nach der eigentlichen Verbrennung in der sog. Nachreaktionszone.

Sogenanntes *promptes* NO wird schnell in der sauerstoffarmen Hauptverbrennungszone des Brennraums gebildet. Es entsteht durch Reaktion von Kohlenwasserstoffradikalen aus dem Brennstoff mit molekularem N₂ und O₂ aus der Verbrennungsluft [7].

Durch Reaktion von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen und Kohlenwasserstoffradikalen, die jeweils aus dem Brennstoff stammen, entsteht bei Anwesenheit eines Oxidators *Brennstoff-NO*. Aufgrund der leichten Spaltbarkeit von Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen und Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen, setzt die Reaktion bereits bei ca. 800°C ein. Der Reaktionsort ist ebenfalls die Hauptverbrennungszone [9].

Welche Art der NO-Bildung dominiert, hängt von der Verweilzeit der Brenngase im Feuerungsraum, der Verbrennungstemperatur und der Zusammensetzung des verwendeten Brennstoffes ab. Generell ist dem prompten NO eine untergeordnete und dem Brennstoff-NO eine dominierende Stellung zuzuordnen. Der Gehalt an Brennstoff-NO geht mit der Verwendung von leichten Heizölen oder Gasen als Brennstoff zurück. Oberhalb einer Verbrennungstemperatur von 2000°C überwiegt das thermische NO.

Bei der Verbrennung des im Brennstoff enthaltenen Schwefels entsteht SO₂. Ein Schwefelgehalt von 3% im Brennstoff führt zu einer Konzentration von SO₂ im Rauchgas von etwa 2000 ppm. Durch Spuren katalytisch wirksamen Vanadiums wird SO₂ zu maximal 10% zu SO₃ aufoxidiert.

1.2 Stand der Technik bei der Rauchgasentstickung und -entschwefelung

NO_x und SO₂ liegen fast immer gemeinsam im Rauchgas vor und werden entweder in getrennten Verfahrenseinheiten sukzessive oder gleichzeitig in Simultanverfahren aus dem Abgasstrom entfernt.

1.2.1 Entstickung

Bei der Rauchgasentstickung sind prinzipiell Primärmaßnahmen und Sekundärmaßnahmen zur Senkung der NO_x-Emissionen zu unterscheiden [7,10].

Primärmaßnahmen sind Eingriffe in die Feuerungstechnik vor und während der Verbrennung, durch welche die Entstehung von Luftschadstoffen gemindert wird. Im Bezug auf die NO_x-Bildung sind dies:

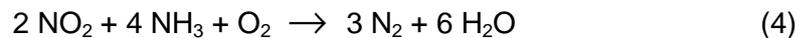
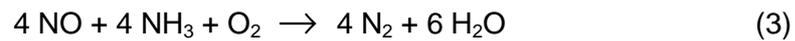
- Stufung von Verbrennungsluft und Brennstoff bis zum nahstöchiometrischen Punkt
- Senkung der Verbrennungstemperatur durch Rauchgasrückführung, Zugabe von Wasserdampf und niedrige Luftvorwärmung
- Verwendung von stickstoff- und schwefelarmen, homogenisierten Brennstoffen

Da mit diesen Maßnahmen nur hohe Emissionsgrenzwerte von ca. 400 mg/Nm³ (200 ppm) einhaltbar sind [10], müssen Sekundärmaßnahmen ergriffen werden, die abgasseitig Stickoxide entfernen.

Diese unterliegen einer Einteilung in *nasse* und allgemein bevorzugte *trockene* Reinigungsverfahren. *Quasi-trockene* Verfahren mit einem ausreichenden Reinigungseffekt kommen nur für die Entfernung von SO₂ zur Anwendung.

Zu den trockenen Verfahren zählen das SCR-, das SNCR- sowie Adsorptionsverfahren.

Beim weltweit am häufigsten angewandten SCR (selektive katalytische Reduktion)-Verfahren, wie auch beim SNCR (selektive *nicht*katalytische Reduktion) -Verfahren, werden NO und geringe Mengen NO₂ mit Ammoniak (NH₃) reduziert, welches als 25%iges Ammoniakwasser in den SCR-Reaktor eingedüst wird [11]:



Die in Japan entwickelte Technik wurde erstmals in der Müllverbrennungsanlage Wien-Spittelau mit einer Entfernungsrate von ca. 97% eingesetzt [12]. Die Reaktion findet an einem Katalysator statt, der innerhalb der Abgasreinigungsanlage wie folgt geschaltet werden kann:

- Niedertemperaturkatalysator als letzte Stufe der Abgasreinigung
- Hochtemperaturkatalysator nach einer Abgaswäsche
- Hochtemperaturkatalysator nach der Abgasentstaubung hinter dem Kessel

Niedertemperaturkatalysatoren arbeiten in einem Temperaturbereich von 165°C bis 220°C und sind sehr empfindlich gegen SO₂- und Staubverunreinigungen im Abgas. Häufig erfolgt daher eine vorangehende Entstaubung (low-dust-Schaltung) und Entschwefelung, um die Blockierung sowie die SO₂-Vergiftung aktiver Katalysatorzentren zu vermeiden. Die SO₂-Vergiftung erfolgt durch partielle Oxidation von SO₂ zu SO₃, das mit NH₃ zu Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) reagiert, welches unterhalb von 250°C in den Katalysatorkapillaren kondensiert [13]. Weitere Vergiftungen erfolgen durch Alkali- und Erdalkalisalze und -oxide.

Hochtemperaturkatalysatoren kommen bei Temperaturen von 280°C bis 350°C zum Einsatz und sind weniger empfindlich gegen Staub und SO₂. Sie kommen daher auch zur high-dust-Schaltung in Frage, wodurch jedoch die Standzeit des Katalysators sinkt.

Die waben- oder plattenförmigen Festbettkatalysatoren bestehen aus Titandioxid (TiO₂) als Trägermaterial und den katalytisch aktiven Zentren mit den Hauptkomponenten Vanadiumpentoxid (V₂O₅) und Wolframtrioxid (WO₃). Moderne Katalysatoren bestehen aus einer porösen Titan-Vanadium-Oxidkeramik. Die Effektivität des Katalysators ist weniger durch die chemische Zusammensetzung als durch Porosität und Oberfläche bestimmt. Eine große Katalysatoroberfläche bewirkt einen hohen Reduktionsgrad und einen niedrigen Ammoniak schlupf. Oberhalb eines Reduktionsgrades von 85% steigt das Katalysatorvolumen überproportional an [13]. Eine grundlegende Neuerung ist die Erhöhung

der Standzeiten der Katalysatoren von 1 bis 2 auf 4 bis 6 Jahre [12, S. 564]. In der Müllverbrennungsanlage Berlin-Ruhleben ging im Januar 1998 die bislang modernste SCR-Anlage in Betrieb.

Die Reduktion der Stickoxide läuft beim SNCR-Verfahren nichtkatalytisch in einem Temperaturbereich von 900°C bis 1100°C ab. Dabei wird NH_3 oder Harnstoff (25%ige Lösungen) direkt in den Feuerraum eingedüst. Unterhalb 900°C sinkt der Reduktionsgrad ab, und der Ammoniakschlupf steigt. Oberhalb 1100°C wird NH_3 unter NO -Bildung verbrannt. Es wird stets mit NH_3 -Überschuß gefahren, weshalb in nachfolgenden Reinigungsstufen NH_3 durch Physisorption aus dem Abgas entfernt werden muß. Das dabei anfallende NH_3 wird wieder dem Entstickungsprozeß zugeführt. Ohne NH_3 -Überschuß sind Reduktionsgrade von nur ca. 50% erreichbar. Einzelne SNCR-Verfahrenskonzepte unterscheiden sich lediglich durch technische Detailfragen wie Eindüsdruck, Durchwirbelungsgrad und programmgesteuerte NH_3 -Dosierung. In der MVA Bremerhaven werden mit dem SNCR-Verfahren NO_x -Emissionswerte unterhalb 50 mg/Nm³ (30 ppm) erreicht [12, S. 552].

Ein selteneres, auch zur SO_2 -Entfernung geeignetes, trockenes Simultanverfahren ist die Physisorption von Stickoxiden an Aktivkohle bzw. -koks. Probleme bereiten die anschließende Aufarbeitung des NO_x -Reingases und die Gefahr der Selbstentzündung des Adsorbens, die bereits bei 100°C erfolgt, wenn die Sauerstoffkonzentration in den Poren hoch genug ist [12, S. 505]. Das Aktivkohleverfahren wird im Kraftwerk Arzberg mit einem Abgasvolumenstrom von über 1 Mio. m³/h eingesetzt [4].

Nasse Verfahren dienen häufig zur gleichzeitigen Entfernung von NO_x und SO_x (Simultanabscheidung) und werden gesondert aufgeführt (Kap. 1.2.3). Der chemischen Reaktion in der Absorptionslösung geht hierbei eine physikalische Absorption voraus. Die dabei stattfindende Abkühlung der Rauchgase macht eine nachfolgende Wiederaufheizung vor dem Kamineintritt notwendig.

1.2.2 Entschwefelung

Bei der Verwendung schwefelhaltiger Brennstoffe kommen zur SO_2 -Minderung nur Sekundärmaßnahmen in Frage. Dies sind nasse, quasi-trockene und trockene Verfahren, wie die Adsorption an Aktivkohle.

Der nassen Reinigungsstufe geht eine Entstaubung zur Vermeidung von Schlamm- bildung voraus [14]. Den größten Marktanteil haben die gipsproduzierenden Entschwefelungsverfahren. Als Absorptionslösungen werden etwa 10%ige wässrige Suspensionen bzw. Lösungen von Kalkstein (CaCO_3), Natronlauge (NaOH) oder Kalkmilch

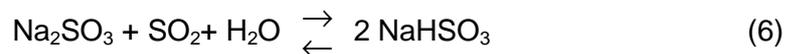
(Ca(OH)₂) bei ca. 60°C in den Rauchgasstrom gesprüht [12, S. 481]. Bei Einsatz von Kalksteinsuspensionen erfolgt die Gipsbildung (CaSO₄ x 2 H₂O) gemäß:



Bei der Reaktion mit NaOH oder Ca(OH)₂ entstehen primär die Hydrogensulfitsalze (HSO₃⁻), die durch Afoxidation und Folgereaktionen zu Gips umgesetzt werden. Aus diesem Grund ist der Einsatz von Kalkstein am wirtschaftlichsten [15] und hat in Deutschland einen Anteil von 85% an der gesamten Entschwefelungsleistung [16]. Neuere Firmenkonzepte liegen z.B. von Noell Abfall- und Energietechnik GmbH [12 ,S.482] und Lurgi Energie und Umwelt GmbH [12 ,S.495] vor.

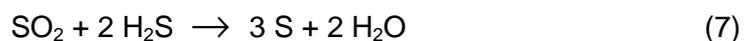
Ein quasi-trockenes Verfahren zur Entschwefelung ist die Sprühsorption mit Kalkmilch (Ca(OH)₂) [17, 18]. Eine wässrige Ca(OH)₂-Suspension wird bei ca. 120°C Rauchgastemperatur in den Entschwefelungsreaktor eingesprüht. Während der Verdampfung des Suspensionswassers reagiert SO₂ mit Ca(OH)₂ zu fest anfallendem Gips, der z. B durch einen Gewebeenstauber (Deutsche Babcock Anlagen) [19] abgeschieden wird. Probleme bereitet die Rezirkulation der überschüssigen Kalkmilch.

Beim Wellman-Lord-Verfahren wird das Rauchgas mit wässrigen Natriumsulfit-Lösungen (Na₂SO₃) gewaschen:



Durch Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite, so daß nach der Absorption durch Aufheizen ein SO₂-Reichgas gewonnen werden kann, welches z.B. zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird. Nachteile des Prozesses liegen in der irreversiblen Bildung der Nebenprodukte Natriumsulfat (Na₂SO₄) und Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃), die durch Kristallisation ausgeschieden werden müssen, sowie einer pH-Wert-abhängigen Gleichgewichtslage.

SO₂-Reichgas kann auch in einer nachgeschalteten Reaktion mit Schwefelwasserstoff (H₂S) zu elementarem Schwefel reduziert werden (Claus-Stufe):



Schwefelwasserstoff wird ebenfalls aus SO₂-Reichgas durch Reduktion mit Stadtgas (H₂, CH₄) gewonnen. Neueste Verfahrensentwicklungen liegen dazu von der *Linde GmbH* vor [20].

1.2.3 Nasse Simultanverfahren

Dieser Verfahrenstyp ist noch nicht zufriedenstellend entwickelt und kann daher noch nicht zum "Stand der Technik" gezählt werden, obwohl dies seit einigen Jahren angestrebt wird. Der generelle Vorteil von Simultanverfahren besteht in der kostengünstigen Zusammenlegung von zwei Verfahreseinheiten.

Beim Walther-Verfahren werden NO und SO₂ vor der Absorption in eine Ammoniaklösung von Ozon aufoxidiert. Durch fortgesetzte Oxidation in der Absorptionslösung fallen bei 50°C bis 60°C über mehrere Zwischenprodukte [4,21] die Düngemittel Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) als Produkt der Entstickung und Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) als Produkt der Entschwefelung an. Nachteilig ist der hohe Energieaufwand bei der Ozonherstellung.

Ein Absorptions-Reduktionsverfahren wurde in Japan in den 70er Jahren entwickelt. Die Absorption von NO und SO₂ erfolgt durch eine wässrige Lösung von Natriumsulfit, Natriumsulfat und einem Eisen(II)-Komplex mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Dieser Chelat-Komplex kann NO in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 komplexieren und erhöht damit stark den NO-Gehalt in der wässrigen Phase [22, 23].



Im Gegensatz zu NO ist SO₂ in Wasser sehr gut löslich, wobei es zur Bildung von Sulfitionen (SO₃²⁻) und Hydrogensulfitionen (HSO₃⁻) kommt. Diese können mit dem NO-Komplex mehrere Reaktionen eingehen [24, 25]. Es entstehen schlecht verwertbare Produkte wie Distickstoffmonoxid (N₂O) und verschiedene Stickstoffsulfonate. Der Eisen(II)-Komplex ist empfindlich gegen die Oxidation durch Sauerstoff zu Eisen(III), das NO nicht mehr komplexieren kann.

Am 26.6.1996 wurden im Zuge des European Workshop der DECHEMA [26] neue Verfahren zur trockenen simultanen Entstickung und Entschwefelung vorgestellt, die bislang noch in Pilotanlagen getestet werden. Im Mittelpunkt steht dabei die elektrochemische Reduktion von NO zu N₂ oder Oxidation zu NO₂ und die gleichzeitige Oxidation von SO₂ zu SO₃ an einem Katalysator mit anschließender Salpetersäure- bzw. Schwefelsäuregewinnung. Die Verfahren sollen sich auch für den Batch-Betrieb mit kleinen Abgasströmen eignen.

1.3 Gegenstand des untersuchten Verfahrens

In dieser Arbeit sollen Kenntnisse über die Durchführbarkeit eines neu zu entwickelnden nassen Verfahrens zur simultanen Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen gewonnen werden.

Im Mittelpunkt steht dabei die Reaktion von NO mit H₂S in Tri-n-butylphosphat (TBP).

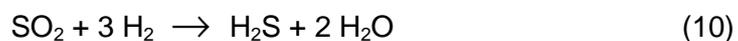
Dem NO enthaltenden Rauchgas wird H₂S zudosiert. Beide Komponenten treten miteinander, nach Absorption in das organische Lösungsmittel, in Reaktion:



Diese Reaktion stellt den simultanen Abbauschritt dar. Der reaktive Abbau kann z.B. in einer Füllkörperabsorptionskolonne erfolgen.

TBP erscheint als Lösungsmittel aufgrund seiner chemischen Inertheit gegen NO und H₂S, seiner wasserähnlichen Viskosität ($\eta(50^\circ\text{C}) = 2 \text{ mPas}$) und einem sehr niedrigen Dampfdruck (0,013 mbar bei 50°C) geeignet. Wegen des geringen Dampfdruckes ist nur eine geringe Lösungsmittelbelastung des Abgases nach der Waschstufe zu erwarten.

H₂S kann aus einer SO₂-Reichgasstufe durch Reaktion mit reduzierenden Gasen gewonnen werden:



Im günstigeren Fall ist H₂S, ein hochtoxisches Umweltgift, bereits im Rauchgas enthalten, was z.B. bei Abgasen petrochemischer Prozesse, von Müllverbrennungsanlagen, Kokereien und Kläranlagen, der Fall ist [7]. Die vorgeschaltete SO₂-Reichgasstufe kann so eingespart werden.

Die gemäß Gl.(9) anfallenden Reaktionsprodukte müssen für eine großtechnische Anwendung weiterverwertbar und nichttoxisch sein.

1.3.1 Literaturangaben zur Reaktion von NO mit H₂S

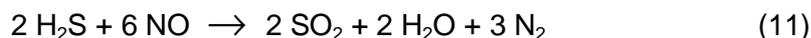
Eine Zusammenstellung von Literaturstellen zur Reaktion von NO mit H₂S wurde bereits in einer früheren Arbeit zu diesem Thema vorgenommen [27]. Im Hinblick auf Reaktionsprodukte, -medium und -temperatur sowie Additive bzw. Katalysatoren werden diese Literaturstellen in Tabelle 1 noch einmal aufgelistet.

Tab. 1: Zusammengefaßte Literaturangaben zur Reaktion von NO mit H₂S gemäß [27]

Autor/Jahr	Medium	Additive, Katalysatoren	Temperatur	Produkte
<i>J. A. Pierce</i> 1929 [28]	Gasphase	Glaswolle, Silicagel	28°C - 100°C	S, H ₂ O, N ₂
<i>H. B. Dunicliff et al.</i> 1931 [29]	Wasser	keine	—	S, H ₂ O, N ₂ , N ₂ O, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ , NH ₄ NO ₂
<i>M. P. Korsh et al.</i> 1958 [30]	Gasphase	FeS, CoS, MoS	140°C - 215°C	S, H ₂ O, N ₂
<i>G. Härtel et al.</i> 1986 [31]	Polyglykole, Phosphorsäure -ester bzw. - ether	Eisen(II)-EDTA	120°C - 150°C	S _{fl} , H ₂ O, N ₂

Es liegen weitere Literaturdaten vor:

Nach einer Patentschrift der *Linde GmbH* [32] reagiert NO mit H₂S in der Gasphase an einem vanadiumhaltigen Katalysator auf TiO₂-Basis bei 400°C bis 430°C gemäß:



Der Reaktionsmechanismus ist nicht geklärt. Das Verfahren soll zur Entstickung von H₂S-haltigem Sauerwasser-Stripperabgas dienen.

Die Reaktion von Metallsulfiden mit NO wurde ebenfalls untersucht.

Kurtenacker und Löschner [33] stellten fest, daß eine verdünnte, alkalische, wässrige Lösung von Natriumsulfid (Na₂S) mit überschüssigem NO zu 70% zu Schwefel und zu 30% zu N-Nitrosohydroxylaminmonosulfonat (ON-NOSO₃²⁻), bei höheren Sulfid-Konzentrationen und NO-Unterschuß fast quantitativ zu Thiosulfat (S₂O₃²⁻) reagiert.

F. Seel und M. Wagner [34] konnten dies durch UV- und NMR-spektroskopische Messungen bestätigen.

F. P. McCandless et al. [35] untersuchten die Gasphasenreaktion von NO mit den Sulfiden besonders der I. und II. Nebengruppe in einem Temperaturbereich von 25°C bis 1200°C. Als

Hauptprodukte wurden die Metallsulfate und N_2 bzw. bei hohem NO -Überschuß N_2O identifiziert.

1.3.2 Erwartete Vorteile des untersuchten Verfahrens

Insbesondere die Untersuchungen von *Härtel*, in denen TBP-ähnliche Lösungsmittel verwendet wurden, ließen Schwefel, H_2O und N_2 als Reaktionsprodukte vermuten, gemäß:



Folgt die Reaktion Gl. (12), sind einige Verfahrensvorteile zu erwarten.

Schwefel als Produkt der Entschwefelung hat einen höheren Marktwert als Gips und nur 1/5 des Molekulargewichts, d.h. statt 1 t Gips fielen nur ca. 200 kg Schwefel an. Aufgrund seines relativ niedrigen Schmelzpunktes ($114,6^\circ C$, S_8 -Modifikation) wäre Schwefel nach Abfiltration auch flüssig in Rohrleitungen aus der Waschstufe abführbar. Wie bereits erwähnt, könnte das Verfahren besonders für Prozesse mit H_2S -Entwicklung kostengünstig durch die Zusammenlegung von zwei Verfahrenseinheiten zum Einsatz kommen.

N_2 und H_2O sind unbedenklich in bezug auf ihre Umweltverträglichkeit.

TBP ist gut von den Reaktanden zu befreien. Durch seinen niedrigen Dampfdruck treten auch bei kontinuierlicher Prozeßführung nur geringe Lösungsmittelverluste auf.

1.4 Aufgabenstellung

Die Anwendbarkeit des in Kap. 1.3 beschriebenen Verfahrens soll durch folgende experimentelle Untersuchungen erprobt werden:

Unter Verwendung der Reingase sollen in einer gasvolumetrischen Absorptionsapparatur für einen Temperaturbereich von $30^\circ C$ bis $130^\circ C$ folgende Untersuchungen vorgenommen werden:

- Ermittlung der Löslichkeiten von NO und H_2S in TBP sowie der Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten
- Quantitative Analyse der bei der Reaktion von NO und H_2S in TBP entstehenden Reaktionsprodukte und Ermittlung von deren Löslichkeiten in TBP
- Untersuchungen zu Stabilität und Viskositätsverhalten von TBP
- Abschätzung reaktionskinetischer Daten wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Partialordnungen unter Verwendung eines formalkinetischen Ansatzes
- Abschätzung von Beschleunigungsfaktoren und Hattazahlen

In einer labormaßstäblichen Absorptions- und Desorptionsanlage soll der Waschprozeß kontinuierlich unter Verwendung synthetischer Rauchgase bei zwei ausgewählten Temperaturen durchgeführt werden, um Hinweise auf die Temperaturabhängigkeit des Prozesses zu erhalten. Die Ergebnisse werden mit denen, die aus empirischen Korrelationen errechenbar sind bzw. mit der gasvolumetrischen Anlage ermittelt wurden, verglichen.

Weiterhin soll anhand der in reinem TBP gemessenen Auswaschgrade entschieden werden, ob der Zusatz von CuCl_2 oder FeCl_2 in Hinblick auf deren absorptions- und reaktionsbeschleunigende Wirkung von Interesse ist.

Die Reaktion von NO und H_2S mit dem eingesetzten Additiv wird in der gasvolumetrischen Anlage untersucht. Weiterhin soll der Einfluß des Additivs auf physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels und damit auf die Löslichkeit und die physikalische Stoffübergangsgeschwindigkeit der relevanten Gase sowie der Einfluß des Additivs auf die Reaktion von NO mit H_2S untersucht werden.

Abschließend wird die Eignung des untersuchten Verfahrens für den technischen Einsatz beurteilt.

2 Experimentelle Ermittlung physikalischer Daten

2.1 Funktionsweise der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur

Mit dieser Apparatur kann die Absorption eines Gases in eine Flüssigkeit zeitabhängig, isobar und isotherm verfolgt werden.

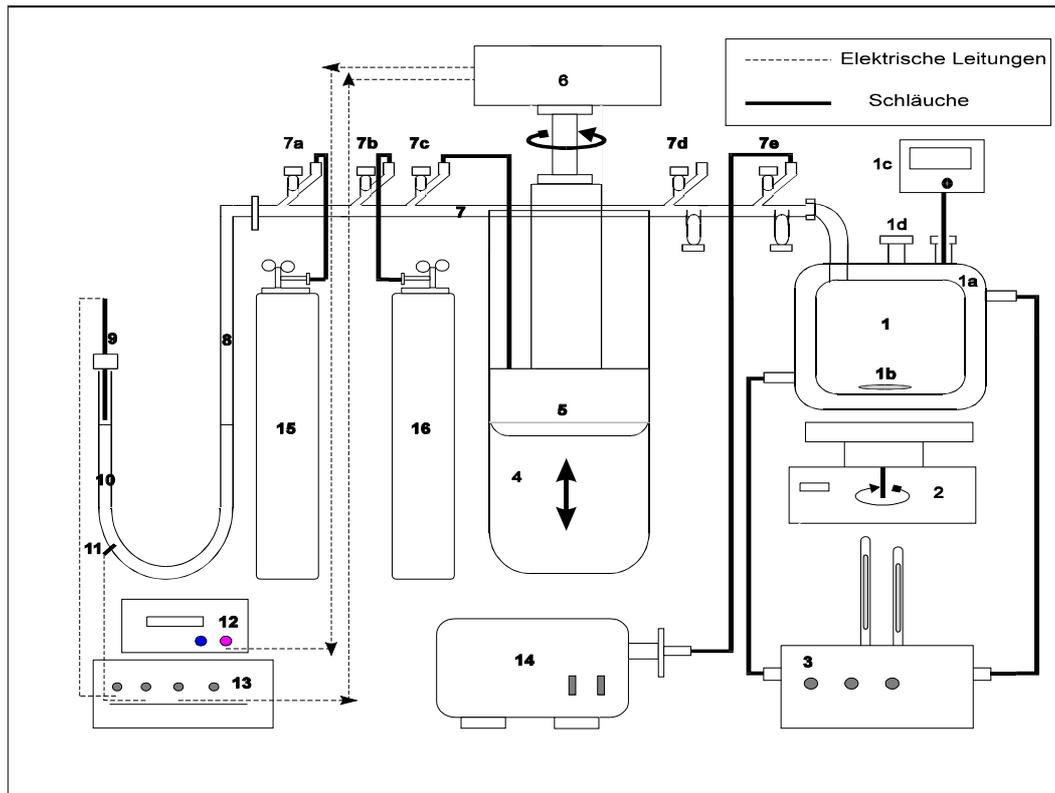


Abb. 1: Aufbau der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur

1: Reaktor, 1a: Reaktorwandung mit Heizflüssigkeit, 1b: Rührfisch, 1c: digitales Kontrollbarometer, 1d: Septum zur Probenentnahme 2: Rührer, 3: Thermostat, 4: Bürette, 5: Bürettenkolben, 6: Bürettenmotor, 7: Kapillarsystem, 7a-7e: Rotaflohhähne für die Gaszuleitung, die Verbindung von Kapillarsystem und Bürettenvolumen, zur Außenluft und zur Pumpe, 8: U-Rohrmanometer, 9: äußere Kontaktelektrode, 10: Quecksilber, 11: innere Kontaktelektrode, 12: digitaler Umdrehungszähler, 13: Steuerungselement des Bürettenmotors, 14: Pumpe, 15-16: Gasflaschen

Wird ein Gas von einem dampfdruckarmen Lösungsmittel absorbiert oder durch chemische Reaktion verbraucht, kommt es zur Volumenkontraktion.

Absorption bzw. Reaktion finden in dem mit einer definierten Menge TBP gefüllten, thermostatisierten Reaktor statt.

Das Quecksilbermanometer reagiert auf die Druckerniedrigung im Reaktor durch Unterbrechen der Kontaktstrecke 13-9-11. Der Bürettenmotor ist so geregelt, daß bei Unterbrechung der Regelstrecke der Bürettenkolben durch Abwärtsfahren den Druckrückgang im System kompensiert, d. h. die linke Quecksilberoberfläche mit der Elektrode in Kontakt bringt und so den Regelkreislauf schließt. Die Bürette enthält das nachzufördernde Gas. Die benötigten Motorumdrehungen werden durch eine Lichtschranke optisch von dem Zähler erfaßt und auf einer Digitalanzeige wiedergegeben, wobei eine Motorumdrehung einer Volumenförderung von 5,75 ($\pm 0,01$) ml durch den Bürettenkolben entspricht.

An dem Reaktor ist ein Digitalbarometer angebracht, das zum Kontrollabgleich für das Quecksilbermanometer dient. Ist der Reaktor vom restlichen System abgekoppelt, kann auch der Druckverlauf bei Absorption oder Reaktion einer vorgelegten Gasmenge zeitabhängig verfolgt werden.

2.2 Meßprinzip zur Untersuchung von Absorptionsvorgängen

Bei der Untersuchung der physikalischen Absorption eines Reingases in TBP wurde wie folgt vorgegangen:

In den Reaktor wurde eine definierte Menge TBP, das zuvor über einem Molsieb getrocknet wurde, einpipetiert und die Absorptionstemperatur eingestellt. Um Gasraum und Lösungsmittel von Fremdgasen zu befreien, wurde ca. 20 min. evakuiert.

Das Kapillarsystem und die Bürette wurden mit dem Reingas gespült und die Bürette bei hochgefahrenem Kolben gefüllt. Über die bewegliche Kontaktelektrode 9 erfolgte die Einstellung des Solldruckes, unter Berücksichtigung atmosphärischer Schwankungen des Außendruckes, in Kapillarsystem und Bürette.

Bei ruhender Flüssigkeit wurde nun der Hahn zum Reaktor hin geöffnet und der evakuierte Gasraum mit Gas beschickt. Nachdem sich im Reaktor der Systemdruck eingestellt hatte, wurde der Magnetrührer angestellt ($t = 0$), wobei sich die gewünschte Rührerdrehzahl nach ca. 10 s einstellte und die Umdrehungszahl des Bürettenmotors zuerst in Intervallen von 15 s, dann in größeren Abständen, gegen Ende der Absorption, notiert.

Das in das TBP geförderte Gasvolumen berechnet sich gemäß:

$$V_g = U_{\text{TBP}} \cdot 0,00575 \quad (13)$$

U_{TBP} ist die Umdrehungszahl vom Einschalten des Rührers bis zum Absorptionsende.

Eine Verfahrensvariante bestand darin, nach Befüllung des Gasraumes bei abgeschaltetem Rührer, den Reaktor vom Restsystem abzukoppeln. Der Rührer wurde eingeschaltet und der sich im Reaktor einstellende Enddruck, der vom Digitalbarometer abgelesen wurde, notiert.

Bei Kenntnis der vorgelegten Gasmenge und der Volumina von Gas- und Flüssigphase lassen sich so Löslichkeiten berechnen.

Die Rührerdrehzahl konnte mit Abweichungen von ± 15 UPM (Umdrehungen pro Minute), der Druck mit ± 8 mbar und die Temperatur mit $\pm 0,1$ K eingestellt werden. Der Apparatefehler für das geförderte Gasvolumen beträgt ca. 2 %.

2.3 Ermittlung des Henrykoeffizienten

Für reaktionskinetische Untersuchungen und die Erstellung von Stoffbilanzen zur Reaktion von NO mit H₂S in TBP sowie zur Berechnung von Auswaschgraden bei der kontinuierlichen Gaswäsche, ist die Kenntnis der Henrykoeffizienten von NO und H₂S und ihrer gasförmigen Reaktionsprodukte in TBP erforderlich.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wird durch das Henrysche Gesetz in seiner allgemeinen Form beschrieben:

$$x_i H_i^* = y_i \varphi_i p \quad (14)$$

H_i ist der Henrykoeffizient mit der Einheit des Druckes p ; x_i und y_i sind die Molenbrüche des Gases in der Flüssig- und Gasphase und φ_i der Fugazitätskoeffizient des Gases. Diese Größen sind dimensionslos. Die rechte Seite von Gl. (14) wird auch als Fugazität f_i des Gases bezeichnet. Der exakte Wert des Henrykoeffizienten für ein binäres System gilt nur für den Fall des gegen Null gehenden Partialdrucks des Gases ($p_i = y_i p$):

$$H_i^* = \lim_{x_i, p_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} \quad (15)$$

In [36] wird die Abhängigkeit des Henrykoeffizienten vom Partialdruck des Gases über der Flüssigphase behandelt.

Für den Fall idealen Verhaltens des zweiphasigen Systems ($\varphi_i = 1$), niedriger Partialdrücke und geringer Löslichkeiten des Gases, ist der Henrykoeffizient partialdruckunabhängig, und es besteht zwischen dem Gleichgewichtspartialdruck eines Gases über der Flüssigkeit und seiner Flüssigphasesättigungskonzentration C_i^* der lineare Zusammenhang:

$$C_i^* = H_i p_i^{gl} \quad (16)$$

Der Henrykoeffizient H_i erhält hier die Einheit mol/l bar und ist ein Maß für die Löslichkeit. Die Sättigungskonzentration C_i^* [mol/l] berechnet sich nach:

$$C_i^* = \frac{n_{i,fl}}{V_{Lsg.}} \quad (17)$$

Die Sättigungsmolzahl in der Flüssigphase $n_{i,fl}$ wird mit der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur gemäß dem idealen Gasgesetz ermittelt:

$$n_{i,fl} = \frac{U_{TBP} \cdot 0,00575 \cdot p_B}{R T_B} \quad (18)$$

T_B ist die Bürettentemperatur in K, p_B der Druck in der Bürette in bar, R die allgemeine Gaskonstante [0,08314 l bar/mol K].

Über Gl. (16) und Gl. (18) kann nun der Henrykoeffizient mit dem in Kap. 2.2 beschriebenen isobaren Verfahren ermittelt werden.

Bei der in Kap. 2.2 erwähnten Verfahrensvariante, wo am Anfang eine definierte Menge Gas in den Reaktor gebracht und dieser dann geschlossen wird, ist der Henrykoeffizient wie folgt ermittelbar:

Nach beendeter Absorption verteilt sich die vorgelegte Molmenge n_i^0 auf die Flüssigphase ($n_{i,fl}$) und die Gasphase ($n_{i,g}$).

Mit

$$n_{i,fl} = H_i p_i^{gl} V_{fl} \quad (19)$$

und

$$n_{i,g} = \frac{p_i^{gl} V_g}{R T_R} \quad (20)$$

(T_R : Reaktortemperatur) ergibt sich:

$$n_i^0 = H_i p_i^{gl} V_{fl} + \frac{p_i^{gl} V_g}{R T_R} \quad (21)$$

bzw.

$$H_i = \frac{1}{V_{fl}} \left(\frac{n_i^0}{p_i^{gl}} - \frac{V_g}{R T_R} \right) \quad (22)$$

p_i^{gl} ist der sich nicht mehr ändernde Gleichgewichtsdruck in der Gasphase.

Dieses Batchverfahren liefert bei schlechter Löslichkeit des Gases oder bei Einsatz kleiner Gasmengen reproduzierbarere Werte als das isobare, da die Meßempfindlichkeit des digitalen Barometers höher ist als die der Quecksilbersäulenschaltung.

2.3.1 Der Henrykoeffizient von H₂S in reinem TBP

Die Löslichkeit der Gase in TBP wurde stets für 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C Lösungsmitteltemperatur ermittelt.

Die Henrykoeffizienten von H₂S in TBP bei 30°C, 50°C und 70°C wurden bereits in einer früheren Arbeit nach dem isobaren Verfahren ermittelt und mit Literaturdaten verglichen [27]. Die Messungen wurden erneut durchgeführt. Es wurde eine um ca. 7% erhöhte Löslichkeit gegenüber den alten Werten festgestellt. Dies ist auf eine Verringerung des Kapillarvolumens der Meßanlage zurückzuführen, wodurch eine höhere Meßempfindlichkeit erreicht wurde.

Die Auswertung des isobaren Verfahrens erfolgt durch die Auftragung des variierten Partialdruckes gegen die Sättigungskonzentration in der Flüssigphase. Gemäß Gl. (16) wird der Henrykoeffizient aus der Geradensteigung entnommen (vgl. Abb. 2, 3).

Die Volumenvermehrung der Flüssigphase bei der Absorption von H₂S beträgt ca. 3% bei 30°C, fällt jedoch mit steigender Temperatur.

Die H₂S -Sättigungskonzentration berechnet sich nach:

$$C_{H_2S}^* = \frac{n_{H_2S,fl}}{V_{Lsg.}} \quad (23)$$

Mit

$$V_{Lsg.} = \frac{m_{Lsg.}}{\rho_{Lsg.}} = \frac{n_{H_2S,fl} M_{H_2S} + n_{TBP} M_{TBP}}{\rho_{Lsg.}} \quad (24)$$

ergibt sich für die temperaturabhängige Sättigungskonzentration:

$$C_{H_2S}^*(T_R) = \frac{n_{H_2S,fl} \rho_{Lsg.}(T_R)}{n_{H_2S,fl} M_{H_2S} + V_{TBP}^{RT} \rho_{TBP}^{RT}} \quad (25)$$

(T_R: Reaktortemperatur, RT: Raumtemperatur bei Reaktorbefüllung)

In Gl. (25) wird $\rho_{Lsg.}$ durch ρ_{TBP} ersetzt, da sich relative Volumen- und Massenzunahme ausgleichen, wodurch die Dichte während der Absorption konstant bleibt.

Für die Änderung der Dichte von TBP mit der Temperatur wird in der Literatur folgender Zusammenhang angegeben [37]:

$$\rho_{\text{TBP}}(T) = \rho_{\text{TBP}}^{25^\circ\text{C}} - \varepsilon \Delta T \quad (26)$$

($\rho_{\text{TBP}}^{25^\circ\text{C}} = 0,9727 \text{ g/ml}$, $\varepsilon = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml K}$).

Das TBP-Volumen bei Raumtemperatur betrug stets 50 ml.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Meßwerte der Sättigungskonzentrationen in Abhängigkeit vom Druck und die durch Linearregression erhaltenen Ausgleichsgeraden bei der Vorgabe $C_{\text{H}_2\text{S}} = 0$ bei $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0$.

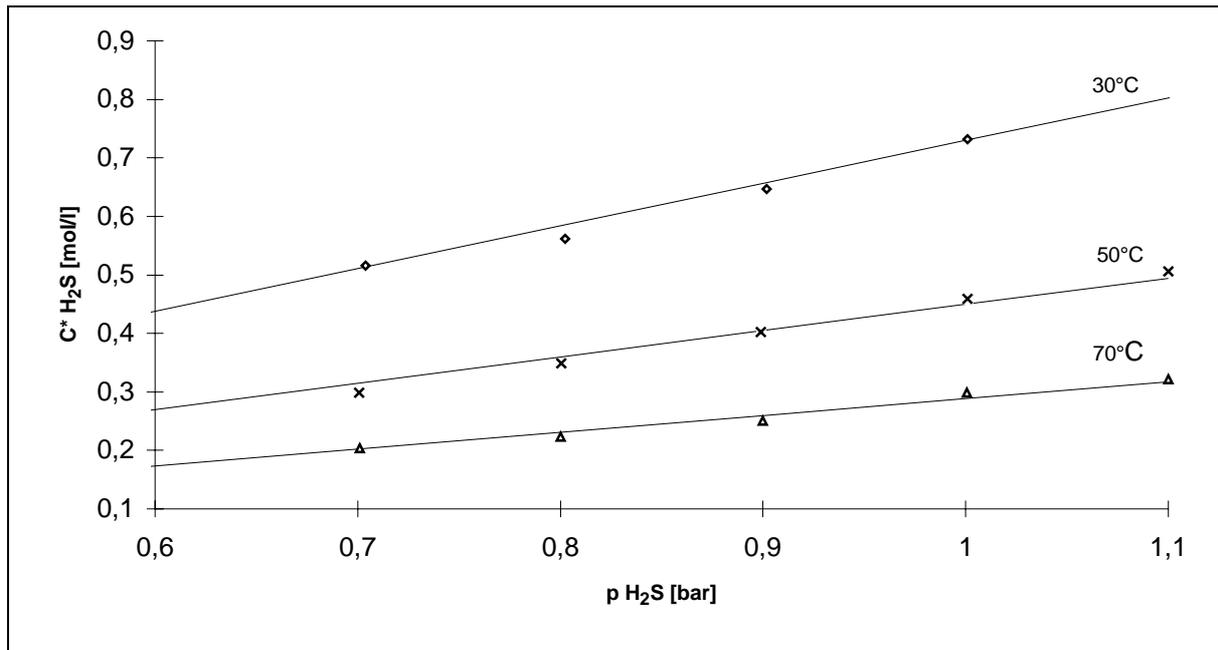


Abb. 2: Druckabhängige Sättigungskonzentration von H₂S gem. Gl. (25) in TBP bei 30°C, 50°C und 70°C nach dem isobaren Verfahren. Meßwerte und Ausgleichsgerade mit der Vorgabe $C_{\text{H}_2\text{S}} = 0$ bei $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0$.

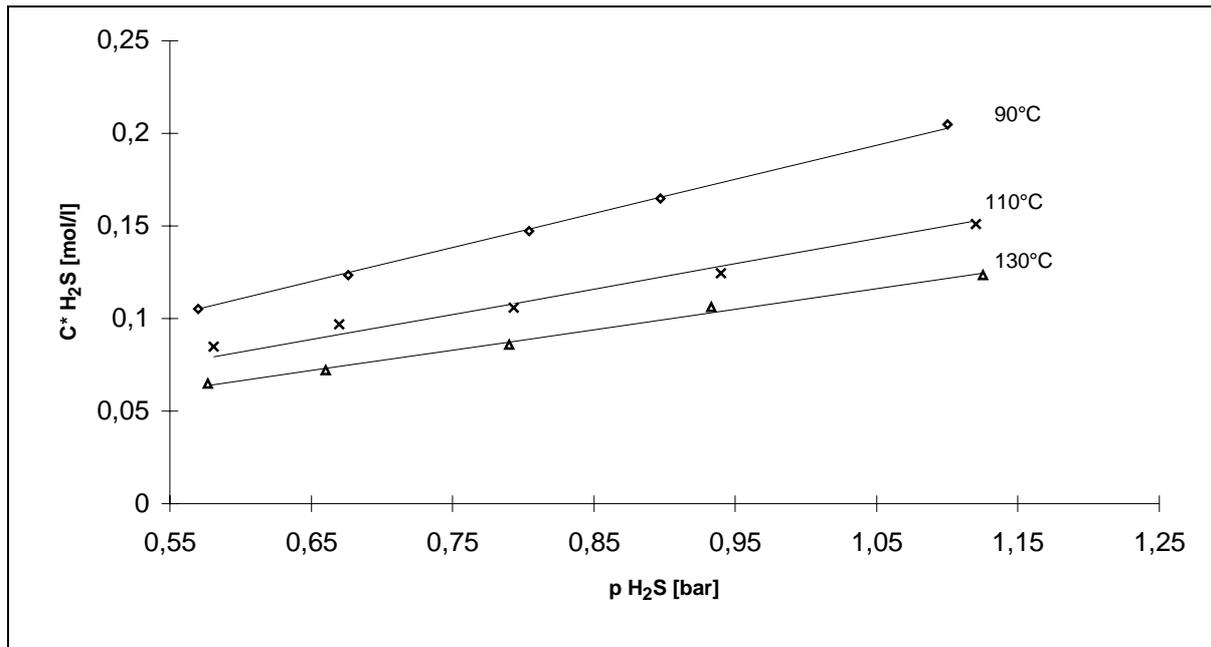


Abb. 3: Druckabhängige Sättigungskonzentration von H₂S in TBP bei 90°C, 110°C und 130°C nach dem isobaren Verfahren. Meßwerte und Ausgleichsgerade mit der Vorgabe $C_{H_2S} = 0$ bei $p_{H_2S} = 0$.

In dem untersuchten Druckbereich von 0,55 bar bis 1,1 bar und bei 30°C bis 130°C ist das Henrysche Gesetz gemäß Gl. (16) erfüllt.

Tabelle 2 enthält die ermittelten Henrykoeffizienten.

Tab. 2: Die Henrykoeffizienten von H₂S in TBP bei den verschiedenen Lösungsmitteltemperaturen mit Angabe der Standardabweichung s.

T_R [°C]	H_{H_2S} [mol/l bar]	s [%]
30	0,730	1,52
50	0,449	1,35
70	0,289	1,39
90	0,184	0,40
110	0,136	1,78
130	0,111	0,97

Die Werte in Tabelle 2 folgen gut dem Ansatz nach Clausius-Clapeyron (s. Kap. 2.3.4).

Ab einer Reaktortemperatur von 90°C wurde stets der TBP-Dampfdruck berücksichtigt gemäß:

$$p_i = p_{\text{ges}} - p_{\text{TBP}} \quad (27)$$

($p_{\text{TBP}} \sim 6$ mbar bei 130°C [37])

Die Werte wurden mit der Batchmethode (Gl. (20)) überprüft und zeigten gute Übereinstimmung.¹

2.3.2 Der Henrykoeffizient von NO in reinem TBP

Der Henrykoeffizient von NO in TBP bei 30°C, 50°C und 70°C wurde bereits in früheren Arbeiten [38, 27] nach dem isobaren Verfahren ermittelt. NO ist in TBP nur schlecht löslich. Zur Bestimmung der Henrykoeffizienten ist das Batchverfahren daher geeigneter als das isobare, da das digitale Kontrollbarometer empfindlicher auf Druckschwankungen reagiert als die Quecksilbersäulenschaltung. Die mittels Batchverfahren ermittelten Henrykoeffizienten von NO in TBP für die o.g. Temperaturen stimmen jedoch mit den früheren Messungen gut überein.

Es wurden bei Raumtemperatur stets 100 ml TBP einpipettiert, der Gasdruck in der Förderbürette betrug jeweils 1 bar. Das gesamte Reaktorvolumen beträgt 217 ml.

In Tabelle 3 sind die ermittelten Henrykoeffizienten für NO und die zu ihrer Berechnung gemäß Gl. (22) notwendigen Größen angegeben. Bei Wiederholung der Messungen ergab sich eine maximale Schwankung von nur 2% für die Henrykoeffizienten.

¹ . Es konnte z.B. bei einer, gemäß Gl.(16) bestimmten, in den Reaktor geförderten Molmenge $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,0067$ mol , und einer Lösungsmitteltemperatur von 30°C ein Gleichgewichtsdruck von 154 mbar gemessen werden. Das TBP-Volumen betrug bei 30°C 50,4 ml, das Reaktorgesamtvolumen 217 ml. Damit errechnet sich der Henrykoeffizient gemäß Gl. (20) zu 0,732 mol/l bar.

Tab. 3: Die Henrykoeffizienten von NO in TBP und die zur Berechnung (Gl. (22)) notwendigen Größen ($V_R = 217$ ml).

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	n_{NO}^0 [mol]	p_{NO}^{gl} [bar]	H_{NO} [mol/l bar]
30	100,7	0,00462	0,815	0,0104
50	102,41	0,00427	0,822	0,00911
70	104,37	0,00394	0,813	0,00854
90	106,39	0,00367	0,814	0,0079
110	108,31	0,00342	0,769	0,00959
130	110,58	0,00318	0,732	0,01066

Beim Batchverfahren wurde die Volumenvermehrung der Flüssigphase auch bei gut löslichen Gasen nicht berücksichtigt, da hier nur kleine Gasmengen eingesetzt wurden. Das Volumen berechnet sich hier gemäß:

$$V_{TBP}(T_R) = V_{TBP}^{RT} \frac{\rho_{TBP}^{RT}}{\rho_{TBP}(T_R)} \quad (28)$$

Auffällig sind die wieder zunehmenden Werte der Henrykoeffizienten oberhalb 90°C (s. Tab. 3), was der Theorie (s. Kap 2.3.4) zuwiderläuft. In der Literatur [36] finden sich Systeme, die sich ähnlich verhalten, wie z.B. He/H₂O (Minimum der Löslichkeit bei 65°C), jedoch ohne die Entwicklung eines theoretischen Ansatzes.

2.3.3 Ermittlung der Henrykoeffizienten von Reaktionsprodukten

Einleitend sind hier die Reaktionsprodukte der Reaktion von NO mit H₂S in TBP aufgeführt, deren Henrykoeffizienten in TBP für die weiteren Untersuchungen bekannt sein müssen. Diese sind N₂O, NH₃, N₂ und H₂O.

Distickstoffmonoxid:

Die Henrykoeffizienten von N₂O in TBP wurden mit dem isobaren Verfahren ermittelt, d.h. der Partialdruck über der Flüssigphase wurde konstant gehalten und die bis zur Sättigung in die Flüssigkeit übergehende Molmenge gemäß Gl. (18) gemessen. Das TBP-Volumen wurde nach Gl. (28) berechnet. Es wurden bei Raumtemperatur 100 ml TBP einpipettiert.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Meßwerte der Sättigungskonzentrationen in Abhängigkeit vom Druck und die durch Linearregression erhaltenen Ausgleichsgeraden bei der Vorgabe $C_{N_2O} = 0$ bei $p_{N_2O} = 0$.

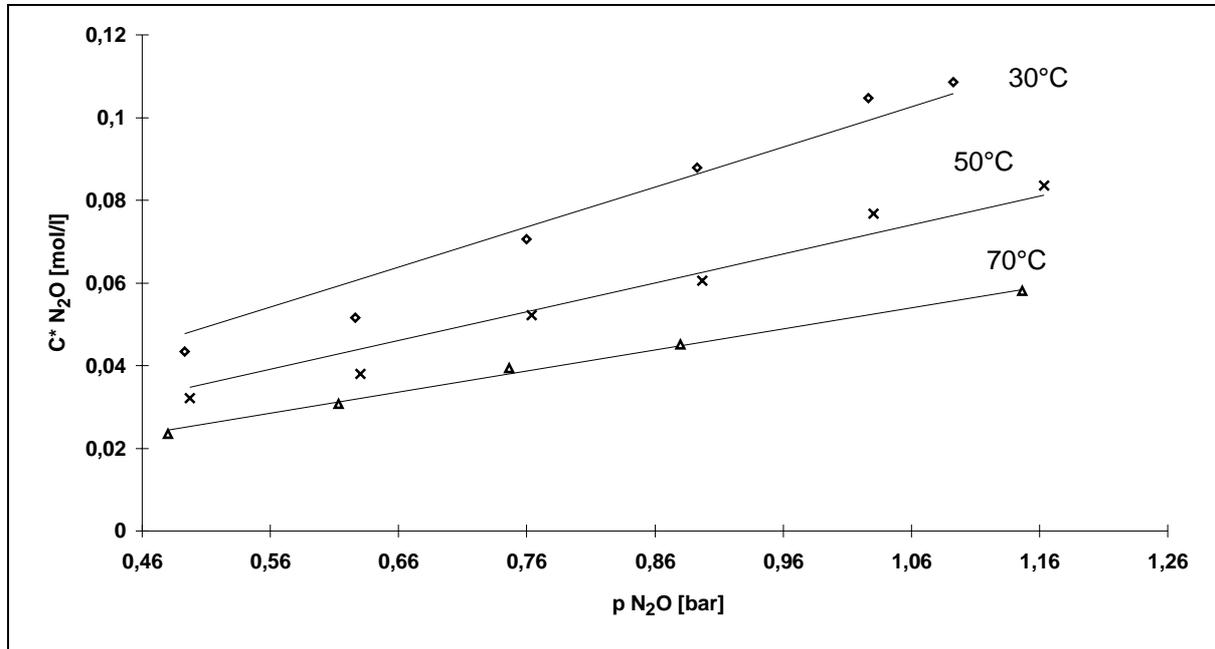


Abb. 4: Druckabhängige Sättigungskonzentration von N_2O in TBP bei 30°C, 50°C und 70°C nach dem isobaren Verfahren. Meßwerte und Ausgleichsgeraden mit der Vorgabe $C_{N_2O} = 0$ bei $p_{N_2O} = 0$.

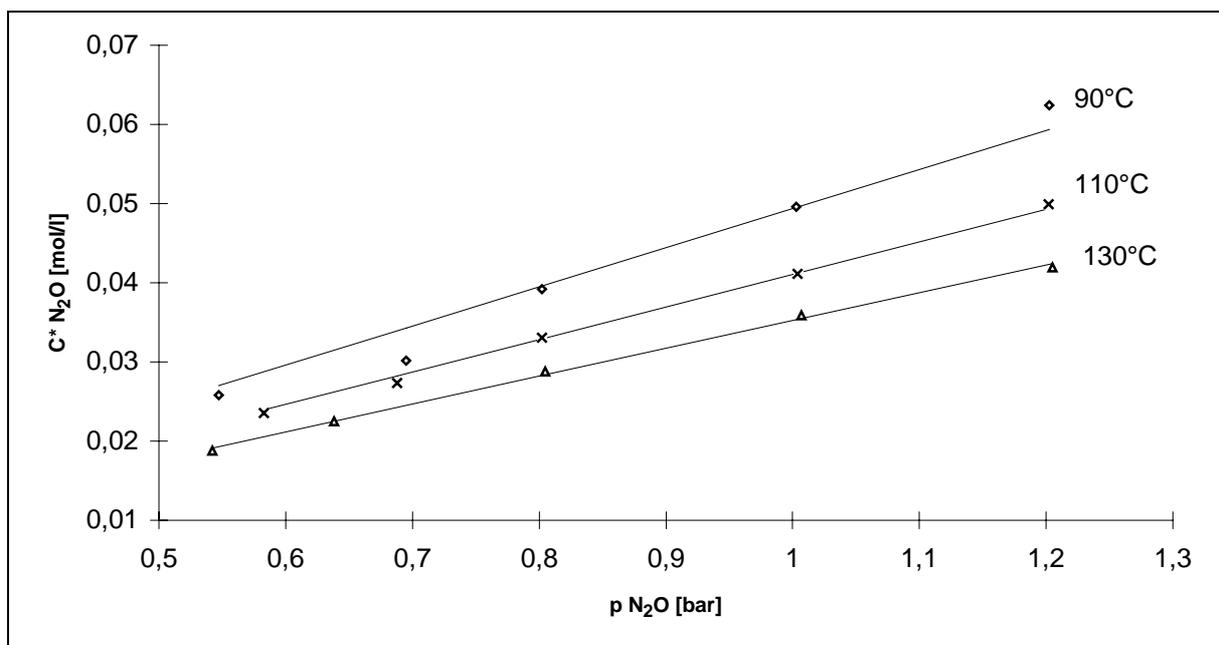


Abb. 5: Druckabhängige Sättigungskonzentration von N_2O in TBP bei 90°C, 110°C und 130°C nach dem isobaren Verfahren. Meßwerte und Ausgleichsgeraden mit der Vorgabe $C_{N_2O} = 0$ bei $p_{N_2O} = 0$.

Tabelle 4 enthält die ermittelten Henrykoeffizienten von N_2O in TBP.

Tab. 4: Die Henrykoeffizienten von N_2O in TBP bei den verschiedenen Lösungsmitteltemperaturen mit Angabe der Standardabweichung s (Auswertung von Geradensteigungen nur bei H_2S und N_2O).

T_R [°C]	H_{N_2O} [mol/l bar]	s [%]
30	0,0967	2,7
50	0,0698	2,7
70	0,0510	1,0
90	0,0493	2,7
110	0,0410	0,7
130	0,0353	0,6

Ammoniak:

Die Henrykoeffizienten von NH_3 wurden nach dem Batchverfahren bestimmt.

Der Reaktor wurde zu Beginn der Messung mit 0,00543 mol NH_3 beschickt. Das TBP-Volumen betrug bei Raumtemperatur 50 ml. Bei jeder Reaktortemperatur wurde der sich einstellende Gleichgewichtsdruck notiert, d.h. der Reaktor wurde bei Veränderung der Temperatur nicht erneut mit NH_3 beschickt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurden die Gleichgewichtsdrücke bei sukzessiver Temperaturerhöhung von 30°C auf 130°C mit denen bei sukzessiver Abkühlung von 130°C auf 30°C verglichen. Es ergab sich eine mittlere Abweichung von nur 0,76 %. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5: Die Henrykoeffizienten von NH_3 in TBP und die zur Berechnung (Gl. (22)) notwendigen Größen ($n_{\text{NH}_3}^0 = 0,00543 \text{ mol}$, $V_R = 217 \text{ ml}$).

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{NH}_3}^{\text{gl}}$ [bar]	H_{NH_3} [mol/l bar]
30	50,35	0,193	0,427
50	51,25	0,229	0,342
70	52,18	0,263	0,285
90	53,15	0,300	0,238
110	54,15	0,341	0,200
130	55,20	0,381	0,171

Stickstoff:

Die Henrykoeffizienten von N_2 wurden nach dem gleichen Verfahren wie die von NO ermittelt, d.h. der Reaktor wurde vor Einstellung der nächsten Reaktortemperatur erneut evakuiert und wieder mit einer bestimmten Menge N_2 beschickt. Bei erneuter Durchführung der Messung ergaben sich Abweichungen von unterhalb 0,5 % bezogen auf die Werte der ersten Messung.

Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der Meßreihe.

Tab. 6: Die Henrykoeffizienten von N_2 in TBP und die zur Berechnung (Gl. (22)) notwendigen Größen ($V_R = 217 \text{ ml}$).

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	$n_{\text{N}_2}^0$ [mol]	$p_{\text{N}_2}^{\text{gl}}$ [bar]	H_{N_2} [mol/l/bar]
30	100,70	0,00455	0,904	0,0041
50	102,50	0,00433	0,931	0,00384
70	104,37	0,00377	0,866	0,0039
90	106,30	0,00373	0,871	0,00573
110	108,31	0,00340	0,825	0,00654
130	110,39	0,00312	0,795	0,0067

Die zwischen 50°C und 70°C nahezu konstanten und ab 90°C ansteigenden Henrykoeffizienten sind, wie auch bei NO, thermodynamisch nicht erklärbar. Zur Überprüfung wurden isobare Messungen in 150 ml TBP durchgeführt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von N₂ in TBP konnte mit dieser Methode keine Veränderung der Löslichkeit in einem Temperaturbereich von 30°C bis 130°C festgestellt werden.

Wasser:

Die Henrykoeffizienten von Wasser in TBP wurden ähnlich wie die des NH₃ ermittelt. Mit der gasvolumetrischen Anlage können keine definierten Mengen Wasser oder Wasserdampf gefördert werden. Der Reaktor wurde bei 130°C mit 50 ml TBP befüllt und evakuiert. Die Flüssigphase wurde nun mit N₂ bei 1,003 bar gesättigt, so daß im System fast kein Unterdruck mehr gegenüber dem Außendruck herrschte. Durch ein Septum konnten anschließend mit einer Spritze 0,0166 mol H₂O (0,3 ml bei 22°C) in den Reaktor gegeben werden, was bei Unterdruck unter Vermeidung von Luftzutritt nur schlecht möglich war. Andererseits hätte die Einstellung von Normaldruck bei 30°C einen für Reaktor und Barometer zu hohen Druck bei 130°C bewirkt.

Bei Kenntnis der Henrykoeffizienten von N₂ konnte nun bei jeder Temperatur der N₂-Partialdruck berechnet und vom Gesamtdruck abgezogen werden, wodurch sich der H₂O-Partialdruck errechnen ließ.

Zur Überprüfung der Werte wurde wiederum nach sukzessiver Abkühlung von 130°C auf 30°C wieder auf 130°C erhitzt. Bezogen auf die Werte bei der Abkühlung ergab sich eine mittlere Abweichung von 2,3 %.

Die Ergebnisse der Meßreihe sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Die Henrykoeffizienten von H₂O in TBP. Der aus Gl. (22) errechnete N₂-Partialdruck und der gemessene Gesamtdruck ($n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,0166 \text{ mol}$, $n_{\text{N}_2}^0 = 0,00521 \text{ mol}$, $V_R = 217 \text{ ml}$)

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{N}_2}^{\text{gl}}$ [bar]	p_{ges} [bar]	$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gl}}$ [bar]	$H_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol/l bar]
30	50,35	0,765	0,851	0,086	3,71
50	51,25	0,819	0,931	0,112	2,77
70	52,18	0,872	1,006	0,134	2,27
90	53,15	0,91	1,192	0,282	1,01
110	54,15	0,954	1,318	0,364	0,75
130	55,20	1,003	1,406	0,403	0,66

2.3.4 Berechnung der Lösungsenthalpie und Vergleich mit Literaturwerten

In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Henrykoeffizienten von H₂S, N₂O, NH₃ und H₂O der Theorie entspricht. In diesem Zusammenhang kann die Lösungsenthalpie der o.g. Gase in TBP ermittelt werden.

Weiterhin erleichtert eine temperaturabhängige Darstellung der Henrykoeffizienten den Vergleich mit Literaturwerten.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit von der Temperatur wird durch die Beziehung von Clausius-Clapeyron angegeben:

$$\frac{d \ln H}{d T} = \frac{\Delta H_L}{R T^2} \quad (29)$$

H ist der Henrykoeffizient in mol/l bar, T die Lösungsmitteltemperatur in K, R die allgemeine Gaskonstante mit $R = 8,314 \text{ [J/mol K]}$ und ΔH_L die Lösungsenthalpie in J/mol.

Die Integration von Gl. (29) liefert:

$$\ln H = - \frac{\Delta H_L}{R} \frac{1}{T} + C \quad (30)$$

C ist die Integrationskonstante des unbestimmten Integrals.

Gl. (30) postuliert die lineare Zunahme des logarithmierten Henrykoeffizienten mit dem Kehrwert der Temperatur bei negativer Lösungsenthalpie. Bei einer entsprechenden Auftragung kann die Lösungsenthalpie aus der Geradensteigung berechnet werden.

In der Literatur [36] sind Systeme mit positiver Lösungsenthalpie genannt, d.h. der Henrykoeffizient steigt mit der Temperatur (H_2 , Ne, He in n-Heptan).

Außer für NO und N_2 , deren Löslichkeit ein Minimum durchläuft und bei denen daher auf eine Ermittlung der Lösungsenthalpie verzichtet wird, sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur kontinuierlich bei den untersuchten Substanzen.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Auftragung des logarithmierten Henrykoeffizienten gegen den Kehrwert der Lösungsmitteltemperatur für H_2S , N_2O , H_2O und NH_3 .

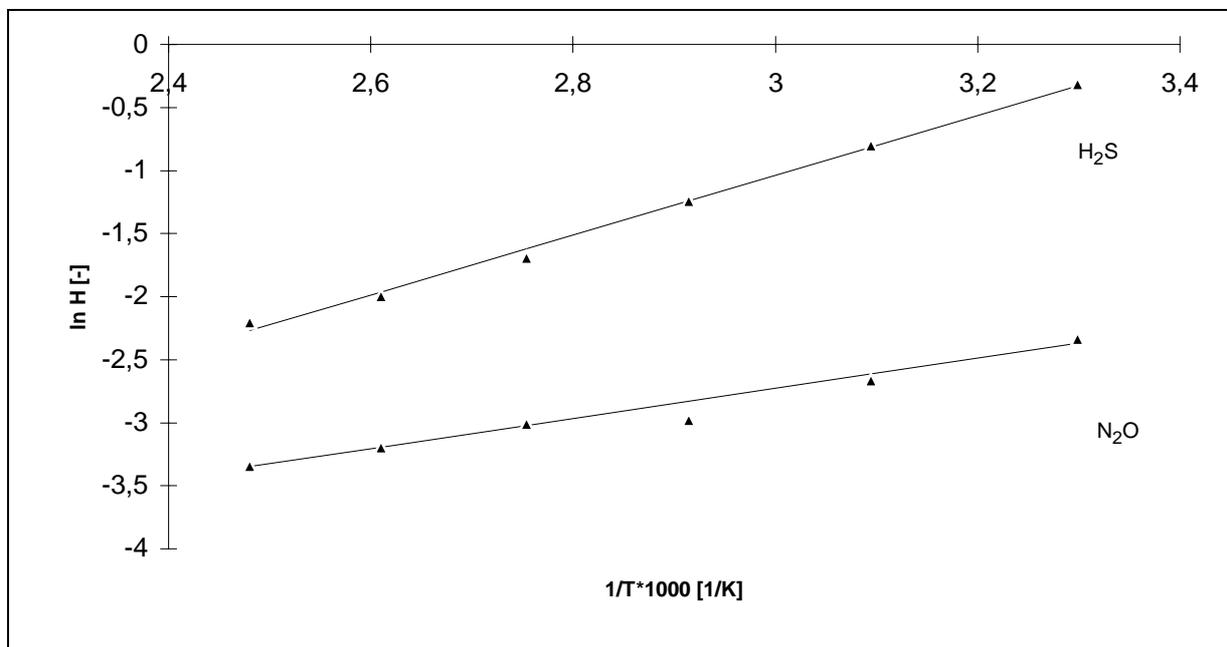


Abb. 6: Der logarithmierte Henrykoeffizient in Abhängigkeit vom Kehrwert der Lösungsmitteltemperatur (30°C bis 130°C) für H_2S und N_2O . Meßwerte und Ausgleichsgeraden.

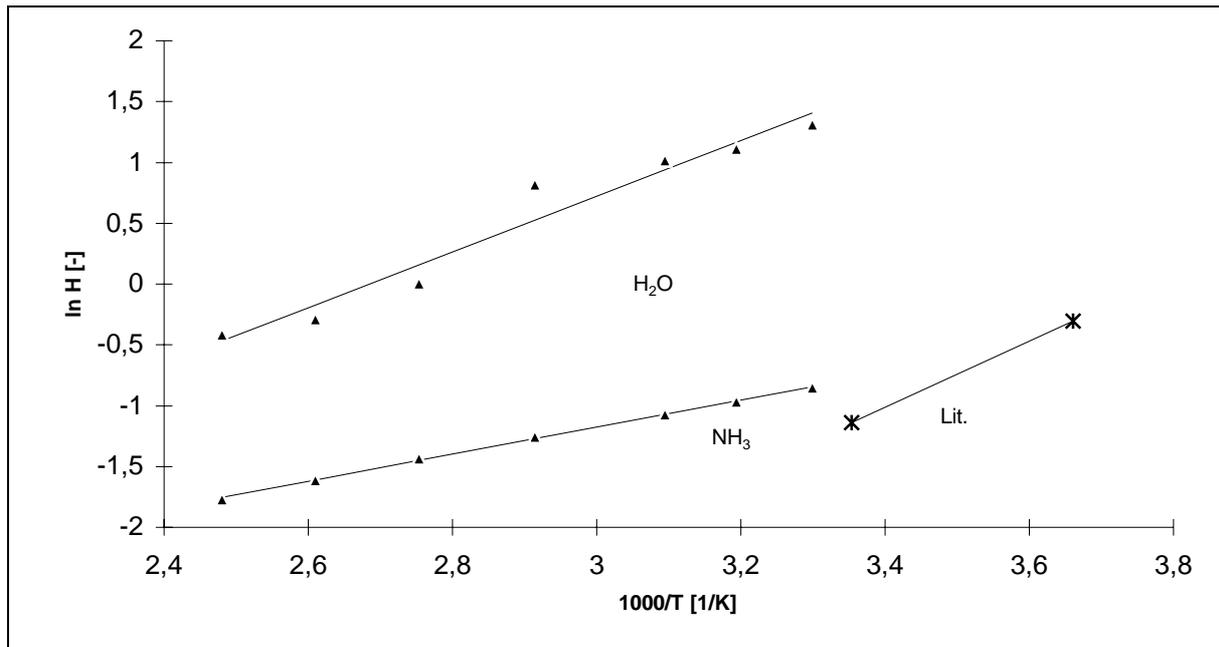


Abb. 7: Der logarithmierte Henrykoeffizient in Abhängigkeit vom Kehrwert der Lösungsmitteltemperatur (30°C bis 130°C) für H₂O und NH₃. Meßwerte und Ausgleichsgeraden sowie aus Literaturdaten errechnete Werte.

Tabelle 8 enthält die ermittelten Lösungsenthalpien.

Tab. 8: Gemäß Gl. (30) ermittelte Lösungsenthalpien in TBP und die Standardabweichungen s der Geradensteigungen aus Abb. 6 und 7.

Verbindung	ΔH_L [kJ/mol]	s [%]
H ₂ S	-19,7	3,2
N ₂ O	-9,81	9,1
H ₂ O	-19,1	9,8
NH ₃	-9,2	1,5

In [27] wurde bereits ein Vergleich der gemessenen Henrykoeffizienten von H₂S in TBP mit Literaturwerten vorgenommen. Die auftretenden Abweichungen sind akzeptabel.

In der Literatur wird die Löslichkeit häufig durch Angabe des Molenbruches des Gases in der Flüssigkeit bei einem bestimmten Druck angegeben.

Ersetzt man in Gl. (16) die Sättigungskonzentration des Gases in TBP durch

$$C_{i,TBP}^* = \frac{x_i}{1-x_i} \frac{\rho_{TBP}}{M_{TBP}} \quad (31)$$

ergibt sich:

$$H_i = \frac{x_i}{1-x_i} \frac{\rho_{TBP}}{M_{TBP} p_i^{gl}} \quad (32)$$

Die Herleitung von Gl. (31) wird in Anhang 1 gezeigt.

In [39] finden sich Angaben über die Löslichkeit von NH_3 in einem Phosphorsäuretributylester. Bei 1,013 bar beträgt x_{NH_3} 0,17 bei 0°C und 0,08 bei 25°C , woraus sich Henrykoeffizienten nach Gl. (32) zu $H_{\text{NH}_3}^{0^\circ\text{C}} = 0,755$ [mol/l bar] und $H_{\text{NH}_3}^{25^\circ\text{C}} = 0,313$ [mol/l bar] berechnen. Die logarithmierten Werte sind in Abbildung 7 dargestellt und weichen nur gering von der verlängerten Ausgleichsgeraden der Meßwerte ab.

Ein Vergleich der Henrykoeffizienten von H_2O in TBP mit Literaturwerten ist schwierig, da die die Löslichkeit quantifizierenden Größen ohne den Wasserdampfpartialdruck angegeben werden. Die mit den Literaturdaten errechneten Henrykoeffizienten liegen um eine Größenordnung über den gemessenen. Diese Ergebnisse können mit nichtidealem Verhalten des $\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$ -Systems erklärt werden. Die Literaturwerte und ihre theoretische Erörterung sind in Anhang 1 dargestellt.

In [41] wird für die Lösungsenthalpie von H_2S in TBP ein Wert von $-16,7$ [kJ/mol] angegeben, was eine 18%ige Abweichung von dem in dieser Arbeit ermittelten Wert bedeutet.

Für die Systeme NO , N_2O und N_2/TBP liegen keine Literaturangaben vor.

2.4 Ermittlung der Viskosität und Dichte von TBP-Lösungen

Die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst die Stoffübergangsgeschwindigkeit des zu lösenden Gases. Eine Zunahme der Viskosität verringert die Stoffübergangsgeschwindigkeit. Viskosität und Dichte des Lösungsmittels stehen gemäß $\eta = \nu \rho$ (ν = kinematische Viskosität) in formalem Zusammenhang. Beide Größen werden hier untersucht.

Die Viskositäten für reines TBP wurden für 30°C bis 130°C nach der *Andrade-Beziehung* [43] berechnet:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (33)$$

Die Konstanten A und B für reines TBP lauten nach [38]: $A = -5,315$ und $B = 1942$ K für η in mPas. Tabelle 9 enthält die nach Gl. (33) berechneten Viskositäten. Für einen

Temperaturbereich von 30°C bis 90°C wurden die Werte mit einem *Ubbelohde*-Kapillar-Viskosimeter in Temperaturschritten von 5 K überprüft. Es ergab sich eine mittlere Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten von 4,21% (Werte aus Abb.8).

Tabelle 9: Die nach Gl. (33) berechneten Viskositäten für reines TBP und die mit einem *Ubbelohde*-Viskosimeter gemessenen Viskositäten, mit Angabe der prozentualen Abweichung.

T [°C]	η_{ber} [mPas]	η_{gem} [mPas]	Abw. [%]
30	2,977	3,14	-5,46
50	2,003	1,89	5,64
70	1,411	1,3	7,87
90	1,033	0,85	17,73
110	0,782	-	-
130	0,608	-	-

Abbildung 8 zeigt die nach Gl. (33) berechneten und die gemessenen Viskositäten.

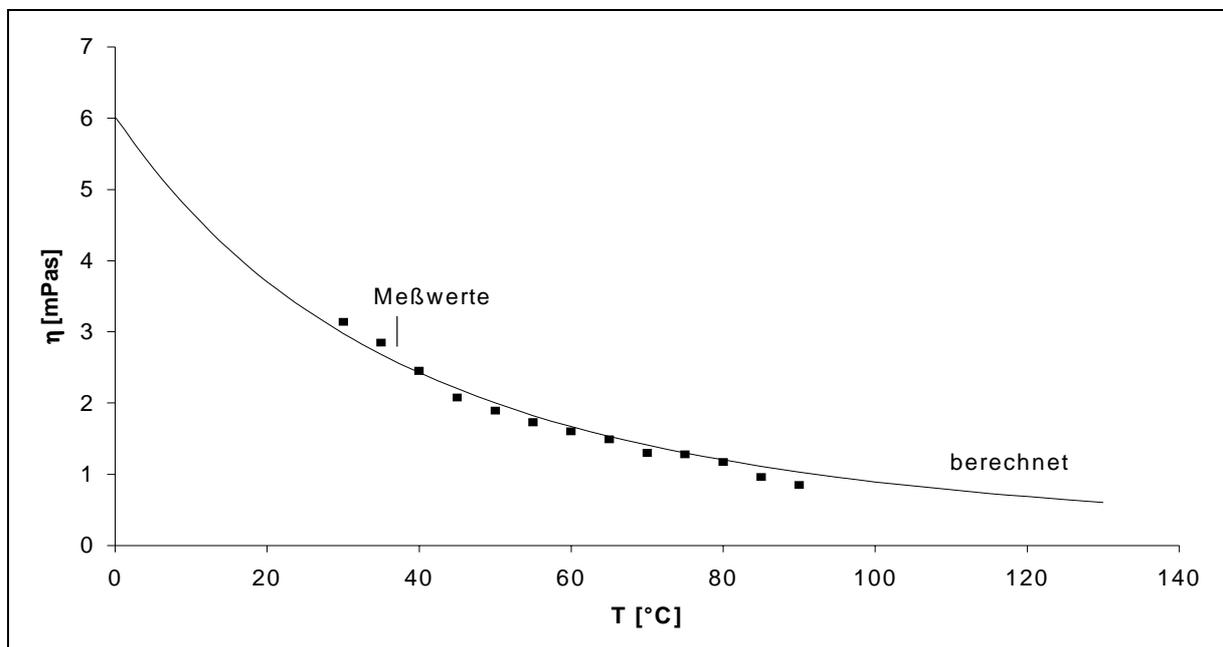


Abb. 8: Nach Gl. (33) für einen Temperaturbereich von 0°C bis 130°C berechnete und für 30°C bis 90°C gemessene Viskositätswerte für reines TBP.

Wie aus Abbildung 8 hervorgeht, ist die Verwendung der berechneten Viskositäten gerechtfertigt. Die vollständigen Werte sind in Kap. A1.2 aufgeführt.

Die Dichte von reinem TBP wurde für einen Temperaturbereich von 30°C bis 90°C mit einem thermostatisierten Pyknometer bestimmt. Das Meßprinzip beruht auf der Wägung eines mit hoher Genauigkeit in das Pyknometer abgefüllten Volumens.

Tabelle 10 enthält die berechneten und gemessenen Werte.

Tab. 10: Die gemäß Gl. (26) berechneten und mit einem Pyknometer gemessenen Werte der Dichte von reinem TBP und die prozentuale Abweichung vom berechneten Wert.

T [°C]	ρ_{TBP} [g/ml] Gl. (26)	$\rho_{\text{TBP, gem.}}$ [g/ml]	Abw [%]
30	0,968	0,963	-0,613
50	0,951	0,961	1,010
70	0,934	0,945	1,160
90	0,917	0,905	-1,410
110	0,900	-	-
130	0,883	-	-

Die Werte in Tabelle 10 rechtfertigen die Verwendung der mit Gl. (26) berechneten Dichte von TBP.

2.5 Berechnung von Diffusionskoeffizienten

Zur Überprüfung der in Kap. 2.6 angewandten Stoffübergangsmodelle sowie zur Ermittlung von kinetischen Daten bei schnellen Reaktionen mit Stoffübergang (Kap. 5.1) und der Berechnung dimensionsloser Kenngrößen in Kap. 7, ist die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten eines Gases in der flüssigen Phase erforderlich.

Der Diffusionskoeffizient D_i in cm^2/s ist als Proportionalitätskonstante zwischen Stoffstromdichte der gasförmigen Komponente i und dem Konzentrationsgradienten entlang einer Raumkoordinate im flüssigen Medium aufzufassen, entsprechend dem *Ersten Fickschen Gesetz*:

$$J_{i,z} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dz} \right) \quad (34)$$

Für die Diffusion eines Gases A in einer Flüssigkeit B gilt allgemein die Theorie von *Stokes-Einstein*:

$$D_A = \frac{k_B T}{3\pi \eta_B d_A} \quad (35)$$

k_B ist die Boltzmannkonstante, η_B die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und d_A der Moleküldurchmesser des Gases. Der Exponent der Viskosität in Gl. (35) hat jedoch nur für den Fall der Diffusion von großen Gasmolekülen in einem Lösungsmittel aus kleinen Molekülen (z.B. Butan in Wasser) den Wert 1 [44]. Für umgekehrte Verhältnisse, wie im vorliegenden Fall, erniedrigt sich der Exponent [45].

Die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist sehr aufwendig. In der Literatur sind jedoch einige empirische Korrelationen zur Berechnung angegeben [46, 47, 48, 49]. Die Beziehung mit dem kleinsten relativen Fehler ($\pm 19\%$), ist die von *Akgerman & Gainer* [49]:

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{\xi_A \eta_B} \left(\frac{N_L}{V_B} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Delta E}{R T} \right) \quad (36)$$

Diese Beziehung eignet sich besonders für Gase mit geringem Moleküldurchmesser und Lösungsmittel mit höheren Viskositäten.

Der Index A bezeichnet das zu lösende Gas, Index B das Lösungsmittel, M ist die Molmasse, V das Molvolumen am Siedepunkt, N_L die Loschmidtsche Zahl und ΔE die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorgangs.

Es gilt weiterhin:

$$\xi_A = 6 \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (37)$$

$$\Delta E = E_{BB} \left(1 - \left(\frac{E_{AA}}{E_{BB}} \right)^{\frac{1}{\xi_A + 1}} \right) \quad (38)$$

$$E_{BB} = \frac{R \ln\left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right) + \frac{R}{2} \ln\left(\frac{T_1}{T_2} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (39)$$

$$E_{AA} = 24599 M_A^{0,186} \text{ [J/mol]} \quad (40)$$

Die Diffusionskoeffizienten von NO, N₂O und H₂S wurden für einen Temperaturbereich von 30°C bis 130°C berechnet.

Die Molvolumina am Siedepunkt betragen für NO 23,6 cm³/mol [50], für TBP 357 cm³/mol [51]. Das Molvolumen für H₂S konnte nach der Inkrementmethode von *Schröder & Patington* [52] berechnet werden, wonach jedem Atom eines Moleküls ein bestimmter Anteil am Molvolumen am Siedepunkt zukommt. Wasserstoff entspricht dabei 7 cm³/mol und Schwefel in Sulfiden 21 cm³/mol. Danach hat H₂S ein Molvolumen von 35 cm³/mol. Eine andere Methode nach *Tyn & Calus* [53], mit $V = 0,285 \cdot V_c^{1,048}$, $V_c^{H_2S} = 98,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ergibt ebenfalls ein Molvolumen von 35 cm³/mol. Nach derselben Methode wurde das Molvolumen am Siedepunkt für N₂O bestimmt. Für $V_c^{N_2O}$ ist in [39] ein Wert von 96,7 cm³/mol angegeben, womit sich das Molvolumen zu 34,32 cm³/mol errechnet.

Die Platzwechselenergie eines Lösungsmittelmoleküls E_{BB} ist nach [49] über einen Temperaturbereich von ca. 40 K konstant. E_{BB} wurde für 30°C bis 70°C zu $E_{BB} = 17488 \text{ J/mol}$ und für 90°C bis 130°C zu $E_{BB} = 17737 \text{ J/mol}$ errechnet (Abweichung: 1,4%). Die Berechnung ist in Anhang (1) dargestellt.

Die Tabellen 11 und 12 enthalten die zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten gemäß Gl. (36) notwendigen Größen und die Diffusionskoeffizienten von NO, H₂S und N₂O in TBP. Konstanten sind dem Symbolverzeichnis zu entnehmen.

Tab. 11: Platzwechselenergien der gelösten Gase und Aktivierungsenergien

	NO	H ₂ S	N ₂ O
E_{AA} [J/mol]	13066,10	12760,92	12168,45
ΔE (30°C-70°C) [J/mol]	1027,24	1053,02	1209,33
ΔE (90°C-130°C) [J/mol]	1090,77	1114,35	1272,57

Tab. 12: Die Diffusionskoeffizienten von NO, H₂S und N₂O in reinem TBP

T [°C]	D _{NO} [cm ² /s] *10 ⁵	D _{H₂S} [cm ² /s] *10 ⁵	D _{N₂O} [cm ² /s] *10 ⁵
30	1,964	1,744	1,638
50	3,035	2,693	2,520
70	4,473	3,967	3,700
90	6,473	5,733	5,334
110	8,860	7,844	7,278
130	11,786	10,430	9,654

2.6 Ermittlung volumenbezogener Stoffübergangskoeffizienten

Zur Ermittlung reaktionskinetischer Daten bei einer stofftransportüberlagerten Reaktion ist die Kenntnis des Stoffübergangskoeffizienten notwendig. Die gasförmigen Komponenten NO und H₂S treten nach dem gasseitigen Stoffübergang an die Phasengrenze in TBP miteinander in Reaktion.

2.6.1 Allgemeines

Der Stoffdurchgang einer Komponente von einer Phase in eine andere durch die Phasengrenze unterliegt zwei Transportwiderständen. Für den Fall der Gas- und der Flüssigphase liegt ein Transportwiderstand gasseitig und ein Transportwiderstand flüssigkeitsseitig der Phasengrenze. Der Stofftransport zwischen Phaseninnerem und Phasengrenze wird als Stoffübergang bezeichnet und von dem bereits erwähnten *Ersten Fickschen Gesetz* (Gl. 41) beschrieben:

$$\dot{n}_i = -D_i F \frac{dC_i}{dx} \quad (41)$$

Die Stoffübergangsgeschwindigkeit \dot{n}_i ist folglich dem Konzentrationsgradienten dC_i/dx und der Phasengrenzfläche F proportional. Die Koordinate x bezeichnet den Abstand von der Phasengrenze zu einem Punkt im Flüssigkeitsinneren.

Das *Erste Ficksche Gesetz* stellt eine Stoffbilanz für den Fall des rein physikalischen und molekularen Stofftransports dar. Es berücksichtigt weder Konzentrationsgradienten, die durch molekulare Umwandlungen, wie z.B. durch chemische Reaktion, auftreten, noch konvektiven Transport.

Für die folgenden Herleitungen wird die Filmtheorie herangezogen, die besagt, daß der Stoffübergang durch einen den Flüssigkeitskern umgebenden Film mit der Tiefe δ stattfindet. Bei strömenden bzw. gerührten Flüssigkeiten herrscht im Grenzfilm laminare Strömung, während der Flüssigkeitskern turbulent durchmischt ist, wenn die Strömungs- bzw. Rührgeschwindigkeit hoch genug ist (Reynoldszahl). Im Flüssigkeitskern bildet sich daher kein Konzentrationsgradient des diffundierenden Gases aus.

Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche ($x = 0$) ist im stationären Fall gleich der Differenz aus der fiktiven Phasengrenzflächenkonzentration $C_{i,PG}$ und der Sättigungskonzentration des Gases im Flüssigkeitskern C_i^0 :

$$\left(\frac{dC_i}{dx} \right)_{x=0} = - \frac{C_{i,PG} - C_i^0}{\delta} \quad (42)$$

Wenn es sich um ein schlecht lösliches Gas oder eine Reinkomponente handelt, kann der gaseitige Widerstand vernachlässigt werden. Die Konzentration des Gases an der Phasengrenze ist dann gleich der Kernkonzentration in der Gasphase ($C_{i,PG} = C_i^g$), und der Stoffübergang ist so lediglich in der Flüssigphase zu betrachten. Die Konzentration des Transferstoffes an der Phasengrenze in der Flüssigkeit kann in diesem Fall durch das Henrysche Gesetz:

$$C_{i,PG} = H_e C_{i,PG}^g \quad (43)$$

beschrieben werden. Dabei ist $H_e = HRT$.

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes (Gl. 18, 20) mit $p_i^g = p_{i,PG}^g$ ergibt sich aus Gl. (43)

$$C_{i,PG} = H p_i^g = C_i^* \quad (44)$$

C_i^* ist die Sättigungskonzentration des Gases in der Flüssigkeit.

Abbildung 9 zeigt qualitativ den Konzentrationsverlauf einer gasförmigen Komponente beim Durchgang durch den Phasengrenzfilm unter Vernachlässigung des gaseitigen Stoffübergangswiderstandes.

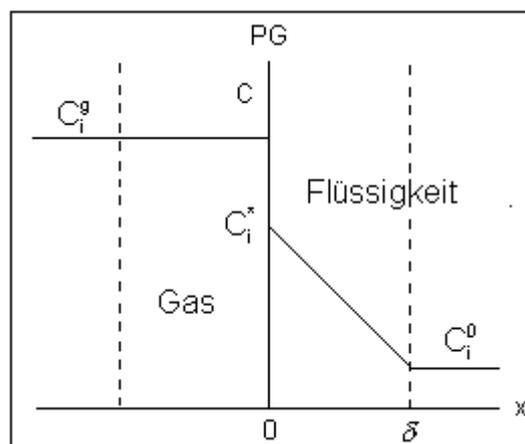


Abb. 9: Qualitatives Konzentrationsprofil einer gasförmigen Komponente beim Durchgang von der Gas- in die Flüssigphase gemäß dem Filmmodell bei Vernachlässigung des gaseitigen Transportwiderstandes.

Gemäß dem Filmmodell lautet die Beziehung für den Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta_{i,fl} = \frac{D_i}{\delta} \quad (45)$$

Wird in Gl. (42) δ ersetzt und der so gewonnene Ausdruck des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze wiederum in Gl. (41) eingesetzt, so ergibt sich der Ansatz für den flüssigphasenbezogenen Stoffübergang:

$$\dot{n}_i = \beta_{i,fl} F (C_i^* - C_i^0) \quad (46)$$

Unter der Annahme, daß das Volumen des Filmes an der Phasengrenzfläche gegenüber dem Kernvolumen der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann ($V_{Kern} + V_{Film} \cong V_{Kern}$), ist der Stoffübergang gemäß Gl. (46) auf das gesamte Flüssigkeitsvolumen bezogen.

Wird weiterhin die zeitliche Änderung des Stofftransportes betrachtet, d.h. der instationäre Zustand, so geht C_i^0 in $C_i^0(t)$ über, d.h. in die sich zeitlich ändernde Kernkonzentration.

Der Stofftransport kann dann wie folgt formuliert werden:

$$\dot{n}_i = V_{fl} \frac{dC_i^0}{dt} \quad (47)$$

bzw. unter Einsetzen von Gl. (46) in Gl. (47):

$$\frac{dC_i^0}{dt} = \beta_{i,fl} a_s (C_i^* - C_i^0(t)) \quad (48)$$

Dabei ist a_s die spezifische Stoffaustauschfläche des Systems gemäß:

$$a_s = \frac{F}{V_{fl}} \quad (49)$$

Das Produkt aus flüssigkeitsseitigem Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{i,fl}$ und a_s wird auch als volumetrischer (volumenbezogener) Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Werden in Gl. (48) die Variablen separiert und die Integration in den Grenzen $t^0 = 0$, $C_i^0(t^0) = 0$ und $t = t$, $C_i^0(t) = C_i^0(t)$ durchgeführt, so ergibt sich:

$$\ln \frac{C_i^*}{C_i^* - C_i^0(t)} = \beta_{i,fl} a_s t \quad (50)$$

Die Ermittlung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten erfolgte mit der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur wie folgt::

Nach Befüllung des Gasraumes bei ruhender Flüssigkeit wurde der Rührer eingeschaltet ($t^0 = 0$, $C_i^0(t^0) = 0$) und die Absorption bis zur Sättigung der Flüssigphase ($C_i^0(t) = C_i^*$) bei konstanter Rührerdrehzahl zeitabhängig verfolgt.

Die Zielgröße ist in diesem Zusammenhang $\beta_{i,fl}$. Der Stoffübergangskoeffizient hängt gemäß Gl. (45) von der Filmtiefe ab, die mit zunehmender Turbulenz der Lösung, d. h. mit steigender Rührerdrehzahl, abnimmt.

Gl. (50) enthält als weitere Unbekannte die spezifische Austauschfläche a_s , die sich gemäß Gl. (49) von der Flüssigkeitsoberfläche abhängt.

Die jeweilige Ermittlung der Flüssigkeitsoberfläche, die stark von der Rührerdrehzahl und der geometrischen Beschaffenheit des Reaktors abhängig ist, kann nur ungenau abgeschätzt werden, so daß vorerst das Produkt $\beta_{i,fl} a_s$ bestimmt wird.

Wird die linke Seite von Gl. (50) gegen die Zeit t aufgetragen, so ergibt sich bei konstanter Hydrodynamik ein linearer Verlauf, dessen Steigung das Produkt $\beta_{i,fl} a_s$ wiedergibt.

Nach Gl. (45) steigt der Stoffübergangskoeffizient mit dem Diffusionskoeffizienten linear an. Dieser wiederum nimmt gemäß dem *Stokes-Einsteinschen Gesetz* (Gl.(35)) mit der Temperatur und abnehmender Viskosität des Lösungsmittels zu. Es ist folglich zu erwarten, daß das Produkt $\beta_{i,fl} a_s$ ebenfalls bei konstanter Rührerdrehzahl mit der Lösungsmitteltemperatur ansteigt.

Aus folgenden Gründen kann a_s bei steigender Temperatur als konstant angenommen werden: Das Lösungsmittelvolumen nimmt mit der Temperatur zu. Durch die abnehmende Viskosität erhöht sich auch die Beweglichkeit der Flüssigkeitsoberfläche. Unter der Annahme, daß sich diese Effekte annähernd ausgleichen, kann a_s gemäß Gl. (49) als konstant betrachtet werden.

Eine andere Modellvorstellung für den Stoffübergang ist das *Penetrationsmodell*. Hier wird davon ausgegangen, daß kleine Volumenelemente in einem zyklischen Rhythmus aus dem Kernvolumen der Lösung an die Phasengrenzfläche transportiert werden und dort innerhalb einer gewissen Verweilzeit - Expositionszeit τ - eine bestimmte Stoffmenge aufnehmen und wieder in das Volumeninnere der Lösung transportieren. Nach dieser Modellvorstellung ist der Stoffübergangskoeffizient:

$$\beta_{i,fl} = \sqrt{\frac{4 D_i}{\pi \tau}} \quad (51)$$

In Kap. 2.6.2 werden beide Stoffübergangsmodelle miteinander verglichen.

Das modifizierte Penetrationsmodell nach Danckwerts liefert für den Stoffübergangskoeffizienten folgenden Zusammenhang [42]:

$$\beta_{i,fl} = \sqrt{D_i s} \quad (51a)$$

(s = Oberflächenerneuerungsrate)

Da bei dem Vergleichsverfahren in Kap. 2.6.2 Konstanten nicht zum Tragen kommen, liefert Gl. (51a) identische Ergebnisse wie Gl. (51).

2.6.2 Darstellung der Meßwerte und Überprüfung der Filmtheorie

Volumenbezogene Stoffübergangskoeffizienten wurden in der vorliegenden Arbeit für H_2S und N_2O in einem Temperaturbereich von 30°C bis 130°C bestimmt. Das eingesetzte TBP-Volumen betrug stets 50 ml bei Raumtemperatur. Die Rührerdrehzahl wurde bei 300 Upm konstant gehalten. Die Abbildungen 10 bis 13 zeigen die Auftragung der linken Seite von Gl. (50) gegen die Absorptionszeit. Die Ausgleichsgeraden wurden durch lineare Regression der Anfangswerte erhalten, die gute Linearität (Gl. (50)) zeigen. Die Sättigungskonzentration C_i^* wurde dem jeweils letzten Meßwert entnommen, der gemäß Gl. (50) graphisch nicht mehr darstellbar ist. Der Gasdruck über der Lösung wurde durch Nachfördern der absorbierten Gasmenge konstant gehalten.

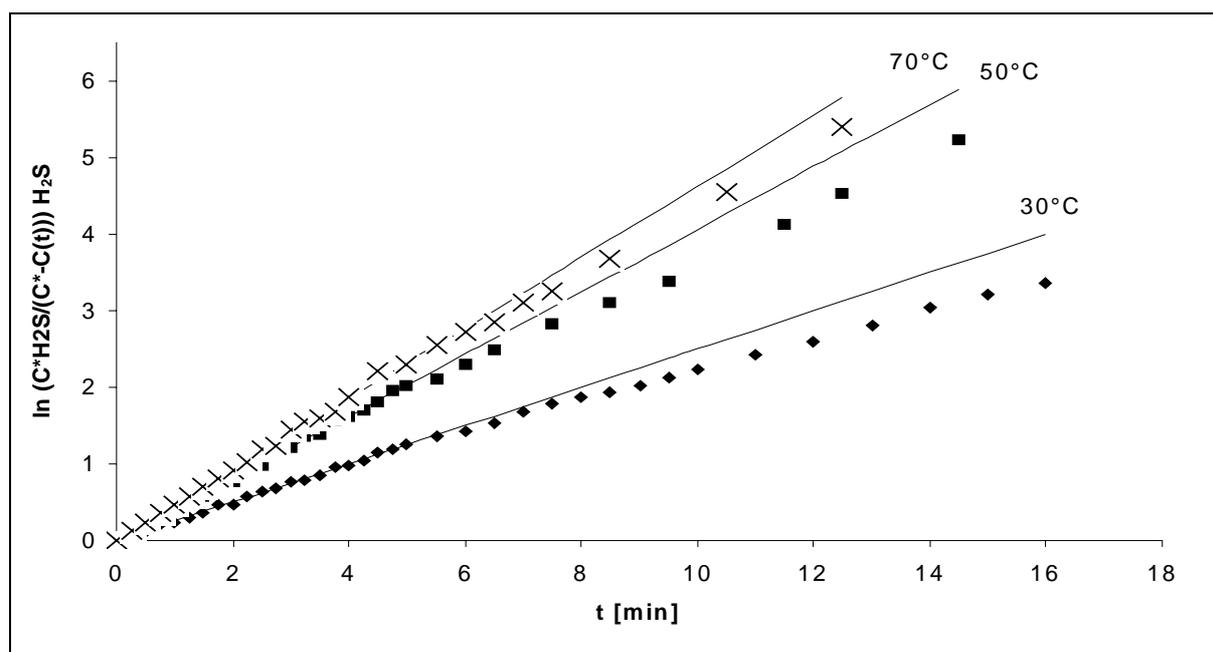


Abb. 10: Darstellung der Meßwerte gemäß Gl. (50) für H_2S bei 30°C , 50°C und 70°C ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ bar}$, $V_{\text{TBP}}^{\text{RT}} = 50 \text{ ml}$, 300 Upm).

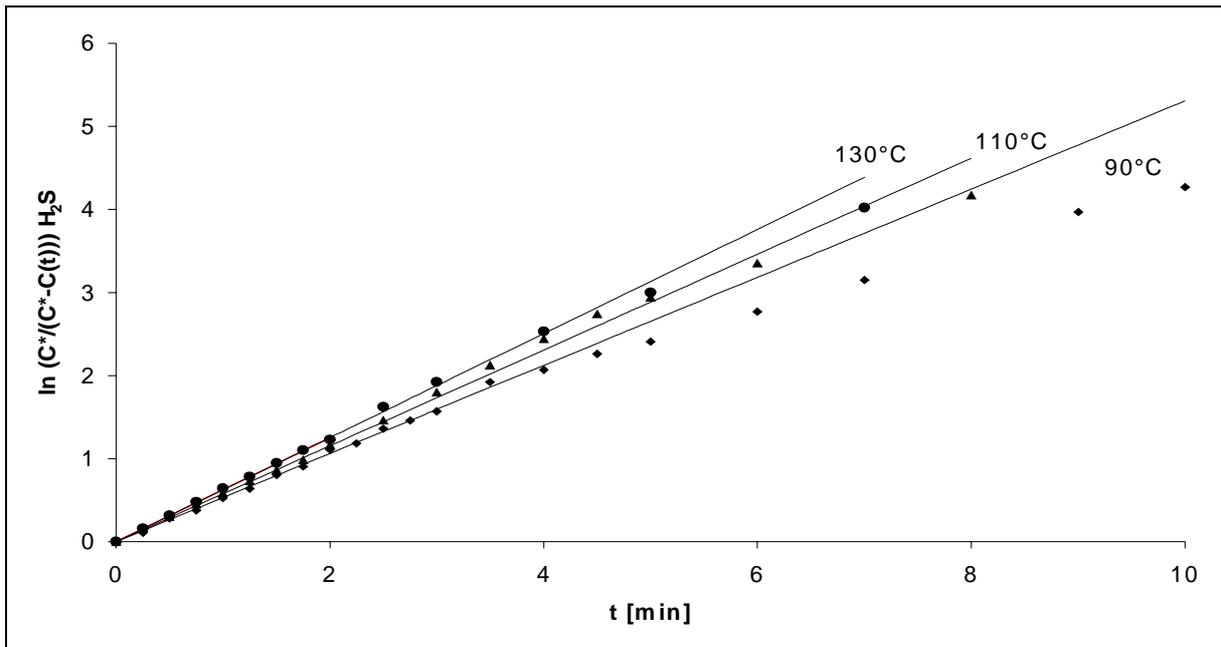


Abb. 11: Darstellung der Meßwerte gemäß Gl. (50) für H₂S bei 90°C, 110°C und 130°C ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ bar}$, $V_{\text{TBP}}^{\text{RT}} = 50 \text{ ml}$, 300 Upm).

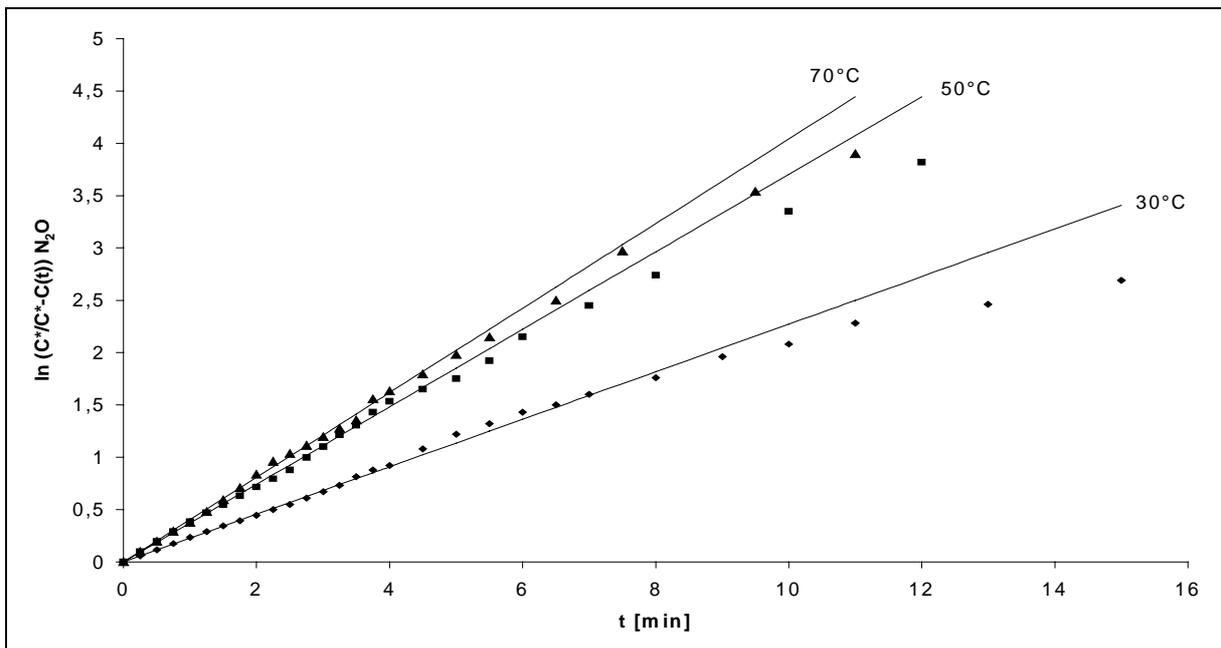


Abb. 12: Darstellung der Meßwerte gemäß Gl. (50) für N₂O bei 30°C, 50°C und 70°C ($p_{\text{N}_2\text{O}} = 1 \text{ bar}$, $V_{\text{TBP}}^{\text{RT}} = 50 \text{ ml}$, 300 Upm).

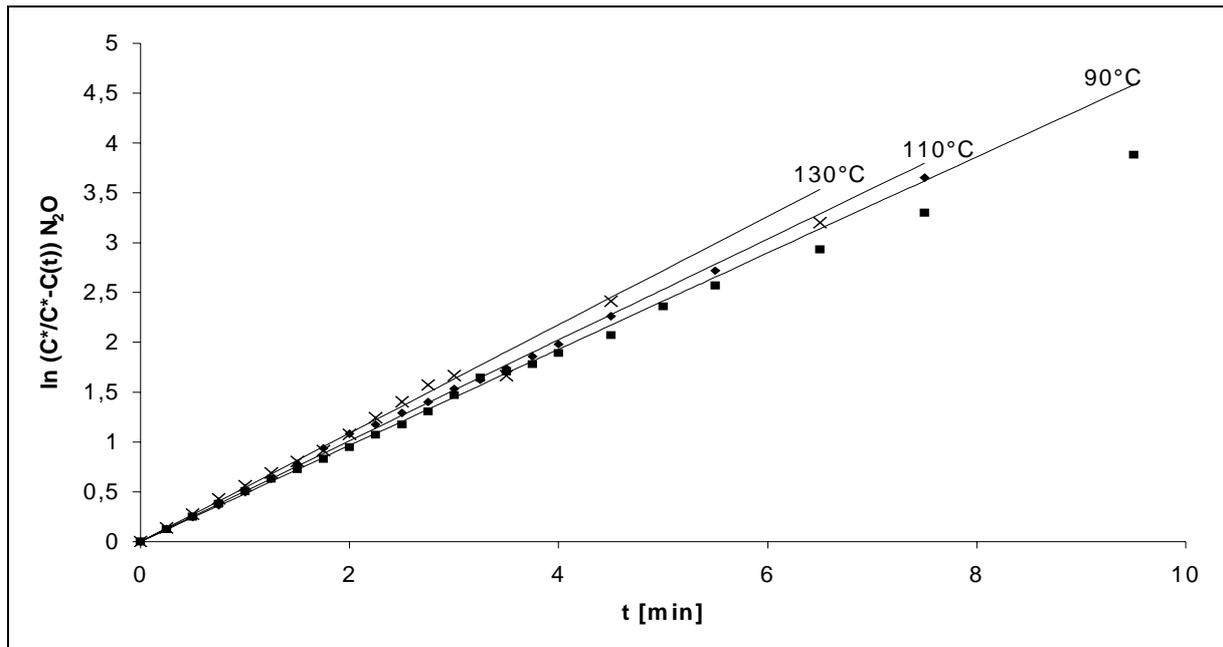


Abb. 13: Darstellung der Meßwerte gemäß Gl. (50) für N_2O bei $90^\circ C$, $110^\circ C$ und $130^\circ C$ ($p_{N_2O} = 1 \text{ bar}$, $V_{TBP}^{RT} = 50 \text{ ml}$, 300 Upm).

Wird die Filmtiefe δ unter konstanten hydrodynamischen Bedingungen als konstant angenommen, kann mit der Filmtheorie ($\beta_{fi} = D/\delta$) für die Absorption zweier Gase in dasselbe Lösungsmittel folgende Beziehung für die volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten abgeleitet werden:

$$\beta_{fi,N_2O} a_s = \beta_{fi,H_2S} a_s \frac{D_{N_2O}}{D_{H_2S}} \quad (52)$$

Das Penetrationsmodell führt bei Annahme einer konstanten Expositionszeit τ (Gl. (51)) zu der Beziehung:

$$\beta_{fi,N_2O} a_s = \beta_{fi,H_2S} a_s \sqrt{\frac{D_{N_2O}}{D_{H_2S}}} \quad (53)$$

Tabelle 13 enthält die ermittelten volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten von H_2S und N_2O , die den Steigungen der Ausgleichsgeraden der Abbildungen 10 bis 13 zu entnehmen sind, sowie ihre Berechnung für N_2O gemäß den Gl. (52) und (53).

Tab. 13: Gemessene und berechnete volumetrische Stoffübergangskoeffizienten für H₂S und N₂O bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen.

T [°C]	$\beta_{\text{fil,H}_2\text{S}} a_s$ [min ⁻¹]	$\frac{D_{\text{N}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2\text{S}}}$ [-]	$\beta_{\text{fil,N}_2\text{O}} a_s$ [min ⁻¹]		
			Filmm.	Penetrationsm.	Meßwert
30	0,252 ± 0,6%	0,939	0,237	0,244	0,227 ± 0,5%
50	0,409 ± 0,6%	0,936	0,383	0,396	0,370 ± 0,7%
70	0,462 ± 0,6%	0,933	0,431	0,446	0,404 ± 0,7%
90	0,533 ± 0,7%	0,930	0,496	0,514	0,483 ± 0,6%
110	0,574 ± 0,7%	0,928	0,533	0,553	0,506 ± 0,6%
130	0,625 ± 0,5%	0,926	0,579	0,602	0,544 ± 0,7%

Tab. 14: Abweichungen der Meßwerte von der Film- bzw. Penetrationstheorie

T [°C]	Abw. Filmm. [%]	Abw. Penetrationsm. [%]
30	4,0	7,0
50	3,2	6,4
70	6,2	9,4
90	2,7	6,2
110	5,0	8,5
130	6,0	9,6

Die geringen Abweichungen von den experimentellen Werten legen die Verwendung der Filmtheorie nahe. Die Penetrationstheorie beschreibt die realen Zustände des Stoffübergangs jedoch ebenfalls hinreichend genau.

Bei Kenntnis der Diffusionskoeffizienten kann bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient einer Komponente gemäß Gl. (52) aus dem einer anderen berechnet werden.

2.6.3 Abschätzung der Phasengrenzfläche bei niedrigen Rührerdrehzahlen

Bei niedrigen Rührerdrehzahlen und kleinen Verhältnissen von Rührerdurchmesser zu Reaktordurchmesser gerät die Oberfläche der im Reaktor befindlichen Flüssigkeit oberhalb eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens kaum in Bewegung. Diese Bedingungen waren bei den Messungen in Kap. 2.6.2 erfüllt. Daher kann die Phasengrenzfläche annähernd durch die innere Querschnittsfläche des Reaktors ersetzt und somit die Phasengrenzfläche abgeschätzt werden.

Die innere Querschnittsfläche des kreisförmigen Reaktors berechnet sich zu:

$$F_{R,i} = \pi r_i^2 \quad (54)$$

Die Phasengrenzfläche berechnet sich zu:

$$F_{PG} = F_{R,i} f \quad (55)$$

Der Faktor f beinhaltet die Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche durch leichte Oberflächenbewegungen und bewegt sich zwischen $f = 1,1$ und $f = 1,2$ und kann im Mittel zu $f \cong 1,15$ angenommen werden, was eine um 15% vergrößerte Flüssigkeitsoberfläche bedeutet. Die Ermittlung von f ist in Anhang A1.4 beschrieben. Der Reaktorinnendurchmesser r_i beträgt 3,4 cm. Die Phasengrenzfläche berechnet sich bei 300 Upm somit zu $F_{PG} \cong 42 \text{ cm}^2$.

Bei Kenntnis des Flüssigkeitsvolumens lassen sich nun nach Gl. (49) a_s -Werte, damit aus $\beta_{i,fl}$ a_s -Werten $\beta_{i,fl}$ -Werte und mit diesen bei Kenntnis der Diffusionskoeffizienten gemäß Gl.(45) δ -Werte abschätzen. Diese Werte wurden aus der Phasengrenzfläche unter Verwendung der Meßwerte aus Kap. 2.6.2 und den Diffusionskoeffizienten von H_2S und N_2O für einen Temperaturbereich von 30°C bis 130°C berechnet (s. Tab. 15).

Tab. 15: Aus der Abschätzung der Phasengrenzfläche berechnete Werte, RDZ= 300 Upm, $V_{TBP}^{22^\circ\text{C}} = 50 \text{ ml}$, $F_{PG} \cong 42 \text{ cm}^2$ (Meßwerte aus Kap. 2.6.2)

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	a_s [cm ⁻¹]	β_{fl,H_2S} [cm/s]	β_{fl,N_2O} [cm/s]	δ aus H_2S [mm]	δ aus N_2O [mm]
30	50,35	0,834	0,00504	0,00454	0,035	0,036
50	51,25	0,820	0,00832	0,00753	0,032	0,033
70	52,18	0,805	0,00957	0,00837	0,041	0,044
90	53,15	0,790	0,01125	0,01018	0,051	0,052
110	54,15	0,776	0,01234	0,01088	0,064	0,067
130	55,20	0,761	0,01370	0,01192	0,076	0,081

Das Ansteigen der Filmtiefe mit der Temperatur resultiert aus der stärkeren Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verglichen mit der des Stoffübergangskoeffizienten ($\delta = D/\beta$). Die Theorie der Fluidynamik liefert keinen Zusammenhang zwischen Filmtiefe (gemäß der Filmtheorie) an reibungsfreien Flüssigkeitsoberflächen und Temperatur bzw. Viskosität.

2.7 Der Einfluß gelöster Salze auf physikalische Größen

Die Reaktion von NO mit H_2S in TBP wurde auch unter Zusatz von FeCl_2 bzw. CuCl_2 , die in TBP löslich sind, untersucht.

Das Vorliegen eines gelösten Salzes nimmt auf die Ionenstärke, Viskosität und Dichte der Lösung Einfluß.

Eine Veränderung dieser Eigenschaften nimmt Einfluß auf die physikalische Löslichkeit und die Stoffübergangsgeschwindigkeit eines Gases in der Lösung. Für folgende Größen ist eine Veränderung durch das Vorliegen eines gelösten Salzes zu erwarten:

- Henrykoeffizient
- Diffusionskoeffizient
- Stoffübergangskoeffizient

Alle o.g. Größen wurden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich keine der Größen in dem hier interessierenden Salzkonzentrationsbereich (0 – 0,2 mol/l) nennenswert ändert. Die diesbezüglichen Untersuchungen und Ergebnisse sind in Anhang 1 aufgeführt. Der chemische Einfluß von FeCl_2 und CuCl_2 wird in Kapitel 6 beschrieben.

3 Analyse der Reaktionsteilnehmer

3.1 Qualitatives Analyseergebnis

Aus den Ergebnissen der Analyse der Reaktionsprodukte der Reaktion von NO mit H_2S in TBP sowie aus Stoffbilanzen kann folgendes Reaktionsgleichungssystem postuliert werden:



Die hauptsächlich stattfindenden Reaktionen sind Reaktion (57) und (58).

Die Reaktion wurde unter Verwendung von unverdünntem NO und H_2S durchgeführt.

3.2 Durchführung der Reaktion

Die Reaktion von NO mit H_2S in reinem TBP wurde in der gasvolumetrischen Anlage wie folgt durchgeführt:

In den temperierten Reaktor (Innenvolumen 217 ml) wurden 50 ml getrocknetes TBP pipettiert und die Gasphase ca. 20 min evakuiert. Die flüssige Phase wurde mit H₂S gesättigt, die Sättigungsmolzahl gemäß Gl. (18) notiert und der Reaktor geschlossen. Der H₂S-Partialdruck betrug weniger als 1 bar.

In der zuvor mit NO gespülten Förderbürette wurde anschließend ein NO-Druck, welcher über dem H₂S-Partialdruck lag, eingestellt. Der Reaktor wurde bei abgeschaltetem Rührer wieder zur mit NO gefüllten Bürette hin geöffnet.

Das Ende der NO-Förderung zur Einstellung des Förderbürettendruckes p_B im Reaktor kennzeichnete den Anfangsmeßzeitpunkt, zu welchem der Rührer eingeschaltet wurde.

Der NO-Anfangspartialdruck berechnet sich gemäß dem *Daltonschen Gesetz*

$$p_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (60)$$

zu:

$$p_{\text{NO}}^0 = p_B - p_{\text{H}_2\text{S}}^0 \quad (61)$$

Die Reaktion von NO mit H₂S in TBP findet unter "Volumenverbrauch" der Gasphase statt. Der Reaktionsanfang ist folglich nicht nur durch eine beginnende Einfärbung der Lösung (vgl. Beobachtungen in Anhang 2), sondern auch durch Druckabfall im Reaktor gekennzeichnet. Die gasvolumetrische Apparatur kompensiert den Druckabfall durch Nachfördern von NO, wodurch der NO-Gehalt in der Gasphase steigt, während der H₂S-Gehalt durch Abreaktion sinkt. Weiterhin nimmt der Gehalt an gasförmigen Reaktionsprodukten, die aus der Lösung desorbieren, in der Gasphase zu.

Im Anschluß an die Einstellung des Anfangspartialdrucks von H₂S im Reaktor wurde dieser wie folgt mit NO beschickt:

Ab dem Meßzeitpunkt $t = 0$ (s. o.) wurde der Reaktor in Abständen von einer Minute kurz zur Anlage hin geöffnet, der Druckausgleich abgewartet und der Reaktor wieder geschlossen. Die Messung wurde beendet, wenn das digitale Kontrollbarometer bei geschlossenem Reaktor keinen Druckabfall mehr anzeigte.

3.3 Analytische Methoden

Der Verbrauch von NO und H₂S sowie die Bildung von N₂ und N₂O wurden gaschromatographisch untersucht. Qualitativ konnte so auch die Bildung von NH₃ und H₂O nachgewiesen werden. Die Bestimmung von NH₃ und (NH₄)₂S erfolgte titrimetrisch. Schwefel wurde gravimetrisch bestimmt. Die Bildung von H₂O wurde anhand von Stoffbilanzen

berechnet. Die Reaktionen wurden bei Temperaturen von 30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C durchgeführt.

Die analytischen Methoden sind in Anhang 2 beschrieben.

4 Stoffbilanzen

In diesem Kapitel werden Stoffbilanzen erstellt und Berechnungen von Ausbeuten und integralen Selektivitäten vorgenommen. Berechnete und gemessene Werte werden bei 30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C miteinander verglichen. Die Gültigkeit des Reaktionsgleichungssystems (Gl. (56-59)) wird so überprüft. Die Meßergebnisse wurden mit den in Kap. 3 beschriebenen Methoden erhalten.

4.1 Ausbeute, integrale Selektivität und Umsatz

Die Art der Reaktionsführung in der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur kann wie ein Batch-System behandelt werden. Die folgenden Beziehungen gelten für diesen Fall.

Die Ausbeute eines Produktes P bezogen auf das Edukt E berechnet sich für eine Einschrittreaktion im Satzbetrieb wie folgt:

$$\Phi_{P/E} = \frac{|v_E|}{v_P} \frac{n_P - n_P^0}{n_E^0} \quad (62)$$

Bei mehreren Parallel- bzw. Folgereaktionen, wie im vorliegenden Fall, kommt jeder einzelnen Reaktion ein bestimmter Anteil am Eduktverbrauch zu. Diese Anteile verhalten sich proportional zum Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen. Die integrale² Selektivität S_P gibt diesen Anteil für eine einzelne Reaktion mit dem Produkt P für das ausreagierte Reaktionssystem an. Die Produktmenge P ist auf die Eduktmenge E bezogen:

$$S_{P/E} = \frac{|v_E|}{v_P} \frac{n_P - n_P^0}{n_E^0 - n_E} \quad (63)$$

Der Umsatz eines Eduktes E wird wie folgt definiert:

²Die Stoffmenge am Ende einer Reaktion berechnet sich aus dem Integral über die Reaktionsgeschwindigkeit für die gesamte Reaktionsdauer.

Die momentane oder differentielle Selektivität setzt die momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen ins Verhältnis und ist folglich von der Momentankonzentration eines Produktes abhängig.

$$x_E = \frac{n_E^0 - n_E}{n_E^0} \quad (64)$$

Es ergibt sich der Zusammenhang von Ausbeute, integraler Selektivität und Umsatz des Produktes P bezogen auf das Edukt E:

$$\Phi_{P/E} = S_{P/E} x_E \quad (65)$$

Bezogen auf das als Unterschlußkomponente eingesetzte H_2S gilt für den Umsatz:

$$x_E = x_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}^0 - n_{H_2S}}{n_{H_2S}^0} \quad (66)$$

Am Ende der Reaktion gilt für die vorliegenden Untersuchungen stets $x_{H_2S} = 1$ und damit $\Phi_{P/H_2S} = S_{P/H_2S}$ ($n_P^0 = n_E = 0$).

Für die Ausbeuten der Produkte N_2O , N_2 , NH_3 und $(NH_4)_2S$ bezogen auf das Edukt H_2S ergibt sich gemäß Gl. (62) :

$$\Phi_{N_2O/H_2S} = \frac{n_{N_2O}}{n_{H_2S}^0} \quad (67)$$

$$\Phi_{N_2/H_2S} = 2 \frac{n_{N_2}}{n_{H_2S}^0} \quad (68)$$

$$\Phi_{NH_3/H_2S} = \frac{5 n_{NH_3}}{2 n_{H_2S}^0} \quad (69)$$

$$\Phi_{S^{2-}/H_2S} = \frac{n_{S^{2-}}}{n_{H_2S}^0} \quad (70)$$

$n_{H_2S}^0$ ist die vorgelegte Menge an H_2S .

Bezogen auf das Edukt H_2S muß bei vollständigem Umsatz gelten:

$$\Phi_{N_2O/H_2S} + \Phi_{N_2/H_2S} + \Phi_{NH_3/H_2S} + \Phi_{S^{2-}/H_2S} = 100\% \quad (71)$$

Verbrauchtes H_2S steht zu dem Produkt Schwefel stets in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1, da ggf. gebildetes Ammoniumsulfid gem. Gl. (59) schließlich wieder in H_2S und NH_3 zerfällt.

$$\Phi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{S}}}{n_{\text{H}_2\text{S}}^0} \quad (72)$$

Bezogen auf das Edukt H_2S muß gelten:

$$\Phi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} + \Phi_{\text{S}^{2-}/\text{H}_2\text{S}} = 100\% \quad (73)$$

Die Reaktion von NO mit H_2S findet für die folgenden Betrachtungen nur in flüssiger Phase statt. Für die Bilanzierung über H_2S ist es unerheblich, welche Phase betrachtet wird, da es am Ende der Reaktion weder in der Gas- noch in der Flüssigphase vorliegt. Die Bilanzierung der gasförmigen Produkte muß für beide Phasen erfolgen, da am Ende der Reaktion Phasengleichgewicht herrscht.

Der Verbrauch an NO wird nur auf die flüssige Phase bezogen, da nur dort Reaktion stattfindet, und die bei Reaktionsende überschüssige NO-Menge in der Gasphase durch die Art der Reaktionsführung (durch Nachführen von NO wird der Gesamtdruck konstant gehalten) sowie durch die Wahl des Gasvolumens und des eingestellten Gesamtdrucks bestimmt ist.

Die zu bilanzierende bzw. abreagierte NO-Menge setzt sich am Ende der Reaktion wie folgt zusammen:

$$n_{\text{NO}}^r = n_{\text{NO}}^{\text{gef.}} - n_{\text{NO,g}} - n_{\text{NO,fl}} \quad (74)$$

Aufgrund der geringen Löslichkeit von NO in TBP wird $n_{\text{NO,fl}}$ vernachlässigt³. Damit ist die auf NO bezogene Ausbeute eines Produktes ($n_{\text{P}}^0 = 0$):

$$\Phi_{\text{P}/\text{NO}} \cong \frac{|v_{\text{NO}}| n_{\text{P}}}{v_{\text{P}} n_{\text{NO}}^r} \quad (75)$$

Mit $x_{\text{NO}} \cong 1$ gilt für die integrale Selektivität $\Phi_{\text{P}/\text{NO}} \cong S_{\text{P}/\text{NO}}$.

Die abreagierten Mengen an H_2S $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ und NO n_{NO}^r müssen in einem stöchiometrischen Verhältnis v_{ges} zueinander stehen, das aus den Gleichungen (56-59) hergeleitet werden kann:

³ $n_{\text{NO,fl}}$ beträgt zwischen 0,8% (30°C) und 1% (130°C) von n_{NO}^r .

$$v_{\text{ges.}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{n_{\text{NO}}^r} = \frac{2n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}} + 2,5n_{\text{NH}_3} + n_{\text{S}^2}}{2n_{\text{N}_2} + 2n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3}} \quad (76)$$

$v_{\text{ges.}}$ kann einerseits durch die analytisch bestimmten Produktmengen und andererseits durch den gemessenen Verbrauch an NO und H₂S bestimmt werden. Die jeweiligen Ergebnisse sollten übereinstimmen.

Mit Gl. (76) können die auf NO bzw. H₂S bezogenen Ausbeuten bzw. integralen Selektivitäten für ein Produkt ineinander umgerechnet werden:

$$\Phi_{\text{P/NO}} = \Phi_{\text{P/H}_2\text{S}} \frac{|v_{\text{NO}}| v_{\text{ges.}}}{|v_{\text{H}_2\text{S}}|} \quad (77)$$

Bezogen auf das Edukt NO muß bei vollständigem Umsatz gelten:

$$\Phi_{\text{N}_2\text{O/NO}} + \Phi_{\text{N}_2/\text{NO}} + \Phi_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 100\% \quad (78)$$

Die Erfüllung der Gleichungen (71), (73), (76) und (78) bei Reaktionstemperaturen von 30°C bis 130°C sind als Hinweis auf die Richtigkeit der Gleichungen (56 -59) zu werten.

4.1.1 Ergebnisse

Bei vollständigem Umsatz der Unterschlußkomponente H₂S ist die integrale Selektivität gleich der Ausbeute.

In Abb. 14 sind die integralen Selektivitäten von N₂, N₂O, NH₃ und (NH₄)₂S bezogen auf H₂S gemäß den Gleichungen (67-70) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt.

Die Analyseergebnisse, aus denen die Ausbeuten berechnet wurden, sind in Anhang 2 enthalten.

Für den Meßwert bei 40°C mußten zuvor die Löslichkeiten aller gasförmigen Komponenten in TBP bestimmt werden. Diese sind in Anhang 2 aufgeführt.

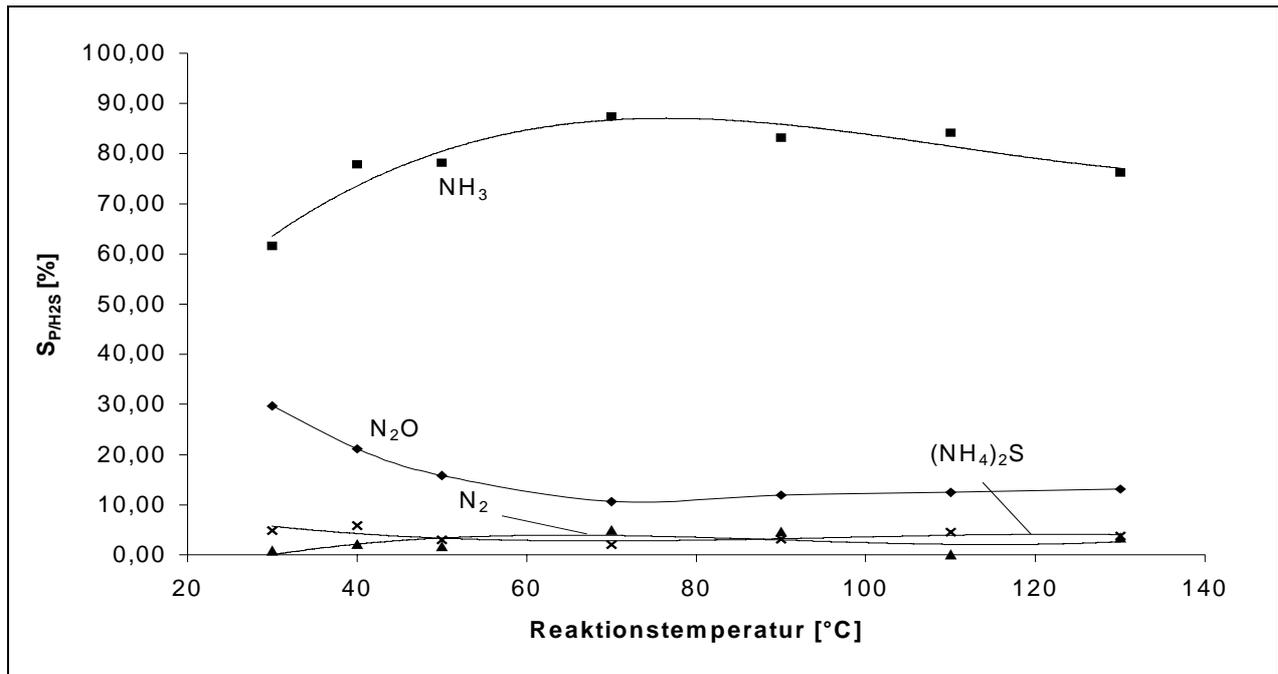


Abb. 14: Die auf H₂S bezogenen integralen Selektivitäten von N₂, N₂O, NH₃ und (NH₄)₂S in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Werte (Symbole) und Regressionskurven (Linien). Anfangspartial- und Gesamtdrücke s. Tab. A2.2.

Tabelle 16 enthält die Werte aus Abbildung 17.

Tab. 16: Berechnung der integralen Selektivitäten der Gleichungen (56-59) aus den Ausbeuten bezogen auf die Unterschlußkomponente H₂S gemäß den Gleichungen (67-70) sowie die Überprüfung der Ergebnisse durch Gl. (71).

T _R [°C]	S _{N₂O/H₂S} [%]	S _{N₂/H₂S} [%]	S _{NH₃/H₂S} [%]	S _{S²⁻/H₂S} [%]	ΣS _{P/H₂S} [%]
30	29,68	0,71	61,56	4,87	96,81
40	21,15	2,04	77,90	5,84	106,92
50	15,79	1,63	78,25	3,06	98,72
70	10,59	4,92	87,45	2,06	105,03
90	11,97	4,55	83,15	3,13	102,80
110	12,50	0,00	84,21	4,52	101,23
130	13,08	3,34	76,26	3,80	96,47

Mit den Werten aus Tabelle 16 ist Gl. (71) erfüllt.

Tabelle 17 enthält die Werte von $v_{\text{ges.}}$ und die auf NO bezogenen integralen Selektivitäten von N₂, N₂O und NH₃, welche bei vollständigem NO-Umsatz aus den Selektivitäten bezogen auf H₂S gemäß Gl. (77) berechnet wurden. $v_{\text{ges.}}$ wurde einerseits durch den analytisch

bestimmten Verbrauch von NO und H₂S (linke Seite Gl. (76)) und andererseits durch die analytisch bestimmten Produktmengen (rechte Seite Gl. (76)) bestimmt.

Tab. 17: Das gemessene bzw. nach Gl. (76) berechnete Verhältnis von abreagiertem H₂S zu NO, die aus den auf H₂S bezogenen Ausbeuten gemäß Gl. (77) berechneten integralen Selektivitäten von N₂, N₂O und NH₃ bezogen auf NO und die Summe der Ausbeuten bei den gewählten Reaktionstemperaturen.

T_R [°C]	v_{ges.} (linke S. Gl. (76)) [-]	v_{ges.} (rechte S. Gl. (76)) [-]	Abw. [%]	S_{N₂O/NO} [%]	S_{NH₃/NO} [%]	S_{N₂/NO} [%]	ΣS_{P/NO} [%]
30	1,185	1,143	3,49	70,30	29,17	0,84	100,30
40	1,309	1,409	-7,57	55,37	40,80	2,67	98,84
50	1,544	1,531	0,85	48,74	48,32	2,51	99,57
70	1,607	1,719	-7,01	34,03	56,21	7,91	98,15
90	1,663	1,685	-1,30	38,07	55,33	7,57	100,97
110	1,710	1,725	-0,88	42,75	57,60	0,00	100,35
130	1,682	1,608	4,41	44,00	51,31	5,62	100,92

Wie den Werten aus Tabelle 17 zu entnehmen ist, sind die Gleichungen (76) und (78) erfüllt, wodurch die Gültigkeit der Gleichungen (56-59) sowie die Zuverlässigkeit der angewandten analytischen Methoden bewiesen ist.

Die Selektivitäten wurden mit den v_{ges.}-Werten der linken Seite von Gl. (76) berechnet, da der analytische Fehler geringer als bei der Produktbestimmung ist.

Abbildung 15 zeigt die Änderung der integralen Selektivitäten mit der Reaktionstemperatur.

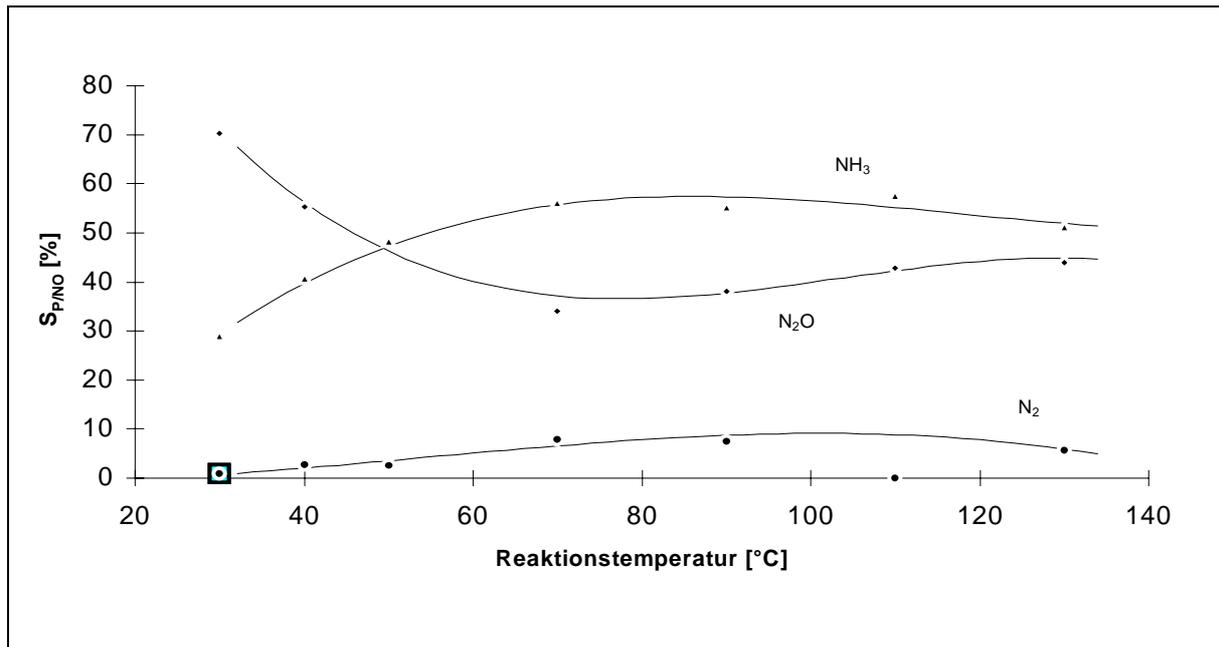


Abb. 15: Die integralen Selektivitäten von N₂, N₂O und NH₃ bezogen auf NO in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Meßwerte und Regressionskurven.

Die Änderung der Ausbeute, dargestellt als integrale Selektivität in den Abbildungen 14 und 15, mit der Temperatur zeigt das Vorliegen von Parallel- bzw. Folgereaktionen.

Beim Vorliegen von nur einer einzelnen irreversiblen Reaktion nimmt die Temperatur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch nicht auf das Verhältnis von abgereagtem Edukt zu gebildetem Produkt. Die Ausbeute am Ende der Reaktion ist folglich temperaturunabhängig. In einem System von konkurrierenden irreversiblen Parallelreaktionen ist der Verbrauch an Edukt durch ein Produkt abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Produkt gebildet wird. An dem Verbrauch des Eduktes hat das Produkt den größten Anteil, dessen Integral der Reaktionsgeschwindigkeit über die Zeit bis zum Reaktionsende am größten ist. Bei unterschiedlichem Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Parallelreaktionen ist die Ausbeute folglich temperaturabhängig (s. Abb. 15).

Abbildung 16 zeigt die Änderung der Ausbeute an Schwefel und Sulfid mit der Reaktionstemperatur.

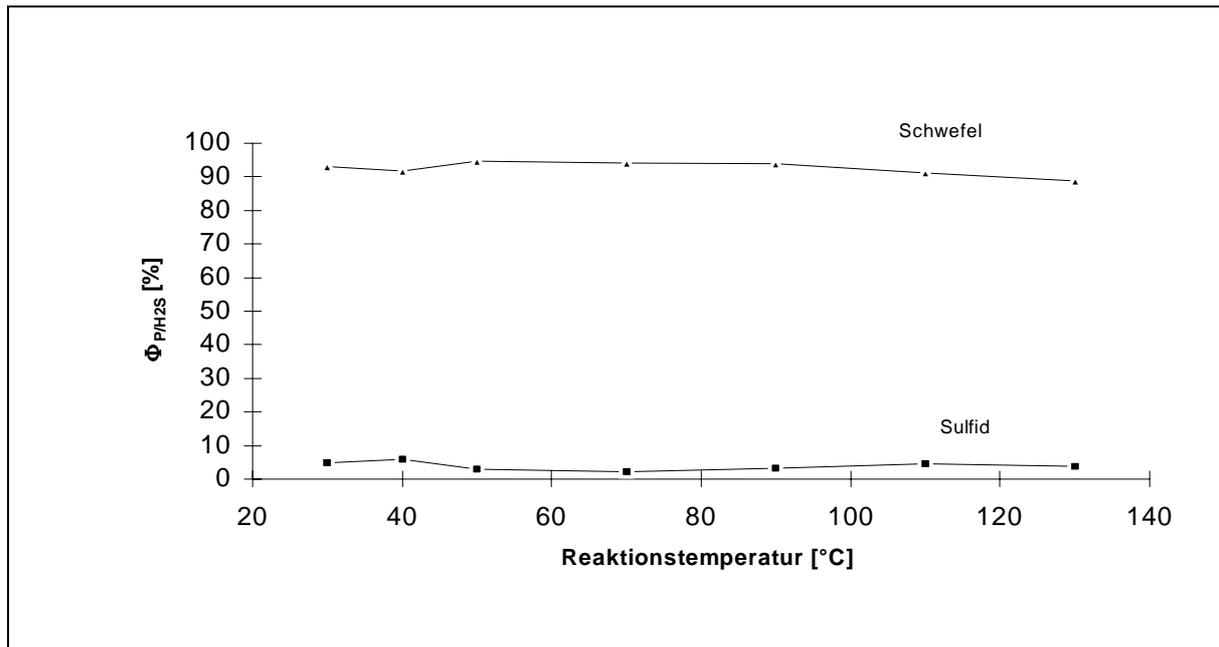


Abb. 16: Die Änderung der auf H_2S bezogenen Ausbeute von Schwefel und $(NH_4)_2S$ mit der Reaktionstemperatur. Werte und Regressionskurven.

H_2S wird in den Reaktionsgleichungen (56 -58) ausschließlich zu Schwefel umgesetzt, d.h. die Ausbeute von Schwefel ist unabhängig von den Verhältnissen der jeweiligen Ausbeuten an N_2 , N_2O und NH_3 und damit annähernd temperaturunabhängig. Das Gleichgewicht der die Schwefelausbeute begrenzenden Reaktionsgleichung (59) liegt bei Temperaturen oberhalb $-18^\circ C$ stark auf der linken Seite [23]. Oberhalb einer Reaktionstemperatur von $30^\circ C$ ändert sich die Gleichgewichtslage mit der Temperatur nur noch wenig. Folglich sind die Ausbeuten von Schwefel und Sulfid annähernd temperaturunabhängig (s. Abb. 16).

Tabelle 18 enthält die auf H_2S bezogenen Ausbeuten bei den ausgewählten Reaktionstemperaturen.

Tab. 18: Die Ausbeuten von Schwefel und $(NH_4)_2S$ und deren Summen bezogen auf H_2S bei den ausgewählten Reaktionstemperaturen.

T_R [°C]	Φ_{S/H_2S} [%]	Φ_{S^{2-}/H_2S} (s. Tab. 16) [%]	$\Sigma\Phi_{P/H_2S}$ [%]
30	93,00	4,87	97,87
40	91,70	5,84	97,54
50	94,59	3,06	97,65
70	94,23	2,06	96,29
90	93,73	3,13	96,87
110	91,23	4,52	95,75
130	88,84	3,80	92,64

Die negative Abweichung der summierten Ausbeuten von 100% (s. Gl. (73)) erklärt sich aus den relativ hohen Analysefehlern bei der Schwefel- und Sulfidbestimmung. Für den mit steigender Temperatur sinkenden Wert von $\Sigma\Phi_{p/H_2S}$ konnte keine Erklärung gefunden werden. Möglicherweise wird das TBP bei höheren Temperaturen etwas sulfidiert.

4.1.2 Bewertung der Ergebnisse

Die bei Verwendung der Reingase und quasi-diskontinuierlicher Reaktionsführung erhaltenen Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung und liefern somit erste Hinweise auf die einzustellende Prozeßtemperatur der kontinuierlichen Gaswäsche.

In einem Temperaturbereich von 70°C bis 90°C ist die integrale Selektivität von NH_3 und N_2 , die den Anteil am Gesamtreaktionsumsatz angibt, maximal, während die Selektivität von N_2O ein Minimum durchläuft.

NH_3 ist ein weiterverwertbares Produkt, N_2 das untoxische Wunschprodukt. N_2O ist eine stabile, zum Ozonabbau beitragende Verbindung, deren Entstehung minimiert werden sollte.

5 Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von NO mit H₂S in TBP

Die Geschwindigkeit, mit der NO und H₂S durch physikalische Absorption und durch chemische Reaktion in der flüssigen Phase aus der Gasphase entfernt werden, ist für die technische Auslegung der Gaswäsche entscheidend. In diesem Kapitel werden die Größen untersucht, die diese Geschwindigkeit quantifizieren.

Zur Ermittlung kinetischer und thermodynamischer Größen wird das Filmmodell herangezogen.

5.1 Stoffübergang mit chemischer Reaktion

Ist die physikalische Absorption einer gasförmigen Komponente in die flüssige Phase (s. Kap. 2.6.1) mit einem Verbrauch der Komponente durch chemische Reaktion in der flüssigen Phase gekoppelt, so hat dies folgende Auswirkungen:

- Beschleunigung der Absorption durch den erhöhten Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze gemäß dem *ersten Fickschen Gesetz* (Gl. (41))
- Krümmung des Konzentrationsprofils im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm (Filmmodell)
- Herabsetzung der Konzentration im Flüssigkeitskern

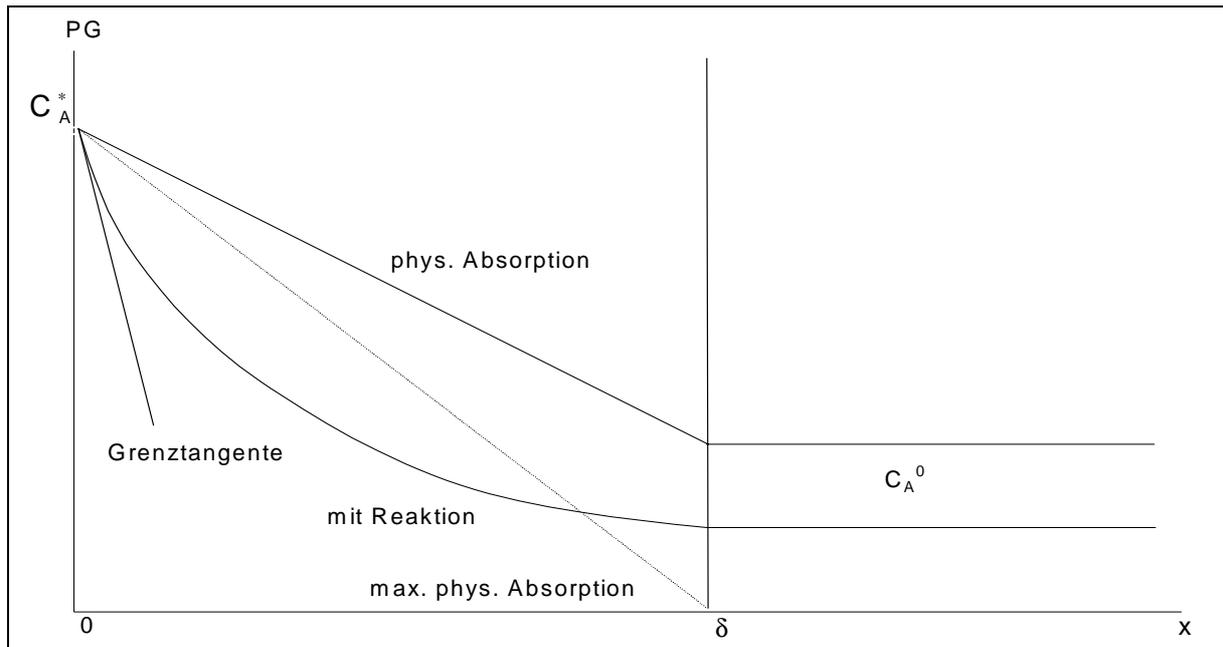


Abb. 17: Stationäres Konzentrationsprofil der gasförmigen Komponente A im flüssigkeitsseitigen Film der Dicke δ und im Kern für den Fall der rein physikalischen Absorption und der gekoppelten chemischen Reaktion nach dem Filmmodell.

Bei der Kombination von Diffusion und Reaktion sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden [42, 56]:

1. Die Reaktion ist langsam gegenüber der Diffusion (Reaktionskontrolle) und läuft ausschließlich im Flüssigkeitskern ab. Das Konzentrationsprofil der übergehenden Komponente ist noch linear und der Stoffübergang noch nicht reaktionsbeschleunigt.
2. Die Reaktion ist schnell gegenüber der Diffusion (Diffusionskontrolle) und läuft ausschließlich im Phasengrenzfilm ab. Das Konzentrationsprofil der übergehenden Komponente hat einen exponentiell fallenden Verlauf, der Stoffübergang ist stark reaktionsbeschleunigt.

Gl. (79) ist das Ergebnis der auf eine Phase bezogenen Stoffbilanz der Diffusion mit chemischer Reaktion:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + v_i r \quad (79)$$

Gl. (79) ohne den Reaktionsterm entspricht dem *Zweiten Fickschen Gesetz*.

Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß die übergehende Komponente A mit der in der flüssigen Phase befindlichen Komponente B reagiert.

Es wird der einfache kinetische Ansatz

$$r = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (80)$$

vorausgesetzt.

Für den stationären Fall ($\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$) geht Gl. (79) über in:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = -v_A r \quad (81)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = -v_B r \quad (82)$$

Für die o.g. Grenzfälle lassen sich Randbedingungen formulieren, mit denen sich das Differentialgleichungssystem (Gl. (81-82)) lösen lässt.

Grenzfall 1: Langsame Reaktion

Die Konzentrationen von A und B im Flüssigkeitskern sind gleich ihren Konzentrationen an der Phasengrenze.

Grenzfall 2: Extrem schnelle Reaktion

A und B sind örtlich im Film nicht koexistent (s. Abb. 18). Es bildet sich eine Reaktionsfläche parallel zur Phasengrenze aus, zu der die Komponenten von jeweils einer Seite hindiffundieren. Ihre Konzentrationen fallen hier auf Null ab.

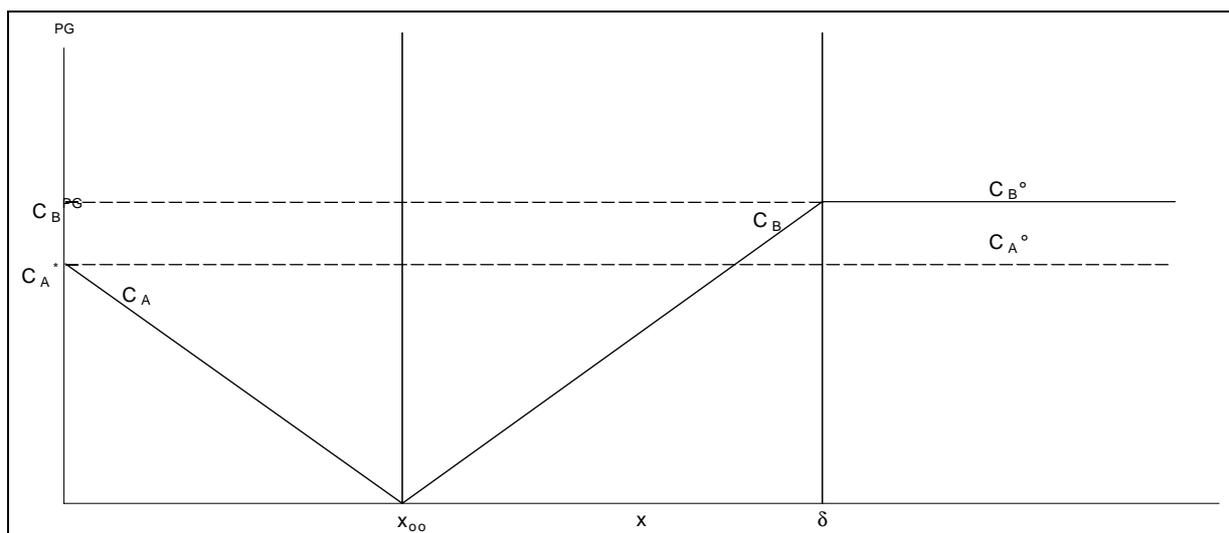


Abb. 18: Konzentrationsverläufe für die übergehende Komponente A und die in der Flüssigphase vorliegende Komponente B. Die gestrichelten Verläufe gelten für den Grenzfall 1 (langsame Reaktion), die durchgezogenen für Grenzfall 2 (schnelle Reaktion).

5.1.1 Beschleunigungsfaktor und Hattazahl

Die quantitative Charakterisierung der Kombination von Stoffübergang und chemischer Reaktion erfolgt im wesentlichen über den Beschleunigungsfaktor E und die Hattazahl Ha . Beide dimensionslosen Größen machen eine Aussage über den Einfluß der chemischen Reaktion auf das Gesamtsystem.

Der Beschleunigungsfaktor E gibt das Verhältnis der Stoffübergangsgeschwindigkeiten mit chemischer Reaktion und maximaler physikalischer Absorption ($C_A^0 = 0$) für die übergehende Komponente wieder:

$$E = \frac{\dot{n}_{A, \text{Reaktion}}}{\dot{n}_{A, \text{max,phys.}}} \quad (83)$$

Im stationären Zustand kann E auch als das entsprechende Verhältnis der Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze (s. Abb. 17) beschrieben werden:

$$E = \frac{\left| \frac{dC_A}{dx} \right|_{\text{PG,Reaktion}}}{C_A^* / \delta} \quad (84)$$

Der Beschleunigungsfaktor liegt zwischen $E = 1$ (keine Reaktionsbeschleunigung, Grenzfall 1) und $E = E_i$ (Grenzfall 2).

E_i ist der Grenzwert des Beschleunigungsfaktors bei einer extrem schnellen Reaktion. Schnelle, mit Stofftransport kombinierte, Reaktionen sind diffusionskontrolliert. Folglich fließt in E_i das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von A und B ein (Herleitung s. Kap. A3.1):

$$E_i = 1 + \frac{v_A D_B C_B^0}{v_B D_A C_A^*} \quad (85)$$

Die Hattazahl Ha gibt das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung und rein physikalischer Stoffübergangsgeschwindigkeit bezogen auf die übergehende Komponente in dimensionsloser Form wieder:

$$Ha = \sqrt{\frac{\dot{n}_A^s \text{ Reaktion}}{\dot{n}_A^s \text{ Diffusion}}} \quad (86)$$

Zwischen dem Quotienten unter der Wurzel in Gl. (86) und dem Beschleunigungsfaktor (Gl. (83)) besteht folgender Unterschied:

Die Molenströme im Nenner von Gl. (83) und Gl. (86) sind identisch und beschreiben die rein physikalische maximale Stoffübergangsgeschwindigkeit. Während der Zähler von Gl. (83) die Kombination von Stoffübergang und Reaktion ausdrückt, berücksichtigt der Zähler von Gl. (86) nur die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch ihre Formalkinetik in einem quasi-einphasigen System gegeben ist:

$$\dot{n}_{A, \text{Reaktion}} = -v_A r V_r \quad (87)$$

Der maximale physikalische Stofftransport ($C_A^0 = 0$) ist gemäß Gl. (46):

$$\dot{n}_{A, \text{max.phys.}} = \dot{n}_{A, \text{Diffusion}} = \beta_{A, \text{fl}} F C_A^* \quad (88)$$

Der kombinierte Ausdruck von Stofftransport und Reaktion in Gl. (83) ist nur bei Kenntnis des Beschleunigungsfaktors ermittelbar (s. Gl. (46)):

$$\dot{n}_{A, \text{Reaktion}} = E \beta_{A, \text{fl}} F (C_A^* - C_A^0) \quad (89)$$

Der Beschleunigungsfaktor kann auch als Steigung der Grenztangente in Abb. 17 aufgefaßt werden für $C_A^0 = 0$, so daß Gl. (83) über Gl. (88) und erfüllt ist.

Zwischen E und Ha bestehen Zusammenhänge, die durch die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben sind.

Die nachfolgend genannten Beziehungen sind nach steigender Reaktionsgeschwindigkeit geordnet.

- $Ha \approx 0$ und $E = 1$; es liegt Grenzfall 1 vor (langsame Reaktion ausschließlich im Kern)
- $0 < Ha < 0,5$ und $E \approx 1$; nicht zu vernachlässigende Anteile von A reagieren bereits im Film ab, die Konzentrationsprofile sind leicht durchgebogen.
- $0,5 < Ha < 2$ und $1 < E < Ha$; die Konzentration von A fällt im Film bereits auf Null ab.
- $E = Ha > 2$ bzw. $Ha < \frac{E_i}{2}$; dies ist der Bereich pseudo-m-ter-Ordnung. Entspricht die Reaktionskinetik Gl. (80), kann hier über die Messung der Absorptiongeschwindigkeit von A die partielle Reaktionsordnung von A und B, m und n , sowie bei bekannter Austauschfläche die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{mn} bestimmt werden. Die Konzentration

von B ist im Film konstant, die von A fällt schnell exponentiell auf Null ab (s. Kap. A3.2).

- $10 E_i > Ha > \frac{E_i}{2}$; die Konzentrationsprofile von A und B fallen im Film stark ab bzw. auf Null und überschneiden sich räumlich.
- $Ha > 10 E_i$ und $E = E_i$; es liegt Grenzfall 2 vor (extrem schnelle Reaktion, keine räumliche Koexistenz von A und B).

Für den gesamten Reaktionsgeschwindigkeitsbereich und eine Reaktion m-n-ter-Ordnung gemäß Gl. (80) gelten die folgenden Zusammenhänge:

Für eine Reaktion zweiter Ordnung ($m = n = 1$) fanden *van Krevelen* und *Hoftijzer* [57]:

$$E = \frac{Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh \left| Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}} \right|} \quad (90)$$

(für $E \neq E_i$).

Nach dem Filmmodell ergibt sich für die Hattazahl für eine Reaktion pseudo-m-ter Ordnung (Herleitung s. Kap A3.2):

$$Ha = \frac{1}{\beta_{A, fl}} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} (C_A^*)^{m-1} (C_B^0)^n D_A} \quad (91)$$

5.2 Abschätzung reaktionskinetischer und thermodynamischer Daten

Die Reaktion von NO mit H₂S in TBP gemäß den Gl. (56 - 59) ist komplex. Eine Abschätzung reaktionskinetischer Daten, wie den partialen Reaktionsordnungen von NO und H₂S (m und n) und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{mn} sowie den Aktivierungsenergien als thermodynamische Größen, kann nur unter einigen vereinfachenden Annahmen, auf die in Kap. 5.2.2 eingegangen wird, vorgenommen werden.

5.2.1 Meßprinzip

Bei der zeitabhängigen Verfolgung der Reaktion von NO mit H₂S in TBP in einem Temperaturbereich von 30°C bis 130°C mit der gasvolumetrischen Anlage wurde wie folgt vorgegangen:

Der Reaktor wurde mit 50 ml über Molsieb getrocknetem TBP befüllt, evakuiert und bei eingeschaltetem Rührer mit einer definierten H_2S -Menge $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ (s. Gl. (18)) beschickt.

Anschließend wurde bei geschlossenem Reaktor die Einstellung des Phasengleichgewichts, d.h. die Einstellung eines konstanten H_2S -Druckes, abgewartet (ca. 1 min) und der Rührer abgeschaltet. Die Messung des Gesamtdruckes im Reaktor erfolgte über das digitale Barometer.

Anschließend wurde schnell NO in den Reaktor gefördert, so daß der Anfangsgesamtdruck im Reaktor zwischen 1,3 bar und 1,42 bar lag. Der Zugang zum Reaktor wurde nun geschlossen. Zu diesem Zeitpunkt fand noch keine Reaktion statt, d.h. NO ging noch nicht in die flüssige Phase über.

Nach der Beschickung des Reaktors mit TBP und den Anfangsmolmengen $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ und n_{NO}^0 wurde von Reaktionsanfang bis Reaktionsende (vollständiger Verbrauch von n_{NO}^0) weder NO noch H_2S nachgefördert, d.h. die Reaktion wurde im Batchverfahren durchgeführt.

Aufgrund seiner geringen Löslichkeit in TBP liegt NO bei dieser Reaktionsführung im Unterschuß vor. Aus diesem, durch die Meßpraxis bestimmten, Grund wird sich im folgenden auf NO als Unterschußkomponente bezogen.

Die vorgelegte Menge an H_2S $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ wurde nach folgenden Kriterien gewählt:

1. NO soll nahe dem stöchiometrischen Verhältnis $v_{\text{ges.}}$ im Unterschuß vorliegen.
2. Der Anfangsgesamtdruck $p_{\text{ges.}}^0$ soll mindestens 1,3 bar betragen.

Aus den o.g. Bedingungen ergibt sich für $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ (Herleitung s. Kap. A3.4):

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 \geq \frac{p_{\text{ges.}}^0 \cdot V_{\text{g}}}{RT_{\text{R}}} \frac{v_{\text{ges.}}}{v_{\text{ges.}} + \alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (92)$$

Mit:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 1 + \frac{V_{\text{fl}}}{V_{\text{g}}} H_{\text{H}_2\text{S}} RT_{\text{R}} \quad (93)$$

Die Herleitung von Gl. (92) erfolgt in Kap. A2.7.

Die Reaktion wurde gaschromatographisch untersucht. Die o.g. Bedingungen lassen sich wie folgt begründen:

Ein zu hoher Überschuß von H_2S an der Phasengrenze führt nach dem formalkinetischen Ansatz gemäß Gl. (80) bei positiver Reaktionsordnung von H_2S zu einer hohen Verbrauchsgeschwindigkeit einer geringen Menge an NO und damit zu einer verschlechterten Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Der Zeitabstand der Probenahmen betrug jeweils mindestens 4,5 min., da jeweils die höchste relevante Retentionszeit (H_2S) im

Chromatogramm abgewartet werden mußte. Aus diesem Grund wurde die eingesetzte Menge an H_2S gemäß der rechten Seite von Gl. (92) nur gering überschritten.

Weiterhin führt die Reaktion zur Druckabnahme im System. Ein hoher Anfangsdruck vereinfacht die Probenahme in der Anfangsphase der Reaktion, da so keine Außenluft in die Entnahmespritze dringt (s. Kap A2.2). Der Anfangsdruck war aus apparativen Gründen auf einen Wert von 1,45 bar begrenzt.

Um die gaschromatographische Untersuchung der Reaktion über die gesamte Reaktionsdauer zu gewährleisten, d.h. das Eindringen von Luft in die Probespritze (NO-Oxidation) zu verhindern, wurde der Druckabfall im Reaktor ab einem bestimmten Punkt (s. Gl. A2.1) durch die Nachförderung von Helium ausgeglichen, da dieses als Trägergas bei den gaschromatographischen Untersuchungen diente und somit nicht im Chromatogramm erschien. Die Löslichkeit von Helium in TBP ist deutlich schlechter als die von Stickstoff. Helium wird daher annähernd als in TBP unlöslich angesehen. Die Anfangspartialdrücke von NO und H_2S bleiben durch die Zudosierung von Helium unverändert. Der nach der Heliumförderung auftretende Druckabfall im Reaktor wurde folglich durch Reaktion der Reaktanden und nicht durch den Lösungsvorgang von Helium verursacht.

Die Summe der Partialdrücke der Reaktanden berechnet sich folglich durch Subtraktion des bekannten Partialdruckes von Helium vom Gesamtdruck. Es wurde davon ausgegangen, daß die Anwesenheit von Helium keinen Einfluß auf den Stofftransport der Reaktanden hat.

Das Einschalten des Rührers nach der NO-Förderung kennzeichnete den Anfangsmeßzeitpunkt $t = 0$. Die Umdrehungszahl des Rührers wurde konstant auf 300 Upm eingestellt, da bei diesem Wert die Stoffaustauschfläche F noch über die Reaktorabmessungen abschätzbar war (s. Kap. 2.6.3). Das Reaktionsende ($t = t_r$) war erreicht, wenn kein Druckabfall mehr meßbar war.

Auf diese Weise wurden folgende Größen zeitabhängig untersucht.

- Die Summe der Partialdrücke von NO, H_2S , N_2O , N_2 , NH_3 und H_2O .
- Die Gasphasenkonzentration von NO, H_2S und N_2O .

Diese Daten wurden zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{mn} , der partialen Reaktionsordnungen von NO und H_2S m und n sowie der Aktivierungsenergien E_A herangezogen.

5.2.2 Exemplarische Darstellung der Meßwerte

Die zur Auswertung herangezogenen Meßgrößen für 30°C und 70°C werden nachfolgend als Beispiele graphisch dargestellt. Die Meßwerte für 50°C, 90°C, 110°C und 130°C sind in Anhang 3 aufgeführt.

Die Abbildungen 19 und 20 zeigen den Gesamtdruckverlauf $p_{\text{ges.}}$ gegen die Reaktionszeit mit und ohne den Heliumpartialdruck.

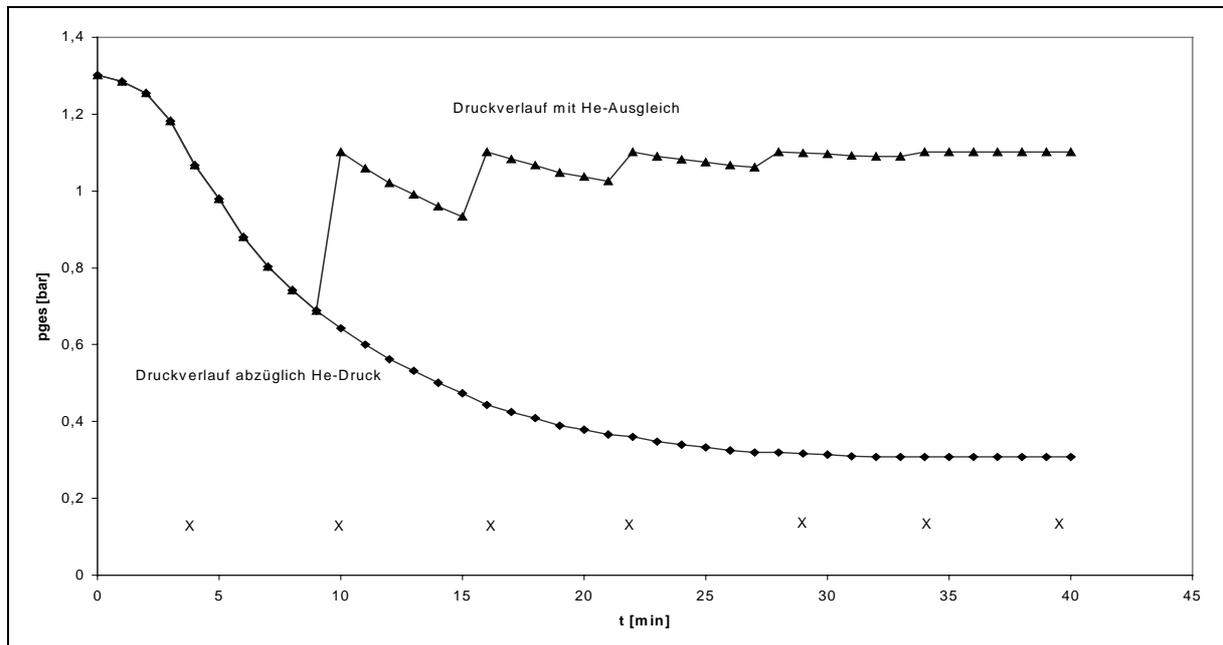


Abb. 19: Der gemessene Druckverlauf mit Heliumdruckausgleich und der daraus berechnete Druckverlauf ohne Heliumdruck bei 30°C mit den Werten $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 10,35 \text{ mmol}$, $n_{\text{NO}}^0 = 7,02 \text{ mmol}$, X = Probenahme zu diesem Zeitpunkt. Die durchgezogenen Linien sind Regressionskurven.

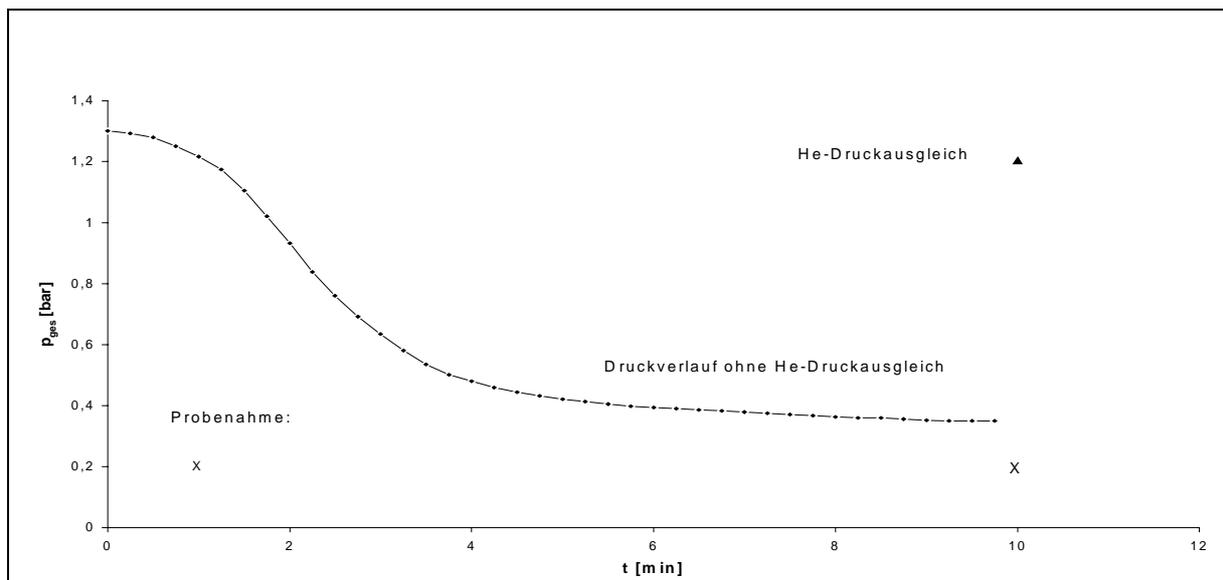


Abb. 20: Der gemessene Druckverlauf bei 70°C. Für die zweite Messung bei $t = 10 \text{ min}$ (Reaktionsende) wurde Helium zudosiert. Anfangsmolzahlen: $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 9,6 \text{ mmol}$, $n_{\text{NO}}^0 = 4,85 \text{ mmol}$, X = Probenahme zu diesem Zeitpunkt. Die durchgezogenen Linien sind Regressionskurven.

Für die Meßwerte der Gasphasenkonzentrationen von NO, H₂S und N₂O zu den jeweiligen Meßzeitpunkten sei auf Kapitel A3.6 verwiesen.

5.2.3 Auswertung der Meßgrößen

Der Verlauf des Gesamtdruckes $p_{\text{ges.}}(t)$ (abzüglich des Heliumpartialdruckes) über die Reaktionsdauer wurde unter folgenden vereinfachenden Annahmen ausgewertet:

1. Das Phasengleichgewicht (s. Gl. (A2.4)) ist für jeden Reaktanden mit Ausnahme von NO (Abreaktion im Phasengrenzfilm) zu jedem Meßzeitpunkt t an jedem Ort eingestellt bzw. die Differenz bis zur Gleichgewichtseinstellung vernachlässigbar klein.
2. Die Reaktionen gemäß Gl. (56 - 58) folgen einheitlich dem formalkinetischen Ansatz gemäß Gl. (80) bzw. Gl. (94):

$$r_{\text{NO,ges.}} = (k_{\text{mn}})_{\text{ges.}} C_{\text{NO}}^m C_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (94)$$

Bei der Bilanzierung über die Unterschlußkomponente NO wird Gl. (59) nicht in die kinetischen Betrachtungen einbezogen, da hier kein NO-Verbrauch stattfindet, d.h. die Verbrauchsgeschwindigkeit von NO setzt sich additiv aus den Bildungsgeschwindigkeiten von N₂, N₂O und der NH₃-Bruttomenge zusammen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems läßt sich in diesem Fall wie folgt beschreiben:

$$-\frac{1}{V_R} \frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = r_{\text{NO,ges.}} = v_{\text{NO/N}_2} r_{\text{N}_2} + v_{\text{NO/N}_2\text{O}} r_{\text{N}_2\text{O}} + v_{\text{NO/NH}_3} r_{\text{NH}_3} \quad (95)$$

Mit:

$$r_{\text{N}_2} = \frac{1}{v_{\text{N}_2} V_R} \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = (k_{\text{mn}})_{\text{N}_2} C_{\text{NO}}^m C_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (96)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{1}{v_{\text{N}_2\text{O}} V_R} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = (k_{\text{mn}})_{\text{N}_2\text{O}} C_{\text{NO}}^m C_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (97)$$

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{v_{\text{NH}_3} V_R} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} = (k_{\text{mn}})_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}}^m C_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (98)$$

$(V_R = V_{TBP})$.

Daraus folgt:

$$(k_{mn})_{\text{ges}} = -v_{\text{NO}/\text{N}_2} (k_{mn})_{\text{N}_2} - v_{\text{NO}/\text{N}_2\text{O}} (k_{mn})_{\text{N}_2\text{O}} - v_{\text{NO}/\text{NH}_3} (k_{mn})_{\text{NH}_3} \quad (99)$$

Die Zulässigkeit der o.g. Vereinfachungen vorausgesetzt, lassen sich bei bekannter Stoffaustauschfläche F für den Bereich $E \cong Ha$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie die partialen Reaktionsordnungen m und n abschätzen (s. Kap. 5.1).

Treffen die genannten Vereinfachungen zu, so gelten für das vorliegende Reaktionssystem folgende Aussagen:

1. Bei einem System von linear unabhängigen Parallelreaktionen mit einheitlicher Formalkinetik ist die differentielle oder momentane Selektivität eines Produktes bezogen auf ein Edukt konstant und damit gleich der integralen Selektivität, d.h. die Selektivität ist nicht von der Reaktionszeit abhängig. In diesem Fall stellt das Verhältnis der integralen Selektivitäten das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dar.

Die Gültigkeit dieser Aussage kann formal für ein Reaktionssystem bestehend aus zwei linear unabhängigen Parallelreaktionen wie folgt gezeigt werden:



$$\frac{S_{P_1/A}^d}{S_{P_2/A}^d} = \frac{\frac{1}{v_{P_1}} \frac{dC_{P_1}}{dt}}{\frac{1}{v_{P_2}} \frac{dC_{P_2}}{dt}} = \frac{k_1 f_1(C_{A,B})}{k_2 f_2(C_{A,B})} = \frac{S_{P_1/A}}{S_{P_2/A}} \quad (102)$$

$(f(C_{A,B}))$ entspricht dem formalkinetischen Ansatz

$S_{P_1/A}^d$ und $S_{P_2/A}^d$ sind die differentiellen Selektivitäten der Produkte P_1 und P_2 bezogen auf die Unterschlußkomponente A . Gleichung (102) gilt unter der Voraussetzung, daß die formalkinetischen Ansätze $f_1(C_{A,B})$ und $f_2(C_{A,B})$ identisch sind.

Mit den Gleichungen (102), (99) sowie

$$-v_{\text{NO}/\text{N}_2} = -v_{\text{NO}/\text{NH}_3} = 1,$$

$$-v_{\text{NO}/\text{N}_2\text{O}} = 2$$

und

$$S_{N_2/NO} + S_{N_2O/NO} + S_{NH_3/NO} = 1 \quad (103)$$

(integrale Selektivität in dimensionsloser Form) folgt:

$$(k_{mn})_{N_2} = \frac{S_{N_2/NO}}{1 + S_{N_2O/NO}} (k_{mn})_{ges.} \quad (104)$$

$$(k_{mn})_{N_2O} = \frac{S_{N_2O/NO}}{1 + S_{N_2O/NO}} (k_{mn})_{ges.} \quad (105)$$

$$(k_{mn})_{NH_3} = \frac{S_{NH_3/NO}}{1 + S_{N_2O/NO}} (k_{mn})_{ges.} \quad (106)$$

Die Herleitung der Gleichungen (104 - 106) erfolgt in Kapitel A3.7.

2. Ist das Phasengleichgewicht für jede Komponente mit Ausnahme von NO zu jedem Meßzeitpunkt annähernd eingestellt und gilt weiterhin Aussage 1, so kann über den Gesamtdruck zu jedem Meßzeitpunkt die Gas- und Flüssigphasenkonzentration jeder Komponente berechnet werden. Für NO wird bis zum Ende der Reaktion eine Kernkonzentration in der Flüssigphase von Null angenommen und die geringe Menge im Flüssigkeitsfilm vernachlässigt (s. Kap.5.1.1).

Der zeitabhängige Gesamtdruck in der Gasphase des Reaktors setzt sich wie folgt zusammen:

$$p_{ges.}(t) = p_{H_2S}(t) + p_{NO}(t) + p_{N_2}(t) + p_{N_2O}(t) + p_{H_2O}(t) + p_{NH_3, frei}(t) \quad (107)$$

Die Herleitung und Erläuterung der folgenden Gleichungen (108 - 112) erfolgt in Kap. A3.4.

Unter Berücksichtigung der Aussagen 1 und 2 ergibt sich für den zeitabhängigen Gesamtdruck:

$$p_{ges.}(t) = \frac{RT_R}{V_g} \left| \frac{n_{H_2S}^0}{\alpha_{H_2S}} + n_{NO}^0 \gamma + n_{NO}(t) (1 - \gamma) \right| \quad (108)$$

mit:

$$\gamma = \frac{S_{N_2/NO}}{2\alpha_{N_2}} + \frac{S_{N_2O/NO}}{2\alpha_{N_2O}} + \frac{\phi_{NH_3, frei/NO}}{\alpha_{NH_3}} + \frac{\phi_{H_2O/NO}}{\alpha_{H_2O}} - \frac{V_{ges.}}{\alpha_{H_2S}} \quad (109)$$

Der dimensionslose Faktor γ hängt neben stöchiometrischen Faktoren von integralen Selektivitäten, Ausbeuten und Phasengleichgewichtsbeziehungen (α_i) ab und ist folglich eine temperaturabhängige Größe.

Die NO-Molmenge in Gl. (108) liegt nur in der Gasphase bzw. im Grenzfilm vor, da angenommen wird, daß NO im flüssigkeitsseitigen Phasengrenzfilm bereits abreagiert und das flüssigkeitsseitige Filmvolumen klein gegen das Flüssigkeitskernvolumen ist.

Aus Gl. (108) folgt für die zeitabhängige Gasphasenkonzentration von NO:

$$C_{NO}^g(t) = \frac{n_{NO}(t)}{V_g} = \frac{1}{V_g(1-\gamma)} \left| \frac{p_{ges.}(t)V_g}{RT_R} - \frac{n_{H_2S}^0}{\alpha_{H_2S}} - n_{NO}^0 \gamma \right| \quad (110)$$

Für die Gasphasenkonzentration von H₂S ergibt sich:

$$C_{H_2S}^g(t) = \frac{n_{H_2S}^0 - (n_{NO}^0 - n_{NO}(t))\gamma_{ges.}}{V_g \alpha_{H_2S}} \quad (111)$$

Für die Gasphasenkonzentration von N₂O ergibt sich:

$$C_{N_2O}^g(t) = S_{N_2O/NO} \frac{(n_{NO}^0 - n_{NO}(t))}{2 \alpha_{N_2O} V_g} \quad (112)$$

$n_{NO}(t)$ wurde aus Gl. (108) berechnet.

Mit den Gleichungen (108 -112) können aus dem zeitlichen Gesamtdruckverlauf Konzentrations-Zeitprofile von NO, H₂S und N₂O in der Gasphase berechnet werden.

Die berechneten Werte wurden gaschromatographisch überprüft.

Wie den Abbildungen 21 und 22 zu entnehmen ist, zeigte sich eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten. Dies gilt auch für die Reaktionstemperaturen 50°C, 90°C, 110°C und 130°C (vgl. Anhang 3).

Folglich können die Annahmen einer einheitlichen Formalkinetik der Gleichungen (56 - 58) und des annähernd eingestellten Phasengleichgewichts für die vorliegenden Untersuchungen als gerechtfertigt angesehen werden.

Weiterhin wird angenommen, daß eine Formalkinetik gemäß Gl. (94) vorliegt.

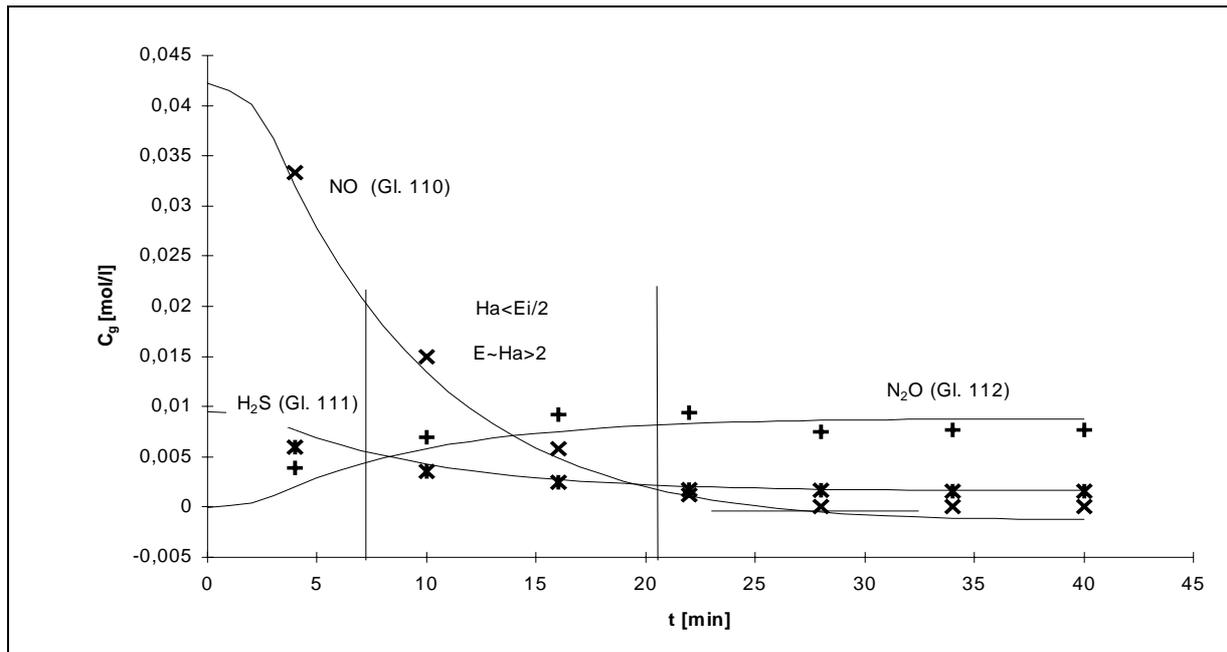


Abb. 21: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 30°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong Ha$.

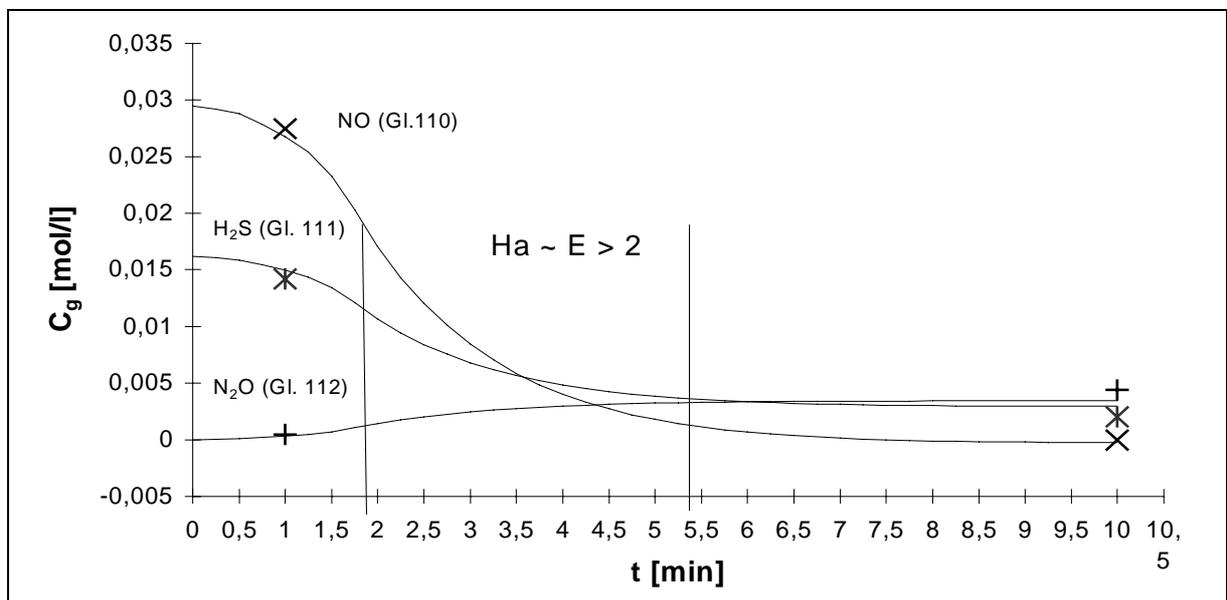


Abb. 22: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 70°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong Ha$.

Wie bereits in Kap. 5.1.1 erwähnt, kann die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnungen m und n sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $(k_{mn})_{\text{ges.}}$ in dem Bereich $E = Ha$ vorgenommen werden (vgl. auch Kap. A3.2).

Der Beschleunigungsfaktor kann gemäß Gl. (89) mit $C_A^0 = 0$ (die übergehende Komponente dringt nicht bis in den Flüssigkeitskern vor) und $a_s = F/V_{\text{fl}}$ auch wie folgt formuliert werden:

$$E = \frac{\dot{n}_A}{V_{\text{fl}}} \frac{1}{\beta_{A,\text{fl}} a_s C_A^*} \quad (113)$$

(C_A^* = Konzentration der Komponente A an der Phasengrenze)

Aus der Gleichsetzung von Beschleunigungsfaktor und Hattazahl gemäß den Gleichungen (113) und (91) ergibt sich:

$$\frac{\dot{n}_A}{V_{\text{fl}}} = \sqrt{\frac{2}{m+1}} (k_{mn})_{\text{ges.}} a_s^2 D_{\text{NO}} (C_A^*)^{\frac{m+1}{2}} (C_B^0)^{\frac{n}{2}} \quad (114)$$

Im vorliegenden Fall ist NO die übergehende Komponente A und H₂S die im Flüssigkeitskern befindliche Komponente B.

Mit der Annahme des stets eingestellten Phasengleichgewichts sowie der Vernachlässigung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes gilt:

$$C_{\text{NO}}^*(t) = H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}(t) \quad (115)$$

($C_{\text{NO}}^*(t)$ = zeitabhängige Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze)

und

$$C_{\text{H}_2\text{S}}^0(t) = H_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{H}_2\text{S}}(t) \quad (116)$$

($C_{\text{H}_2\text{S}}^0(t)$ = zeitabhängige Konzentration im Flüssigkeitskern $\cong C_{\text{H}_2\text{S}}^*(t)$)

Der aus der Gasphase übergehende, auf die Flüssigphase bezogene zeitliche NO-Molenstrom kann wie folgt formuliert werden:

$$\frac{\dot{n}_{\text{NO}}(t)}{V_{\text{fl}}} = - \frac{V_{\text{g}}}{V_{\text{fl}} R T_{\text{R}}} \frac{\Delta p_{\text{NO}}(t)}{\Delta t} \quad (117)$$

Das negative Vorzeichen resultiert aus dem negativen Druckgradienten von NO. Für ausreichend kleine Δt ist die zeitliche Änderung der übergehenden Molmenge durch Gl. (117) beschrieben.

Mit den Gleichungen (115 -117) wird Gl. (114) zu Gl. (118):

$$-\Delta p_{\text{NO}}(t) = \Delta t \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} a_s^2 D_{\text{NO}} H_{\text{NO}}^{m+1} H_{\text{H}_2\text{S}}^n} \frac{V_{\text{fl}} R T_{\text{R}}}{V_{\text{g}}} (p_{\text{NO}}(t))^{\frac{m+1}{2}} (p_{\text{H}_2\text{S}}(t))^{\frac{n}{2}}$$

($\Delta p_{\text{NO}}(t) = p_{\text{NO}}(t_{n+1}) - p_{\text{NO}}(t_n)$, $p_{\text{NO}}(t) = p_{\text{NO}}(t_n)$, $p_{\text{H}_2\text{S}}(t) = p_{\text{H}_2\text{S}}(t_n)$, $\Delta t = \text{konst.}$)

Durch Zusammenfassen aller konstanten Größen in Gl. (118) zu den Parametern a, b und c ergibt sich:

$$-\Delta p_{\text{NO}}(t) = b (p_{\text{NO}}(t))^a (p_{\text{H}_2\text{S}}(t))^c \quad (119)$$

Die Logarithmierung von Gl. (119) führt zu:

$$\ln(-\Delta p_{\text{NO}}(t)) = \ln b + \ln((p_{\text{NO}}(t))^a (p_{\text{H}_2\text{S}}(t))^c) \quad (120)$$

Es wurde die linke Seite von Gl. (120) gegen den zweiten Summanden der rechten Seite aufgetragen (s. Abb. 25-26).

Die Parameter a und c wurden variiert bis sich ein linearer Verlauf mit minimierter Standardabweichung s_{min} ergab. Der Parameter b wurde aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt erhalten. Aus den Parametern a, b und c wurden die partiellen Reaktionsordnungen m und n sowie das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{mn} und dem Quadrat der volumenbezogenen Stoffaustauschfläche a_s erhalten:

$$m = 2a(s_{\text{min.}}) - 1 \quad (121)$$

$$n = 2c(s_{\text{min}}) \quad (122)$$

$$k_{mn} a_s^2 = \left| \frac{b V_{\text{g}}}{\Delta t V_{\text{fl}} R T_{\text{R}}} \right|^2 \frac{m+1}{2 D_{\text{NO}} H_{\text{NO}}^{m+1} H_{\text{H}_2\text{S}}^n} \quad (123)$$

Unter Abschätzung der volumenbezogenen Stoffaustauschfläche (s. Kap. 2.6.3) kann aus Gl. (123) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Die Bestimmung der kinetischen Daten mit der Beziehung gemäß Gl. (114) kann nur in dem Bereich $E \approx Ha > 2$ vorgenommen werden. Die Ermittlung dieses Bereiches wurde anhand der Gleichungen (85), (91) und (113) vorgenommen. Mit der Annahme, daß die

Flüssigphasenkonzentrationen von NO und H₂S durch das *Henrysche Gesetz* ersetzt werden können, wird der maximale Beschleunigungsfaktor E_i (Gl. (85)) zu:

$$E_{i,NO}(t) = 1 + \frac{D_{H_2S} p_{H_2S}(t) H_{H_2S}}{v_{ges.} D_{NO} p_{NO}(t) H_{NO}} \quad (124)$$

Der Beschleunigungsfaktor gemäß Gl. (113) wird mit Gl. (117) zu:

$$E_{NO}(t) = \frac{\Delta p_{NO}(t) V_g}{\Delta t R T_R \beta_{fl,NO} a_s V_{fl} p_{NO}(t) H_{NO}} \quad (125)$$

Die Hattazahl wird gemäß Gl. (91) zu:

$$Ha(t) = \frac{1}{\beta_{fl,NO} a_s} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} a_s^2 D_{NO} (p_{NO}(t) H_{NO})^{m-1} (p_{H_2S}(t) H_{H_2S})^n} \quad (126)$$

Bei der weiteren Auswertung wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurde gemäß Gl. (120) über die gesamte Reaktionsdauer ausgewertet. Die Abbildungen 23 und 24 zeigen den Verlauf der Standardabweichung der Linearisierung gemäß Gl. (120) bei der Variation der Parameter a und c bei 30°C und 70°C.

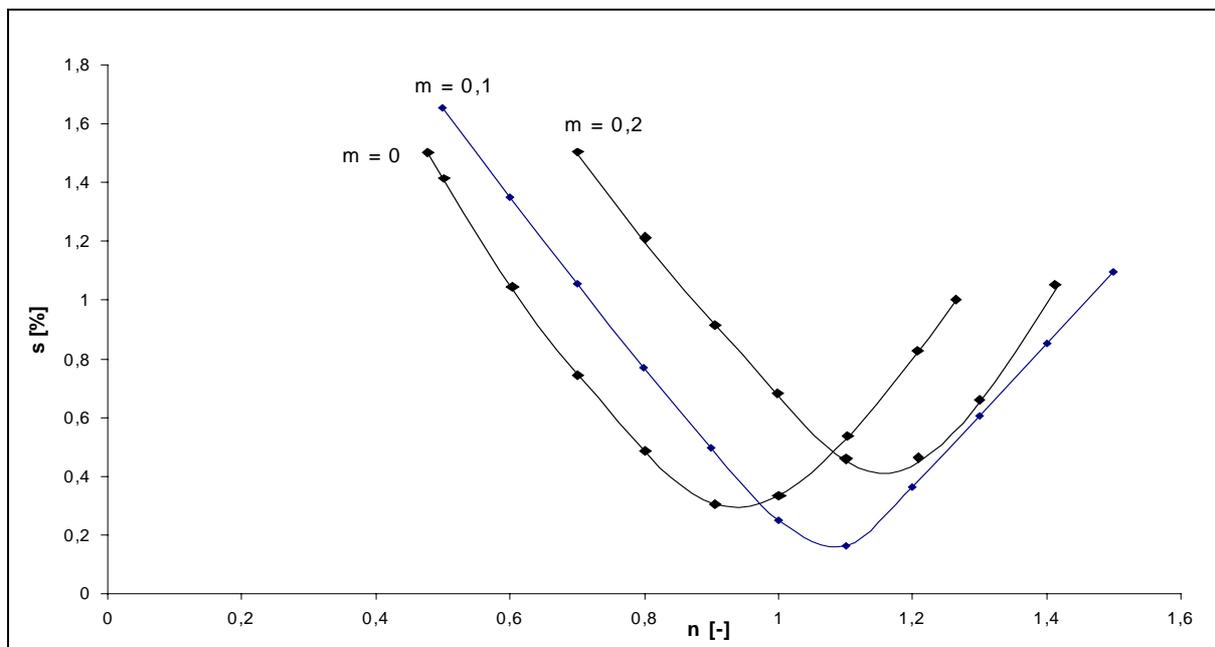


Abb. 23: Der Verlauf der Standardabweichung bei der Linearisierung gemäß Gl. (120) bei 30°C. $s_{min} = 0,16\%$ bei $n = 1,1$ und $m = 0,1$.

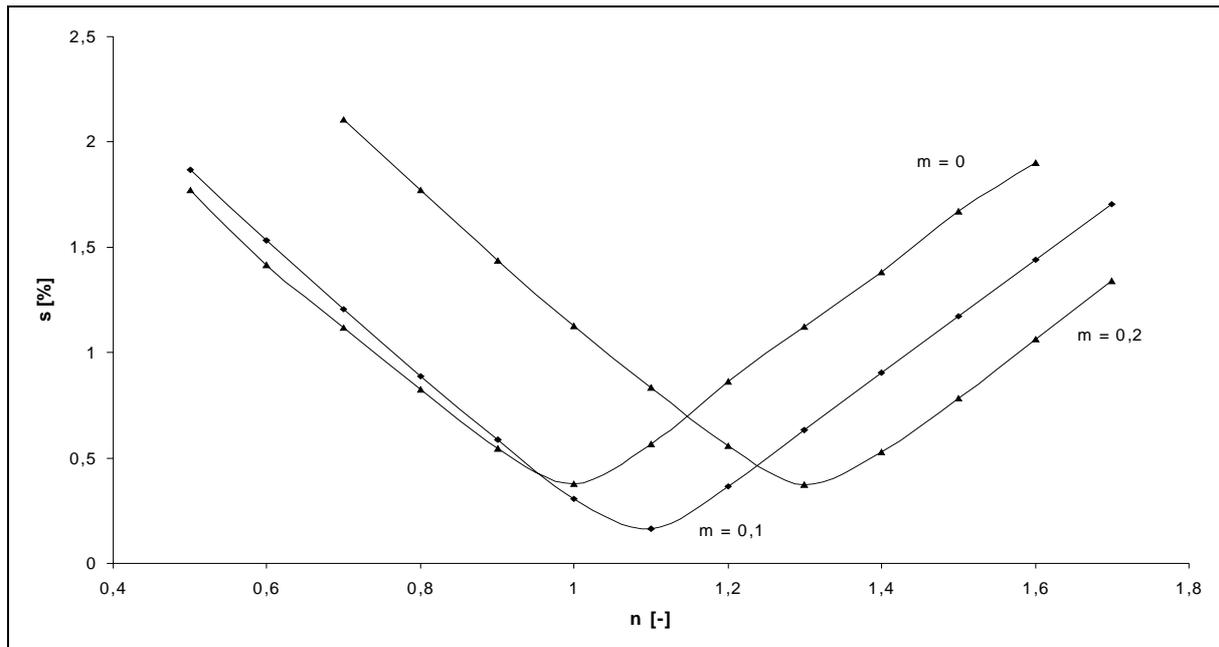


Abb. 24: Der Verlauf der Standardabweichung bei der Linearisierung gemäß Gl. (120) bei 70°C . $s_{\min} = 0,17\%$ bei $n = 1,1$ und $m = 0,1$

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong H_a$ mit den minimalen Standardabweichungen bei 30°C und 70°C . Die Ermittlung von E und H_a wird nachfolgend beschrieben.

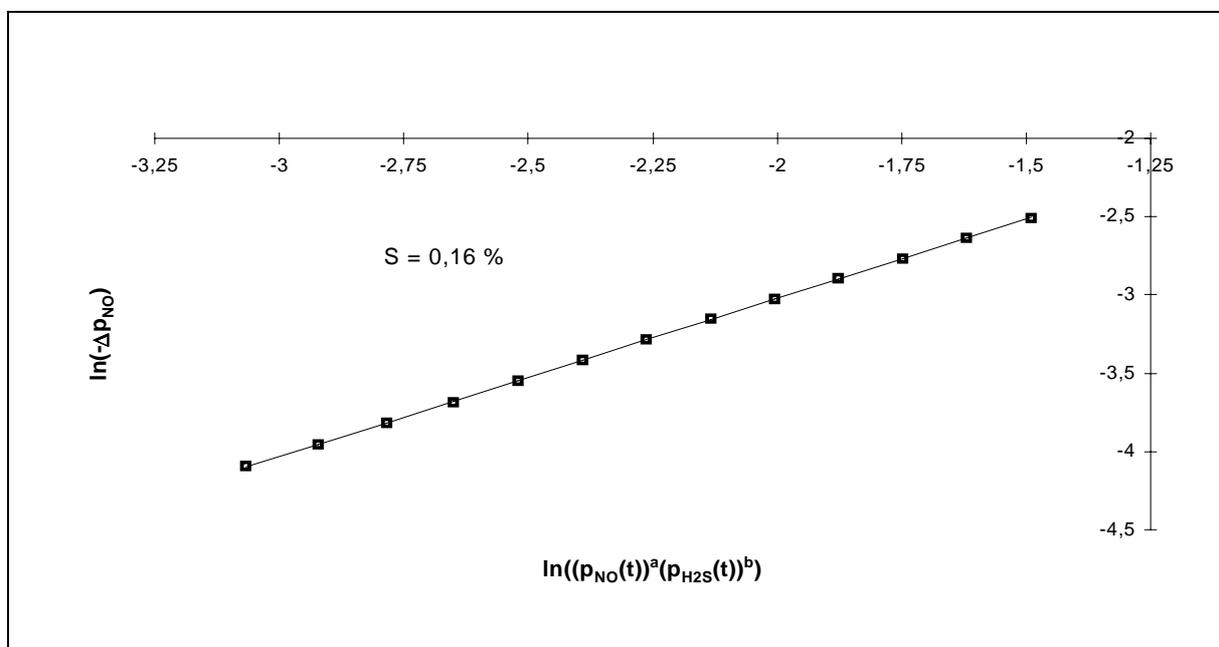


Abb. 25: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong H_a$ mit der minimalen Standardabweichung bei 30°C . Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,37$ [$\text{bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}$].

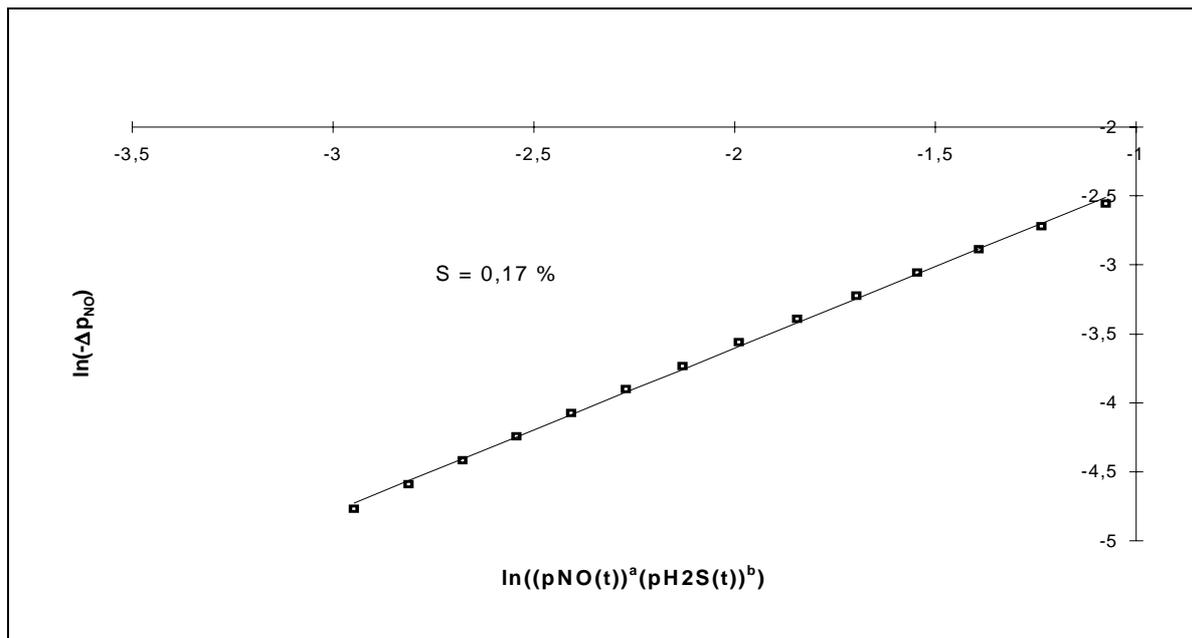


Abb. 26: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong Ha$ mit der minimalen Standardabweichung bei 70°C . Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,29 [\text{bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}]$.

Mit $m = 0$ und $n = 1,1$ ergibt sich bei 30°C gemäß Gl. (123) mit $\Delta t = 1 \text{ min}$ und $b = 0,03676 \text{ bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}$ ein Wert für das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und dem Quadrat der volumenbezogenen Stoffaustauschfläche von $(k_{mn})_{\text{ges.}} a_s^2 = 260,4 \text{ l}^{0,57} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-0,1}$. Bei 70°C ergibt sich mit $\Delta t = 0,25 \text{ min}$ und $b = 0,029 \text{ bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}$ ein Wert von $(k_{mn})_{\text{ges.}} a_s^2 = 2684 \text{ l}^{0,57} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-0,1}$. Die Werte für die anderen Reaktionstemperaturen sind in Anhang 3 angegeben.

Weiterhin wurde überprüft, ob die zur Auswertung herangezogenen Meßwerte den Bereich $E \cong Ha > 2$ durchlaufen. Für die Kenntnis der absoluten Werte von E und Ha gemäß den Gleichungen (125) und (126) muß das Produkt $\beta_{\text{fl,NO}a_s}$ bekannt sein. Dieses wurde gemäß Gl. (52) aus dem volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten von H_2S berechnet, der zuvor unter den fluiddynamischen Bedingungen (Lösungsmittelvolumen, Rührerabmessungen und -drehzahl) unter Verwendung des Reingases bestimmt wurde (s. Kap. 2.6.2), die bei den Messungen zur Bestimmung der kinetischen Größen herrschten. Bei 30°C beträgt das Produkt $\beta_{\text{fl,NO}a_s}$ $0,284 \text{ min}^{-1}$ bzw. $0,521 \text{ min}^{-1}$ bei 70°C .

Tabelle 19 zeigt den Bereich für die Messung bei 30°C , für den die Bedingung $E = Ha$ und $Ha < E_i/2$ am besten erfüllt ist.

Tab. 19: Der Meßzeitpunkt t , Der Beschleunigungsfaktor für NO E_{NO} (Gl. (125)), der maximale Beschleunigungsfaktor $E_{i,NO}$ (Gl. (124) und die Hattazahl Ha (Gl. (126) für den Bereich $E \cong Ha > 2, Ha < E_i/2$ bei 30°C.

t [min]	E_{NO} [-]	$E_{i,NO}$ [-]	Ha [-]
7	6,0	19,0	7,0
8	6,1	19,9	7,1
9	6,3	21,0	7,2
10	6,4	22,3	7,4
11	6,6	23,9	7,6
12	6,7	25,7	7,8
13	7,0	28,0	8,1
14	7,2	30,8	8,5
15	7,5	34,2	8,9
16	7,9	38,5	9,4
17	8,4	44,1	10,0
18	9,1	51,4	10,8
19	9,9	61,2	11,7

In Abbildung 27 sind die Werte für den in Tabelle 19 angegebenen Meßzeitbereich dargestellt.

Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die doppellogarithmische Auftragung des Beschleunigungsfaktors gegen die Hattazahl für 30°C und 70°C.

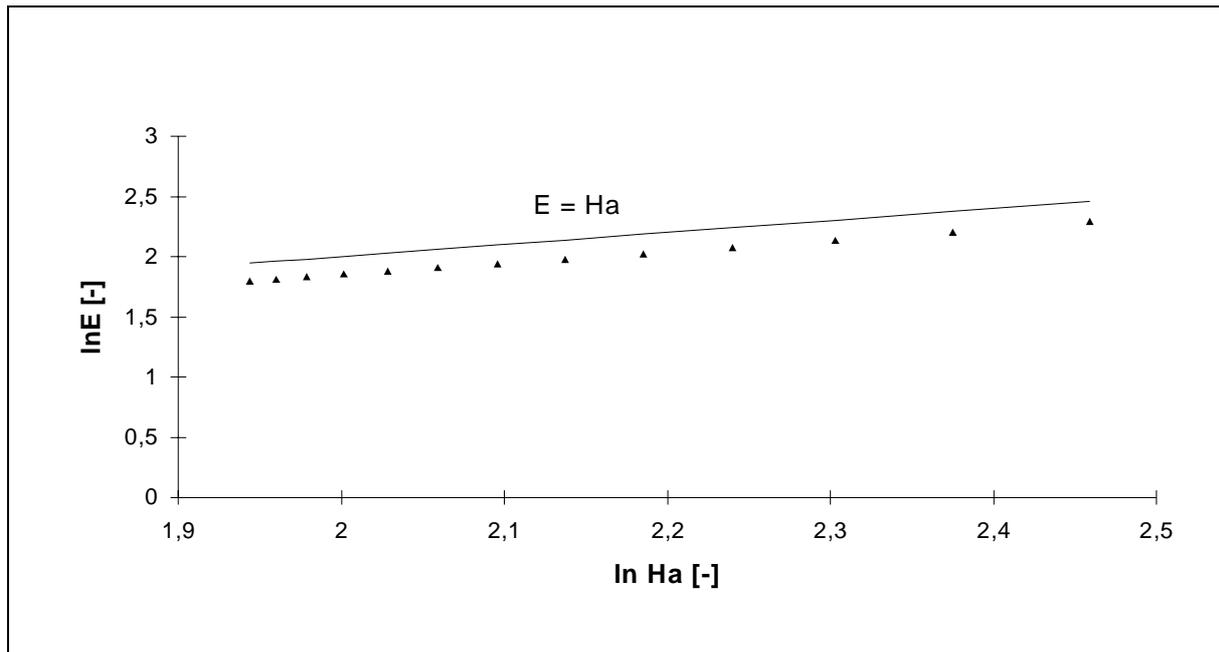


Abb. 27: Doppellogarithmische Auftragung des Beschleunigungsfaktors für NO gegen die Hattazahl bei 30°C. Die Punktmarkierungen entsprechen den errechneten Werten, die durchgezogene Linie der Funktion $E = Ha$.

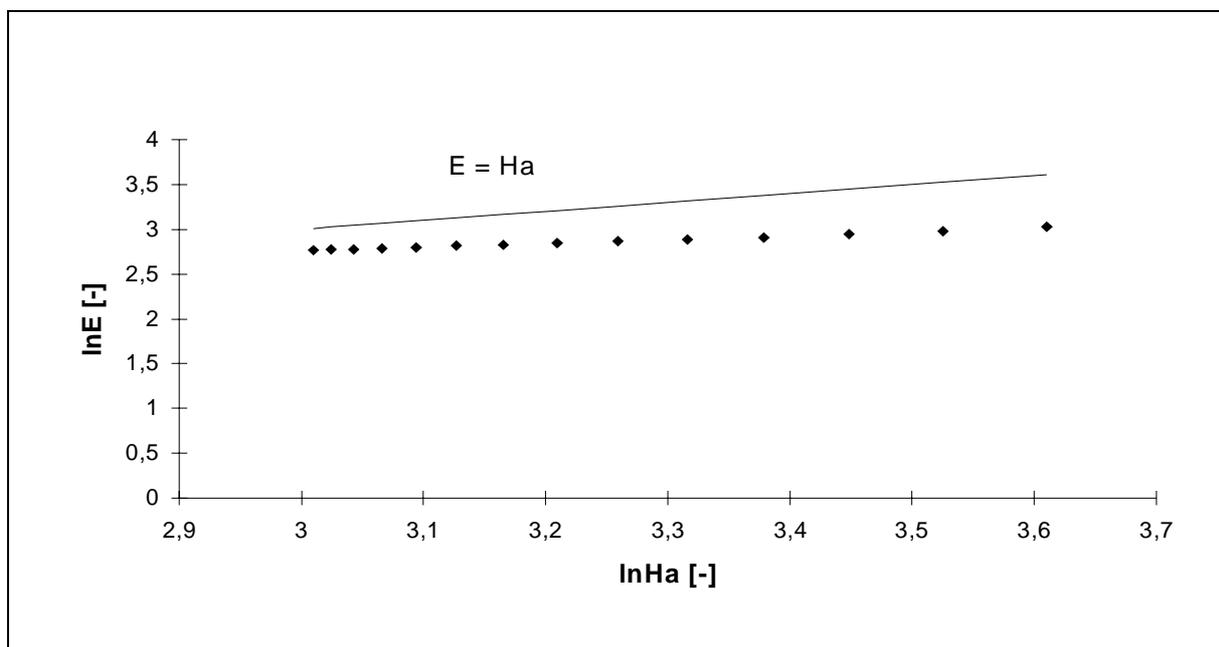


Abb. 28: Doppellogarithmische Auftragung des Beschleunigungsfaktors für NO gegen die Hattazahl bei 70°C. Die Punktmarkierungen entsprechen den errechneten Werten, die durchgezogene Linie der Funktion $E = Ha$.

Wie aus den Abbildungen 27 und 28 und Tabelle 19 zu entnehmen ist, liegt der Wert des Beschleunigungsfaktors stets unter dem der Hattazahl. Diese Tendenz nimmt mit der Reaktionstemperatur zu. Bei 70°C liegt der Wert der Hattazahl bereits deutlich über dem

maximalen Beschleunigungsfaktor von NO, so daß die Bedingung zur Bestimmung kinetischer Größen gemäß Gl. (114) nicht mehr voll erfüllt ist. Bei Temperaturen oberhalb 70°C liegt der Wert von E_i unter dem von E . Dies widerspricht der Theorie, deutet jedoch darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 50°C in den Bereich der schnellen Reaktion gelangt (s. Kap. 5.1.1).

Bei dem in diesem Kapitel beschriebenen angewendeten Verfahren, konnte festgestellt werden, daß die partiellen Reaktionsordnungen in dem Temperaturbereich von 30°C bis 130°C für NO in dem Bereich von 0 und für H₂S in dem Bereich von 1 nur gering variierten. Weiterhin konnten die über die Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen gaschromatographisch stets bestätigt werden, so daß die Annahme des stets annähernd eingestellten Phasengleichgewichts gerechtfertigt ist. Aufgrund des auftretenden Widerspruches zwischen einer schnellen Reaktion und des eingestellten Phasengleichgewichtes (die Phasengrenzkonzentration jeder gasförmigen Komponente kann über das *Henry'sche Gesetz* berechnet werden), haben die hier ermittelten kinetischen und thermodynamischen Größen allerdings nur Richtwertcharakter. Mit den ermittelten partiellen Reaktionsordnungen von NO und H₂S von $m \cong 0$ und $n \cong 1$, bei der Annahme einer einheitlichen Formalkinetik der Gleichungen (56 - 58), lautet das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

$$r_{\text{ges.}} = (k_{mn})_{\text{ges.}} C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (127)$$

Die Effektivität des technischen Waschprozesses kann folglich über die H₂S-Konzentration im Lösungsmittel beeinflußt werden, während die NO-Konzentration in der Gasphase bzw. an der Phasengrenze keinen oder nur geringen Einfluß nimmt.

Die volumenbezogene Stoffaustauschfläche a_s kann bei dem verwendeten Rührer, einer Rührerdrehzahl von 300 Upm und einem TBP-Volumen bei Raumtemperatur von 50 ml, abgeschätzt werden (s. Kap. 2.6.3).

Tabelle 21 enthält die Gesamt- und Einzelreaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen gemäß den Gleichungen (56 - 58) in Abhängigkeit von der Temperatur, die lediglich als Schätzwerte aufzufassen sind und Hinweise auf die Größenordnung und Temperaturabhängigkeit geben. Tabelle 20 enthält die zur Berechnung der Einzelreaktionsgeschwindigkeitskonstanten notwendigen Größen.

Tab. 20: Die volumenbezogenen Stoffaustauschflächen a_s (Berechnung von $V_{TBP}(T_R)$ gemäß Gl. (28), $V_{TBP}(RT) = 50 \text{ ml}$, $F_{PG} = 42 \text{ cm}^2$) und die integralen Selektivitäten von N_2 , N_2O und NH_3 bezogen auf NO in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

T_R [°C]	V_{TBP} [ml]	a_s [cm^{-1}]	$S_{N_2/NO}$ [-]	$S_{N_2O/NO}$ [-]	$S_{NH_3/NO}$ [-]
30	50,35	0,834	0,0084	0,7030	0,2917
50	51,25	0,820	0,0251	0,4874	0,4832
70	52,18	0,805	0,0791	0,3403	0,5621
90	53,15	0,790	0,0757	0,3807	0,5533
110	54,15	0,776	0,0000	0,4275	0,5760
130	55,20	0,761	0,0562	0,4400	0,5131

Tab. 21: Das Produkt aus Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante und dem Quadrat der volumenbezogenen Stoffaustauschfläche, die mit den Werten von a_s aus Tab. 22 berechnete Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante und die daraus gemäß den Gleichungen (104-106) berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen gemäß den Gleichungen (56 - 58).

T_R [°C]	$(k_{mn} a_s^2)_{\text{ges.}}$ [$l^{-0,57} s^{-1} mol^{-0,1}$]	$(k_{mn})_{\text{ges.}}$ [$l^{0,1} s^{-1} mol^{-0,1}$]	$(k_{mn})_{N_2}$ [$l^{0,1} s^{-1} mol^{-0,1}$]	$(k_{mn})_{N_2O}$ [$l^{0,1} s^{-1} mol^{-0,1}$]	$(k_{mn})_{NH_3}$ [$l^{0,1} s^{-1} mol^{-0,1}$]
30	260	3,7	0,02	1,55	0,64
50	962	14,3	0,24	4,69	4,65
70	2684	41,4	2,44	10,52	17,37
90	6503	104,2	5,71	28,73	41,76
110	973	16,2	0,00	4,84	6,52
130	9598	165,7	6,47	50,64	59,05

Für den geringen Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 110°C konnte keine Erklärung gefunden werden.

Mit der Annahme einer Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von NO mit H_2S in TBP nach *Arrhenius* gemäß

$$k_{mn} = (k_{mn})_{\infty} e^{-\frac{E_A}{RT_R}} \quad (128)$$

lassen sich aus den in Tabelle 21 genannten Werten für die Reaktionen, gemäß den Gleichungen (56 - 58), die Aktivierungsenergien E_A und Stoßfrequenzfaktoren $(k_{mn})_{\infty}$ durch Logarithmierung von Gl. (128) abschätzen (s. Abb. 32).

Abbildung 29 zeigt die entsprechenden Auftragungen für die Bildungsreaktionen von N_2 , N_2O und NH_3 .

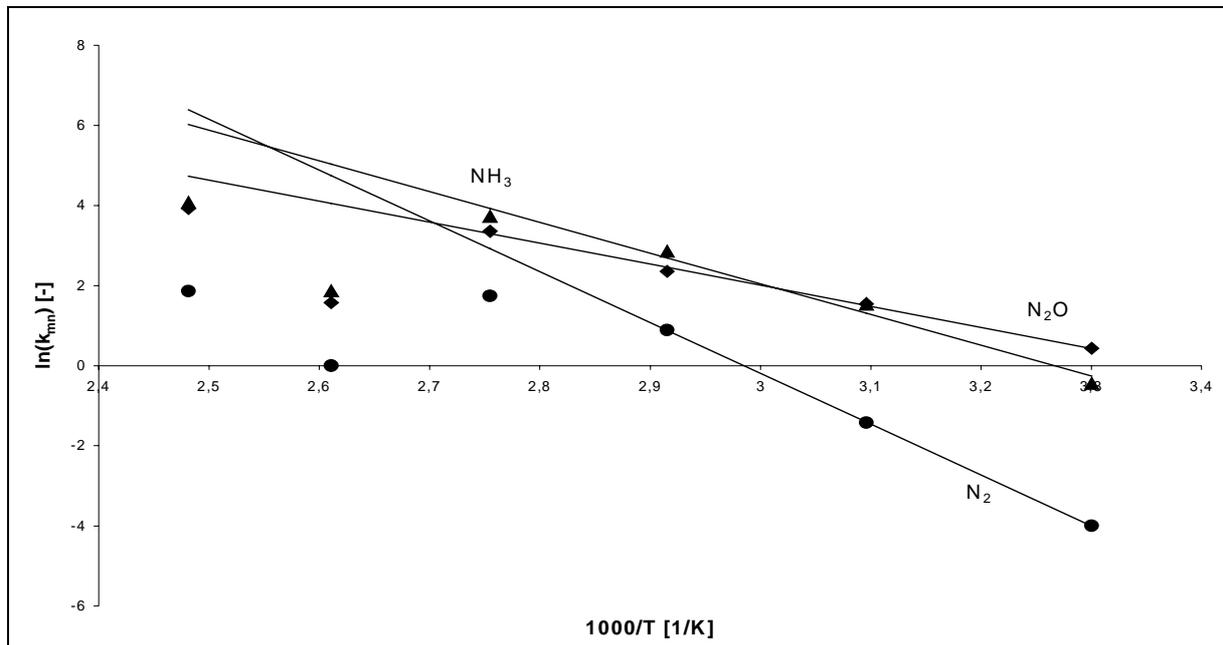


Abb. 29: Arrheniusdiagramm der Bildungsreaktionen von N_2 , N_2O und NH_3 . Für die durch Linearregression erhaltenen Ausgleichsgeraden wurden nur die Werte von 30°C bis 90°C, für die Bildungsreaktion von N_2 nur bis 70°C herangezogen.

Die gute Linearität der Werte von 30°C bis 90°C bzw. 70°C läßt eine Abschätzung von Aktivierungsenergie und Stoßfrequenzfaktor als gerechtfertigt erscheinen.

Tab. 22: Aktivierungsenergien mit Angabe der Standardabweichungen und Stoßfrequenzfaktoren der Bildungsreaktionen von N_2 , N_2O und NH_3 .

	E_A [kJ/mol]	s [%]	$(k_{mn})_{\infty}$ [$l^{0,1} s^{-1} mol^{-0,1}$]
N₂	105,5	0,8	$2,8 \cdot 10^{16}$
N₂O	43,7	2,5	$5,4 \cdot 10^7$
NH₃	63,8	7,4	$7,7 \cdot 10^{10}$

6 Die Reaktion von Eisen(II)chlorid bzw. Kupfer(II)chlorid mit NO bzw. H₂S in TBP

Zur Erhöhung der Absorptionsrate von NO bei den in Kap. 7 beschriebenen Versuchen mit der kontinuierlichen Versuchsapparatur können dem Lösungsmittel (TBP) geringe Mengen FeCl₂ bzw. CuCl₂, welche das NO komplexieren, zugesetzt werden [38]. Sowohl FeCl₂ als auch CuCl₂ ist in TBP löslich bis zu einer Konzentration von ca. 1 mol/l.

Die Reaktion von NO bzw. H₂S mit dem gelösten FeCl₂ bzw. CuCl₂ wurde in der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur untersucht. Nach dem isobaren Verfahren wurden TBP/Metallchlorid-Lösungen mit NO bzw. H₂S gesättigt und anhand von Stoffmengenbilanzen Aussagen über die Reaktionen getroffen.

Die in ihrer hydratisierten Form vorliegenden Metallchloride wurden zuvor durch Trocknen bei 100°C in die wasserfreie Form überführt.

6.1 Die Reaktion von FeCl₂ bzw. CuCl₂ mit H₂S in TBP

Da NO und H₂S simultan in die Waschlösung übergehen (s. Kap. 7), muß neben der erwünschten Reaktion von NO mit dem zugesetzten Metallchlorid (s. Gl. (131)) auch die Reaktion von H₂S mit dem Metallchlorid untersucht werden.

Es ist folgende Reaktion zwischen FeCl₂ bzw. CuCl₂ und H₂S in flüssiger Phase zu erwarten:



Das Gleichgewicht der Reaktion gemäß Gl. (129) liegt für FeCl₂ stark auf der linken Seite. Die Rückreaktion läuft im sog. Kippschen Apparat bei der Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Eisen(II)sulfid nahezu quantitativ ab [23, S.311].

Die Gleichgewichtslage in Abhängigkeit vom pH-Wert, bzw. der theoretisch erreichbare Umsatz von FeCl₂ zu FeS bzw. von CuCl₂ zu CuS, lassen sich anhand von Literaturwerten für eine wässrige Lösung bei 20°C abschätzen. Diese Abschätzung wird in Kap. A3.8 vorgenommen. Die berechneten Ergebnisse stützen die experimentellen Resultate:

CuCl₂ wird mit H₂S vollständig zu CuS umgesetzt während es zu keinem meßbaren Umsatz von FeCl₂ zu FeS in TBP kommt.

Die Reaktion von FeCl₂ bzw. CuCl₂ mit H₂S in TBP wurde mit der gasvolumetrischen Anlage wie folgt untersucht:

Lösungen von 0,1 g und 0,5 g FeCl₂ bzw. CuCl₂ in 50 ml TBP wurden mit H₂S bei einem Partialdruck von einem bar bei 30°C und 90°C gesättigt.

Der dabei erfolgte Umsatz des Metallchlorids zu Metallsulfid wurde dabei wie folgt definiert:

$$X_{\text{MCl}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S},\text{TBP}} - H_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{H}_2\text{S}} V_{\text{TBP}}}{n_{\text{MCl}_2}^0} \quad (130)$$

Der Zähler der rechten Seite von Gl. (130) gibt die Menge an H₂S an, die über die Menge zur physikalischen Sättigung der flüssigen Phase hinausgeht und durch Reaktion mit dem Metallchlorid verbraucht wird.

Gemäß Gl. (129) reagiert ein Mol H₂S mit einem Mol Metallchlorid, so daß der Umsatz des Metallchlorids zu Metallsulfid über Gl. (130) berechnet werden kann.

Gemäß den Ergebnissen aus Kap. A1.5 wurde der Einfluß der Salzkonzentration auf die physikalische Löslichkeit von H₂S in TBP bei den hier verwendeten niedrigen Salzkonzentrationen nicht berücksichtigt.

Die Untersuchungen der Reaktion von FeCl₂ mit H₂S in TBP zeigten folgendes Ergebnis:

Die von der Lösung absorbierte H₂S-Menge entsprach der Molmenge zur physikalischen Sättigung einer reinen TBP-Lösung, die über das *Henrysche Gesetz* (Gl. (16)) berechenbar ist.

Weder für die Lösung von 0,1 g noch von 0,5 g FeCl₂ in 50 ml TBP konnte ein meßbarer Reaktionsumsatz gemäß Gl. (129) bei einer Reaktortemperatur von 30°C und 90°C festgestellt werden.

Im letzteren Fall konnte eine leichte Eindunkelung der Lösung beobachtet werden. Die zur Bildung von Eisen(II)sulfid verbrauchte H₂S-Menge war jedoch zu gering, um mit der gasvolumetrischen Apparatur erfaßt zu werden.

Insgesamt führten die Untersuchungen zu der Annahme, daß die Reaktion von FeCl₂ mit H₂S in TBP zu vernachlässigbaren Anteilen abläuft.

Die Untersuchungen der Reaktion von CuCl₂ mit H₂S in TBP zeigten folgendes Ergebnis:

Gemäß Gl. (130) erfolgte für jede Lösung ein vollständiger Reaktionsumsatz zu CuS bei 30°C und 90°C Reaktionstemperatur.

Das CuS fiel als schwarzer, körniger Niederschlag aus und ging nur durch starkes Ansäuern mit rauchender HCl wieder in Lösung.

Diese Ergebnisse lassen sich durch die abschätzenden Berechnungen in Anhang 3 (Kap. A3.7) unterstützen.

Die gemäß Reaktionsgleichung (129) anfallenden Metallsulfide sind für die Rauchgaswäsche unerwünscht, da diese entsorgt werden müssen und keinen Markt haben.

Die Rückgewinnung von CuCl₂ und H₂S aus CuS ist nur in stark saurem Milieu möglich, was nachteilig für den Waschprozeß ist und einen zusätzlichen Verfahrensschritt darstellt.

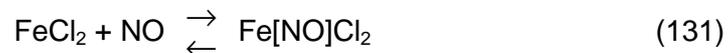
Aus diesen Gründen wurde zur Absorptionsbeschleunigung von NO in der kontinuierlich arbeitenden Absorptions- und Desorptionsapparatur nur Eisen(II)chlorid, welches mit H₂S kein Metallsulfid bildet, verwendet.

Der Einsatz von FeCl₂ zur Absorptionsbeschleunigung von NO ist mit der Problematik verbunden, daß Eisen(II) durch die Anwesenheit von Sauerstoff in industriellen Rauchgasen zu inaktivem Eisen(III) oxidiert werden kann [5].

Diese Problematik wird in Kap. 7.15 gesondert untersucht.

6.2 Die Reaktion von FeCl₂ mit NO in TBP

Im Anschluß an den Absorptionsschritt reagiert NO mit FeCl₂ gemäß [58]:



Die Gleichgewichtskonstante für Gl. (131) wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}[\text{NO}]\text{Cl}_2]}{[\text{FeCl}_2][\text{NO}]} \quad (132)$$

Die Konzentration des Eisennitrosylkomplexes berechnet sich aus der Differenz der insgesamt von der TBP-Lösung absorbierten und der rein physikalisch gelösten NO-Menge:

$$[\text{Fe}[\text{NO}]\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{NO},\text{TBP}}^{\text{ges.}}}{V_{\text{TBP}}} - H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} \quad (133)$$

Der Quotient der rechten Seite von Gl. (133) wird im folgenden als C'_{NO} bezeichnet.

Für die Konzentration von FeCl₂ ergibt sich:

$$[\text{FeCl}_2] = [\text{FeCl}_2]^0 - [\text{Fe}[\text{NO}]\text{Cl}_2] \quad (134)$$

bzw.:

$$[\text{FeCl}_2] = [\text{FeCl}_2]^0 - C'_{\text{NO}} + H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} \quad (135)$$

Mit

$$[\text{NO}] = H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} \quad (136)$$

ergibt sich für K_c gemäß Gl. (132):

$$K_c = \frac{C'_{\text{NO}} - H_{\text{NO}}p_{\text{NO}}}{H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} \left([\text{FeCl}_2]^0 - C'_{\text{NO}} + H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} \right)} \quad (137)$$

Eine Umformung von Gl. (137) nach C'_{NO} ergibt:

$$C'_{\text{NO}} = H_{\text{NO}}p_{\text{NO}} + \frac{K_c H_{\text{NO}}p_{\text{NO}}}{1 + K_c H_{\text{NO}}p_{\text{NO}}} [\text{FeCl}_2]^0 \quad (138)$$

Es wurden fünf FeCl₂/TBP-Lösungen hergestellt. In der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur wurde nach dem isobaren Verfahren für jede Lösung C'_{NO} , bzw. die insgesamt in die Lösung absorbierte NO-Menge, bestimmt. Für jeden Versuch wurde annähernd der gleiche NO-Druck (~ 1 bar) eingestellt. Diese Messungen wurden bei einer Reaktortemperatur von 30°C und 90°C durchgeführt.

Bei einer Auftragung von C'_{NO} gegen $[\text{FeCl}_2]^0$ kann so gemäß Gl. (138) K_c aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden (Steigung $m(30^\circ\text{C}) = 0,99935$, $m(90^\circ\text{C}) = 0,988$)

Abbildung 30 zeigt diese Auftragung bei 30°C und 90°C.

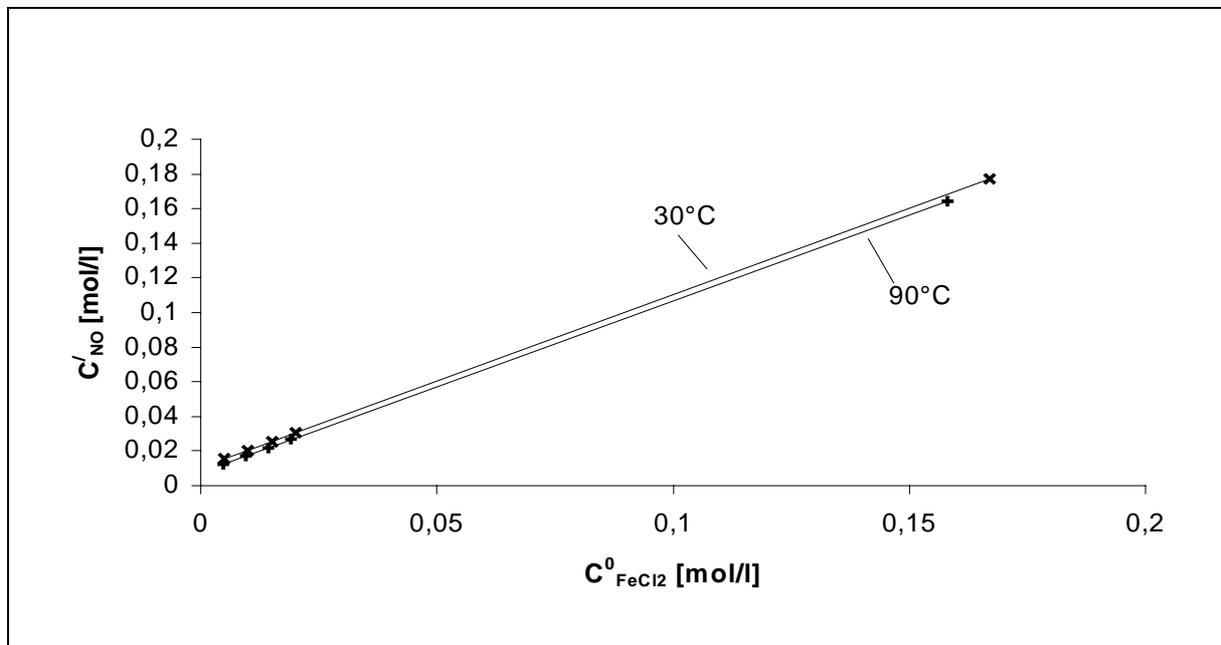


Abb. 30: Die Auftragung der insgesamt von der jeweiligen TBP/FeCl₂-Lösung absorbierten volumenbezogenen NO-Menge gegen die FeCl₂-Anfangskonzentration bei 30°C und 90°C. Bei jeder Messung wurde ein NO-Druck von ca. 1 bar (± 10 mbar) eingestellt, so daß aus den Geradensteigungen gemäß Gl. (138) K_c berechnet werden kann.

Aus den Geradensteigungen berechnet sich K_c bei 30°C zu 147177 l/mol ($\pm 0,07\%$) und bei 90°C zu 10412 l/mol ($\pm 0,07\%$). Das Gleichgewicht der Reaktion gemäß Gl. (131) liegt folglich stark auf der rechten Seite und verschiebt sich mit steigender Temperatur zu den Edukten. Die Bildung des Nitrosylkomplexes erfolgt demnach exotherm. Die gleiche Tendenz zeigt das Ergebnis einer Untersuchung der Bildungsreaktion des Kupfernitrosylkomplexes aus NO und Kupfer(II)chlorid in TBP [38].

Gemäß den Ergebnissen aus Kap. A1.5 wurde der Einfluß der Salzkonzentration auf die physikalische Löslichkeit von NO in TBP bei den hier verwendeten niedrigen Salzkonzentrationen nicht berücksichtigt.

Untersuchungen zur Regenerierbarkeit der Eisennitrosylkomplex/TBP-Lösungen, d.h. der Umkehrbarkeit der Reaktion gemäß Gl. (131), sind in Anhang 3 (Kap. A3.8) beschrieben.

Ziel der Untersuchungen war es festzustellen, ob komplexiertes NO, das im nachfolgenden Reaktionsschritt mit H₂S nicht abreagiert, wieder aus der Lösung zu entfernen ist.

Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktion reversibel ist.

7 Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage

Stoffaustauschprozesse zwischen einer Gas- und einer Flüssigphase werden großtechnisch häufig in Füllkörperkolonnen durchgeführt.

Die nachfolgend beschriebene Absorptions- und Desorptionsanlage diente zur Untersuchung der simultanen Absorption von Stickstoffmonoxid und Schwefelwasserstoff in TBP unter rauchgasähnlichen Bedingungen (d.h. C_{NO}^g bzw. $C_{H_2S}^g < 2000$ ppm). Die Versuchsanlage stellt bezüglich ihrer prinzipiellen Funktionweise eine labormaßstäbliche Nachbildung einer großtechnischen Anlage dar.

Die mit dieser Versuchsanlage erzielten Ergebnisse wurden mit denen verglichen, die sich unter Verwendung der Werte aus den bisherigen Untersuchungen (z.B. H_i , k_{mn}) berechnen lassen. Die Ergebnisse lassen sich zur Auslegung einer großtechnischen Anlage verwenden.

7.1 Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip der Anlage zeigt Abb. 31.

Die aus den Füllkörpern bestehende Schüttschicht im Inneren der Kolonne wird vom Kolonnenkopf aus mit der Waschflüssigkeit berieselt. Die Füllkörper, welche selbst eine große spezifische Oberfläche besitzen, dienen zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche (Stoffaustauschfläche). Das zu absorbierende Gas kann entweder am Kopf (Gleichstromprinzip) oder am Fuß (Gegenstromprinzip) der Absorptionskolonne eingeleitet werden. Im ersten Fall tritt ein geringerer Druckverlust in der Gasphase zwischen

Kolonnenkopf und –fuß auf als im zweiten, wo aufgrund der stärkeren Verwirbelung von Gas- und Flüssigphase die Absorptionsrate höher ist.

Der Stoffstrom von der Gas- in die Flüssigphase ist gemäß dem *Ersten Fickschen Gesetz* (Gl. (34)) dem Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze proportional.

Damit eine maximale Absorptionsrate erzielt werden kann, sollte das Waschmittel unbeladen vom zu absorbierenden Gas in den Absorptionskolonnenkopf eintreten.

Aus diesem Grunde wird das beladene Waschmittel in der Desorptionskolonne wieder von absorbierten und nicht abreagierten Gasen befreit.

Hierzu wird das am Absorptionskolonnenfuß austretende Waschmittel zum Desorptionskolonnenkopf gepumpt, wo es im Gegenstromprinzip durch ein Inertgas (Stickstoff) bis zum Desorptionskolonnenfuß wieder von den absorbierten Gasen befreit wird (Strippen). Das unbeladene Waschmittel tritt von dort aus wieder in den Absorptionskolonnenkopf ein.

Die zugeführten Gasströme werden am jeweiligen Kolonnenkopf wieder abgeführt.

Der Desorptionsvorgang erfolgt bei höheren Temperaturen als der Absorptionsvorgang, da die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt (s. Kap. 2.3.4).

Im Falle der rein physikalischen Absorption eines Gases wird in der Desorptionskolonne das absorbierte Gas wieder desorbiert. Sofern der Absorption eine Reaktion nachfolgt, werden in der Desorptionskolonne auch gasförmige oder flüssige Reaktionsprodukte desorbiert.

7.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Abbildung 34 zeigt eine Prinzipskizze der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage.

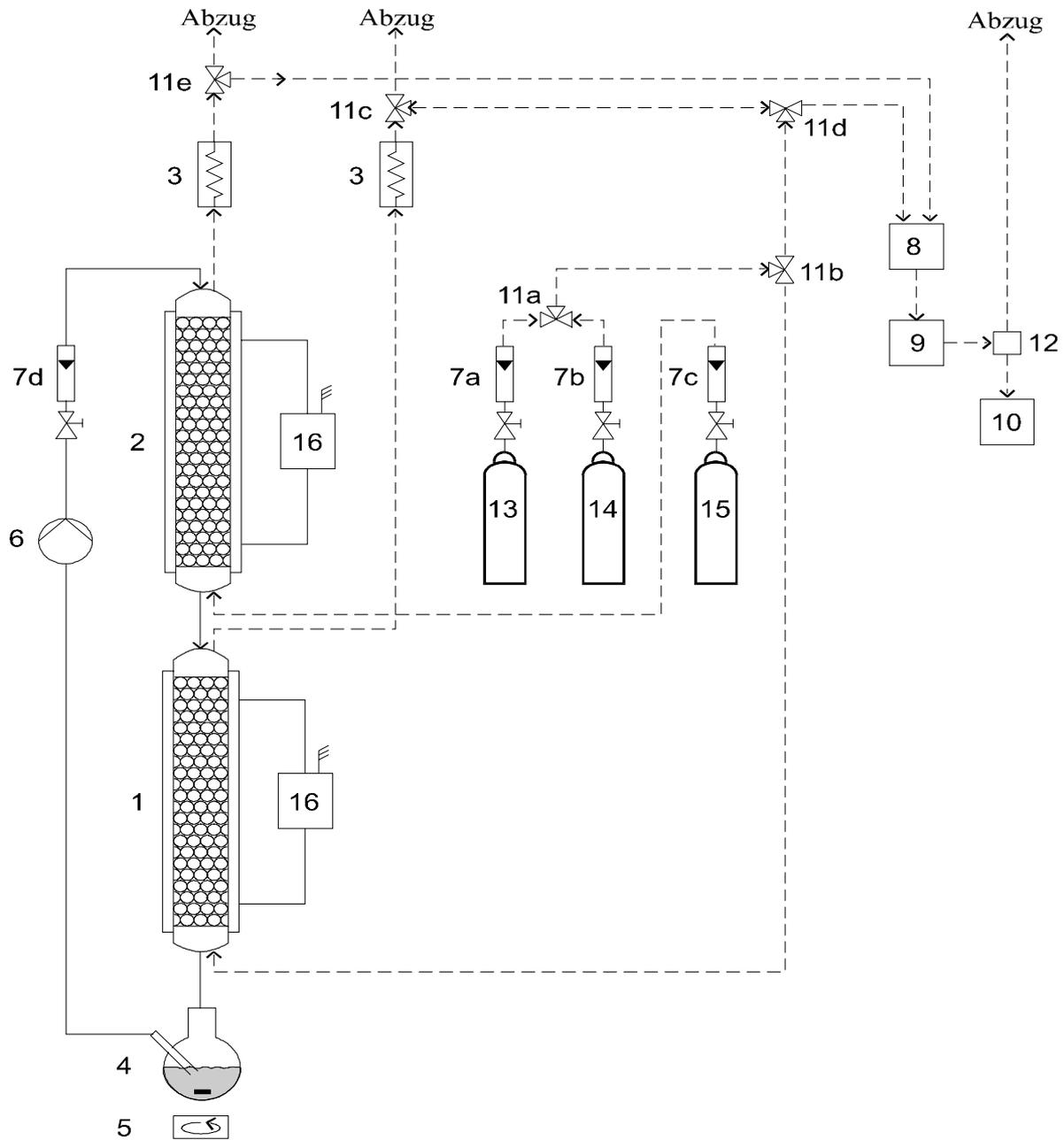


Abb. 31: 1: Absorptionskolonne, 2: Desorptionskolonne, 3: Rückflußkühler, 4: TBP-Vorratsgefäß, 5: Magnetrührer, 6: Kreislumpumpe, 7a-b: Gasrotameter, 7d: Flüssigkeitsrotameter, 8: Gaskühler, 9: Infrarot-Gasphotometer, 10: Gaschromatograph, 11a-e: Dreiwegehähne, 12: Septum, 13: H₂S-Prüfgasflasche, 14: NO-Prüfgasflasche, 15: N₂-Gasflasche bzw. synthetische Luft, 16: Thermostate.

Die Gasflaschen (13) und (14) enthalten Prüfgasmischungen von 1000 ppm NO in N₂ bzw. 2000 ppm H₂S in N₂. Diese wurden über die kalibrierten Gasrotameter (7a) und (7b) dem

Dreiwegehahnsystem (11a,b) am Fuß der Absorptionskolonne (1) zugeleitet. Hier konnten durch entsprechende Hahnstellungen folgende Gaswege eingestellt werden:

- a) ein Prüfgasgemisch direkt zum Analyseteil
- b) beide Prüfgasgemische in einer Leitung direkt zum Analyseteil
- c) ein Prüfgasgemisch direkt in den Fuß der Absorptionskolonne
- d) beide Prüfgasgemische in einer Leitung direkt in den Fuß der Absorptionskolonne

Dem Analyseteil der Anlage wurde stets nur ein Teilstrom zugeleitet, während der Hauptstrom in den Abzug geleitet wurde. Der Analyseteil besteht aus einer Kühlfalle (8), wo Spuren von TBP (nach dem Austritt aus dem Kopf einer Kolonne) kondensieren, einem Infrarot-Gasphotometer (URAS 3G) (9) und dem bereits in Kap. 3 erwähnten Gaschromatographen (10).

Vor jeder Messung wurde das gesamte System mit Stickstoff gespült (15).

Vor jeder Einleitung in die Absorptionskolonne wurden die Gasströme mittels Bypass durch die Einstellungen a) und b) analysiert. Der kontinuierlich beströmte URAS 3G diente zur NO-Analyse und wurde vor jeder Messung mit dem NO-Prüfgasgemisch kalibriert. Dem aus dem URAS ausgetretenen Gasstrom wurde durch ein Septum (12) mit einer Gasspritze eine Probe entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Dieser diente zur H₂S-Analyse bzw. zur qualitativen N₂O-Analyse und wurde vor jeder Messung mit dem H₂S-Prüfgasgemisch kalibriert.

Der URAS ist für die Analyse geringer NO-Konzentrationen ausgelegt und arbeitet mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 3 \%$. Durch die für diese niedrigen Konzentrationen notwendige Einstellung des höchsten Empfindlichkeitsbereichs des Gaschromatographen, konnten die H₂S-Analysen aufgrund des hohen Grundrauschen/Signal-Verhältnisses nur mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 15 \%$ vorgenommen werden.

Am Kopf jeder Kolonne befand sich ein Rückflußkühler (3), um Spuren von verdampfendem TBP zurückzuhalten. Von dem aus dem Rückflußkühler ausgetretenen Gasstrom wurde ein Teil der Analyse und der Hauptanteil dem Abzug zugeführt.

Die Füllkörperkolonnen sind mit einer Doppelummantelung versehen und wurden thermostatisiert (16).

Das mit einem Magnetrührer (5) durchmischte TBP-Reservoir (4) wurde mit einem Liter TBP befüllt. Mittels einer Kreiselpumpe (6) wurde das TBP durch ein Flüssigkeitsrotameter (7d), dem ein Reduzierventil zur Regelung des Volumenstromes vorgeschaltet war, aus dem Reservoir in der in Kap. 7.1 beschriebenen Weise im Kreislauf gepumpt.

Die Desorptionskolonne (2) wurde vom Kolonnenfuß aus über ein Gasrotameter (7c) mit Stickstoff (15) bzw. mit synthetischer Luft beströmt.

Durch die Dreiwegehähne Nr. 11d,e konnte der aus dem Absorptionskolonnenkopf oder aus dem Desorptionskolonnenkopf ausgetretene Gasstrom der Analyse zugeführt werden.

7.2.1 Messung der Absorptions- und Desorptionsrate

Die stationäre (zeitlich konstante) Absorptionsrate wird als die pro Zeiteinheit innerhalb der Absorptionskolonne (Index abs) in die flüssige Phase übergehende Stoffmenge $\dot{n}_{i,abs}$ (d.h. als Differenz des Stoffstromes in den Kolonnenfuß und aus dem Kolonnenkopf) definiert:

$$\dot{n}_{i,abs} = \left. \dot{n}_{i,abs} \right|_{\text{Fuß}} - \left(\left. \dot{n}_{i,abs} \right|_{\text{Kopf}} \right) \quad (139)$$

Gleichung 139 gilt für den Fall, daß die Konzentration der Komponente i in der Waschflüssigkeit bei Eintritt in den Kolonnenkopf gleich Null ist.

Die stationäre Desorptionsrate wird als die pro Zeiteinheit innerhalb der Desorptionskolonne (Index des) aus der flüssigen Phase in die Gasphase übergehende Stoffmenge $\dot{n}_{i,des}$ definiert.

$$\dot{n}_{i,des} = \left. \dot{n}_{i,des} \right|_{\text{Kopf}} - \left(\dot{V}_{\text{TBP}} C_{i,\text{TBP}}^{\text{des}} \right)_{\text{Fuß}} \quad (140)$$

Stationarität, d.h. zeitlich konstante Absorptions- und Desorptionsraten, wird nur bei konstanten Temperaturen und Volumenströmen erreicht.

Bei rein physikalischer Absorption und vollständiger Desorption der Komponente i gilt:

$$\dot{n}_{i,abs} = \dot{n}_{i,des} \quad (141)$$

bzw.:

$$\left(C_{i,\text{TBP}}^{\text{des}} \right)_{\text{Fuß}} = \left(C_{i,\text{TBP}}^{\text{abs}} \right)_{\text{Kopf}} = 0 \quad (142)$$

Die Temperatur in der Desorptionskolonne und der Volumenstrom des Strippgases (N_2) wurde aus diesem Grund stets so gewählt, daß bei der rein physikalischen Absorption von NO und H_2S Gl. (141) durch Analyseergebnisse bestätigt werden konnte (s. Kap 7.2.2).

Die Vorgehensweise bei der Auswertung der Meßgrößen wird exemplarisch in Anhang 4, Kap. A4.2 beschrieben.

7.2.2 Betriebsparameter

Es wurden folgende Betriebsparameter bei der Messung der Absorptionsraten in der kontinuierlich betriebenen Anlage gewählt:

Zur Ermittlung des Einflusses der Absorptionstemperatur wurde bei

$T_{\text{abs.}} = 30^\circ\text{C}$ und $T_{\text{abs.}} = 90^\circ\text{C}$ (geringe N_2O -Bildung) gemessen.

Um eine vollständige Desorption zu gewährleisten, wurde bei jeder Messung für die Desorptionskolonne eine Temperatur von

$T_{\text{des}} = 100^\circ\text{C}$ und ein Stickstoffvolumenstrom von $\dot{V}_{\text{N}_2} = 1,18 \text{ l/min}$ eingestellt.

Zur Untersuchung des Einflusses des Waschmittelverhältnisses Γ mit

$$\Gamma = \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_{\text{fl}}} \quad (143)$$

wurden folgende Werte von Γ untersucht:

$\Gamma = 5, 10, 15, 20$ und 30 .

Bei $\Gamma = 5, 10$ und 15 betrug der TBP-Volumenstrom 120 ml/min , bei $\Gamma = 20$ und 30 wurden 80 ml/min eingestellt.

Bei der simultanen Absorption von NO und H_2S ist der Gasvolumenstrom in Gl. (143) die Summe beider Prüfgasströme (1000 ppm NO bzw. $2000 \text{ ppm H}_2\text{S}$ in N_2):

$$\dot{V}_g = \dot{V}_{\text{NO}} + \dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} \quad (144)$$

Die Prüfgasströme wurden nahe des gesamtstöchiometrischen Verhältnisses $v_{\text{ges.}}$ (s. Kap. 4.1, Gl. (76)) zudosiert:

$$\dot{V}_{\text{NO}} = \frac{2\dot{V}_g}{2 + v_{\text{ges.}}} \quad (145)$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{v_{\text{ges.}} \dot{V}_g}{2 + v_{\text{ges.}}} \quad (146)$$

Die Herleitung von Gl. (145-146) erfolgt in Kap. A4.3. Für das gesamtstöchiometrische Verhältnis $v_{\text{ges.}}$ wurde für 30°C zu $v_{\text{ges.}} = 1,3$ und für 90°C zu $v_{\text{ges.}} = 1,8$ aufgerundet.

Bei der Messung der Absorption eines einzelnen Prüfgasgemisches bei den o.g. Auswaschverhältnissen entspricht $\dot{V}_g \dot{V}_{\text{NO}}$ bzw. $\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}}$.

Die Absorption von NO und H₂S wurde bei 30°C und 90°C und den o.g. Waschmittelverhältnissen bei folgenden FeCl₂-Konzentrationen untersucht:

$C_{\text{FeCl}_2} = 0 \text{ mol/l}, 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}, 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, 4,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $0,013 \text{ mol/l}$.

7.3 Geometrische Daten der Absorptionskolonne

Die geometrischen Daten der Füllkörperschicht in der Absorptionskolonne sind für den Absorptionsprozeß neben physikalischen Stoffgrößen und chemischen Größen entscheidend.

In Anhang 4 (Kap. A4.1) werden einige geometrische Größen der Füllkörperschicht, die für die weiteren Berechnungen notwendig sind, erläutert und berechnet.

Es sind dies z.B. der Lückengrad ε und die volumenbezogene Stoffaustauschfläche a_s .

7.4 Berechnung der Belastungsgrenzen der Absorptionskolonne

Für eine berieselte Füllkörperkolonne ohne Gasstromführung existiert eine untere und eine obere Grenze der Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase.

Unterhalb der unteren Grenze der Fließgeschwindigkeit (w_{\min}) wird die berieselbare Füllkörperoberfläche ΣA_p nicht mehr vollständig benetzt und es kommt zu Kanalbildungen. Oberhalb der oberen Grenze der Fließgeschwindigkeit (w_{\max}) staut sich die Flüssigkeit auf und fließt nur noch partiell ab.

Die Größen w_{\min} und w_{\max} sind von der Struktur der Füllkörperschicht und der Viskosität der Waschflüssigkeit und damit vom Lückengrad ε sowie der Temperatur abhängig.

Schrader und *Schrewe* [59,60] fanden für w_{\min} bei Raschigringen (in der vorliegenden Arbeit verwendet) und Kugeln von 16 mm Durchmesser (d_r) folgende Beziehung:

$$w_{\min} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{d_r \varepsilon}{1 - \varepsilon} \left| \frac{g^2}{\nu_{fl}} \right|^{\frac{1}{3}} \quad (147)$$

In Gl. (147) ist g die Erdbeschleunigungskonstante (981 cm/s^2) und ν_{fl} die kinematische Viskosität der Waschflüssigkeit in cm^2/s .

Unter Verwendung von Gl. (147) fanden *Mersmann* et al. und *Brauer* für w_{\max} [61, 62]:

$$W_{\max} = 35 w_{\min} \quad (148)$$

Der maximale bzw. minimale Volumenstrom der flüssigen Phase in der Füllkörperschicht berechnet sich gemäß:

$$\dot{V}_{\max,\min} = \phi_s w_{\max,\min} \quad (149)$$

ϕ_s ist der innere Säulenquerschnitt der Absorptionskolonne und beträgt $6,7 \text{ cm}^2$.

Mit $v_{\text{TBP}}(30^\circ\text{C}) = 0,0307 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $v_{\text{TBP}}(90^\circ\text{C}) = 0,01126 \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt sich für den Volumenstrom von TBP:

$$\dot{V}_{\min}(30^\circ\text{C}) = 7,8 \text{ ml/min}, \quad \dot{V}_{\max}(30^\circ\text{C}) = 272,5 \text{ ml/min}, \quad \dot{V}_{\min}(90^\circ\text{C}) = 10,9 \text{ ml/min} \text{ und} \\ \dot{V}_{\max}(90^\circ\text{C}) = 381 \text{ ml/min}.$$

Bei Gegenstromführung von Gas und Flüssigkeit kommt es ab einem bestimmten Verhältnis von Gas- und Flüssigvolumenstrom zur Ausbildung einer turbulent durchmischten Zone in der Füllkörperschicht. Am sogenannten Flutpunkt wird die flüssige Phase schließlich aufgestaut und fließt nicht mehr ab (s.o.).

Die Füllkörperkolonne sollte nahe am Flutpunkt betrieben werden, da aufgrund der hohen Turbulenz und der dadurch vergrößerten Stoffaustauschfläche die Absorptionsrate am größten ist.

Nachteilig wirkt sich bei dieser Volumenstromführung ein hoher Druckverlust aus, der bei großtechnischen Anlagen erhöhte Regelungskosten bewirkt.

Wie nahe am Flutpunkt gefahren wird, muß folglich im Einzelfall durch eine Kosten-Nutzenanalyse entschieden werden.

7.5 Modelle zur Berechnung eines Füllkörperabsorptionsapparates

Sind Stoffströme, Absorptionstemperatur und Auswaschgrad vorgegeben, wie es in der Praxis häufig der Fall ist, kann die erforderliche Höhe der Schütttschicht berechnet bzw. abgeschätzt werden.

Eine weitere Einflußgröße ist die Geometrie des ausgewählten Füllkörpers, die im vorliegenden Fall festliegt.

Semmelbauer [63] und *Reichert* [64] beschreiben ein "statisches" (HETP/NTP) und ein "kinetisches" (HTU/NTU) Modell zur Berechnung der Schütttschichthöhe.

7.5.1 Das HETP/NTP-Modell

Nach diesem "statischen" Modell wird die Gesamthöhe der Schütttschicht in theoretische Trennstufen oder "theoretische Böden" mit identischer Trennwirkung unterteilt.

Die Höhe einer Trennstufe wird mit HETP (Height of Equivalent to one Theoretical Plate), die erforderliche Anzahl mit NTP (Number of Theoretical Plates) bezeichnet.

Die Bestimmung der theoretischen Bodenzahl kann nach dem "McCabe/Thiele-Verfahren" anhand einer Stufenkonstruktion vorgenommen werden. Dieses Verfahren wird in [65] beschrieben.

Die erforderliche Schütthöhe berechnet sich gemäß:

$$h_s = \text{HETP} * \text{NTP} \quad (150)$$

Dieser Berechnung liegt die Vorstellung eingestellter Phasengleichgewichte auf den einzelnen Böden zugrunde. Physikalische und von den Strömungsverhältnissen abhängige Größen werden in dem HETP-Ausdruck zusammengefaßt.

Dieses Verfahren findet vorwiegend bei der Auslegung von Rektifikationskolonnen, d.h. bei Stoffaustauschprozessen zwischen Dampf- und Flüssigphase, Anwendung.

Bei der Gaswäsche mittels einer flüssigen Phase hat sich das ältere HTU/NTU-Modell als vorteilhaft erwiesen.

7.5.2 Das HTU/NTU-Modell

Durch das von *Chilton* und *Colburn* [66] entwickelte "kinetische" Modell lassen sich Stoffaustauschvorgänge in Gegenstromabsorbern gut beschreiben. Der Unterschied zum HETP/NTP-Modell besteht in der Berücksichtigung von Größen, die die Kinetik des Stofftransports und die vorherrschenden hydrodynamischen Bedingungen beschreiben und für die meisten Fälle berechenbar sind.

Die primäre Zielgröße ist auch beim HTU/NTU-Modell die für einen Stoffübergangsprozeß erforderliche Schütthöhe h_s in der Absorbersäule. Die Höhe einer Übertragungseinheit wird mit HTU (Height of Transfer-Unit), die für die insgesamt zu absorbierende Stoffmenge notwendige Anzahl dieser Übertragungseinheiten mit NTU (Number of Transfer-Units) bezeichnet. Die Schütthöhe der Säule berechnet sich gemäß:

$$h_s = \text{HTU} * \text{NTU} \quad (151)$$

Die expliziten Ausdrücke für die Größen in Gl. (151) werden aus der gaseitigen Stoffbilanz eines Absorbers für ein differentielles Höhenelement erhalten:

$$w_g dy = k_g a_b (y^*(x) - y) dh_s \quad (152)$$

In Gl. (152) ist w_g die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase im Leerrohr, k_g der auf die Gasseite bezogene Stoffdurchgangskoeffizient (s. Kap. 7.10), a_b die benetzte spezifische Stoffaustauschfläche (s. Kap. 7.6), h_s die Schütthöhe, y^* der an der Phasengrenze vorliegende Stoffmengenanteil (Sättigungsanteil) der Gaskomponente, y der

Stoffmengenanteil im Gaskern und x der bei y^* im Flüssigkeitskern vorliegende Stoffmengenanteil der Gaskomponente mit $y = p_i/p_{\text{ges.}}$.

Da die Gasphase fast vollständig aus in TBP schlechtlöslichem Stickstoff besteht, ist w_g konstant.

Die Integration von Gl. (152) in den Grenzen von $y = y^0$ (Stoffmengenanteil der Gaskomponente am Kolonnenfuß) bis $y = y^{\text{ex}}$ (Stoffmengenanteil der Gaskomponente am Kolonnenkopf) und $h_s = 0$ bis $h_s = h_s$ und Umformung liefert:

$$h_s = \frac{w_g}{k_g a_b} \int_{y^0}^{y^{\text{ex}}} \frac{dy}{y^*(x) - y} \quad (153)$$

Ein Vergleich mit Gl. (151) ergibt:

$$\text{HTU} = \frac{w_g}{k_g a_b} \quad (154)$$

$$\text{NTU} = \int_{y^0}^{y^{\text{ex}}} \frac{dy}{y^*(x) - y} \quad (155)$$

Der Integrand in Gl. (155) gibt an, wie oft die sich mit der Schütthöhe ändernde Konzentrationsdifferenz zwischen Gaskern und Phasengrenze in der gesamten Konzentrationsdifferenz zwischen Kolonnenfuß und Kolonnenkopf enthalten ist.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Größen der rechten Seite von Gl. (153) berechnet.

7.5.3 Lösung des NTU-Integrals zur Abschätzung des Auswaschgrades von NO

Die Lösung des NTU-Integrals und die Berechnung des HTU-Ausdrucks ermöglicht die Berechnung des Stoffmengenanteils y^{ex} und somit die Berechnung des erzielbaren Auswaschgrades (s. Kap. 7.11) in einer Absorptionskolonne.

Für den Fall der Reaktion von NO mit H_2S in TBP ohne Zusatz von FeCl_2 als absorptionsbeschleunigendem Hilfsstoff wird die Abreaktion von NO hauptsächlich durch die Reaktionsgleichungen 57 und 58 (s. Kap. 3) bewirkt:





Bei den vorliegenden schnellen Reaktionen (s. Kap. 5) kann $C_{\text{NO}} \approx 0$ angenommen werden.

Diese Annahme wird durch die in der Absorptionskolonne gemessenen Beschleunigungsfaktoren für NO (s. Kap. 7.9), die ohne Einsatz von FeCl_2 Werte zwischen 2,4 und 15 aufweisen (schnelle Reaktion) bestätigt.

Dies gilt besonders für den Fall der parallel ablaufenden Reaktionen von NO mit H_2S und FeCl_2 , da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich NO addieren.

Bei Einsatz von FeCl_2 zur Beschleunigung der NO-Absorption bei der Reaktion mit H_2S konnten Beschleunigungsfaktoren zwischen $E_{\text{NO}} = 7,42$ und $E_{\text{NO}} = 384,9$ ermittelt werden.

Die hohen Beschleunigungsfaktoren unterstützen ebenfalls die oben getroffene Aussage.

Aus $C_{\text{NO}} \approx 0$ folgt $y_{\text{NO}}^* \approx 0$.

Die Lösung des NTU-Integrals gemäß Gl. (155) ergibt somit:

$$\text{NTU} = \ln \left(\frac{p_{\text{NO}}^0}{p_{\text{NO}}^{\text{ex}}} \right) \quad (156)$$

Mit Gl. (156) ergibt sich gemäß Gl. (153) für den am Absorptionskolonnenkopf herrschenden NO-Partialdruck:

$$p_{\text{NO}}^{\text{ex}} = p_{\text{NO}}^0 \exp \left(- \frac{h_s k_g a_b}{w_g} \right) \quad (157)$$

Der Auswaschgrad von NO wird definiert als

$$A_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}}}{p_{\text{NO}}^0} 100\% \quad (158)$$

Der Auswaschgrad läßt sich einerseits durch die analytische Bestimmung von $p_{\text{NO}}^{\text{ex}}$ ermitteln und ist andererseits über Gleichung (159) abschätzbar:

$$A_{\text{NO}} = \left(1 - \exp \left(- \frac{h_s k_g a_b}{w_g} \right) \right) 100\% \quad (159)$$

bzw.

$$A_{\text{NO}} = \left(1 - \exp \left(- \frac{h_s}{\text{HTU}} \right) \right) 100\% \quad (159a)$$

Der Auswaschgrad ist vorerst nicht berechenbar, da der gasphasenbezogene Stoffdurchgangskoeffizient k_g bei chemischer Reaktion im vorliegenden Fall den Beschleunigungsfaktor enthält (s. Kap. 7.10), welcher experimentell bestimmt werden muß. Der Vergleich des Auswaschgrades von NO gemäß Gl. (158), der über den analytisch bestimmten NO-Gehalt am Kolonnenkopf ermittelt wurde, mit dem über Gl. (159) abgeschätzten Auswaschgrad, ermöglicht eine Beurteilung der ab Kapitel 7.5.2 verwendeten formalen Beziehungen.

In den nachfolgenden Kapiteln erfolgt die Berechnung bzw. Ermittlung der spezifischen Stoffaustauschfläche a_b und des Stoffdurchgangskoeffizienten für NO k_g .

7.6 Berechnung der spezifischen Stoffaustauschfläche a_b

Bei berieselten Schichten von Füllkörpern, in denen Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase stattfindet, hat sich die Definition von zwei Arten spezifischer Austauschflächen als sinnvoll erwiesen: der benetzten Austauschfläche a_b und der effektiven Austauschfläche a_e . Während a_b nur die von der Flüssigkeit tatsächlich benetzten Oberflächenanteile der Schüttung berücksichtigt, umfaßt a_e ausschließlich die Oberflächenanteile, an denen Stoffaustausch stattfindet. Hier sind beispielsweise auch die Oberflächen von zwischen den Füllkörpern frei fallenden Tropfen enthalten.

In der Praxis hat sich die Näherung $a_b = a_e$ für Füllkörperschichten als sinnvoll erwiesen. Diese Näherung wird auch hier verwendet.

Aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist stets $a_b < a_s$ (rein geometrische spezifische Oberfläche der Schüttschicht gemäß Gl. (A4.9)).

Nach *Onda* [67] gilt:

$$a_b = f_b a_s \quad (160)$$

f_b ist der Benetzungsfaktor gemäß [67]:

$$f_b = 1 - \exp \left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_{fl}} \right)^{0,75} \text{Re}_{fl,a_s}^{0,1} \text{Fr}_{fl,a_s}^{-0,05} \text{We}_{fl,a_s}^{0,2} \right) \quad (161)$$

Die Erläuterung und Berechnung der in Gl. (161) enthaltenen dimensionslosen Kennzahlen (Re_{fl,a_s} , Fr_{fl,a_s} und We_{fl,a_s}) erfolgt in Kap. A4.4. Die Symbole σ_c und σ_{fl} bezeichnen die kritische Oberflächenspannung des Feststoffes (Glas) und die wirksame Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Diese werden in Kap. A4.4 berechnet bzw. angegeben.

Nach Gl. (161) hängt f_b von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ab (s. Kap. A4.4). Für jeweils zwei Strömungsgeschwindigkeiten von TBP bei

30°C und 90°C ergeben sich für die durchgeführten Messungen folglich vier Werte von f_b und damit gemäß Gl. (160) für a_b .

Diese Werte sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tab. 23: Der Benetzungsfaktor f_b gemäß Gl. (161) und die daraus gemäß Gl. (160) berechnete spezifische Stoffaustauschfläche a_b in Abhängigkeit von der Absorptionstemperatur und des Volumenstromes von TBP mit $a_s = 13,8 \text{ cm}^{-1}$.

	$\Gamma [-]$	$f_b [-]$		$a_b [\text{cm}^{-1}]$	
		30°C	90°C	30°C	90°C
$\dot{V}_{\text{TBP}} = 120$ ml/min	5	0,627	0,6936	8,653	9,571
	10	0,627	0,6936	8,653	9,571
	15	0,627	0,6936	8,653	9,571
$\dot{V}_{\text{TBP}} = 80$ ml/min	20	0,5677	0,6342	7,834	8,752
	30	0,5677	0,6342	7,834	8,752

Wie aus Tabelle 23 zu entnehmen ist, verbessert sich die Benetzung der Raschigringe mit steigender Temperatur und zunehmendem Volumenstrom.

Dies ist durch die mit steigender Temperatur abnehmende Viskosität und der dadurch erhöhten Beweglichkeit von TBP und der mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erhöhten Berieselungsdichte zu erklären.

7.7 Berechnung und Messung des mittleren flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von NO

Zur Bestimmung des mittleren (über die Schütthöhe gemittelten) Stoffdurchgangskoeffizienten k_g ist die Kenntnis des mittleren flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_{fl} notwendig (s. Kap. 7.10).

Dieser ist durch empirische Zusammenhänge berechenbar sowie durch Beziehungen der Stoffübergangstheorie (s. Kap. 2.6.1) experimentell ermittelbar.

In diesem Kapitel werden beide Methoden miteinander verglichen.

7.7.1 Ausgewähltes Modell zur Berechnung

In der Literatur finden sich einige empirische Beziehungen zur Berechnung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten mittels dimensionsloser Kennzahlen. Die Berechnungen sind an Randbedingungen geknüpft.

Die Korrelationsgleichung nach *Onda* [68] hat sich in diesem Zusammenhang besonders bewährt:

$$Sh_{i,fl} = 0,0095 Re_{fl}^{0,5} Sc_{i,fl}^{0,5} Ga_{fl}^{0,33} \quad (162)$$

Der Stoffübergangskoeffizient berechnet sich gemäß:

$$\beta_{i,fl} = \frac{Sh_{i,fl} D_{i,fl}}{d_n} \quad (163)$$

($D_{i,fl}$ ist der Diffusionskoeffizient der übergehenden Komponente in der Flüssigphase)

Gl. (162) gilt unter folgenden Bedingungen:

L_{fl} (Flüssigkeitsbelastung) > 380 kg/m²h und $0,3 < Re_{fl} < 3200$.

Die Messungen von *Onda* fanden unter ähnlichen Bedingungen wie in der Zweisäulenapparatur statt:

Die Schütthöhe betrug stets 30 cm, der Säulendurchmesser 6 cm und der Durchmesser der Raschigringe zwischen 6 mm und 10 mm.

Die Erläuterung und Berechnung der dimensionslosen Kenngrößen in Gl. (162) erfolgt in Kap. A4.5. Der Einfluß des FeCl₂-Gehaltes auf die Viskosität der TBP-Lösung wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 24 enthält die bei den Meßbedingungen gemäß den Gleichungen (162) und (163) errechneten Stoffübergangskoeffizienten.

Tab. 24: Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient von NO in TBP gemäß Gl. (162 - 163) in Abhängigkeit von der Absorptionstemperatur und des Volumenstromes von TBP.

	$\Gamma [-]$	$\beta_{NO,fl}$ (Gl. (162 – 163))[cm/s]	
		30°C	90°C
$\dot{V}_{TBP} = 120$ ml/min	5	0,00563	0,01985
	10	0,00563	0,01985
	15	0,00563	0,01985
$\dot{V}_{TBP} = 80$ ml/min	20	0,0046	0,01621
	30	0,0046	0,01621

Gemäß der Filmtheorie ($\beta_{fl} = D_{fl}/\delta$) und Gl. (163) wächst der Stoffübergangskoeffizient mit dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur sowie mit der abnehmenden Filmdicke δ und folglich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase.

Diese Tendenzen zeigen auch die Werte in Tabelle 24.

In den Gleichungen (162) und (163) liegt keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase vor. Folglich ändert sich der Wert von β_{fl} nur mit der Änderung des Volumenstroms der Flüssigkeit.

7.7.2 Experimentelle Ermittlung

Bei der experimentellen Ermittlung des mittleren flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von NO in TBP wurde bei kleinen Waschmittelverhältnissen gearbeitet, um eine erhöhte und somit reproduzierbarere Absorptionrate zu erzielen.

Die ermittelten Werte wurden mit denen bei gleichen Flüssigkeitsvolumenströmen berechneten Werten aus Tabelle 24 verglichen.

Die gute Übereinstimmung bei 30°C erlaubt für die nachfolgenden Betrachtungen die Verwendung der berechneten Werte.

Die flüssigkeitsseitige Bilanzierung der physikalischen Absorption für ein beliebiges Höhenelement ergibt:

$$\dot{n}_{NO} = \beta_{fl,NO} a_b V_s (C_{NO}^* - C_{NO}^0) \quad (164)$$

Die treibende Konzentrationsdifferenz zwischen Phasengrenze und Flüssigkeitskern ($C_{NO}^* - C_{NO}^0$) ändert sich während der Absorption mit der Schütthöhe.

Aus diesem Grund können der flüssigkeits- und gasseitige Stoffübergangskoeffizient ($\beta_{NO,fl}$, $\beta_{NO,g}$), der Beschleunigungsfaktor E_{NO} und folglich der Stoffdurchgangskoeffizient $k_{NO,g}$ nur als über die Gesamtsäulenhöhe gemittelt bestimmt werden.

Bei der Bilanzierung zwischen Absorptionkolonnenfuß und – kopf wird das logarithmische Konzentrationsmittel verwendet:

$$\overline{\Delta C_{NO}} = \frac{(C_{NO}^* - C_{NO}^0)_{Fu\beta} - (C_{NO}^* - C_{NO}^0)_{Kopf}}{\ln \left(\frac{(C_{NO}^* - C_{NO}^0)_{Fu\beta}}{(C_{NO}^* - C_{NO}^0)_{Kopf}} \right)} \quad (165)$$

Die Herleitung von Gl. (165) erfolgt in Kap. A4.6.

Die über die gesamte Schütthöhe übergehende Stoffmenge an NO kann für den Gegenstrom wie folgt formuliert werden:

$$\dot{n}_{\text{NO}} = \frac{\dot{V}_g (p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})}{RT_g} = \dot{V}_{\text{fl}} (C_{\text{NO,Fuß}}^0 - C_{\text{NO,Kopf}}^0) \quad (166)$$

In Gl. (166) ist T_g die Gas- bzw. Raumtemperatur, $C_{\text{NO,Kopf}}^0$ die Zulaufkonzentration an NO in TBP am Kolonnenkopf und $C_{\text{NO,Fuß}}^0$ die Konzentration an NO in TBP am Ablauf des Kolonnenfusses im Flüssigkeitskern.

Durch die Einstellung einer Desorptionstemperatur von 100°C und eines hohen Volumenstromes von N_2 (Strippgas) von 1,18 l/min in der Desorptionskolonne, ist $C_{\text{NO,Kopf}}^0 = 0$ eine zulässige Näherung (s. Kap. 7.14).

Aus Gl. (164 - 166) folgt für den Stoffübergangskoeffizienten.

$$\beta_{\text{NO,fl}} = \frac{\dot{V}_g (p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})}{RT_g a_b V_S \Delta C_{\text{NO}}} \quad (167)$$

Aus Gl. (166) folgt mit der Definition des Waschmittelverhältnisses und $C_{\text{NO,Kopf}}^0 = 0$ für die Kernkonzentration am Ablauf:

$$C_{\text{NO,Fuß}}^0 = \frac{\Gamma (p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})}{RT_g} \quad (168)$$

Mit $C_{\text{NO,Fuß}}^* = H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}^0$ und $C_{\text{NO,Kopf}}^* = H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}^{\text{ex}}$ folgt für Gl. (165):

$$\overline{\Delta C_{\text{NO}}} = \frac{\left(\frac{\Gamma}{RT_g} - H_{\text{NO}} \right) (p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})}{\ln \left[\frac{H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}^{\text{ex}}}{H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}^0 - \frac{\Gamma}{RT_g} (p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})} \right]} \quad (169)$$

Der Nenner des Arguments des logarithmischen Ausdrucks ist sehr empfindlich gegen geringe Meßfehler von $p_{\text{NO}}^{\text{ex}}$. Bei der experimentellen Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten von NO in TBP bei 90°C wurden die Grenzen des Definitionsbereiches von Gl. (169) leicht überschritten, d.h. es wurde bei der physikalischen Absorption ein etwas zu hoher Auswaschgrad gemessen.

Es ergab sich stets:

$$1,01 \leq \frac{\Gamma}{RT_g} \frac{(p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}})}{H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}^0} \leq 1,02 \quad (170)$$

D.h., es wurde ein um ein bis zwei Prozent zu hoher Auswaschgrad gemessen, bzw. am Auslauf die theoretische Sättigungskonzentration überschritten.

Eventuell liegt bei niedrigen Gasphasenkonzentrationen und höheren Temperaturen eine Konzentrationsabhängigkeit des Henrykoeffizienten von NO vor (s. Kap. 2.3).

Die experimentelle Überprüfung der flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten für NO in TBP bei 30°C zeigte jedoch eine sehr gute Übereinstimmung der Werte.

Bei jeder Messung betrug die Gastemperatur 295,15 K, der Eingangspartialdruck von NO p_{NO}^0 0,997 mbar und das Säulenvolumen V_s 365 cm³.

Bei einem TBP-Volumenstrom von 120 ml/min ($\Gamma = 5 - 15$ in Tab. 24), einem eingestellten Waschmittelverhältnis Γ von 7,28 und einer benetzten Austauschfläche a_b von 8,653 cm⁻¹, sank der Partialdruck von NO am Kolonnenkopf $p_{\text{NO}}^{\text{ex}}$ auf 0,963 mbar ($A = 4,01$ %).

So ergibt sich gemäß Gl. (169) ein logarithmisches Konzentrationsmittel von $\overline{\Delta C_{\text{NO}}} = 1,157 \cdot 10^{-6}$ mol/l und damit gemäß Gl. (167) ein Stoffübergangskoeffizient von $\beta_{\text{NO,fl}} = 0,00568$ cm/s. Dieser Wert weicht um 0,87 % von dem in Tab. 26 ab.

Bei einem TBP-Volumenstrom von 80 ml/min ($\Gamma = 25$ und 30 in Tab. 24), einem eingestellten Waschmittelverhältnis Γ von 5,66 und einer benetzten Austauschfläche a_b von 7,384 cm⁻¹, sank der Partialdruck von NO am Kolonnenkopf $p_{\text{NO}}^{\text{ex}}$ auf 0,953 mbar ($A = 4,5$ %).

In diesem Fall ergibt sich gemäß Gl. (169) ein logarithmisches Konzentrationsmittel von $\overline{\Delta C_{\text{NO}}} = 1,006 \cdot 10^{-6}$ mol/l und damit gemäß Gl. (167) ein Stoffübergangskoeffizient von $\beta_{\text{NO,fl}} = 0,00481$ cm/s. Dieser Wert weicht um 4,5 % von dem in Tab. 24 ab.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte mit den berechneten, wurden für die nachfolgenden Betrachtungen die berechneten verwendet.

7.8 Berechnung des mittleren gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Zur Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten k_g ist die Kenntnis des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_g notwendig (s. Kap. 7.10).

Dieser ist durch empirische Zusammenhänge berechenbar. *Brauer* [69] gibt für den Bereich $Re_g < 600$ den folgenden empirischen Zusammenhang an:

$$\beta_{i,g} = \frac{\beta_{i,0}}{f_b} 5,3 \operatorname{Re}_g^{0,175} \left(\frac{Fr_{fl}}{\operatorname{Re}_{fl,\varepsilon}} \right)^{0,225} \left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_g} \right)^{0,08} \left(\frac{\eta_g}{\eta_{fl}} \right)^{0,133} \quad (171)$$

Der Stoffübergangskoeffizient für unberieselte, trockene Füllkörperschüttichten $\beta_{i,0}$ berechnet sich nach *Brauer* wie folgt:

$$\beta_{i,0} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{D_{i,g}}{d_r} \frac{0,12+\varepsilon}{K} \operatorname{Sc}_{i,g}^{0,333} \left(3,72 \operatorname{Re}_g^{0,333} + \frac{1,06 \operatorname{Re}_g}{30 + \operatorname{Re}_g^{0,333}} \right) \quad (172)$$

Die Erläuterung und Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen in Gl. (171) und (172) erfolgt in Kap. A4.7.

Der Benetzungsfaktor f_b wird nach Gl. (171) berechnet.

k ist der Formfaktor und hat für Raschigringe den Wert 1,6.

Die Berechnung bzw. Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von NO in der Gasphase $D_{\text{NO},g}$, der Gasdichte ρ_g und der Viskosität der Gasphase η_g erfolgt in Kap. A4.7.

Gemäß den Gleichungen (171) und (172) hängt der gaseitige Stoffübergangskoeffizient von der Temperatur (z. B. $D_{i,g}$ und $\eta_{g,fl}$) sowie der Strömungsgeschwindigkeit von Gas- und Flüssigphase (z. B. $\operatorname{Re}_{g,fl,\varepsilon}$) ab.

Für die eingestellten Versuchsbedingungen (zwei Temperaturen, fünf Waschmittelverhältnisse) ergeben sich folglich zehn gaseitige Stoffübergangskoeffizienten.

Es soll gezeigt werden, daß der gaseitige Stoffübergangswiderstand gegenüber dem flüssigkeitsseitigen für das System NO/TBP und den vorliegenden Verhältnissen vernachlässigt werden kann ($\beta_g \gg \beta_{fl}$).

Dafür wird der gaseitige Stoffübergangskoeffizient exemplarisch für reines TBP ($C_{\text{FeCl}_2} = 0$) berechnet. Tabelle 25 enthält die berechneten Werte.

Tab. 25: Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient von NO in TBP gemäß Gl. (171 - 172) in Abhängigkeit von der Absorptionstemperatur und der Volumenströme von Gas- und Flüssigphase.

	$\Gamma [-]$	$\beta_{\text{NO},g}$ (Gl. (171 – 172) [cm/s]	
		30°C	90°C
$\dot{V}_{\text{TBP}} = 120$ ml/min	5	0,806	0,779
	10	1,159	1,117
	15	1,437	1,382
$\dot{V}_{\text{TBP}} = 80$ ml/min	20	1,3440	1,281
	30	1,67	1,528

Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient ist der Reynoldszahl der Gasphase (Re_g) und damit deren Strömungsgeschwindigkeit (s. Kap. A4.7) bzw. Γ proportional.

Aufgrund der Proportionalität zu der Viskosität der Gasphase (η_g bzw. $D_{i,g}$) sinkt der Übergangskoeffizient mit steigender Temperatur. Die Viskosität von Gasen, hier N_2 , nimmt mit steigender Temperatur zu [70].

Ein Vergleich der Werte aus Tabelle 24 und Tabelle 25 bei gleicher Temperatur und gleichem Waschmittelverhältnis ergibt, daß der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient nur 0,22% bis 2,5% des gaseitigen beträgt.

Der gaseitige Stofftransportwiderstand ist somit vernachlässigbar.

7.9 Ermittlung des mittleren Beschleunigungsfaktors von NO in TBP

Die Absorption von NO erfährt durch die Reaktion mit zudosiertem H_2S bzw. mit gelöstem $FeCl_2$ eine Beschleunigung (s. Tab.A4.11). Gemäß Gl. (89) ist der Stoffmengenstrom bei der Absorption mit nachgeschalteter Reaktion

$$\dot{n}_{NO} = E_{NO} \beta_{NO,fl} F (C_{NO}^* - C_{NO}^0) \quad (89a)$$

Bei ausreichend schneller Reaktion fällt die Konzentration von NO im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm auf Null ab. Der mittlere Beschleunigungsfaktor gemäß Gl. (89a) beträgt unter Einbeziehung der benetzten bzw. effektiven spezifischen Austauschfläche

$$E_{NO} = \frac{\dot{n}_{NO}}{\beta_{NO,fl} a_b V_s \Delta C_{NO}^*} \quad (173)$$

Mit $C_{NO}^0 = 0$ an Kolonnenkopf und -fuß sowie der Verwendung des *Henryschen Gesetzes* wird das logarithmische Konzentrationsmittel in Gl. (173) gemäß Gl. (165) zu

$$\overline{\Delta C_{NO}^*} = \frac{H_{NO} (p_{NO}^{ex} - p_{NO}^0)}{\ln \left(\frac{p_{NO}^{ex}}{p_{NO}^0} \right)} \quad (174)$$

Der übergehende Stoffmengenstrom wird gemäß Gl. (166) ermittelt

$$\dot{n}_{NO} = \frac{\dot{V}_g (p_{NO}^0 - p_{NO}^{ex})}{RT_g} \quad (166a)$$

Der Beschleunigungsfaktor ändert sich mit der Temperatur, dem Waschmittelverhältnis, der FeCl_2 -Konzentration und erhöht sich mit der H_2S -Zudosierung. Bei fünf Waschmittelverhältnissen, sechs FeCl_2 -Konzentrationen und zwei Absorptionstemperaturen mit und ohne H_2S -Zudosierung ergeben sich folglich 120 Werte des Beschleunigungsfaktors. Diese sind in Kap. A4.11. aufgeführt.

Die Abbildungen 32 und 33 zeigen beispielhaft die Änderung des Beschleunigungsfaktors mit der FeCl_2 -Konzentration unter Zudosierung von H_2S gemäß Gl. (146) bei 30°C (Abb. 32) und 90°C (Abb. 33) beim höchsten und niedrigsten Waschmittelverhältnis.

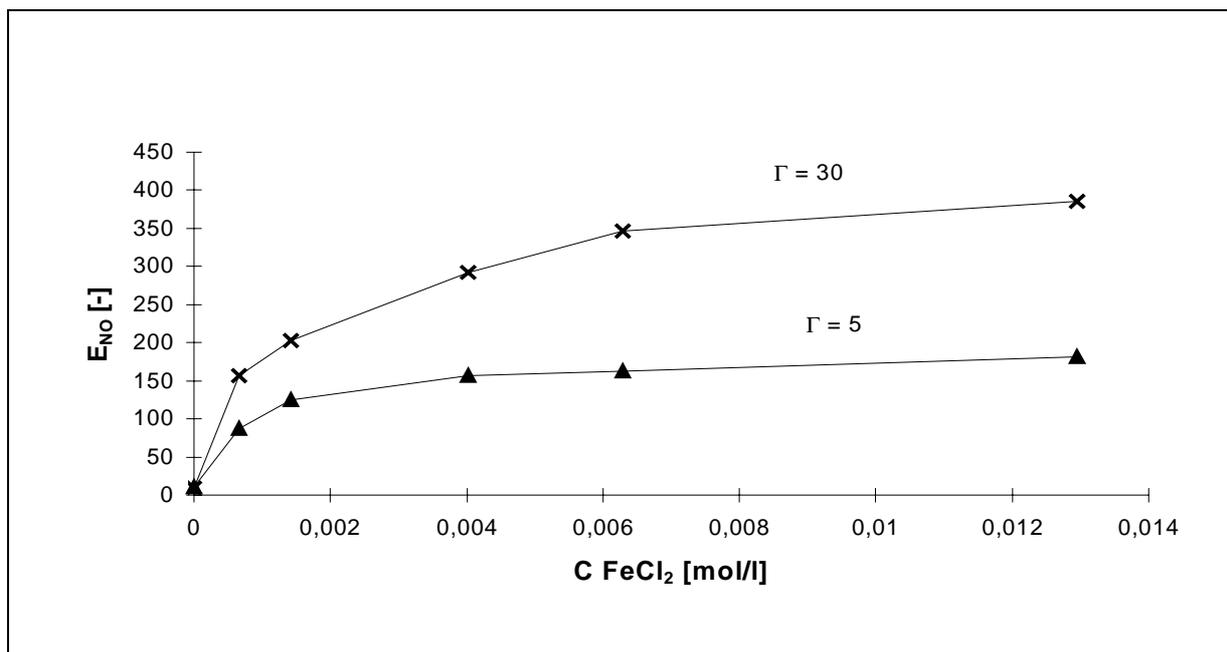


Abb. 32: Die Änderung des Beschleunigungsfaktors von NO mit der FeCl_2 -Konzentration für bei 30°C unter Zudosierung von H_2S . Bei $C_{\text{FeCl}_2} = 0$ ist für $\Gamma = 5$ $E_{\text{NO}} = 10,1$ und für $\Gamma = 30$ $E_{\text{NO}} = 9,96$.

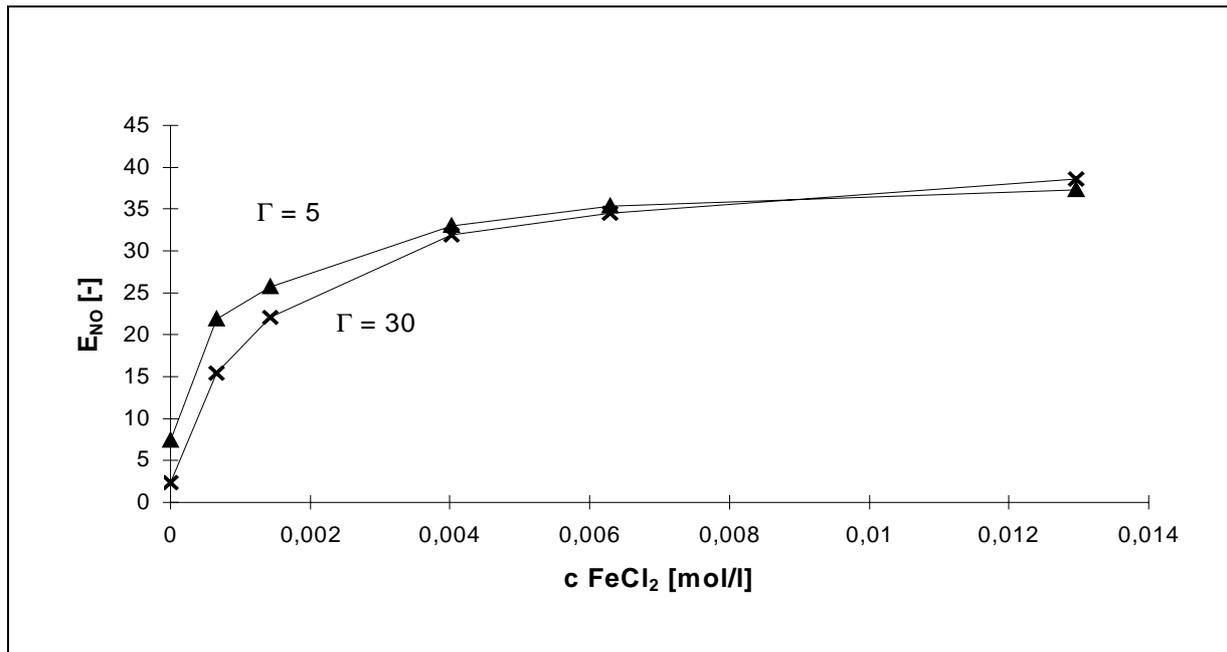


Abb. 33: Die Änderung des Beschleunigungsfaktors von NO mit der FeCl₂-Konzentration für das höchste und niedrigste Auswaschverhältnis bei 90°C unter Zudosierung von H₂S. Bei $C_{\text{FeCl}_2} = 0$ ist für $\Gamma = 5$ $E_{\text{NO}} = 7,42$ und für $\Gamma = 30$ $E_{\text{NO}} = 2,4$.

Die Kurvenverläufe deuten an, daß oberhalb einer FeCl₂-Konzentration von 0,013 mol/l der Wert des maximalen Beschleunigungsfaktors erreicht wird.

Bei 30°C wächst der Beschleunigungsfaktor mit sinkendem Volumenstrom der flüssigen Phase ($\dot{V}_{\text{TBP}}(\Gamma = 5,10,15) > \dot{V}_{\text{TBP}}(\Gamma = 20,30)$), während bei 90°C kein Einfluß der Fließgeschwindigkeit ausgemacht werden kann.

Bei kleineren Fließgeschwindigkeiten ist die Absorptionsrate für H₂S auch in den oberen Säulenbereichen höher als bei größeren, wo H₂S vorwiegend in den unteren Säulenbereichen absorbiert wird. Folglich wächst der über die Säulenhöhe gemittelte Beschleunigungsfaktor von NO mit sinkender Fließgeschwindigkeit. Bei 90°C kommt dieser Effekt aufgrund der geringeren Löslichkeit von H₂S in TBP nicht zum Tragen.

7.10 Ermittlung des mittleren Stoffdurchgangskoeffizienten von NO

Für die Abschätzung des Auswaschgrades gemäß Gl. (159) ist die Kenntnis des auf die Gasphase bezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten von NO k_g erforderlich.

Der Stoffdurchgangskoeffizient ist, ähnlich wie der Stoffübergangskoeffizient, eine Maßzahl für den Stofftransport zwischen zwei Phasen. Während der Stoffübergangskoeffizient nur auf den Transport zwischen Phasengrenze und Phasenkern bezogen ist, quantifiziert der Stoffdurchgangskoeffizient den Transport vom Phasenkern der einen Phase durch die Phasengrenze in den Phasenkern der anderen Phase. Folglich fließen hier beide

Stofftransportwiderstände im "links- und rechtsseitigen" Phasengrenzfilm, gemäß der Filmtheorie, ein.

Die gaseitige Betrachtung der Stoffbilanz der physikalischen Absorption ohne Reaktion ergibt für den Stoffdurchgangskoeffizienten k_g (Herleitung in Kap. A4.8):

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_{fl} H_{NO} RT_{abs.}} \quad (175)$$

Gemäß den Ergebnissen aus den Kapiteln 7.7 und 7.8 kann der gaseitige Widerstand bei der Absorption von NO in TBP im Vergleich zum flüssigkeitsseitigen vernachlässigt werden ($\beta_{NO,g} \gg \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.}$). Folglich ergibt sich für Gl. (175):

$$k_{NO,g} \cong \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.} \quad (176)$$

Die Berücksichtigung der Reaktionsbeschleunigung in den Stoffbilanzen zur Herleitung des Stoffdurchgangskoeffizienten (s. Kap. A4.8) für NO in TBP ergibt:

$$k_{NO,g} \cong E_{NO} \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.} \quad (177)$$

Gemäß Gl. (177) werden bei fünf Waschmittelverhältnissen, sechs Eisen(II)chlorid-Konzentrationen und zwei Absorptionstemperaturen mit und ohne H₂S-Zudosierung ebensoviele Stoffdurchgangskoeffizienten wie Beschleunigungsfaktoren erhalten (120 Werte). Diese sind in Kap. A4.12 angegeben.

Abbildung 34 zeigt beispielhaft die Änderung des Stoffdurchgangskoeffizienten mit der FeCl₂-Konzentration unter Zudosierung von H₂S gemäß Gl. (177) bei 30°C und 90°C beim höchsten und niedrigsten Waschmittelverhältnis.

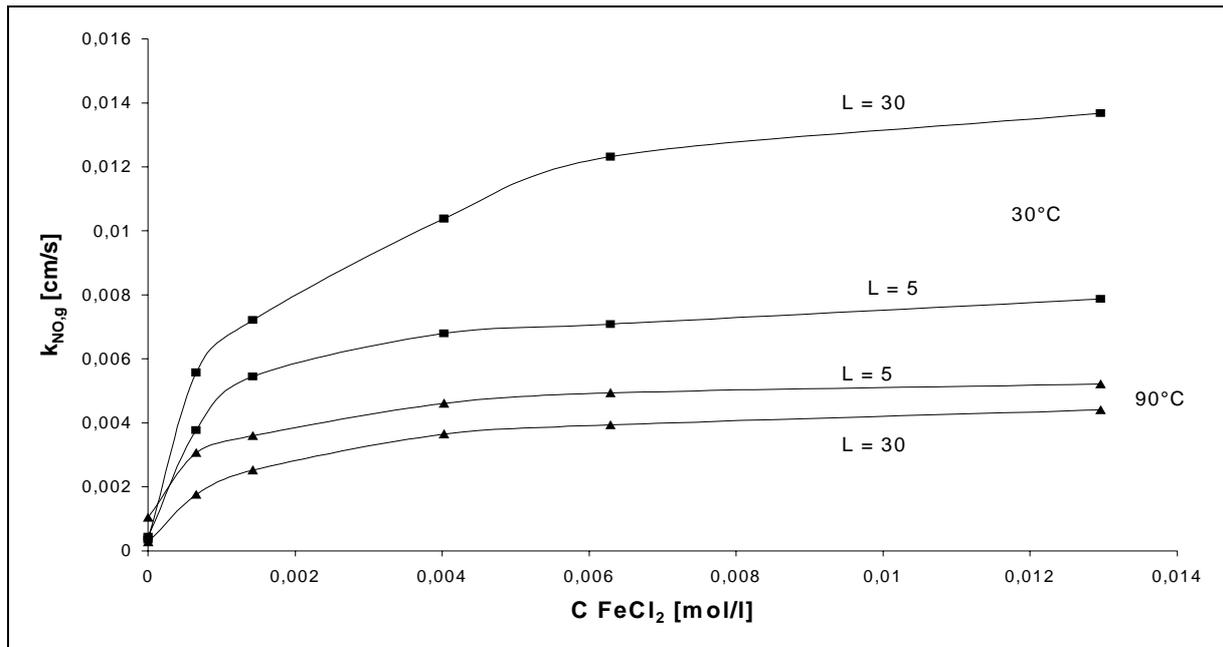


Abb. 34: Die Änderung des Stoffdurchgangskoeffizienten von NO mit der FeCl₂-Konzentration für das höchste und niedrigste Auswaschverhältnis bei 30°C und 90°C unter Zudosierung von H₂S. Bei 30°C und C_{FeCl₂} = 0 ist für Γ = 5 k_{NO,g} = 4,39 · 10⁻⁴ cm/s und für Γ = 30 k_{NO,g} = 3,54 · 10⁻⁴ cm/s. Bei 90°C und C_{FeCl₂} = 0 ist für Γ = 5 k_{NO,g} = 0,00104 cm/s und für Γ = 30 k_{NO,g} = 2,73 · 10⁻⁴ cm/s.

Der Stoffdurchgangskoeffizient verhält sich gemäß Gl. (177) wie der Beschleunigungsfaktor.

7.11 Darstellung der gemessenen und berechneten Auswaschgrade von NO

In den vorangegangenen Kapiteln wurden alle Größen ermittelt, die für eine Abschätzung des Auswaschgrades von NO gemäß

$$A_{\text{NO}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h_s k_g a_b}{w_g} \right) \right) 100\% \quad (159)$$

benötigt werden (s. Kap. 7.5.3).

Die über Gl. (159) erhaltenen Werte werden mit den Werten verglichen, die sich aus der rein experimentellen Ermittlung der Auswaschgrade gemäß

$$A_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}}}{p_{\text{NO}}^0} 100\% \quad (158)$$

ergeben. Auf der Grundlage dieses Vergleichs wird entschieden, ob Gl. (158) zur Abschätzung von Auswaschgraden von NO in einer Gegenstrom-Absorptionskolonne und unter Verwendung der beschriebenen Substanzen herangezogen werden kann.

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die Änderung des Auswaschgrades von NO mit dem Waschmittelverhältnis bei 30°C und 90°C für jeweils vier ausgewählte FeCl₂-Konzentrationen. Es wurden jeweils die rein experimentell ermittelten Auswaschgrade gemäß Gl. (158) und die durch die Lösung des NTU-Integrals gemäß Gl. (159) abgeschätzten aufgetragen.

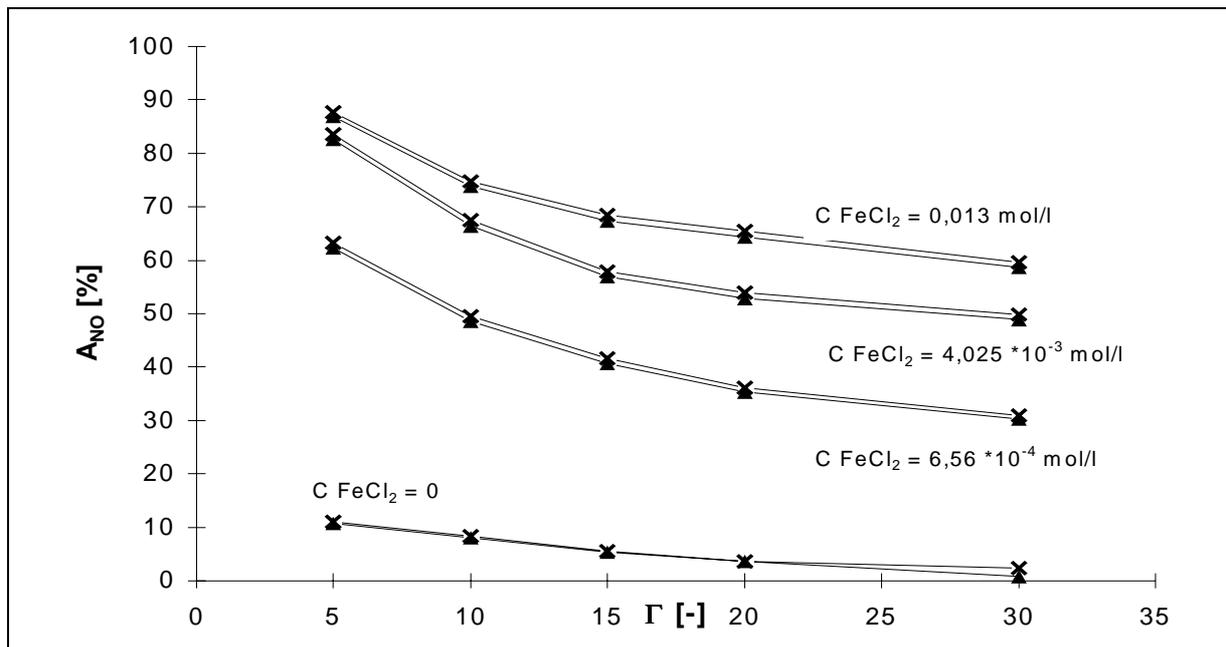


Abb. 35: Die rein experimentell ermittelten Auswaschgrade von NO in TBP gemäß Gl. (158) (Punktmarkierung Δ) und die gemäß Gl. (159) abgeschätzten (Punktmarkierung \times) bei den eingestellten Waschmittelverhältnissen und vier ausgewählten FeCl₂-Konzentrationen bei 30°C und $p_{NO}^0 = 0,605$ mbar und $p_{H_2S}^0 = 0,796$ mbar.

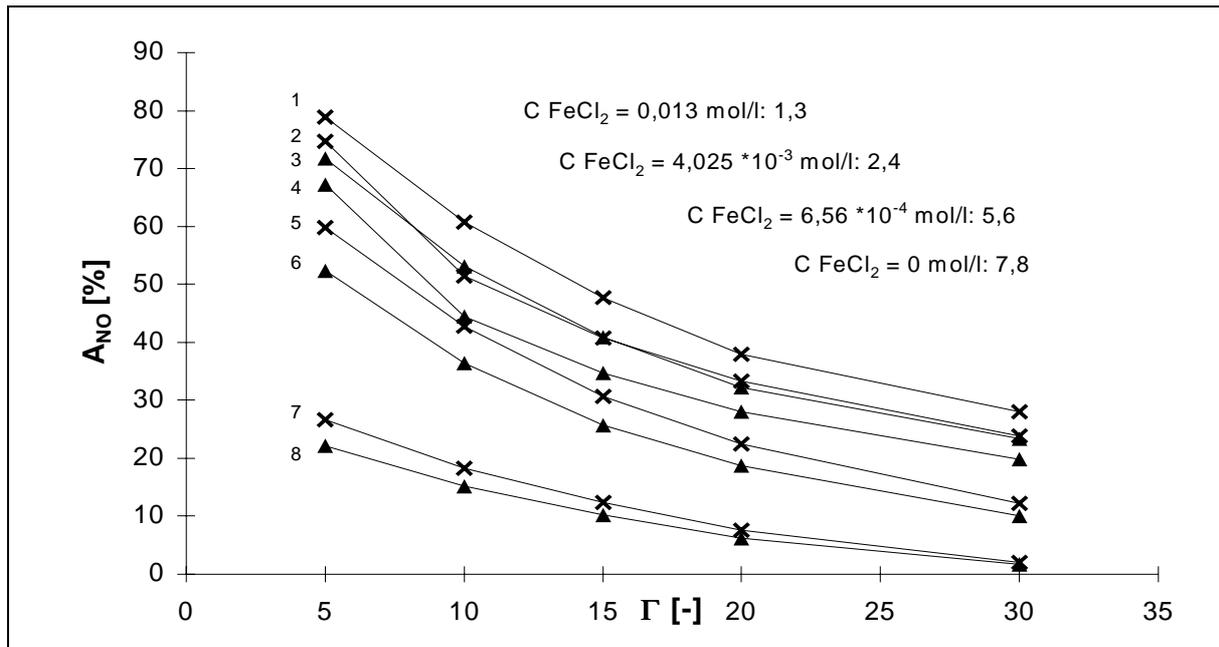


Abb. 36: Die experimentell ermittelten Auswaschgrade von NO in TBP gemäß Gl. (158) (Punktmarkierung Δ) und die gemäß Gl. (159) abgeschätzten (Punktmarkierung \times) bei den eingestellten Waschmittelverhältnissen und vier ausgewählten FeCl_2 -Konzentrationen bei 90°C und $p_{\text{NO}}^0 = 0,525$ mbar und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,957$ mbar.

Insgesamt kann eine akzeptable Annäherung von experimentellen und abgeschätzten Werten festgestellt werden. Die gemäß Gl. (159) bestimmten Werte liegen stets über den experimentellen, insbesondere bei 90°C . Die Lösung des NTU-Integrals mit der Bedingung $y_{\text{NO}}^* > 0$ führte nicht zu einer verbesserten Annäherung der Werte.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß Gl. (159) zur abschätzenden Dimensionierung von Absorptionskolonnen bei Zudosierung von H_2S und der Verwendung von FeCl_2 -haltigen TBP-Lösungen als Waschmittel bei Gegenstromführung für die reaktive Entfernung von NO aus dem Rauchgasstrom verwendet werden kann.

In Kap. 7.11.1 wird u.a. exemplarisch die Abhängigkeit des Auswaschgrades von der FeCl_2 -Konzentration dargestellt. Die Auswaschgrade sind in Kap. A4.9. aufgeführt.

7.11.1 Ermittlung der abreagierten Menge an NO

Bei der Ermittlung des Auswaschgrades sind zwei Typen zu unterscheiden. Der Auswaschgrad gemäß Gl. (158) gibt nur den prozentualen Anteil des Stoffmengenstromes in die flüssige Phase am Stoffmengenstrom der Gasphase an. Hier findet keine Unterscheidung zwischen rein physikalisch gelöster bzw. komplexierter und abreagierter Stoffmenge statt. Für die Gesamtkonzeption einer Rauchgasreinigungsanlage ist es jedoch

von Interesse, wieviel von der insgesamt absorbierten Stoffmenge in der Waschflüssigkeit verbleibt und zur Weiterverarbeitung anfällt. Aus diesem Grund wird ein reaktionsbezogener Auswaschgrad definiert. Dieser berücksichtigt den Stoffmengenstrom bei vollständiger Desorption am Kopf der Desorptionskolonne:

$$A_{\text{NO},r} = \frac{\dot{n}_{\text{NO},0} - \dot{n}_{\text{NO},\text{ex}} - \dot{n}_{\text{NO},\text{des,ex}}}{\dot{n}_{\text{NO},0}} 100\% = \frac{\dot{n}_{\text{NO},r}}{\dot{n}_{\text{NO},0}} 100\% \quad (178)$$

Bei rein physikalischer Absorption ohne nachgeschaltete chemische Reaktion ist der reaktionsbezogene Auswaschgrad Null. Dies war bei der Absorption des reinen NO- bzw. H₂S-Prüfgasstroms stets der Fall (s. Kap. 7.14).

Die Abbildungen 37 und 38 zeigen den absorptionsbezogenen (Gl. (158)) und den reaktionsbezogenen Auswaschgrad für NO (Gl. (178)) für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration bei 30°C und 90°C.

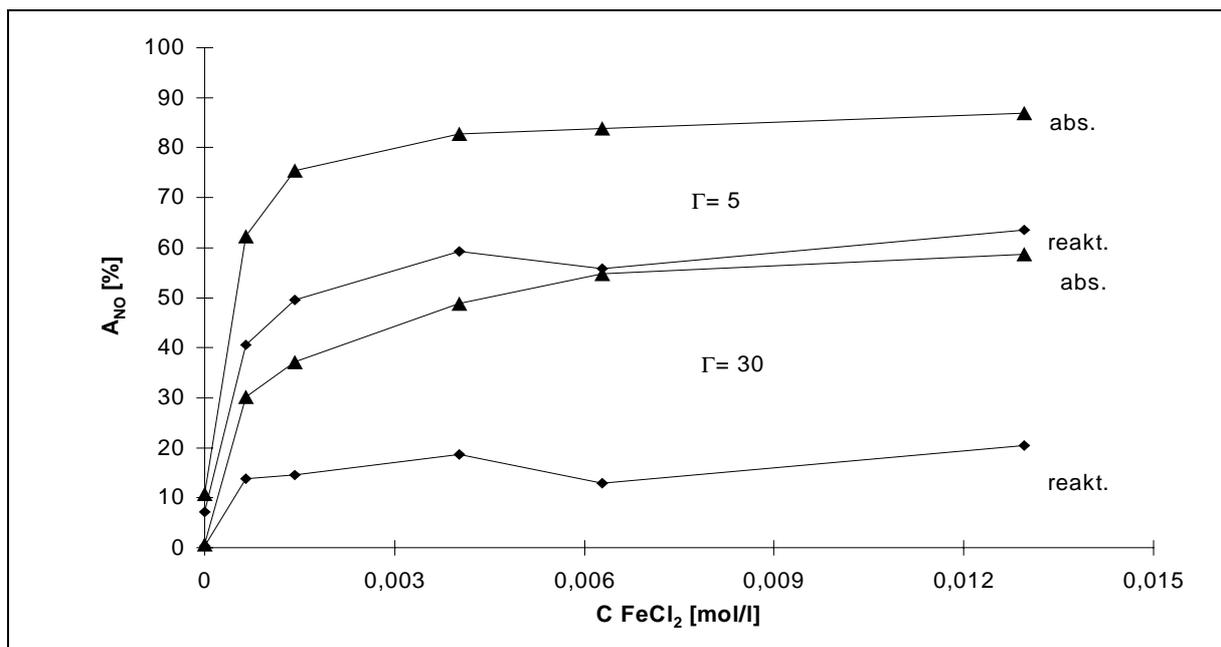


Abb. 37: Der absorptionsbezogene (Gl. (158)) und reaktionsbezogene (Gl. (178)) Auswaschgrad für NO für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration bei 30°C und $p_{\text{NO}}^0 = 0,605$ mbar und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,796$ mbar.

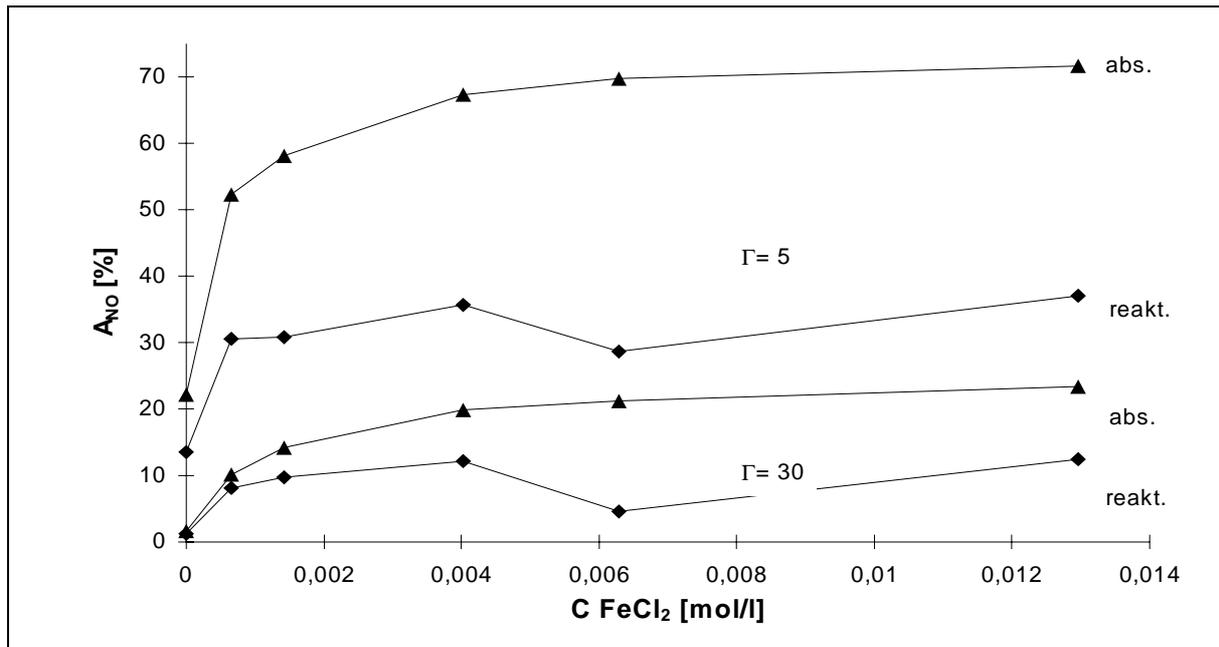


Abb. 38: Der absorptionsbezogene (Gl. (158)) und reaktionsbezogene (Gl. (178)) Auswaschgrad für NO für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration bei 90°C und $p_{\text{NO}}^0 = 0,525$ mbar und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,957$ mbar.

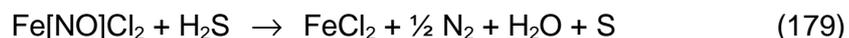
Der Volumenstrom des Strippgases (N₂) in der auf 100°C temperierten Desorptionskolonne betrug stets 1,18 l/min.

Der höchste erzielte reaktionsbezogene Auswaschgrad für NO beträgt 63,52% bei $\Gamma = 5$, 30°C und einer Eisen(II)chlorid-Konzentration von 0,013 mol/l.

Der reaktionsbezogene Auswaschgrad wächst mit der Eisen(II)chlorid-Konzentration und beträgt ohne Zudosierung von H₂S stets Null (s. Kap. 7.14).

Die Auswaschgrade sind in Kap. A4.9 aufgeführt.

Der Anstieg der reaktionsbezogenen Auswaschgrade ist folglich auf die Reaktion von komplexierten NO mit dem besserlöslichen H₂S zurückzuführen. Möglicherweise läuft die Reaktion wie folgt ab:



Die Annahme, daß die Reaktion von NO mit H₂S in der kontinuierlich betriebenen Anlage im wesentlichen gemäß Gl. (179) abläuft, wird im nachfolgenden Kapitel begründet.

7.12 Untersuchung der Reaktionsprodukte in der kontinuierlich betriebenen Anlage

Die Reaktionsprodukte der Reaktion von komplexiertem NO mit H₂S in TBP unter rauchgasähnlichen Konzentrationsbedingungen in der Gasphase wurden wie folgt untersucht:

Die Desorptionssäule wurde über einen Bypass aus dem Kreislaufsystem ausgekoppelt, um eine Anreicherung der Reaktionsprodukte in der flüssigen Phase zu erzielen. Bei den Bedingungen, ($\Gamma = 5$, $T_{ad.} = 30^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{FeCl}_2} = 0,013 \text{ mol/l}$) unter denen der höchste reaktionsbezogene Auswaschgrad zu erwarten ist, wurde die Absorptionssäule ca. vier Stunden mit NO/H₂S-Prüfgasgemisch beschickt bis sich eine annähernd konstante Absorptionsrate einstellte. Anschließend wurden ca. 400 ml TBP-Lösung entnommen und in einem mit Helium gespülten 500 ml Kolben im Ölbad auf 100°C unter Druckausgleich erhitzt, um die gasförmigen Reaktionsprodukte in der Gasphase anzureichern.

Die Gasphase wurde gaschromatographisch qualitativ analysiert. Bei der ersten Probenahme konnten nur überschüssige Edukte, Stickstoff (welches vorwiegend aus dem Prüfgasstrom absorbiert wurde) und Wasser nachgewiesen werden. Anschließend wurde 1 ml konzentrierte NaOH-Lösung zugegeben, um möglicherweise als Ammonsulfid gebundenes Ammoniak freizusetzen.

Es konnte gaschromatographisch (und olfaktorisch) kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Komplexierung von NO mit FeCl₂ erfolgt unter Rauchgasbedingungen schneller als die Reaktion von unkomplexiertem NO mit H₂S.
2. Die Reaktion läuft gemäß Gl. (179) ab.

Die gleiche Untersuchung wurde ohne den Einsatz von FeCl₂ durchgeführt. In diesem Fall konnten auch N₂O und NH₃ nachgewiesen werden.

Neben einer starken Erhöhung der Auswaschgrade ist der Einsatz von FeCl₂ als für NO absorptionsbeschleunigender Hilfsstoff auch im Hinblick auf die Erhöhung der Selektivität des Wunschproduktes Stickstoff (auf evtl. 1) von Vorteil.

Möglicherweise wird über einen Reaktionszwischenstschritt die Aktivierungsenergie der Stickstoffbildung herabgesetzt.

7.13 Darstellung der Auswaschgrade von H₂S

Die Analyse des H₂S-Gehaltes im Prüfgasstrom erfolgte gaschromatographisch. Die Berechnung der absorptions- und reaktionsbezogenen Auswaschgrade wurde mit dem gleichen Formalismus wie bei NO vorgenommen (Gl. (158) und Gl. (178)).

Der absorptionsbezogene Auswaschgrad berechnet sich gemäß:

$$A_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}^0 - p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{ex}}}{p_{\text{H}_2\text{S}}^0} 100\% \quad (180)$$

Der reaktionsbezogene Auswaschgrad berechnet sich gemäß:

$$A_{\text{H}_2\text{S},r} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S},0} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{S},\text{ex}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{S},\text{des,ex}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S},0}} 100\% = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S},r}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S},0}} 100\% \quad (181)$$

Die Abbildungen 39 und 40 zeigen beispielhaft die Auswaschgrade für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis bei 30°C und 90°C in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration.

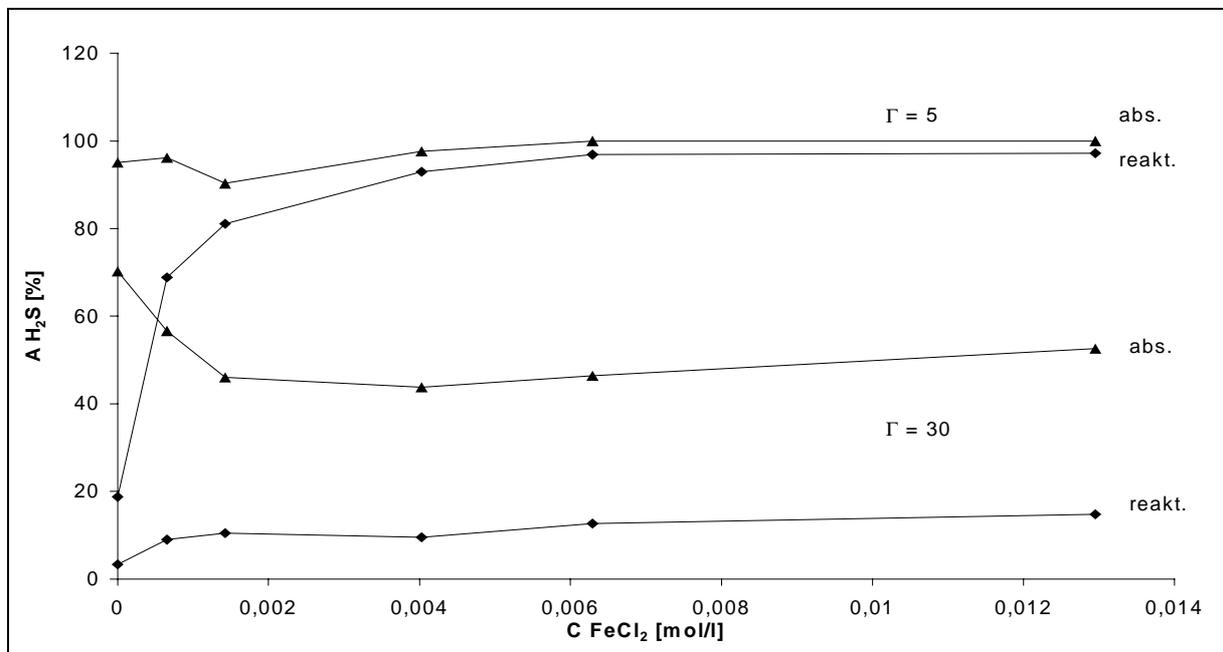


Abb. 39: Der absorptionsbezogene (Gl. (180)) und der reaktionsbezogene (Gl. (181)) Auswaschgrad von H₂S unter Zudosierung von NO für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis. bei 30°C und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,796$ mbar und $p_{\text{NO}}^0 = 0,605$ mbar.

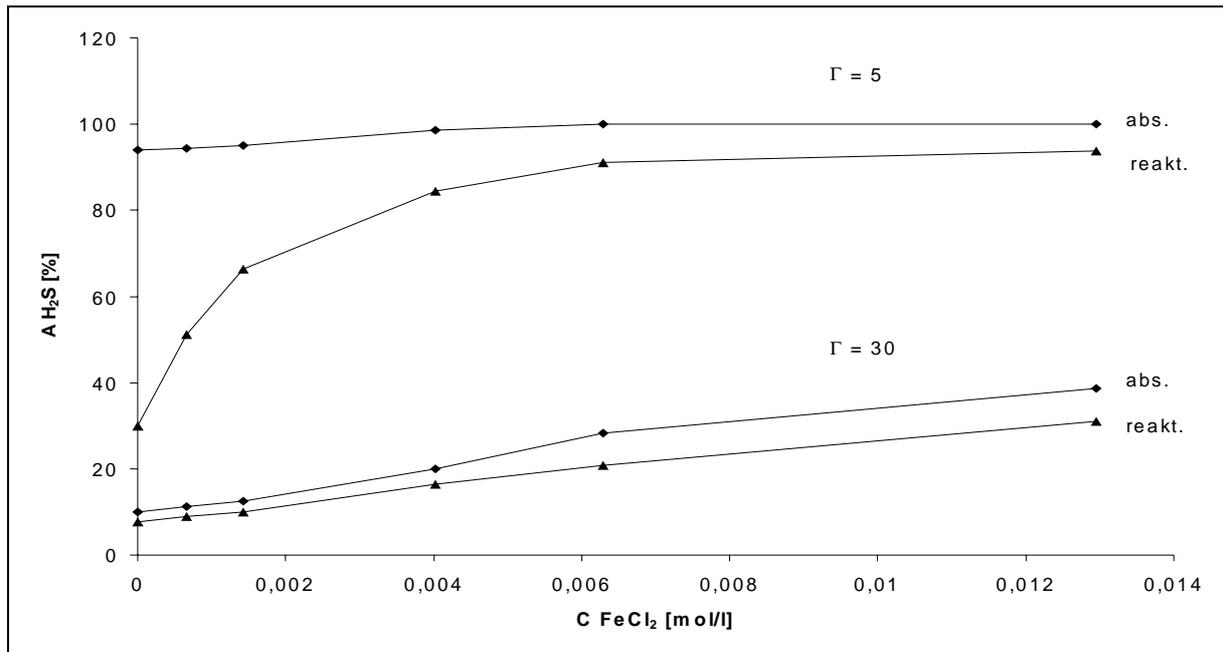


Abb.40: Der absorptionsbezogene (Gl. (180)) und der reaktionsbezogene (Gl. (181)) Auswaschgrad von H₂S unter Zudosierung von NO für das höchste und niedrigste Waschmittelverhältnis. bei 90°C und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,957 \text{ mbar}$ und $p_{\text{NO}}^0 = 0,525 \text{ mbar}$.

Ab einer FeCl₂-Konzentration von 0,0063 mol/l wird H₂S bei den hier eingesetzten rauchgasähnlichen Konzentrationen vollständig aus dem Gasstrom entfernt. Ab dieser FeCl₂-Konzentration reagiert die absorbierte Stoffmenge an H₂S fast vollständig ab ($A_{\text{H}_2\text{S}} \approx A_{\text{H}_2\text{S},r}$), bzw. im Desorptionsstrom konnte kein H₂S mehr nachgewiesen werden. Die Abreaktion von H₂S verursacht keinen Verbrauch an Eisen(II)chlorid und ist folglich nur auf die Reaktion mit NO zurückzuführen (vgl. Kap. 7.12).

Die durch Reaktion verbrauchte Stoffmenge an H₂S ist stets größer als die abreagierte Stoffmenge an NO ($0,3 \leq \frac{\dot{n}_{\text{NO},r}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S},r}} \leq 1$). Dieses Ergebnis deutet auf die Reaktion von H₂S mit

unkomplexiertem NO hin (s. Kap. 4.1.1), steht jedoch im Widerspruch zur Reaktion gemäß Gl. (179).

Der tatsächliche Reaktionsmechanismus von NO mit H₂S in FeCl₂-haltigen TBP-Lösungen unter Rauchgasbedingungen bleibt offen und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Abbildung 41 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit des absorptions- und reaktionsbezogenen Auswaschgrads von H₂S vom Waschmittelverhältnis. Die gesamten Auswaschgrade von H₂S sind Kap. A4.14. zu entnehmen.

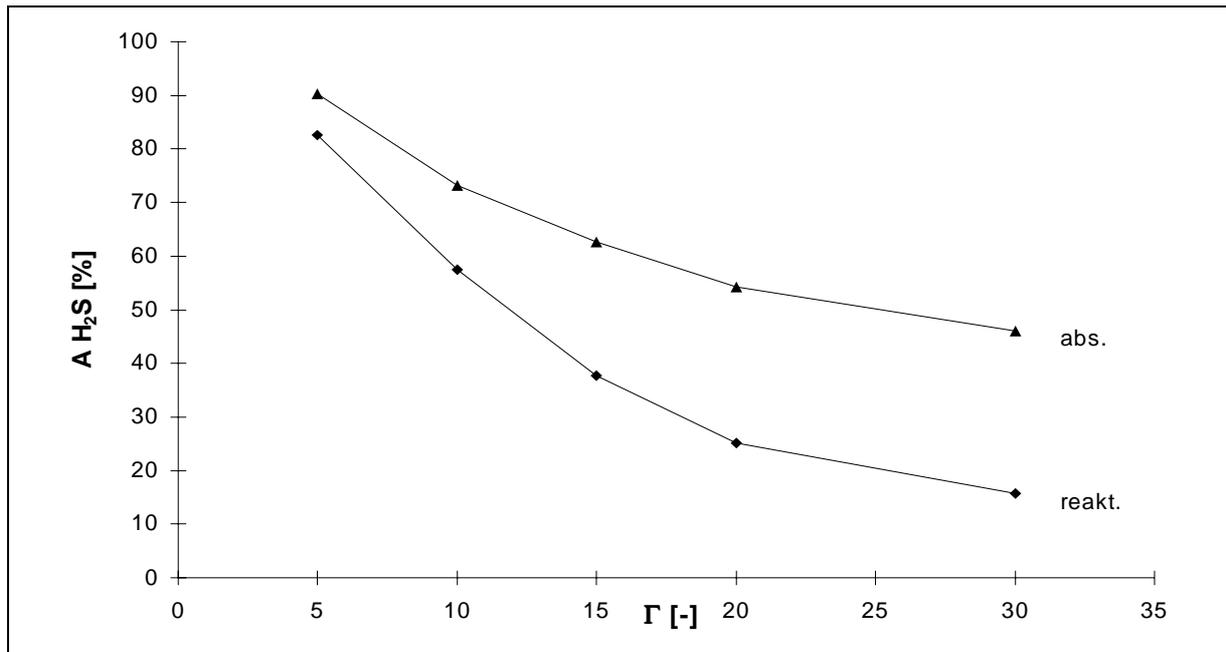


Abb. 41: Der absorptionsbezogene (Gl. (180)) und der reaktionsbezogene (Gl. (181)) Auswaschgrad von H₂S unter Zudosierung von NO in Abhängigkeit vom Waschmittelverhältnis. bei 30°C, einer FeCl₂-Konzentration von 1,43 · 10⁻³ mol/l, $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,796$ mbar und $p_{\text{NO}}^0 = 0,605$ mbar.

7.14 Untersuchungen zur Regenerierbarkeit der Waschmittellösung

Die absorptive Entfernung von NO und H₂S ,bzw. zu H₂S reduziertem SO_x (s. Kap. 1.3), ist nur dann technisch sinnvoll, wenn der Verbrauch an Waschmittellösung auf ein ökologisch und ökonomisch sinnvolles Maß begrenzt werden kann.

Das zirkulierende FeCl₂-haltige TBP sollte durch die dem Absorptionsschritt folgende Strippung (Desorption durch Begasung mit Stickstoff) nahezu wieder die ursprüngliche Absorptionsfähigkeit erlangen. Auch der Masseverlust an Lösung durch Verdampfung sollte gering sein.

Die Regenerierbarkeit des FeCl₂-haltigen TBP nach Absorption von NO- bzw. H₂S-Reingas in der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur wurde bereits in den Kapiteln 6, A3.6 und A3.7 untersucht. Durch Evakuierung konnte nach der H₂S-Sättigung die volle Absorptionsfähigkeit wieder hergestellt werden (keine Reaktion zwischen H₂S und FeCl₂). Bei der NO-Absorption kam es nur nach der Erstabsorption zu einem leichten Rückgang des Absorptionsvermögens.

Die Regenerierbarkeit und der Verbrauch der Waschmittellösung in der kontinuierlichen Absorptions- und Desorptionsanlage wurde anhand folgender Kriterien untersucht:

1. Der reaktionsbezogene Auswaschgrad gemäß Gl. (178) bzw. Gl. (181) muß bei der Beschickung mit nur einem Prüfgas stets Null betragen (absorbierte Stoffmenge =

desorbierte Stoffmenge). Dies bedeutet, daß es zu keiner irreversiblen Reaktion zwischen NO bzw. zwischen H₂S und der Waschmittellösung kommt.

2. Generell sollte ein erzielter Auswaschgrad bei vollständiger Desorption über eine längere Versuchszeit konstant sein.

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die Auftragung des absorptions- und reaktionsbezogenen Auswaschgrades gegen die Eisen(II)chlorid-Konzentration für reines NO- bzw. H₂S-Prüfgasgemisch (NO bzw. H₂S in N₂) bei 30°C und 90°C beispielhaft für $\Gamma = 5$.

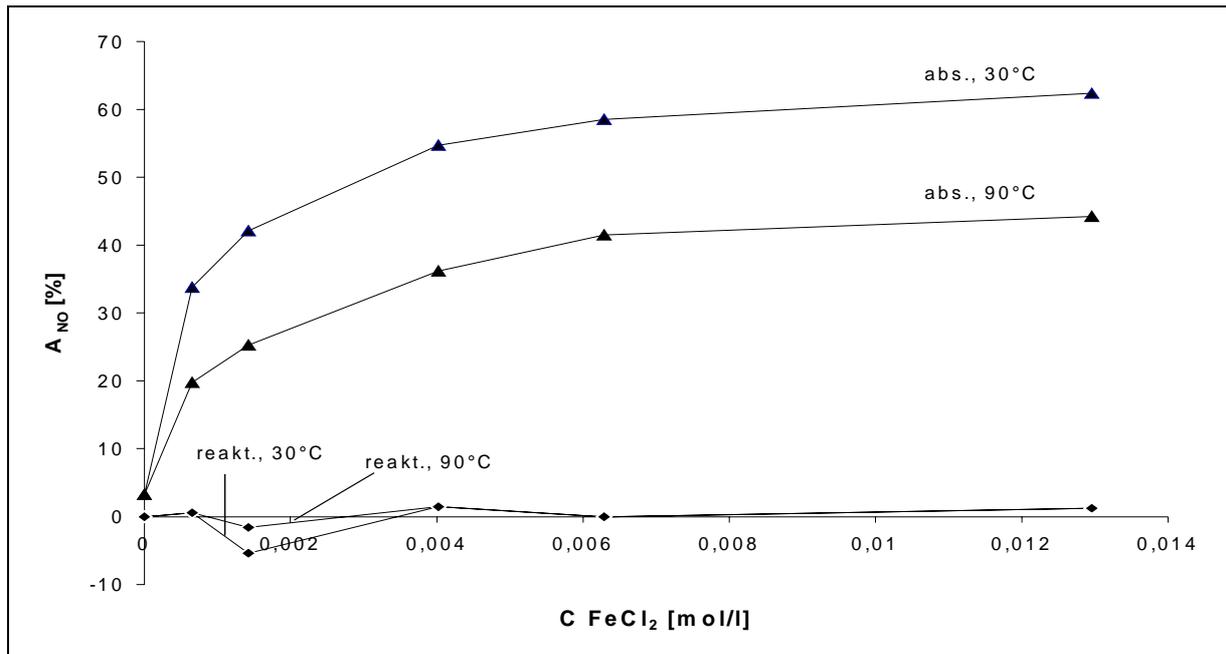


Abb. 42: Der absorptions- und reaktionsbezogene Auswaschgrad für das reine NO-Prüfgasgemisch in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration bei 30°C, 90°C, $\Gamma = 5$ und $p_{\text{NO}}^0 = 0,997$ mbar.

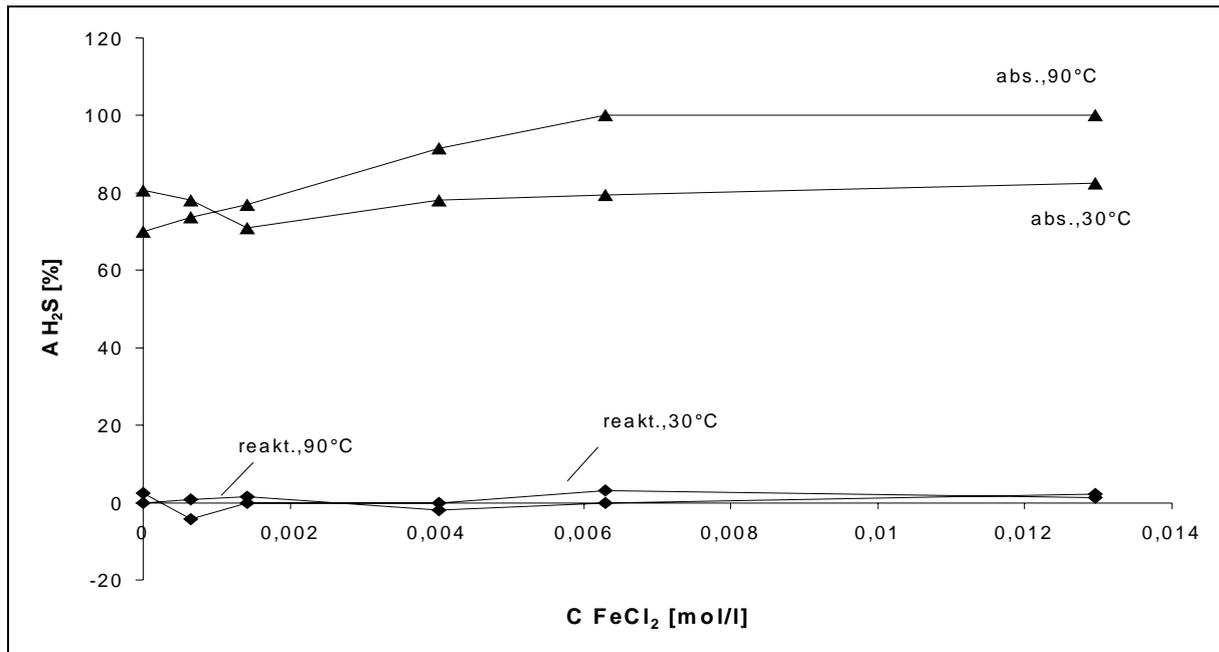


Abb. 43: Der absorptions- und reaktionsbezogene Auswaschgrad für das reine H₂S-Prüfgasgemisch in Abhängigkeit von der FeCl₂-Konzentration bei 30°C, 90°C, $\Gamma = 5$ und $p_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0,997$ mbar.

Die negativen Werte der reaktionsbezogenen Auswaschgrade sind auf Analysefehler zurückzuführen, die für $n_{\text{NO,des}}^{\text{ex}}$ in Gl. (178) bzw. $n_{\text{H}_2\text{S,des}}^{\text{ex}}$ in Gl. (181) zu hohe Werte lieferten. Die positiven Werte der reaktionsbezogenen Auswaschgrade könnten ebenfalls auf Analysefehler zurückgeführt werden.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß unter den eingestellten Betriebsbedingungen absorbiertes NO bzw. H₂S wieder vollständig aus der flüssigen Phase entfernenbar ist (Kriterium 1).

Abbildung 44 zeigt den Verlauf des absorptionsbezogenen Auswaschgrades für NO und H₂S bei 30°C, $\Gamma = 5$ und einer FeCl₂-Konzentration von 0,013 mol/l über eine Versuchsdauer von 14 Stunden.

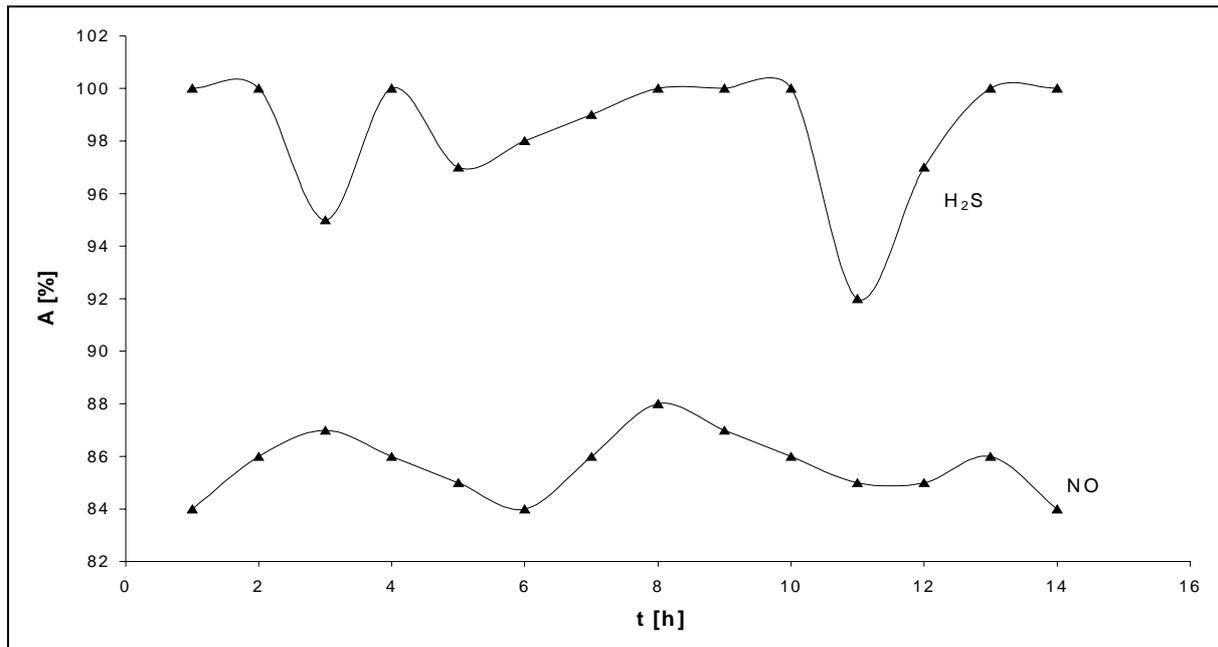


Abb. 44: Der absorptionsbezogene Auswaschgrad für NO und H₂S bei $\Gamma = 5$, $C_{\text{FeCl}_2} = 0,013$ mol/l, 30°C und einer Versuchsdauer von 14 Stunden.

Wie aus Abb. 44 zu entnehmen ist, bleibt der Auswaschgrad für beide Komponenten annähernd konstant. Schwankungen des Auswaschgrades (Schwankungsbreite um den Mittelwert für NO 3%, für H₂S 6%) sind sowohl auf Analysefehler (insbesondere bei H₂S) als auch auf Schwankungen der Volumenströme von Waschmittel und Prüfgas zurückzuführen. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Absorptionsfähigkeit der Waschmittellösung langzeitstabil ist (Kriterium 2).

7.15 Der Einfluß von Sauerstoff bei der Rauchgaswäsche

Der Sauerstoffgehalt in industriellen Rauchgasen beträgt häufig 3 – 8 Volumenprozent [4]. NO reagiert mit Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen (< 500°C) langsam zu NO₂ bzw. NO_x (s. Kap.1.1 Gl. (1)) bzw. bei Gegenwart von Wasser zu Salpetersäure und Salpetriger Säure. Diese Verbindungen könnten mit Schwefelwasserstoff unerwünschte Reaktionsprodukte bilden. Weiterhin ist von Interesse, inwieweit in TBP gelöstes Eisen(II)chlorid durch Sauerstoff zu inaktivem Eisen(III)chlorid oxidiert wird.

Der Einfluß von Sauerstoff bei der reaktiven NO-Absorption wurde auf zwei Arten durch Zudosierung von synthetischer Luft (23 Vol.% O₂ in N₂) untersucht:

1. Bei der Zudosierung von H₂S wurde, nach Erreichen von konstanten absorptionsbezogenen Auswaschgraden für NO und H₂S, das Stripppgas in der Desorptionskolonne (N₂) durch synthetische Luft ersetzt ($\dot{V}_{\text{synth.Luft}} = 1,18$ l/min, $\Gamma = 5$, $T_{\text{ad}} =$

30°C, $C_{\text{FeCl}_2} = 0,013 \text{ mol/l}$) und der absorptions- und reaktionsbezogene Auswaschgrad von NO und H₂S über eine längere Versuchsdauer beobachtet.

2. In einem weiteren Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen ohne H₂S-Dosierung gearbeitet bzw. dieser Volumenstrom durch reinen Stickstoff ersetzt. Stickstoff wurde auch als Stripppgas verwendet. Nach Erreichen eines konstanten Auswaschgrades von NO wurden beide Stickstoffströme durch synthetische Luft ersetzt und über eine längere Versuchsdauer hinweg der absorptionsbezogene Auswaschgrad von NO beobachtet.

Der Sauerstoffgehalt im gesamten (zzgl. des Prüfgasstromes) Zuleitungsgasstrom am Absorptionskolonnenfuß betrug 15 Vol. %.

Es wurde die Waschmittellösung des vorangegangenen Versuchs verwendet.

Beobachtungen:

Bei der ersten Versuchsführung konnte ein Einfluß der synthetischen Luft als Stripppgas auf den absorptions- bzw. reaktionsbezogenen Auswaschgrad von NO (Gl. (158) und (178)) und H₂S (Gl. (180) und (181)) nicht festgestellt werden.

Die Auswaschgrade blieben über einen Versuchsdauer von acht Stunden konstant und nahmen die Werte an, die sich auch bei der Verwendung von Stickstoff als Stripppgas ergaben.

Auch bei der zweiten Versuchsführung konnte keine Veränderung des NO-Auswaschgrades festgestellt werden. Der erwartete Anstieg des Auswaschgrades von NO (der Infrarotdetektor des URAS erfaßt kein NO₂ bzw. NO_x. In NO₂ bzw. NO_x umgewandeltes NO würde somit in der Stoffbilanz fehlen) blieb aus, bzw. konnte innerhalb der zeitlichen Schwankungsbreite (s. Abb. 44) nicht erfaßt werden.

Folgerungen:

In der Gasphase werden innerhalb der Kontaktzeit (ca. 30 s) von NO mit Sauerstoff bei 30°C und einem Sauerstoffgehalt von 15 Vol.-% in der kontinuierlichen Absorptions- und Desorptionsanlage zwischen 0 % und maximal 3 % (Schwankungsbreite des Auswaschgrades während des Langzeitversuchs) des NO zu NO₂ oxidiert.

Eisen(II)chlorid wird in TBP als organischem Lösungsmittel offenbar nicht bzw. nur geringfügig zu inaktivem Eisen(III)chlorid oxidiert, da die Absorptionsfähigkeit der Waschmittellösung während der Gesamtversuchsdauer von 16 h unverändert blieb.

Für die technische Realisierung des Verfahrens weisen die Beobachtungen auf folgende Vorteile hin:

Bei Verwendung von FeCl₂-haltigem TBP als Waschmittellösung kann als Strippgas Luft statt kostenintensivem Stickstoff verwendet werden.

Rauchgastypische Sauerstoffgehalte beeinträchtigen nicht die Reaktion von NO mit FeCl₂ bzw. H₂S in TBP bei den genannten Versuchsbedingungen.

8 Diskussion

Die Meßergebnisse und Methodik wurden für die meisten Kapitel bereits in den jeweiligen Kapiteln selbst und weiterführend in den Anhängen diskutiert und erläutert.

Aus diesem Grunde soll hier nur auf drei Punkte eingegangen werden.

Die Waschflüssigkeit TBP zeichnet sich durch einen besonders niedrigen Dampfdruck (0,014 mbar bei 30°C und 0,76 mbar bei 90°C) bei gleichzeitig niedriger (wasserähnlicher) Viskosität aus.

Großkraftwerke mit einer elektrischen Leistung von ca. 300 MW produzieren einen Rauchgasstrom von ca. 10⁶ Nm³/h.

Entsprechend der Berechnungsgleichung

$$\dot{m}_{\text{TBP}} = \frac{\dot{V}_g p_{\text{TBP}} M_{\text{TBP}}}{RT_{\text{abs.}}} \quad (182)$$

ergibt sich bei eingestelltem Phasengleichgewicht 30°C Absorptionstemperatur ein Masseverlust an TBP pro Absorptionskolonne von ca. 140 kg/h und bei 90°C von ca. 8 t/h, der in die Umwelt emittiert wird. D.h. bei Großkraftwerken ist das Verfahren trotz des niedrigen Dampfdruckes von TBP nur bei einer aufwendigen Rückflußkühlung am Kolonnenkopf denkbar.

Ein weiteres Problem für den Einsatz bei Großkraftwerken ist der mit zunehmendem Waschmittelverhältnis sinkende Auswaschgrad von NO (s. Kap. 7.11). Die höchsten Auswaschgrade wurden bei einem Waschmittelverhältnis von $\Gamma = 5$ ermittelt. Reale Waschmittelverhältnisse ($\dot{V}_g / \dot{V}_{\text{fl}}$) liegen jedoch bei $\Gamma = 100$ bis $\Gamma = 500$.

Der Auswaschgrad kann gemäß

$$A_{\text{NO}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h_s k_g a_b}{w_g} \right) \right) 100\% \quad (159)$$

abgeschätzt werden (s. Kap. 7.11). In großtechnischen Absorptionsanlagen beträgt bei den o.g. Waschmittelverhältnissen der Wert des Quotienten h_s/w_g ca. 2% des Wertes in labormaßstäblichen Anlagen, während die benetzte spezifische Stoffaustauschfläche einen ähnlichen Wert annimmt, gemäß

$$a_s = \frac{\Sigma A_p}{V_s} \quad (\text{A4.9})$$

Folglich ist gemäß Gl. (159) bei großtechnischen Absorptionsanlagen und den oben beschriebenen Parametern mit einem starken Rückgang des Auswaschgrades zu rechnen. Das Verfahren zielt daher auf technische Prozesse mit kleineren Abgasströmen mit hohen NO- oder H₂S-Gehalten, wie z.B. bei der Salpetersäureproduktion oder in Kokereien [12]. Ein weiteres denkbare Einsatzgebiet wären Feinentstickungsanlagen z.B. nach Desorptionsstufen.

Der tatsächliche Reaktionsablauf von NO mit H₂S in FeCl₂-haltigem TBP bei rauchgastypischen NO- und H₂S-Konzentrationen in der Gasphase bedarf noch der endgültigen Klärung, bevor das Verfahren zuverlässig auf großtechnischen Einsatz übertragen werden kann. Mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden analytischen Instrumentarien konnte die Bildung von N₂O und NH₃ nicht nachgewiesen werden, was für den technischen Prozeß von Vorteil ist.

9 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Untersuchung eines alternativen Verfahrens zur Entfernung von Stickstoffmonoxid (NO) aus Rauchgasen (Entstickungsverfahren) durch Reaktion mit zudosiertem Schwefelwasserstoff (H₂S) in Tri-n-butylphosphat (TBP).

Die dabei stattfindende Abreaktion von H₂S kann als simultaner Entschwefelungsschritt aufgefaßt werden, insbesondere, wenn es in einem vorgeschalteten Verfahren durch Reduktion von Schwefeloxiden (SO_x) gewonnen wurde (s. Kap. 1).

9.1 Ermittlung physikalischer Basisdaten

Kapitel 2 der Arbeit hat die Ermittlung physikalischer Basisdaten, die für die Absorption von NO und H₂S in TBP relevant sind, zum Inhalt.

Zur Quantifizierung der physikalischen Löslichkeit wurden die Henrykoeffizienten von NO und H₂S sowie deren gasförmige Reaktionsprodukte N₂O, N₂, NH₃ und H₂O in TBP mittels einer gasvolumetrischen Absorptionsapparatur für 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C bestimmt.

Die Henrykoeffizienten von in TBP schlechtlöslichen Gasen wie NO und N₂ sowie die von NH₃ und H₂O wurden durch die Messung des Gleichgewichtsdruckes im Reaktor mit einem ausreichend empfindlichen digitalen Barometer gemäß Gl. (22) ermittelt. Die Henrykoeffizienten von H₂S und N₂O wurden gasvolumetrisch ermittelt. Bei H₂S wurde die Volumenvermehrung der Lösung bei der Absorption gemäß Gl. (24) berücksichtigt.

Weiterhin wurden für die in TBP gut löslichen Gase die Lösungsenthalpien nach *Clausius Clapeyron* gemäß Gl. (30) ermittelt und, soweit vorhanden, mit Literaturdaten verglichen.

Für H₂S und NH₃ lagen die Abweichungen von den Literaturwerten in akzeptablen Bereichen, während bei H₂O eine starke Abweichung aufgrund nichtidealen Verhaltens festgestellt wurde. Die Abweichungen erwiesen sich jedoch für die nachfolgenden Betrachtungen als irrelevant.

Die zur Ermittlung reaktions- und stoffübergangskinetischer Daten notwendigen Diffusionskoeffizienten von NO und H₂S in TBP wurden gemäß einer Beziehung nach *Akgerman & Gainer*, welche Werte mit einer hinreichenden Reproduzierbarkeit liefert, berechnet.

Zur Verifizierung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Filmmodells wurden auch die Diffusionskoeffizienten von N₂O berechnet.

Durch Verhältnisbildung der Diffusionskoeffizienten gemäß Gl. (52) und vorausgegangener Bestimmung der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten konnte gezeigt werden, daß unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen das Filmmodell verwendbar ist.

Durch experimentelle Abschätzung der Phasengrenzfläche im Reaktor der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur bei niedrigen Rührerdrehzahlen (s. Kap. A1.4) konnten aus volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten (βa_s) Stoffübergangskoeffizienten, Filmdicken δ gemäß $\beta = D/\delta$ und letztlich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{mn} sowie Aktivierungsenergien E_A der parallel ablaufenden Reaktionen von NO mit H₂S abgeschätzt werden. Auf die Ermittlung der beiden letztgenannten Größen wird noch eingegangen (s. Kap. 9.3).

9.2 Analyse der Reaktion

Die Analyse der Reaktionsteilnehmer von NO mit H₂S in TBP in der gasvolumetrischen Anlage bei 30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°C und 130°C (s. Kap. 3) ergab folgendes Reaktionsgleichungssystem:





NO, H₂S, N₂ und N₂O wurden gaschromatographisch, NH₃ bzw. (NH₄)₂S titrimetrisch und S gravimetrisch bestimmt. Die sich gemäß den Gl. (56 - 58) ergebende Menge an H₂O wurde anhand von Stoffbilanzen berechnet.

Das Reaktionsgleichungssystem gemäß den Gl. (56 – 59) wurde wie folgt verifiziert:

Entsprechend der Art der Reaktionsführung wurde stets ein vollständiger Umsatz für H₂S und NO erreicht ($x_{\text{H}_2\text{S}} = x_{\text{NO}} = 1$). Die eduktbezogene Ausbeute eines Produktes ($\phi_{\text{P/E}}$) nimmt somit den Wert der integralen Selektivität ($S_{\text{P/E}}$) an, gemäß $\phi_{\text{P/E}} = S_{\text{P/E}} x_{\text{E}}$. Es konnte gezeigt werden, daß die Summe der integralen Selektivitäten über die Summe aller Parallelreaktionen stets den Wert Eins annahm.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß das analytisch bestimmte Verhältnis von abreagiertem H₂S zu abreagiertem NO stets dem Verhältnis der analytisch bestimmten Produktmengen unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten gleichsetzbar war:

$$v_{\text{ges.}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{n_{\text{NO}}^r} = \frac{2n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}} + 2,5n_{\text{NH}_3} + n_{\text{S}^{2-}}}{2n_{\text{N}_2} + 2n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3}} \quad (76)$$

Die Änderung der integralen Selektivitäten mit der Reaktionstemperatur bei vollständigem Eduktumsatz zeigte das Vorliegen von Parallel- bzw. Folgereaktionen bzw. unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

9.3 Ermittlung kinetischer Daten

Die Ermittlung kinetischer Daten bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgte mit der gasvolumetrischen Absorptionsanlage (s. Kap. 5). Aufgrund des komplexen Reaktionsmechanismus wurde die Reaktion im Batchverfahren untersucht.

Bei definierten vorgelegten Eduktmengen wurde im geschlossenen Reaktor die zeitliche Änderung der Gasphasenkonzentrationen von NO, H₂S und N₂O bei den Reaktionstemperaturen gaschromatographisch erfaßt.

Mit den Annahmen eines zu jedem Meßzeitpunkt eingestellten Phasengleichgewichts (Anwendung des *Henryschen Gesetzes*) und einer für alle Reaktionen einheitlichen Formalkinetik gemäß

$$r_{\text{NO,ges.}} = (k_{\text{mn}})_{\text{ges.}} C_{\text{NO}}^m C_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (94)$$

konnten so durch Kenntnis der Selektivitätswerte alle Reaktanden bilanziert und mit den Meßergebnissen verglichen werden. Es wurde eine gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten erhalten, die die getroffenen Annahmen nachträglich rechtfertigte. Die Definition zeitabhängiger Beschleunigungsfaktoren und Hattazahlen

$$E_{\text{NO}}(t) = \frac{\Delta p_{\text{NO}}(t) V_g}{\Delta t R T_R \beta_{\text{fl,NO}} a_s V_{\text{fl}} p_{\text{NO}}(t) H_{\text{NO}}} \quad (125)$$

$$Ha(t) = \frac{1}{\beta_{\text{fl,NO}} a_s} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{\text{mn}} a_s^2 D_{\text{NO}} (p_{\text{NO}}(t) H_{\text{NO}})^{m-1} (p_{\text{H}_2\text{S}}(t) H_{\text{H}_2\text{S}})^n} \quad (126)$$

erlaubte bei Kenntnis aller physikalischen Daten -einschließlich der Phasengrenzfläche- für den Bereich $E = Ha$ die Ermittlung der Partialordnungen m und n sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{mn} der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten gemäß den Gleichungen (56 – 59) mit ihren Aktivierungsenergien gemäß einer Auftragung nach *Arrhenius*.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Parallelreaktionen wurden durch Multiplikation der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit den differentiellen bzw. integralen Selektivitäten erhalten.

Die Partialordnungen von NO und H₂S wurden nach einem aufwendigen statistischen Verfahren zu $m \cong 0$ und $n \cong 1$ ermittelt. Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der Bruttoreaktion von NO mit H₂S lautet folglich

$$r_{\text{ges.}} = (k_{\text{mn}})_{\text{ges.}} C_{\text{H}_2\text{S}} \quad (127)$$

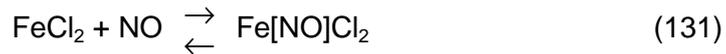
9.4 Der Einsatz von Eisen(II)- bzw. Kupfer(II)chlorid

Die Untersuchungen der NO-Absorption in der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage zeigten die Notwendigkeit des Einsatzes eines absorptionsbeschleunigenden Hilfsstoffes.

Die Reaktion von NO und H₂S mit FeCl₂ bzw. CuCl₂ wurde in der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur untersucht (s. Kap. 6).

Aufgrund der irreversiblen und vollständigen Umsetzung von H₂S mit CuCl₂ zu CuS wurde FeCl₂ zur Komplexbildung von NO eingesetzt.

Die Reaktion von NO mit wasserfreiem FeCl₂ in TBP gemäß



erwies sich bei gleichzeitig hohen Komplexbildungskonstanten K_c als vollständig reversibel. Die K_c -Werte

$$K_c = \frac{[\text{Fe}[\text{NO}]\text{Cl}_2]}{[\text{FeCl}_2][\text{NO}]} \quad (132)$$

sanken mit steigender Absorptionstemperatur. Der K_c -Wert beträgt bei 30°C 147177 l/mol und bei 90°C 10412 l/mol.

Die Oxidation von Eisen(II) zu inaktivem Eisen (III) durch in Rauchgasen enthaltenen Luftsauerstoff konnte bei der Verwendung von TBP als Lösungsmittel in der kontinuierlich betriebenen Anlage nicht nachgewiesen werden.

Der Einfluß von FeCl_2 auf die physikalische Löslichkeit von NO erwies sich bei den hier verwendeten niedrigen FeCl_2 -Konzentrationen (max. 0,013 mol/l) als vernachlässigbar.

9.5 Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Absorptions- und Desorptionsanlage

Die mit TBP als Waschmittel betriebene Anlage (s. Kap. 7) bestand aus einer Füllkörper-Absorptions- und Desorptionskolonne, über welche die Waschmittellösung permanent rezirkuliert wurde. Ein Prüfgasgemisch mit rauchgastypischen NO- und H_2S -Konzentrationen (ca. 500 – 2000 ppm NO bzw. H_2S in N_2) wurde im Gegenstrom in der Absorptionskolonne bei 30°C und 90°C mit dem Waschmittel in Kontakt gebracht. Die stets auf 100°C temperierte Desorptionskolonne wurde mit reinem N_2 als Stripppgas durchströmt.

Die Analyse von NO erfolgte mit einem Infrarotspektrometer. Der H_2S -Gehalt in der Gasphase wurde gaschromatographisch analysiert.

Bei FeCl_2 -Konzentrationen von 0 mol/l sowie $6,56 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $4,03 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $6,29 \cdot 10^{-3}$ mol/l und 0,013 mol/l und Waschmittelverhältnissen (\dot{V}_g / \dot{V}_{fl}) von 5, 10, 15, 20 und 30 wurden für NO Auswaschgrade gemäß

$$A_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}^0 - p_{\text{NO}}^{\text{ex}}}{p_{\text{NO}}^0} \cdot 100\% \quad (158)$$

bis zu 86,9% und für H_2S Auswaschgrade bis zu 100% gemessen, bzw. die Konzentrationen des austretenden H_2S lagen unterhalb der Erfassungsgrenze des Detektors (ca. 10 ppm).

Die Definition eines reaktionsbezogenen Auswaschgrades

$$A_{\text{NO},f} = \frac{\dot{n}_{\text{NO},0} - \dot{n}_{\text{NO},\text{ex}} - \dot{n}_{\text{NO},\text{des},\text{ex}}}{\dot{n}_{\text{NO},0}} 100\% = \frac{\dot{n}_{\text{NO},f}}{\dot{n}_{\text{NO},0}} 100\% \quad (178)$$

, welcher den Stoffmengenstrom am Austritt der Desorptionssäule mit berücksichtigt, ermöglichte die Unterscheidung von physikalischer Absorption und Abreaktion.

Für NO konnten reaktionsbezogene Auswaschgrade bis zu 63,5% und für H₂S bis zu 97,2% ermittelt werden.

Die Auswaschgrade sanken stets mit steigender Absorptionstemperatur (exotherme Reaktionen), steigendem Waschmittelverhältnis (sinkende Verweilzeiten) und stiegen mit der Fe(II)-Konzentration.

Die höchsten Auswaschgrade ergaben sich folglich bei einem Waschmittelverhältnis von 5, einer Eisen(II)-Konzentration von 0,013 mol/l und einer Absorptionstemperatur von 30°C.

Die reaktionsbezogenen Auswaschgrade von NO und H₂S betragen bei Zudosierung von nur einer Komponente auch bei Langzeitversuchen und Anwesenheit von FeCl₂ stets Null (vollständige Desorption). Folglich ging weder NO noch H₂S mit FeCl₂ eine irreversible Reaktion ein, was die Ergebnisse der Untersuchungen in der gasvolumetrischen Anlage bestätigte.

Die FeCl₂/TBP-Lösungen erwiesen sich auch bei Zudosierung von synthetischer Luft mit Sauerstoffgehalten zwischen 15% und 23% als langzeitstabil. Die Oxidation zu inaktivem Fe(III) konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Berechnung eines theoretisch erzielbaren Auswaschgrades erfolgte nach dem HTU/NTU-Modell gemäß

$$h_s = \frac{w_g}{k_g a_b} \int_{y^0}^{y^{\text{ex}}} \frac{dy}{y^*(x) - y} \quad (153)$$

Unter der vereinfachenden Annahme $y^*(x) \cong 0$, gemäß den ermittelten kinetischen Daten, ergibt sich aus Gl. (153) der theoretisch erzielbare Auswaschgrad für NO

$$A_{\text{NO}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h_s k_g a_b}{w_g}\right) \right) 100\% \quad (159)$$

Die Ermittlung von k_g und die damit verbundene Ermittlung von gasseitigen und flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten (β_g , β_{fl}) und Beschleunigungsfaktoren (E) für NO erfolgte mittels empirischer Beziehungen. Der gasseitige Stofftransportwiderstand erwies sich als vernachlässigbar bzw. der Wert von β_{fl} betrug nur ca. 2% des β_g -Wertes. Bei 30°C

zeigten berechnete und experimentell ermittelte β_{fl} -Werte sehr gute Übereinstimmung, was die Verwendung berechneter Werte rechtfertigte.

Die Beschleunigungsfaktoren von NO nahmen bei 30°C Werte bis zu 385 an und sanken mit steigender Absorptionstemperatur.

Die gemäß Gl. (159) berechneten Auswaschgrade zeigten prinzipiell eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten und können daher zur Abschätzung des Auswaschgrades von NO bei gegebenen geometrischen Abmessungen der Absorptionskolonne herangezogen werden.

Die Klärung der Reaktionen von Stickstoffmonoxid mit Schwefelwasserstoff in flüssiger organischer Phase und ihrer kinetischen Daten stellt eine notwendige Ergänzung zu den bisher verfügbaren Literaturdaten dar.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist der reaktive Abbau von Stickstoffmonoxid mit Schwefelwasserstoff für ein technisches Verfahren zur simultanen Entstickung und Entschwefelung von Rauchgasen nutzbar.

10 Symbolverzeichnis

a_b	benetzte spezifische Stoffaustauschfläche [m^{-1}]
a_e	effektive spezifische Stoffaustauschfläche [m^{-1}]
a_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i [-]
a_s	spezifische Stoffaustauschfläche [m^{-1}]
A	Parameter der <i>Andrade</i> -Beziehung $-5,13$ [-]
A_i	Auswaschgrad der Komponente i [%]
$A_{i,r}$	reaktionsbezogener Auswaschgrad der Komponente i [%]
A_p	Füllkörperoberfläche [m^2]
b	Achsenabschnitt [$bar^{-0,1}cm^{-1}$]
B	Parameter der <i>Andrade</i> -Beziehung 1942 K
C	Integrationskonstante [-]
C_A^{PG}	Phasengrenzkonzentration der Komponente A [mol/l]
C_i^*	fiktive Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze [mol/l]
C_i^0	Konzentration im Flüssigkeitskern [mol/l]
$C_{i,g}$	Konzentration im Gasphasenkern [mol/l]
C_{NO}^I	Flüssigphasen-Gesamtkonzentration von NO [mol/l]
Weitere Konzentrationsindices	
abs	Absorptionskolonne
des	Desorptionskolonne
Fuß	Kolonnenfuß
Kopf	Kolonnenkopf
d_A	Moleküldurchmesser [m]
d_i	Innendurchmesser eines Raschigringes [m]
d_n	rechnerischer Durchmesser eines Raschigringes [m]
d_r	Durchmesser eines Raschigringes [m]
D_{AB}	binärer Diffusionskoeffizient [m^2/s]
D_i	Diffusionskoeffizient [m^2/s]
E	Beschleunigungsfaktor der indizierten Komponente [-]
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
E_{BB}	Platzwechselenergie eines Moleküls [J/mol]
E_i	maximaler Beschleunigungsfaktor der zusätzlich indizierten Komponente [-]
f	Faktor zur Grenzflächenberechnung 1,15 [-]
f_b	Benetzungsfaktor [-]
f_i	Fugazität [bar]
$F_{i,R}$	Reaktorquerschnittsfläche [m^2]
F_{PG}	Phasengrenzfläche, auch ohne Index, [m^2]

g	Erdbeschleunigungskonstante $9,81 \text{ m/s}^2$
h	Faktor zur Berechnung der Ionenstärke [-]
h_p	Höhe eines Raschigringes [m]
h_s	Höhe der Schüttschicht [m]
Ha	Hattazahl [-]
He	Phasenverteilungskoeffizient HRT [-]
H_i	Henrykoeffizient [mol/l bar]
H_0	Henrykoeffizient in salzfreier Lösung [mol/l bar]
H_i^*	thermodynamischer Henrykoeffizient [bar]
I	Ionenstärke [mol/l]
$J_{i,z}$	Stoffstromdichte entlang der z-Koordinate [mol/m ² s]
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
k_g	Stoffdurchgangskoeffizient [m/s]
k_{mn}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [l ^{n+m-1} /s mol ^{n+m-1}]
K_C	Komplexbildungskonstante [l/mol]
K_v	Gerätekonstante [m ² /s ²]
L	Rohrlänge [m]
L_{fl}	Flüssigkeitsbelastung [kg/m ² s]
m	Partialordnung von NO [-]
\dot{m}_{TBP}	Massenstrom von TBP [kg/s]
m_{plan}	Masse der planen Cellophanfolie [kg]
m_{var}	Masse der veränderten Cellophanfolie [kg]
M_i	Molmasse [g/mol]
n	Partialordnung von H ₂ S [-]
n_E	Eduktmenge [mol]
$n_{i,fl}$	Stoffmenge in der Flüssigphase [mol]
$n_{i,g}$	Stoffmenge in der Gasphase [mol]
n_i^0	Stoffmenge bei Reaktionsbeginn [mol]
$n_{NH_3}^{frei}$	Menge an nicht gebundenem NH ₃ [mol]
n_{NO}^r	abreagierte Menge an NO [mol]
n_P	Produktmenge [mol]
$\dot{n}_{A,Reaktion}^s$	standardisierter Stoffmengenstrom durch Reaktion [mol/s]
$\dot{n}_{A,Diffusion}^s$	standardisierter Stoffmengenstrom durch Diffusion [mol/s]
$\dot{n}_{A,Reaktion}$	Stoffmengenstrom durch Reaktion [mol/s]
$\dot{n}_{A,max,phys}$	maximaler physikalischer Stoffmengenstrom [mol/s]
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom [mol/s]

•	
$\dot{n}_{i,abs.}$	absorbierter Stoffmengenstrom [mol/s]
•	
$\dot{n}_{i,des.}$	desorbierter Stoffmengenstrom [mol/s]
N_j	Stoffstromdichte an der Phasengrenze [mol/m ² s]
N_L	Loschmidtsche Zahl $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p_B	Druck in der Bürette [bar]
$p_{Atm.}$	Atmosphärendruck [bar]
$p_{ges.}$	Summe aller Partialdrücke [bar]
p_i	Partialdruck [bar]
p_i^{gl}	Gleichgewichtspartialdruck [bar]
p_i^0	Anfangsdruck [bar]
$r_{ges.}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit [mol/l s]
r_i	auf die Komponente i bezogene Reaktionsgeschwindigkeit [mol/l s]
R	allgemeine Gaskonstante 0,08314 l bar/mol K
R	Rohrdurchmesser [m]
RDZ	Rührerdrehzahl [s ⁻¹]
s	Standardabweichung [%]
$S_{P/E}$	integrale Selektivität des Produktes P bezogen auf das Edukt E [-]
$S_{P/A}^d$	differentielle Selektivität des Produktes P bezogen auf das Edukt A [-]
t	Zeit [s]
$T_{abs.}$	Absorptionstemperatur [K]
$T_{Atm.}$	Atmosphärentemperatur [K]
T_B	Bürettentemperatur [K]
T_g	Gastemperatur [K]
T_R	Reaktortemperatur [K]
U_{TBP}	Bürettenumdrehungen durch Absorption durch TBP [-]
$V_{A/B}$	Molvolumen am Siedepunkt [m ³]
V_c	kritisches Molvolumen [m ³]
V_g	Volumen des Gasraumes [m ³]
$V_{Lsg.}$	Volumen der Flüssigphase [m ³]
V_S	Volumen der Absorptionssäule [m ³]
V_{TBP}^{RT}	TBP-Volumen bei Raumtemperatur [m ³]
V_p	Volumen eines Raschigringes [m ³]
•	
\dot{V}_{fl}	Volumenstrom der Flüssigphase [m ³ /s]
•	
\dot{V}_g	Volumenstrom der Gasphase [m ³ /s]
w_g	Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase [m/s]
w_{fl}	Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase [m/s]
w_{max}	maximale Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase [m/s]
w_{min}	minimale Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase [m/s]

x	Koordinate senkrecht zur Phasengrenze [m]
x_E	Umsatz des Eduktes E [-]
x_i	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase [-]
$x_{MCl,max}$	maximaler Umsatz des Metallchlorids [-]
x_∞	Reaktionsort [m]
$y_{i,Probe}$	Stoffmengenanteil in der Gasphase der Probe [-]
$y_{i,Reaktor}$	Stoffmengenanteil in der Gasphase des Reaktors [-]
y_i	Stoffmengenanteil in der Gasphase [-]
$y^*(x)$	gasseitiger Gleichgewichtsstoffmengenanteil an der Phasengrenze [-]
z	stöchiometrisches Verhältnis von diffundierender und vorgelegter Komponente [-]

Dimensionslose Kennzahlen

Fr_{fl}	flüssigphasenbezogene Froudezahl [-]
Fr_{fl,a_s}	auf Flüssigphase und spezifische Austauschfläche bezogene Froudezahl [-]
Ga_{fl}	flüssigphasenbezogene Galileizahl [-]
Re_{fl}	flüssigphasenbezogene Reynoldszahl [-]
Re_{fl,a_s}	auf Flüssigphase und spezifische Austauschfläche bezogene Reynoldszahl [-]
$Re_{fl,\varepsilon}$	auf Flüssigphase und Lückengrad bezogene Reynoldszahl [-]
Re_g	gasphasenbezogene Reynoldszahl [-]
$Sc_{i,fl}$	flüssigphasenbezogene Schmidtzahl der Komponente i [-]
$Sc_{i,g}$	gasphasenbezogene Schmidtzahl der Komponente i [-]
$Sh_{i,fl}$	flüssigphasenbezogene Sherwoodzahl der Komponente i [-]
We_{fl,a_s}	auf Flüssigphase und spezifische Austauschfläche bezogene Weberzahl [-]

Griechische und gemischte Symbole

α_i	$1 + \frac{V_{fl}}{V_g} H_i RT$ [-]
β_i	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
$\beta_{i,fl}$	flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]
$\beta_{i,g}$	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]
$\beta_{fl} a_s$	volumenbezogener flüssigseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]
$\beta_{i,0}$	auf die unberieselte Schütttschicht bezogener Stoffübergangskoeffizient [m/s]
δ	Filmdicke [-]
ε	Temperaturkoeffizient von TBP $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/mol K}$
ε	$\frac{k_1 k_2 C_{H_2S}}{L_{MS} 4 C_{M^{2+}}^0}$ [-]
ε	Lückengrad [-]
$\varepsilon_{A/B}$	Parameter des <i>Lennard-Jones-Potentials</i> [-]

ϕ_S	Säulenquerschnitt [m ²]
ϕ_i	Fugazitätskoeffizient eines Gases in der Flüssigkeit [-]
$\Phi_{P/E}$	Ausbeute des Produktes P bezogen auf das Edukt E [-]
γ	$\frac{S_{N_2/NO}}{2\alpha_{N_2}} + \frac{S_{N_2O/NO}}{2\alpha_{N_2O}} + \frac{\phi_{NH_3, frei/NO}}{\alpha_{NH_3}} + \frac{\phi_{H_2O/NO}}{\alpha_{H_2O}} - \frac{v_{ges.}}{\alpha_{H_2S}} \quad [-]$
Γ	Waschmittelverhältnis [-]
η_{ber}	berechnete dynamische Viskosität [mPas]
η_g	dynamische Viskosität der Gasphase [mPas]
η_{gem}	gemessene dynamische Viskosität [mPas]
η_{fl}	dynamische Viskosität der Flüssigphase [mPas]
ν_{fl}	kinematische Viskosität der Flüssigkeit [m ² /s ²]
$v_{ges.}$	$\frac{n_{H_2S}^0}{n_{NO}^r} \quad [-]$
v_i	stöchiometrischer Koeffizient [-]
ρ_g	Dichte der Gasphase [kg/m ³]
$\rho_{Lsg.}$	Dichte Lösung [kg/m ³]
ρ_{TBP}^{RT}	Dichte von TBP bei Raumtemperatur [kg/m ³]
σ	mittlerer kritischer Abstand von Komponente A und B [m]
σ_c	kritische Oberflächenspannung eines Raschigringes [kg/s ²]
σ_{fl}	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [kg/s ²]
τ	Expositionszeit [s]
Ω_{AB}	Kollisionsintegral nach <i>Chapman-Enskog</i> [-]
ξ_A	Parameter zur Beschreibung der Molekülumgebung [-]

Gemischte Ausdrücke

$\overline{\Delta C_{NO}}$	mittlere Konzentrationsdifferenz zwischen Phasengrenze und Flüssigkeitskern von NO [mol/l]
ΔE	Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel [j/mol]
ΔH_L	Lösungsenthalpie [j/mol]
$\frac{\epsilon_{A/B}}{K}$	Kraftkonstante des <i>Lennard-Jones-Potentials</i> [-]

11 Literaturverzeichnis

- [1] Journal Entsorgungspraxis; Bertelsmann Fachzeitschriften (Juli/August 1996)
- [2] Peters M. S.; Chem.-Ing.-Tech.; 10 (1969), 593
- [3] Kolb T., Leuckel W.; Chem.-Ing.-Tech.; 63 (1991), 758
- [4] Kolar J.; Stickstoffoxide und Luftreinhaltung; Springer Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hongkong (1990)
- [5] Umweltbundesamt; Daten zur Umwelt; Erich Schmidt Verlag (1997)
- [6] Journal Entsorgungspraxis; Bertelsmann Fachzeitschriften (Juni 1997)
- [7] Lahmann E.; Luftverunreinigung-Luftreinhaltung; Paul-Parey Verlag Berlin und Hamburg (1990)
- [8] Zeldovich J.; The Oxidation of Nitrogen in Combustions and Explosions; Acta physicochim. URSS. (1946), 577
- [9] Kremer H.; NO_x-Entstehung in Feuerungen; VGB TB3 10 (1984), 24
- [10] Hackl A. E.; Entstickung hinter Müllverbrennungen; Tagungsband UTEC 90 Linz (1990)
- [11] Thome´-Kozmiensky K. J.; Müllverbrennung und Umwelt 4; EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH Berlin (1990)
- [12] Thome´-Kozmiensky K. J.; Thermische Abfallbehandlung 2; EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH Berlin (1994), 555
- [13] L. & C. Steinmüller GmbH; Minderung der NO_x-Emission-Sekundärmaßnahmen; Firmenschrift (1991)
- [14] Quittek C.; Müllverbrennung und Rauchgasreinigung; EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH Berlin (1983)
- [15] Thomè E., Kürzinger K.; Ökologische und ökonomische Aspekte der Abgasreinigung; Manuskript Fachtagung Rauchgasreinigung 2000 (Sept. 1994)
- [16] Cleve U.; Kohlenstoffhaltige Adsorbentien als Katalysatoren zur NO_x-Reduktion und Rauchgasendreinigung; VBG-Kraftwerkstechnik 11 (1987)
- [17] Keller-Reinspack H. W.; Verfahren der S-H-L zur Rauchgasreinigung; in Müllverbrennung und Rauchgasreinigung; EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH Berlin (1983)
- [18] Schuch P. G.; Trockensorption von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefeldioxid aus Rauchgasen in einer halbtechnischen Versuchsanlage; Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2097; Westdeutscher Verlag Opladen (1983)
- [19] Deutsche Babcock Anlagen AG; Firmenschrift (Aug. 1992)
- [20] Linde GmbH; Firmenschrift (Jan. 94)
- [21] Fischer H. J.; Rauchgasentschwefelung nach dem Walther-Verfahren mit verwendbarem Endprodukt; Chemie-Technik 10 (1981) Nr.4, 297

- [22] Sada E., Kumazawa H., Machida H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 26 (1987); 1468
- [23] Hollemann A. F., Wiberg E.; *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; de Gruyter (1985), 1141
- [24] Sada E., Kumazawa H., Takuda Y.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1984), 85
- [25] Sada E., Kumazawa H., Hikosaka H.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986), 386
- [26] European Workshop; *Demonstration of New Processes for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Combustion Gases*; Frankfurt a. M. (1996)
- [27] Homann J.; *Gasvolumetrische Untersuchungen der Reaktion von Schwefelwasserstoff und seinen Verbindungen mit Stickstoffmonoxid*; Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin (1994)
- [28] Pierce J. A.; *J. Phys. Chem.* 33 (1929), 22
- [29] Dunncliff H. B., Mohammad S., Kishen J.; *J. Phys. Chem.* 35 (1931), 1721
- [30] Korsh M. P., Ivanovskii F. P.; *Zh. Prikl. Khim.* 31 (1958), 976
- [31] Härtel G., Peter S.; *Chem.-Ing.-Tech.* 58 (1986), 340
- [32] Linde KCA Dresden GmbH; *Verfahren zur Reinigung eines zumindest H₂S- und NO_x-haltigen Gasgemisches*; Patentschrift Nr. P42 18300.6
- [33] Kurtenacker A., Löschner H.; *Z. anorg. allg. Chem.* 238 (1938), 335
- [34] Seel F., Wagner M.; *Über die Umsetzung von Sulfiden mit Stickstoffmonoxid in wässrigen Lösungen*; *Z. anorg. allg. Chem.* 558 (1988), 189
- [35] McCandless F. P., Hodgson K. M., White R. H., Bowman J. D.; *Reduction of Nitric Oxide with Metal Sulfides*; *Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev.* 19 (1980), 108
- [36] Gmehling J., Kobe B.; *Thermodynamik*; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1992)
- [37] Schulz W., Navratil J.; *Science and Technology of Tributyl Phosphate Vol. I*; CRC Press. Inc. Florida (1984)
- [38] Yavuz Ö. N.; *Stickstoffmonoxidabsorption in regenerierbaren Kupfer-II-chloridhaltigen Tributylphosphatlösungen*; Dissertation am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin (1992)
- [39] Fogg P. G. T., Gerrard W.; *Solubility of Gases in Liquids*; John Wiley & Sons Ltd. West Sussex (1991)
- [40] *Handbook of Chemistry and Physics 50th Edition*; The Chemical Rubber Co. Ohio (1969-1970)
- [41] Härtel G. H.; *J. Chem. Eng. Data.* 30 (1985), 57
- [42] Danckwerts P. V.; *Gas-Liquid-Reactions*; McGraw-Hill Book Company (1970)
- [43] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition; McGraw-Hill Book Company (1987)
- [44] Dummer E.; *Zeitschr. Anorg. Chem.* 109 (1920), 31
- [45] Deckwer W.-D.; *Grundlagen der chemischen Technik; Reaktionstechnik in Blasensäulen*; Salle & Sauerländer Frankfurt a. M. (1985), 115
- [46] Wilke R., Chang P.; *AI Che-J.* 1 (1955), 264

- [47] Lulis M.A., Redcliff G.A.; *Can. J. Chem. Eng.* 46 (1968), 385
- [48] Sridhar T., Potter O.E.; *AI Che-J.* 23 (1977), 590
- [49] Akgerman A., Gainer J.L.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11/3 (1972), 373
- [50] Griffith W.P., Lewis J., Wilkinson G.; *J. Chem. Soc. London* (1958), 3993
- [51] Olander D.R., Benedict M.; *Nucl. Sci. Eng.* 15 (1963), 354
- [52] Schroeder I., Partington J.; *The Properties of Gases Vol. I*; Longmans Green New York (1949)
- [53] Tyn M.T., Calus W.F.; *Processing*, 21 (1975), No. 4, 16
- [54] Roddy J. W., Mrochek J.; *J. inorg. nucl. Chem.*; 28 (1966), 3019
- [55] Jander G., Blasius E.; *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*; S. Hirzel Verlag Stuttgart (1985)
- [56] Thoenes D.; *Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik*; Ullman Enzyklopädie; 1 (1972), 241
- [57] van Krevelen D. W., Hotijzer P. J.; *Rec. Trav. Chim.*, 67 (1948), 563
- [58] Gestrich W.; *Chem. Eng. Technol.*, 12 (1989), 33
- [59] Schrader H.; *Kältetechnik*, 10 (1958), 290
- [60] Schrewe G.; *Druckverlust, Flüssigkeitsinhalt und Stoffübertragung in berieselten Kugelschüttungen*, Mitteilung d. Forschungsgruppe Wärme- u. Kältetechnik im Max-Planck-Institut f. Strömungsforschung, Göttingen, Bericht Nr. 87, (1958)
- [61] Mersmann H., Hofer H., Stichelmair J.; *Chem.-Ing.-Tech.*, 51 (1979), 157
- [62] Brauer H.; *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung*, Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt a. M., (1971)
- [63] Semmelbauer R.; *Chem. Eng. Sci.*, 22 (1967), 1237
- [64] Reichelt W.; *Strömung und Stoffaustausch in Füllkörperapparaten bei Gegenstrom einer flüssigen und einer gasförmigen Phase*, Verlag Chemie Clausthal (1973)
- [65] Kassatkin A.G.; *Chemische Verfahrenstechnik*, Bd. 2, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 4. Aufl., Leipzig (1961)
- [66] Chilton T.H., Colburn A.P., *Ind. Eng. Chem.*, 27 (1935) 3
- [67] Onda K., Takeuchi H.; Okuumoto Y.; *J. Chem. Eng. Japan*, 1 (1968), 56
- [68] Onda K., Sada E., Murase Y.; *AIChE J.*, 5 (1959), 235
- [69] Brauer H.; *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion*, Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt a. M., (1971)
- [70] *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 66th Edition (1985-1986), F44
- [71] Olbregts J.; *Int. J. Chem. Kinet.*, 17 (1985), 835 – 848
- [72] Reichelt W.; *Strömung und Stoffaustausch in Füllkörperapparaten*, Verlag Chemie Weinheim (1974)
- [73] Satterfield C.N.; *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press Cambridge Massachusetts and London (1970)

-
- [74] Handbook of Chemistry and Physics 66th Edition; The Chemical Rubber Co. Ohio (1985-1986), F44
- [75] Taylor R., Krishna R.; Multicomponent Mass Transfer, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1993

Anhang 1

A1.1 Literaturangaben zur Löslichkeit von H₂O in TBP

Die Sättigungskonzentration der Komponente i in TBP ist:

$$C_{i,TBP}^* = \frac{n_i}{V_{Lsg.}} \quad (A1.1)$$

Mit der vereinfachenden Annahme $V_{Lsg.} = V_{TBP}$ errechnet sich das Lösungsvolumen zu:

$$V_{Lsg.} = \frac{n_{TBP} M_{TBP}}{\rho_{TBP}} \quad (A1.2)$$

Der Molenbruch der Komponente i in TBP ist:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_{TBP}} \quad (A1.3)$$

Durch Umformung von Gl. (A1.3) nach n_i und Einsetzen des erhaltenen Ausdrucks und von Gl. (A1.2) in Gl. (A1.1) ergibt sich Gl. (31):

$$C_{i,TBP}^* = \frac{x_i}{1 - x_i} \frac{\rho_{TBP}}{M_{TBP}} \quad (31)$$

bzw.

$$x_i = \frac{M_{TBP} C_i^*}{\rho_{TBP} + C_i^* M_{TBP}} \quad (A1.4)$$

Eine Beziehung für den thermodynamischen Henrykoeffizienten lautet:

$$H_i^* = \frac{p_i}{x_i} \quad (A1.5)$$

Mit $H_i = C_i^*/p_i$ und Gl. (4) ergibt sich für den Henrykoeffizienten in mol/l bar:

$$H_i = \frac{\rho_{\text{TBP}} + C_i^* M_{\text{TBP}}}{M_{\text{TBP}} H_i^*} \quad (\text{A1.6})$$

H_i^* berechnet sich aus der Anfangssteigung der Auftragung des Partialdruckes p_i gegen x_i . Für den Dampfdruck p_i der gelösten Komponente gilt:

$$p_i = a_i p_i^0 \quad (\text{A1.7})$$

Wobei p_i^0 der Dampfdruck der reinen Komponente i und a_i der Aktivitätskoeffizient ist. In idealen Lösungen ist $a_i = x_i$ (*Raoult'sches Gesetz*), für nicht ideale Lösungen weicht a_i von x_i ab und muß für jedes x_i experimentell bestimmt werden.

In [54] findet sich eine Zuordnung von $a_{\text{H}_2\text{O}}$ zu $x_{\text{H}_2\text{O}}$ für das System H₂O/TBP bei 25°C. Mit diesen Werte kann gemäß Gl. (A1.7) der Wasserdampfpartialdruck für jeden Molenbruch berechnet werden. In [40] ist ein Wert für $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ bei 25°C von 23,76 Torr (0,0317 bar) angegeben.

In Abb. A1.1 sind die Dampfdruckkurven für H₂O in TBP für den idealen und den realen Fall dargestellt.

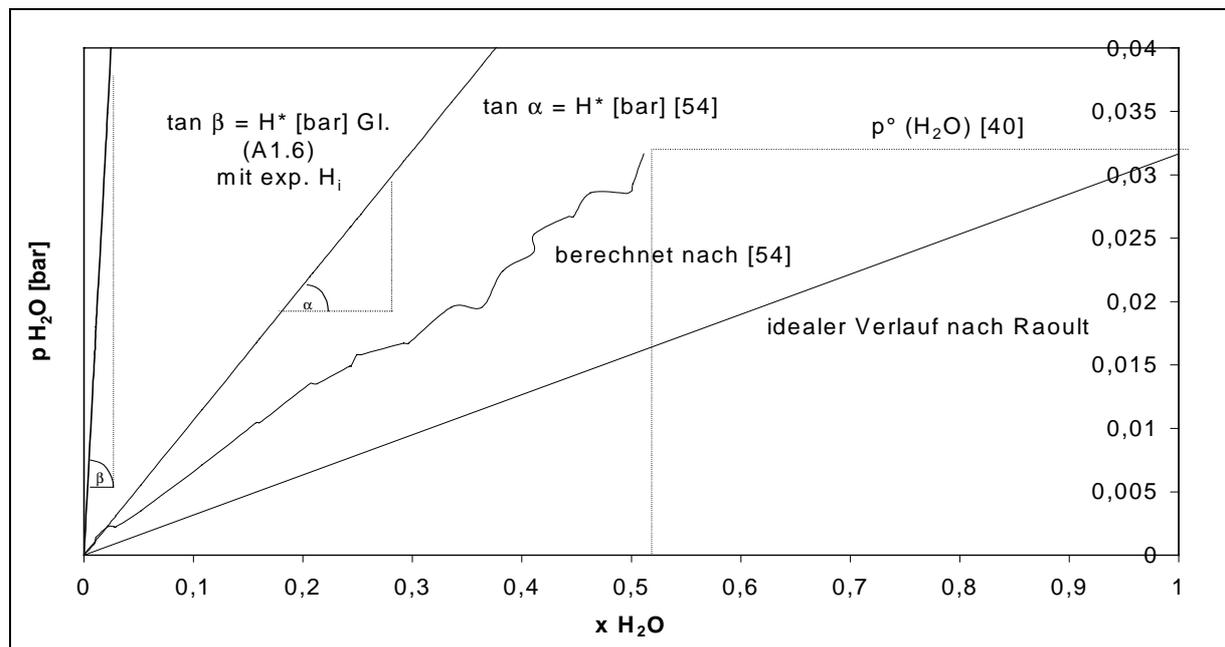


Abb. A1.1: Dampfdruckkurven für H₂O in TBP für den idealen und den realen Fall [54] sowie die Anfangssteigungen zur Berechnung des thermodynamischen Henrykoeffizienten von H₂O bei 25 °C.

Das System H₂O/TBP zeigt deutliche Abweichungen vom idealen Verhalten.

Die aus den Literaturwerten erhaltene Anfangssteigung (s. Abb. A1.1, $\tan\alpha$) liefert einen thermodynamischen Henrykoeffizienten von H₂O in TBP bei 25°C von $H_{\text{H}_2\text{O}}^* = 0,106$ bar.

In [37] finden sich Angaben zur Sättigungskonzentration von H₂O in TBP für einen Temperaturbereich von 10°C bis 60°C in mol H₂O pro kg TBP (Molalität). Durch Multiplikation mit der Dichte der Lösung ergibt sich die Sättigungskonzentration in mol/l. Näherungsweise wurde die Dichte gemäß Gl. (26) berechnet, da die Abweichungen zu den wassergesättigten Lösungen gering sind [37].

Tab. A1.1: Berechnung der Sättigungskonzentration von H₂O in TBP aus Literaturdaten ([37]).

T [C°]	C _{H₂O} ^m [mol/kg] [37]	ρ _{TBP} [kg/l] Gl. (26)	C _{H₂O} [*] [mol/l]
10	4,3	0,98545	4,237
40	3,66	0,95995	3,513
50	3,54	0,95145	3,368
60	3,41	0,94295	3,215

Durch Interpolation ergibt sich für die Sättigungskonzentration bei 25°C einen Wert von 3,896 mol/l.

Mit diesem Wert und dem thermodynamischen Henrykoeffizienten von 0,106 bar ergibt sich gemäß Gl. (A1.6) ein Henrykoeffizient von H₂O in TBP bei 25°C von 71 mol/l bar.

Eine Extrapolation auf 25°C in Abb. 7 liefert einen Henrykoeffizienten von 4,651 mol/l bar. Mit diesem Wert ergibt sich gemäß Gl. (A1.6) ein thermodynamischer Henrykoeffizient von 1,623 bar. Die für diesen thermodynamischen Henrykoeffizienten notwendige Anfangssteigung (tanβ) ist in Abb. A1.1 mit aufgetragen.

Die sehr starke Abweichung der thermodynamischen Henrykoeffizienten von H₂O in TBP bei 25°C kann nur mit dem nicht idealen Verhalten des Systems erklärt werden. Die Werte der Anfangssteigungen in Abb. A1.1. sind den Aktivitätskoeffizienten bei niedrigen Konzentrationen proportional. Diese können nur ungenau bestimmt werden. Möglicherweise ist eine linearisierte Auftragung entsprechend der Beziehung von *Clausius-Clapeyron* (Gl. (29)) für das System H₂O/TBP nicht gerechtfertigt (Abb. 7), da diese ideales Verhalten voraussetzt. Die Standardabweichung der Auftragung in Abb. 7 ist jedoch akzeptabel.

A1.2 Untersuchungen zur Viskosität von TBP-Lösungen

Die Konstanten für reines TBP in Gl. (35) lauten: A = -5,315; B = 1942 K für η in mPas und T in K.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (35)$$

Tab. A1.2 : Dynamische Viskositäten für reines TBP, nach Gl. (35) und mit einem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter gemessen

T [°C]	η_{ber} [mPas]	η_{gem} [mPas]	Abw [%]
30	2,977	3,14	-5,46
35	2,684	2,85	-6,20
40	2,427	2,45	-0,96
45	2,201	2,08	5,51
50	2,003	1,89	5,64
55	1,828	1,73	5,34
60	1,672	1,6	4,32
65	1,534	1,49	2,88
70	1,411	1,3	7,87
75	1,301	1,28	1,61
80	1,202	1,17	2,67
85	1,113	0,96	13,77
90	1,033	0,85	17,73
95	0,961		
100	0,895	mitt. Abw. [%]	4,21
105	0,836		
110	0,782		
115	0,732		
120	0,687		
125	0,646		
130	0,608		

A1.3 Berechnung der Platzwechselenergie in TBP

Der Parameter ξ_A aus Gl. (41) berechnet sich aus den Molvolumina von Gas (A) und Lösungsmittel (B) gemäß:

$$\xi_A = 6 \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (42)$$

Tab. A1.3 : Berechnung von ξ_A aus den Molvolumina

	H ₂ S	NO	N ₂ O	TBP
V_A [cm ³ /mol]	35	23,6	34,32	357
ξ_A [-]	4,07	3,82	4,06	-

Die Platzwechselenergie eines Lösungsmittelmoleküls berechnet sich gemäß:

$$E_{\text{BB}} = \frac{R \ln\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) + \frac{R}{2} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (44)$$

Tab. A1.4 : Berechnung der Platzwechselenergie von TBP (R = 8,314 [J/mol/K])

T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	η ₁ [mPas]	η ₂ [mPas]	E _{TBP} [J/mol]
30	40	2,977	2,427	17426,54
30	50	2,977	2,003	17446,67
30	60	2,977	1,672	17466,38
30	70	2,977	1,411	17485,69
40	50	2,427	2,003	17468,12
40	60	2,427	1,672	17488,26
40	70	2,427	1,411	17508,01
50	60	2,003	1,672	17509,70
50	70	2,003	1,411	17529,86
60	70	1,672	1,411	17551,27
			$\bar{E}_{1,\text{TBP}}$ [J/mol]	17488,05
80	90	1,202	1,033	17634,42
80	100	1,202	0,895	17654,64
80	110	1,202	0,782	17674,49
80	120	1,202	0,687	17694,00
80	130	1,202	0,608	17713,17
80	140	1,202	0,541	17732,02
90	100	1,033	0,895	17676,00
90	110	1,033	0,782	17696,23
90	120	1,033	0,687	17716,11
90	130	1,033	0,608	17735,65
90	140	1,033	0,541	17754,86
100	110	0,895	0,782	17717,57
100	120	0,895	0,687	17737,82
100	130	0,895	0,608	17757,72
100	140	0,895	0,541	17777,29
110	120	0,782	0,687	17759,15
110	130	0,782	0,608	17779,41
110	140	0,782	0,541	17799,33
120	130	0,687	0,608	17800,72
			$\bar{E}_{2,\text{TBP}}$ [J/mol]	17736,85

Die Diffusionskoeffizienten von 30°C bis 70°C wurden mit $\bar{E}_{1,\text{TBP}}$, die von 90°C bis 130°C mit $\bar{E}_{2,\text{TBP}}$ berechnet.

A1.4 Abschätzung der Phasengrenzfläche bei niedrigen Rührerdrehzahlen

Bei einem kleinen Verhältnis von Rührfischlänge zu Reaktordurchmesser, einer Rührerdrehzahl von 300 Upm (± 15 Upm) und einem TBP-Volumen von 50 ml bis 56 ml (s. Messungen aus Kap. 2.6.2 und 5) ist die Flüssigkeitsoberfläche kaum in Bewegung. Die Phasengrenzfläche kann gemäß Gl. (55) aus der inneren Reaktorquerschnittsfläche $F_{R,i}$ berechnet werden:

$$F_{PG} = F_{R,i} f \quad (55)$$

Der Faktor f gibt die Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche durch die Rührerbewegung an und wurde wie folgt ermittelt:

Aus einer dünnen Polyethylenfolie („Cellophanfolie“) wurde die kreisförmige innere Reaktorquerschnittsfläche plan ausgeschnitten und gewogen.

In einem Sandbad wurde die zunächst plane Sandoberfläche abschätzend durch Erzeugung kleinerer Erhebungen und Senken in der Weise verändert, wie es bei der Flüssigkeitsoberfläche durch die Rührerbewegung der Fall war.

Die so veränderte Sandoberfläche wurde mit neuer Polyethylenfolie gleichen Typs (s.o.) exakt bedeckt. Auf dieser Folie wurde draufsichtig ein Kreis mit dem Durchmesser der inneren Reaktorquerschnittsfläche nachgezeichnet, ausgeschnitten (plane Fläche unregelmäßig) und gewogen. Dieses Vorgehen wurde mehrmals wiederholt.

Der Faktor f ergibt sich aus dem Quotienten der Masse der variierten Folienfläche m_{var} und der Masse der planen Folienfläche m_{plan} .

$$f = \frac{m_{var}}{m_{plan}} \quad (A1.8)$$

Als Mittelwert wurde $f = 1,15$ erhalten.

A1.5 Der Einfluß gelöster Salze

A1.5.1 Der Einfluß auf die physikalische Löslichkeit

Die Reaktion von NO mit H₂S in TBP wurde auch unter Zusatz von FeCl₂ bzw. CuCl₂ untersucht, weshalb der Einfluß der gelösten Salze auf die physikalische Löslichkeit von H₂S und NO von Interesse ist.

Die physikalische Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit verändert sich bei Anwesenheit gelöster Salze, was im wesentlichen ein Effekt der steigenden Ionenstärke ist. In [42] wird folgende Abhängigkeit des Henrykoeffizienten von der Ionenstärke angegeben:

$$\log\left(\frac{H_0}{H}\right) = hI \quad (\text{A1.9})$$

H_0 ist der Henrykoeffizient in salzfreier Lösung, I die Ionenstärke gemäß

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (\text{A1.10})$$

(c_i : Konzentration der Ionenkomponente, z_i Ladung) und h ein additiv aus einem gasspezifischen Anteil h_g und den ionenspezifischen Anteilen h_+ und h_- zusammengesetzter Faktor. Während die Ionenstärke gemäß Gl. (A1.10) berechenbar ist, existieren keine Literaturwerte für h mit TBP als Lösungsmittel.

Der Einfluß von FeCl_2 auf die Löslichkeit von Gasen wurde unter Verwendung von N_2 und NH_3 untersucht. Diese gehen keine Reaktion mit wasserfreiem FeCl_2 ein, die die physikalische Absorption beeinflusst (s. Kap. 5) und sind beispielhaft für ein schlecht- und ein gutlösliches Gas. Der Einsatz von FeCl_2 bei anderen Messungen erfolgte bei 30°C und 90°C . Diese Temperaturen werden auch hier untersucht.

Der für die Messungen gewählte Konzentrationsbereich von FeCl_2 umfaßt alle bei anderen Untersuchungen eingesetzten FeCl_2 -Konzentrationen.

Bei der Bestimmung der Henrykoeffizienten von N_2 und NH_3 in FeCl_2 -haltigen TBP-Lösungen wurde für jedes Gas jeweils das in Kap. 2.3.3 beschriebene Verfahren angewendet.

Tabelle A1.5 enthält die Meßergebnisse.

Tab. A1.5: Die Henrykoeffizienten von NH_3 und N_2 in FeCl_2 -haltigen TBP-Lösungen bei 30°C und 90°C mit Angabe der prozentualen Abnahme.

C_{FeCl_2} [mol/l]	H_{NH_3} [mol/l/bar]	Abnahme [%]	H_{N_2} [mol/l/bar]	Abnahme [%]
30°C				
0,000	0,42745	0,00	0,004100	0,00
0,001	0,42740	0,01	0,004099	0,02
0,005	0,42658	0,20	0,004103	-0,07
0,010	0,42734	0,03	0,004085	0,37
0,030	0,42475	0,64	0,004094	0,15
0,100	0,42148	1,42	0,004019	2,02
0,200	0,41875	2,08	0,003899	5,16
0,300	0,41106	3,99	0,003896	5,24
90°C				
0,000	0,23844	0,00	0,005730	0,00
0,001	0,23842	0,01	0,005729	0,01
0,005	0,23813	0,13	0,005727	0,05
0,009	0,23836	0,03	0,005721	0,16
0,028	0,23806	0,16	0,005723	0,13
0,095	0,23654	0,80	0,005680	0,88
0,189	0,23553	1,24	0,005596	2,40
0,284	0,23343	2,15	0,005565	2,97

Die Abbildungen A1.2 und A1.3 zeigen die prozentuale Abnahme der Henrykoeffizienten von N_2 und NH_3 mit zunehmender FeCl_2 -Konzentration.

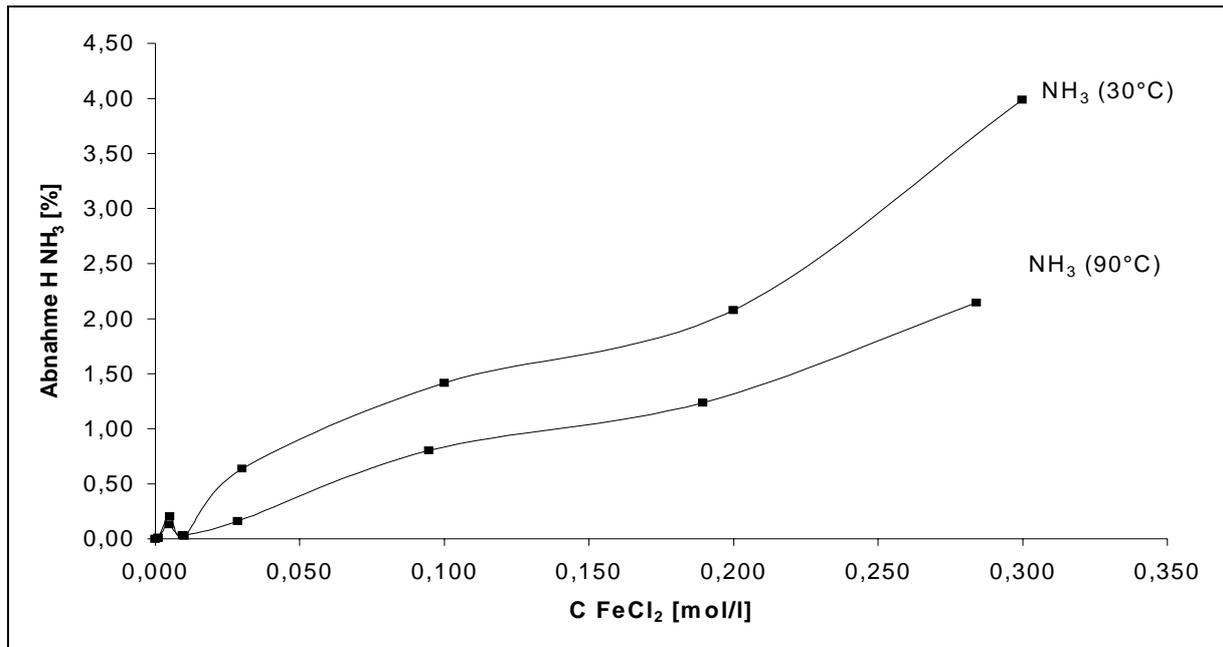


Abb. A1.2: Die prozentuale Abnahme des Henrykoeffizienten von NH₃ in FeCl₂-haltigen TBP-Lösungen mit der Zunahme der FeCl₂-Konzentration bei 30°C und 90°C. Verbindungslinien folgen keinem formalen Zusammenhang.

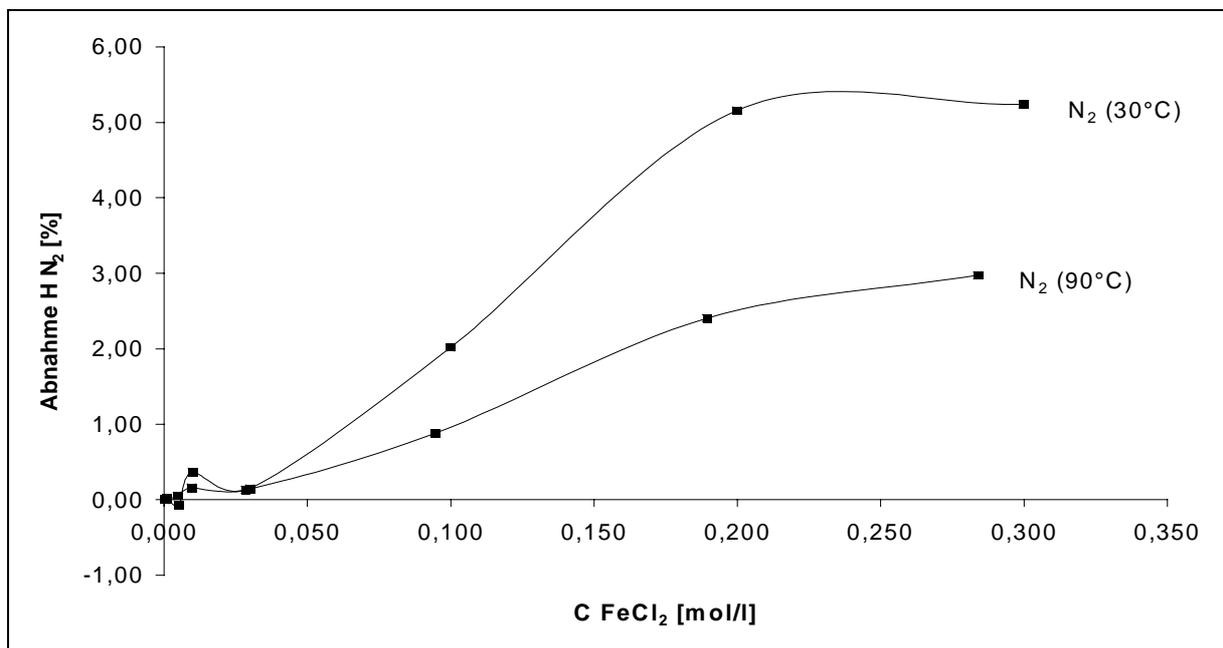


Abb. A1.3: Die prozentuale Abnahme des Henrykoeffizienten von N₂ in FeCl₂-haltigen TBP-Lösungen mit der Zunahme der FeCl₂-Konzentration bei 30°C und 90°C. Verbindungslinien folgen keinem formalen Zusammenhang.

Wie aus Tabelle A1.5 zu entnehmen ist, muß die Abnahme der Löslichkeit bei gut- und schlecht löslichen Gasen in TBP nur bei 30°C und hier oberhalb einer FeCl₂-Konzentration

von 0,2 mol/l berücksichtigt werden. Zur Abschätzung der Löslichkeitsdegression anderer Gase werden die Werte aus Tabelle A1.5 verwendet.

Der Einfluß der Ionenstärke auf die Gaslöslichkeit nimmt, wie den Abbildungen A1.2 und A1.3 zu entnehmen ist, mit steigender Temperatur ab, und ist bei schlecht löslichen Gasen stärker als bei gut löslichen. Diese Tendenzen entsprechen Angaben in der Literatur [42], wo u.a. die Systeme He/H₂O/FeCl₂ und NH₃/H₂O/FeCl₂ untersucht wurden.

A1.5.2 Der Einfluß auf die Dichte

Die Änderung der Dichte mit dem FeCl₂-Gehalt wurde mit einem Pyknometer bei 30°C und 90°C untersucht. Das Meßprinzip beruht auf der Einwaage eines mit hoher Genauigkeit in das thermostatisierte Pyknometer abgefüllten Lösungsvolumens. Tabelle A1.6 enthält die Meßergebnisse bei einigen ausgewählten FeCl₂-Konzentrationen.

Tab. A1.6: Die mit einem Pyknometer gemessenen Dichten bei höheren FeCl₂-Konzentrationen mit Angabe der prozentualen Abweichung vom Meßwert bei reinem TBP.

C FeCl ₂ [mol/l]	ρ [g/ml]	Zunahme [%]
30°C		
0,000	0,9711	-
0,100	0,9711	0
0,200	0,9793	0,84
0,300	0,9896	1,91
90°C		
0,000	0,9180	-
0,095	0,9152	-0,30
0,189	0,9236	0,61
0,284	0,9275	1,03

Die gemäß Gl. (26) errechneten Dichten von reinem TBP betragen bei 30°C 0,9685 g/ml und bei 90°C 0,9175 g/ml, was eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus Tabelle A1.6 bedeutet. Aufgrund der geringen Änderung der Dichte durch die Volumenzunahme der Lösung mit steigender FeCl₂-Konzentration in dem betrachteten Konzentrationsbereich, werden stets die nach Gl. (26) berechneten Werte verwendet.

A1.5.3 Der Einfluß auf die dynamische Viskosität

Bei 30°C und 90°C wurde die Zunahme der dynamischen Viskosität mit der FeCl₂-Konzentration mit einem *Ubbelohde*-Viskosimeter untersucht.

Abbildung A1.4 zeigt ein *Ubbelohde*-Viskosimeter.

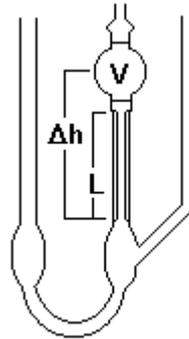


Abb. A1.4: Kapillar-Viskosimeter nach *Ubbelohde*

Zur Viskositätsmessung wird die Lösung in das Viskosimeter gebracht und die Zeit gemessen, die eine durch zwei Meßebenen definierte Flüssigkeitsmenge (V) braucht, um durch eine Kapillare mit der Länge L und dem Durchmesser R zu fließen. Nach dem *Hagen-Poiseuille*-Gesetz gilt:

$$\eta = \frac{4 R^4 \Delta h g}{8 V L} \rho t \quad (\text{A1.11})$$

Die Gerätekonstante K_v beinhaltet alle konstanten Größen ($g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$):

$$K_v = \frac{4 R^4 \Delta h g}{8 V L} \quad (\text{A1.12})$$

Damit errechnet sich die dynamische Viskosität zu:

$$\eta = K_v \rho t \quad (\text{A1.13})$$

(die kinematische Viskosität ist $\nu = \eta/\rho$).

Tabelle A1.7 enthält die Meßwerte.

Tabelle A1.7: Mit einem *Ubbelohde*-Kapillar-Viskosimeter gemessene dynamische Viskositäten bei verschiedenen FeCl_2 -Konzentrationen und die prozentualen Abweichungen vom Meßwert in reinem TBP.

C_{FeCl_2} [mol/l]	η [mPas]	Abw. [%]	C_{FeCl_2} [mol/l]	η [mPas]	Abw. [%]
30°C			90°C		
0,000	3,050	-	0,000	0,983	-
0,001	3,052	0,07	0,001	0,982	-0,09
0,005	3,045	-0,16	0,005	0,989	0,61
0,010	3,058	0,25	0,009	0,988	0,50
0,030	3,123	2,41	0,028	0,996	1,32
0,100	3,215	5,41	0,095	1,007	2,46
0,200	3,356	10,03	0,189	1,014	3,18
0,300	3,498	14,70	0,284	1,031	4,87

Die Zunahme der Viskosität ist erst bei FeCl_2 -Konzentrationen oberhalb 0,1 mol/l bei 30°C nennenswert.

A1.5.4 Der Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten

Aufgrund der nur geringen Änderungen der Viskositäten mit dem FeCl_2 -Gehalt bei 30°C und 90°C in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 0,1 mol/l, wird auf eine Berechnung der Änderung der Diffusionskoeffizienten verzichtet. Für diesen Konzentrationsbereich werden die Diffusionskoeffizienten in reinem TBP verwendet. Die Richtigkeit dieses Vorgehens wird auch in Kap. A1.5.5 bestätigt.

A1.5.5 Der Einfluß auf den Stoffübergangskoeffizienten

Die Abhängigkeit der Viskosität bzw. des Diffusionskoeffizienten von der Salzkonzentration erfordert die Untersuchung des Stoffübergangskoeffizienten bei Anwesenheit eines Salzes. Die Absorption von NO und H_2S wurde auch unter Zusatz von FeCl_2 untersucht.

Die in Kap. A1.5.4 formulierte Annahme, der Diffusionskoeffizient ändere sich in dem hier interessierenden FeCl_2 -Konzentrationsbereich nicht wesentlich, sollte gemäß Gl. (50) auch für den Stoffübergangskoeffizienten gelten. Diese Aussagen sollen hier überprüft werden.

Es wurde der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient von N_2O untersucht, da es keine Reaktion mit FeCl_2 eingeht, die den physikalischen Stoffübergang beschleunigen würde.

Tabelle A1.8 enthält die Meßergebnisse.

Tab. A1.8: Volumenbezogene Stoffübergangskoeffizienten von N_2O in $FeCl_2$ -haltigen TBP-Lösungen, $V_{TBP}^{22^\circ C} = 50$ ml, RDZ = 500 Upm. Die prozentuale Abnahme ist auf den Wert in reinem TBP bezogen.

C_{FeCl_2} [mol/l]	$\beta_{fl,N_2O} a_s$ [min^{-1}]	Abnahme [%]
30°C		
0,000	0,487	-
0,100	0,484	0,5
0,200	0,476	2,2
0,300	0,463	4,9
90°C		
0,000	0,906	-
0,095	0,903	0,3
0,189	0,888	2,0
0,284	0,873	3,6

Die geringe Abnahme der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten ist mit der Zunahme der Viskosität und der damit verbundenen Abnahme der Diffusionskoeffizienten zu erklären, kann jedoch bei den untersuchten $FeCl_2$ -Konzentrationen als vernachlässigbar angesehen werden. Die Werte der prozentualen Abnahme der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten können gemäß Gl. (50) auch für die Diffusionskoeffizienten von N_2O , bzw. in ihrer Quantität exemplarisch für andere Gase, angenommen werden. In der Literatur ist keine formale Beziehung zwischen Viskosität und der Filmdicke δ angegeben (s. Gl. (50)). Diese wird als konstant angenommen.

Die Erhöhung der Rührerdrehzahl von 300 Upm (s. Tab. 16) auf 500 Upm führt zu einer Verdopplung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten, was im wesentlichen auf die Vergrößerung der Phasengrenzfläche zurückzuführen ist. Diese ist jedoch ab einer gewissen Rührerdrehzahl aufgrund der einsetzenden Tromben- und Blasenbildung kaum abschätzbar.

Anhang 2

A2.1 Beobachtungen bei der Reaktion in der gasvolumetrischen Anlage

Der zuerst mit H_2S und anschließend mit NO befüllte Reaktor wurde geschlossen und der Rührer eingeschaltet ($t = 0$). Die Reaktionen von NO mit H_2S finden unter Volumenabnahme der Gasphase statt. Der Druckabfall setzt erst nach einer Induktionszeit ein, die mit steigender Reaktionstemperatur sinkt (ca. 4 min bei 30°C , ca. 15 s bei 130°C).

Wenige Sekunden nach der Befüllung des Reaktors mit NO verfärbt sich die Lösung zunächst hellgelb. Zu diesem Zeitpunkt wird in der flüssigen Phase eine Temperaturerhöhung um ca. 5 – 10 K gemessen. Ein Druckanstieg wird zu diesem Zeitpunkt nicht beobachtet. Anschließend fällt die Temperatur schnell auf die eingestellte Temperatur zurück, während die meßbare NO -Absorption einsetzt. Mit fortschreitendem Reaktionsumsatz vertieft sich die Farbe der Lösung von gelb über rot-orange bis zu rot-braun, während feinkörnige gelbe Schwefelpartikel auszufallen beginnen. Die Farbintensität der Lösung nimmt mit steigender Reaktionstemperatur ab. An der Reaktorwandung kommt es zu Ablagerungen gelben Schwefels, die zu geringen Anteilen eine rot gefärbte Verbindung enthalten, welche sich nach beendigter Reaktion in gelben Schwefel umwandelt. Das Ende der Reaktion ist durch eine verlangsamte NO -Absorption sowie durch eine schnelle Farbaufhellung gekennzeichnet. Nach beendigter Reaktion behält die Lösung bei jeder Reaktortemperatur eine hellgelbe Farbe bei.

Die Beobachtungen lassen folgende Annahmen zu:

Die kurzzeitige Temperaturerhöhung am Anfang der Reaktion bewirkt einen Druckanstieg in der Gasphase, der durch die bereits einsetzende NO - und H_2S -Absorption kompensiert wird, so daß der Gesamtdruck konstant bleibt, obwohl Reaktion stattfindet. Der anschließende Druckabfall im Reaktor ist durch Temperaturrückgang und Eduktabsorption verursacht, wodurch die anfänglich nicht meßbare Eduktabsorption mit der ersten NO -Förderung wieder ausgeglichen wird.

Die Schwefelbilanz ist stets erfüllt (s. Kap. 4.1.1). Die Farbveränderung während der Reaktion deutet folglich auf intermediär gebildete Polysulfide (S_x^{2-}) hin, welche instabil sind und wieder in Sulfidionen und Schwefel zerfallen. Die Farbintensität der Polysulfide nimmt mit der Kettenlänge zu, während die Stabilität sinkt [23]. Mit steigender Temperatur nimmt folglich der Anteil an langkettigen Polysulfiden und damit die Farbintensität ab.

Die Stoffbilanz gemäß den Gl. (61-64) (s. Kap. 4) wird durch diesen Prozeß nicht beeinflusst.

A2.2 Gaschromatographische Bestimmung von NO, H₂S, N₂ und N₂O

Es wurde ein Gaschromatograph vom Typ Sichromat 1 der Firma Siemens mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Als stationäre Phase diente eine mit "HayeSep Q 80/100 mesh" gepackte Säule. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Meßwerterfassung erfolgte mit einem Integrator vom Typ HP3390 der Firma Hewlett Packard. Die Probeninjektion in den Injektor erfolgte mit einer gasdichten Spritze. Das Probevolumen betrug stets 200 µl.

Vor jeder Messung wurde mit den Reingasen (NO, N₂, N₂O, H₂S) kalibriert.

Die Probenahme aus dem Gasraum des Reaktors erfolgte nach beendigter Reaktion durch ein Septum. Im Reaktor herrschte stets ein definierter Überdruck gegenüber dem Außendruck. Auch nach Abkühlen des Probegases auf Raumtemperatur in der Spritze und der damit verbundenen Volumenkontraktion, konnte so zwischen Probenahme und Injektion keine Außenluft in die Spritze dringen.

Die Bestimmung der Gasphasenkonzentration im Reaktor für NO, N₂, N₂O und H₂S erfolgte gut reproduzierbar über die Peakflächen.

Tritt nach der Probenahme keine Außenluft in die Spritze, so gilt für den Molenbruch des Gases i in der Gasphase bei der Probeninjektion

$$y_{i,Probe} = y_{i,Reaktor} \quad (A2.1)$$

und damit für ideale Gase:

$$C_{i,g}^{Reaktor} = \frac{y_{i,Probe} p_{ges.}^{Reaktor}}{RT_R} \quad (A2.2)$$

Im folgenden entfällt der Index „Reaktor“.

Erfolgt die Probenahme bei gleichem Außendruck und gleicher Außentemperatur wie die Kalibrierung mit dem Reingas, so errechnet sich $y_{i,Probe}$ gemäß:

$$y_{i,Probe} = \frac{\text{Peakfläche}_{i,Probe}}{\text{Peakfläche}_{i,Reingas}} \quad (A2.3)$$

Bei eingestelltem Phasengleichgewicht am Ende der Reaktion gilt für ideale Gase:

$$\frac{C_{i,fl}}{C_{i,g}} = H_i RT_R \quad (A2.4)$$

Die gesamte Molmenge der Komponente i im Reaktor berechnet sich gemäß:

$$n_i^{\text{ges.}} = C_{i,g} V_g + C_{i,fl} V_{fl} \quad (\text{A2.5})$$

Mit Hilfe der o.g. Beziehungen kann die Stoffmenge an NO, N₂, N₂O und H₂S in der Gas- und Flüssigphase des Reaktors gaschromatographisch bestimmt werden.

Die Ofentemperatur des Gaschromatographen betrug 100°C, der Volumenstrom des Trägergases Helium 35 ml/min.

Die Peakintegration erfolgte bei hoher Rauschunterdrückung. Geringe Tailings konnten durch eine Extrapolationsfunktion am Integrator kompensiert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messung der Gasphasenkonzentration wurde wie folgt überprüft: Im zuvor evakuierten Reaktor wurden verschiedene Partialdruckverhältnisse von H₂S und N₂ und damit verschiedene Verhältnisse der Molenbrüche eingestellt. Für jedes Verhältnis wurde eine Probe entnommen und injiziert. Zuvor wurde mit dem jeweiligen Reingas kalibriert. Die Molenbrüche wurden gemäß Gl. (A2.3) berechnet und mit den eingestellten Molenbrüchen

$$y_i = \frac{p_i}{p_{\text{ges.}}} \quad (\text{A2.20a})$$

verglichen. Ebenso wurde mit einem NO/N₂O-Gasgemisch verfahren.

Die mittlere Abweichung zwischen den über die Peakflächen berechneten Molenbrüchen und den eingestellten Partialdrücken betrug für jedes Gas weniger als 3%.

Um bei der Probenahme das Eindringen von Außenluft in die Probespritze zu verhindern, mußte im Reaktor folgender Druck herrschen (T in K):

$$p_R \geq p_{\text{Atm.}} \frac{T_R}{T_{\text{Atm.}}} \quad (\text{A2.6})$$

Abbildung A2.1 zeigt ein typisches Chromatogramm eines Gasgemisches aus N₂, NO, N₂O, NH₃, H₂O und H₂S.

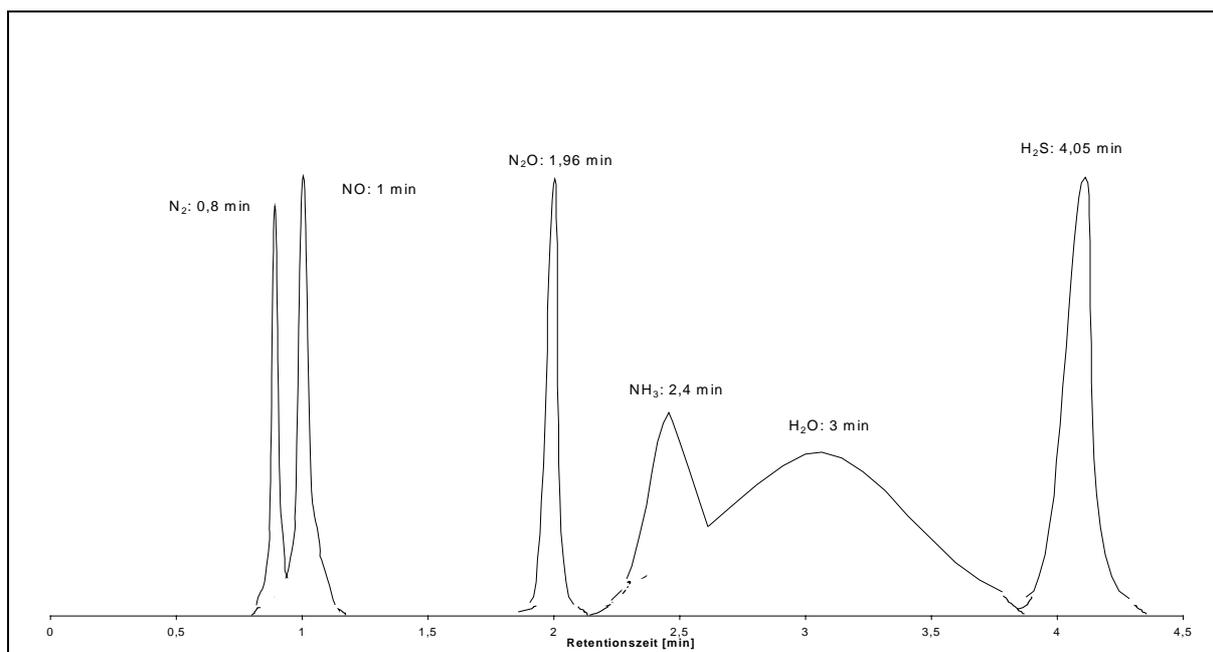
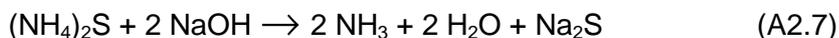


Abb. A2.1: Typisches Chromatogramm mit Angabe der Retentionszeiten. Die Peakflächen für NH₃ und H₂O sind aufgrund des starken Tailings nicht auswertbar.

A2.3 Titrimetrische Bestimmung von NH₃

Aufgrund der starken Überlagerung (Tailing) des NH₃- und H₂O-Peaks im Chromatogramm, konnten diese Substanzen nicht quantitativ chromatographisch bestimmt werden (s. Abb. A2.1).

Nach der gaschromatographischen Untersuchung wurden durch ein Septum 5 ml Natronlauge in den Reaktor gegeben, um entstandenes Ammoniumsulfid in NH₃ und Natriumsulfid zu überführen:



Der Gasraum des zuvor geschlossenen Reaktors wurde nun bei 100°C kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Ein am Reaktordeckel angebrachter Hahn wurde zu einer Waschflasche hin geöffnet, die 250 ml einer 0,1 molaren HCl-Maßlösung enthielt.

Durch das Spülen des Gasraumes mit Stickstoff über einen Zeitraum von ca. 3 h wurde das in Gas- und Flüssigphase befindliche NH₃ aus dem Reaktor in die Waschflasche überführt und von der HCl-Lösung vollständig unter Bildung von Ammoniumchlorid (NH₄Cl) absorbiert. Die Desorption von NH₃ aus der Flüssigphase erfolgte durch die kontinuierliche Einstellung des Phasengleichgewichts unter Rühren bei höheren Drehzahlen quantitativ.

Der Stickstoffstrom wurde so eingestellt, daß die Verweilzeit des NH₃ in der HCl-Lösung für eine vollständige Absorption ausreichend war (olfaktorisch und mit feuchtem Lackmuspapier am Ausgang der Waschflasche überprüft).

Der Waschflasche wurden nun 50 ml Maßlösung entnommen und mit einer 0,0975 molaren NaOH-Maßlösung mit Bromthymolblau als Indikator bis zum Umschlagspunkt (pH 6,0 – 7,6) titriert.

Ebenso wurde mit 50 ml der frischen HCl-Maßlösung verfahren.

Der Gehalt an NH₄Cl in der durchperlten Maßlösung und damit die bei der Reaktion entstandene Menge an NH₃ gemäß Gl. (63) berechnet sich aus der Volumendifferenz an verbrauchter NaOH bei der Titration der frischen und der durchperlten HCl-Maßlösung:

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{ges.}} = \frac{V_{\text{HCl}}^{\text{ges.}}}{V_{\text{HCl}}^{\text{titr.}}} C_{\text{NaOH}} (V_{\text{NaOH}}^{\text{frisch}} - V_{\text{NaOH}}^{\text{durchp.}}) \quad (\text{A2.8})$$

bzw.:

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{ges.}} = C_{\text{NaOH}} \Delta V_{\text{NaOH}}^{\text{ges.}} \quad (\text{A2.9})$$

Diese Methode wurde durch Zugabe einer definierten Menge NH₄Cl (statt (NH₄)₂S) bzw. durch Einleiten einer definierten Menge NH₃ in TBP überprüft. Es ergab sich ein Bestimmungsfehler von ca. 1,5 %.

A2.4 Titrimetrische Bestimmung von (NH₄)₂S

Die Bestimmung von (NH₄)₂S erfolgte iodometrisch und im Anschluß an die NH₃-Bestimmung. Folglich ergibt sich gemäß Gl. (A2.7) die (NH₄)₂S-Menge aus der Menge an Na₂S. Die qualitative Identifikation der Sulfidionen erfolgte über einen Trennungsgang (s. Abb.A2.2).

Mit einem Schütteltrichter wurden 40 ml TBP des ausreagierten Ansatzes mit 50 ml dest. H₂O ausgeschüttelt, wobei das Na₂S zu ca. 98% in die wässrige Phase überging.

Um die Oxidation der Sulfidionen mit Sauerstoff zu vermeiden, wurde der Schütteltrichter vor der Befüllung mit Stickstoff gespült.

Nach Abwarten der Phasentrennung wurden aus der wässrigen Phase 20 ml entnommen, mit dest. H₂O auf 40 ml aufgefüllt und mit HCl auf einen pH-Wert von ca. 3 angesäuert.

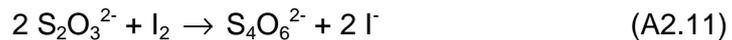
Der Lösung wurden 10 ml einer 0,1 normalen (0,05 molaren) Iodlösung und eine geringe Menge Stärke zugesetzt. Unter Rühren wurde die Lösung mit einer 0,1 normalen (0,1 molaren) Natriumthiosulfat-Maßlösung bis zur Entfärbung titriert. Ebenso wurde mit

einer HCl-sauren Lösung gleichen Volumens verfahren, die nur 10 ml der frischen Iodlösung enthielt.

Iod wird von Sulfidionen reduziert:



Die Reduktion von Iod mit Thiosulfat erfolgt gemäß:



Die Menge an Sulfidionen im gesamten TBP-Volumen errechnet sich aus der Volumendifferenz der verbrauchten Thiosulfatlösung bei der Titration der frischen und der reduzierten Iodlösung mit Gl. (A2.10) und (A2.11) zu:

$$n_{\text{S}^{2-}}^{\text{ges.}} = \frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} (V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{frisch}} - V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{red.}}) \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{extr.}} V_{\text{TBP}}^{\text{ges.}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{titr.}} V_{\text{TBP}}^{\text{extr.}}} \quad (\text{A2.12})$$

bzw.:

$$n_{\text{S}^{2-}}^{\text{ges.}} = \frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \Delta V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ges.}} \quad (\text{A2.13})$$

Diese Methode wurde durch die Zugabe einer definierten Menge Na₂S in TBP überprüft. Es ergab sich ein Bestimmungsfehler von ca. 2,5 %. Der gegenüber der NH₃-Bestimmung leicht erhöhte Analysefehler ließ sich auf geringe Mengen H₂S zurückführen, die bei der Ansäuerung der wässrigen Sulfidlösung mit HCl aus der Lösung entweichen.

Weiterhin verbleibt Na₂S zu ca. 2% im TBP.

Die qualitative Analyse der Sulfidionen erfolgte über den Trennungsgang [55] gemäß Abbildung A2.2.

Die TBP-Lösung des ausreagierten Ansatzes wurde mit Wasser unter N₂-Atmosphäre ausgeschüttelt. Die Analyse wurde in der wässrigen Phase vorgenommen.

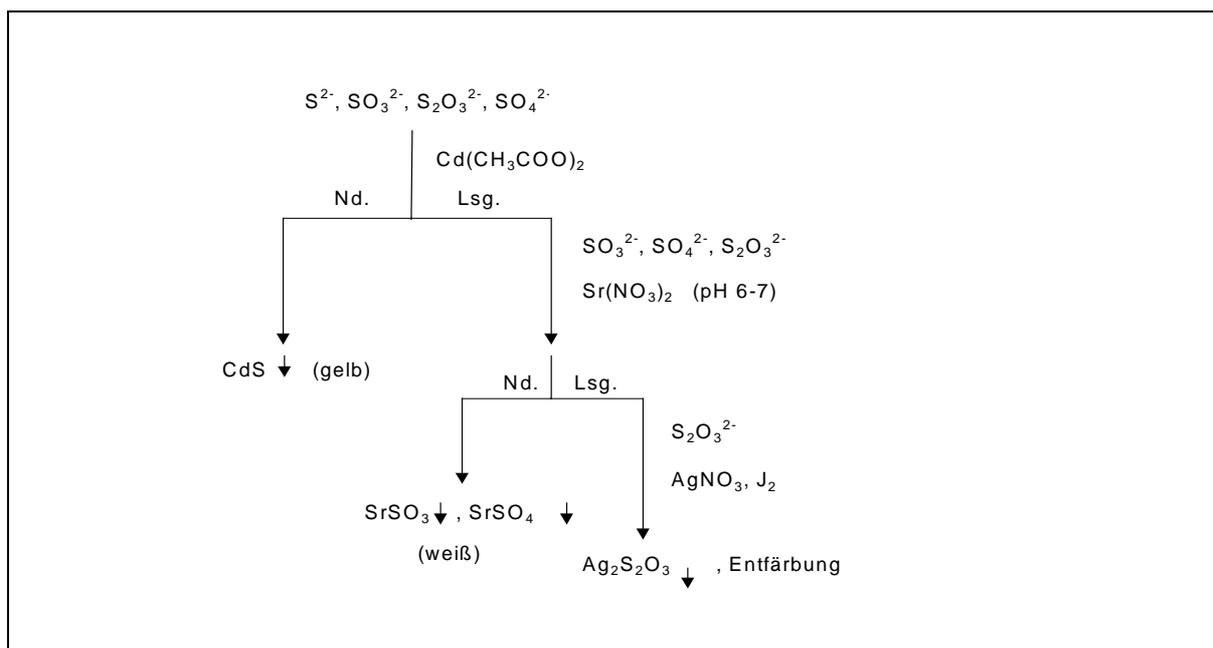


Abb. A2.2: Trennungsgang [55] zur Trennung von Sulfid- (S^{2-}), Sulfit- (SO_3^{2-}), Thiosulfat- ($S_2O_3^{2-}$) und Sulfationen (SO_4^{2-}).

Neben den Sulfidionen (voluminöser CdS -Niederschlag) konnte ein vernachlässigbarer Anteil an Sulfit- bzw. Sulfationen identifiziert werden (sehr feiner weißer Niederschlag nach $Sr(NO_3)_2$ -Zugabe). Dieses Ergebnis zeigte auch die Untersuchung einer frisch hergestellten Na_2S -Lösung. Es kann angenommen werden, daß es während der Analyse zur Oxidation der Sulfidionen kommt.

A2.5 Gravimetrische Bestimmung von Schwefel

Die gravimetrische Bestimmung des Schwefels erfolgte im Anschluß an die Sulfidbestimmung. Die zur Sulfidbestimmung verwendete TBP-Menge wurde so entnommen, daß kein Schwefel in die Pipette gelangte. Schwefel lag im restlichen TBP sowie an der Reaktorwandung als feinkörniger Niederschlag vor.

Das im Reaktor verbliebene TBP sowie der Schwefel wurden in Di-tertiär-butylether, in welchem sich Schwefel nicht löst, aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung (Ether/TBP) vom Zentrifugat (Schwefel) abdekantiert. Der Schwefel wurde mit Di-tertiär-butylether gewaschen, getrocknet und zur Einwaage gebracht.

Massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß das Reaktionsprodukt Schwefel in der S_8 -Modifikation vorlag.

A2.6 Ausschließende Untersuchungen

NO und H₂S traten vor der Absorption in die flüssige Phase bereits in der Gasphase in Kontakt, was eine Untersuchung der Gasphasenreaktion erforderte.

Bei 30°C und 130°C wurde der zuvor mit Stickstoff gespülte und evakuierte Reaktor mit H₂S und NO beschickt. Der Partialdruck im Reaktor von H₂S betrug bei 30°C 650 mbar und bei 130°C 1000 mbar, der von NO jeweils 350 mbar. Bei geschlossenem Reaktor wurden in Abständen von 30 min Proben aus dem Gasraum entnommen und gaschromatographisch untersucht. Bei 30°C konnten nach 2 h, bei 130°C nach 1 h folgende Beobachtungen gemacht werden: NO wurde zu ca. 5% zu N₂O umgesetzt. Der Verlust an H₂S betrug ca. 4%. Es trat ein sehr feinkörniger Schwefelniederschlag an der Reaktorwandung auf. Es konnte keine Bildung von N₂ oder NH₃ bzw. H₂O festgestellt werden.

Die offensichtlich stattfindenden, ungeklärten Reaktionen in der Gasphase laufen gegenüber den Reaktionen in flüssiger Phase vernachlässigbar langsam ab und werden qualitativ und quantitativ nicht berücksichtigt.

Durch die Bildung von (NH₄)₂S liegen Sulfidionen in flüssiger Phase vor, die mit NO in Kontakt treten. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion von NO mit Sulfidionen in TBP untersucht.

Der Reaktor wurde bei 30°C mit einer mit Na₂S gesättigten TBP-Lösung befüllt, evakuiert, bei einem Druck von 1 bar mit NO beschickt und geschlossen. Bei eingeschaltetem Rührer wurde der Druckabfall im Reaktor mit dem digitalen Barometer gemessen. Es wurde eine gegenüber der physikalischen Sättigung um ca. 20% erhöhte Menge an NO absorbiert (Berechnung gemäß Gl. (22)). Die geringe Menge an verbrauchtem⁴ NO bei gleichzeitig hoher Sulfidionenkonzentration läßt die Vernachlässigung der Reaktion von NO mit (NH₄)₂S gerechtfertigt erscheinen.

A2.7 Berechnung der gebildeten Menge an H₂O

Die bei den Reaktionen (61-63) gebildete Menge an H₂O konnte nur sehr ungenau analytisch bestimmt werden. Anhand von Stoffbilanzen und experimentellen Werten kann diese auf zwei Arten berechnet werden. Durch einen Vergleich beider Berechnungsarten konnten die angenommenen Reaktionsgleichungen (61-64) bestätigt werden.

1. Aus den Gleichungen (61-63) berechnet sich die gebildete Wassermenge wie folgt:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3} \quad (\text{A2.14})$$

⁴ Das Reduktionspotential von S²⁻-Ionen ($\epsilon^0 = -0,48 \text{ V}$) in wässriger Lösung entspricht etwa dem von H₂S ($\epsilon^0 = -0,447 \text{ V}$) [23]. Folglich wäre ein ähnliches Reaktionsvermögen von NO mit S²⁻ in TBP wie mit H₂S zu erwarten [34].

Die Stoffmengen an N₂, N₂O und NH₃ konnten analytisch bestimmt werden.

2. Nach dem Gesetz von *Dalton* setzt sich der Gesamtdruck in der Gasphase additiv aus den Partialdrücken aller gasförmigen Komponenten zusammen. Somit gilt für das Ende der Reaktion mit NO im Überschuß und H₂S im Unterschuß ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 0$):

$$p_{\text{ges.}} = p_{\text{NO}} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A2.15})$$

Der Summand p_{NH_3} bezeichnet den Partialdruck des nicht in (NH₄)₂S gebundenen Ammoniaks, dessen Molmenge wie folgt berechnet wird:

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{frei}} = n_{\text{NH}_3} - 2n_{\text{S}^{2-}} \quad (\text{A2.16})$$

Die folgenden Beziehungen gelten für das eingestellte Phasengleichgewicht und ideales Verhalten aller gasförmigen Komponenten.

Die auf die Flüssig- und Gasphase verteilte Gesamtmolmenge einer gelösten, gasförmigen Komponente *i* berechnet sich gemäß Gl. (A2.5):

$$n_i = n_{i,\text{fl}} + n_{i,\text{g}} \quad (\text{A2.5a})$$

Mit Gl. (A2.5a) und der Phasengleichgewichtsbeziehung gemäß Gl. (A2.4)

$$\frac{C_{i,\text{fl}}}{C_{i,\text{g}}} = \frac{n_{i,\text{fl}}}{n_{i,\text{g}}} \frac{V_{\text{g}}}{V_{\text{fl}}} = H_i R T_R \quad (\text{A2.4a})$$

kann die Gesamtmolmenge aus der Molmenge der Gasphase berechnet werden:

$$n_i = n_{i,\text{g}} \alpha_i \quad (\text{A2.17})$$

mit:

$$\alpha_i = 1 + \frac{V_{\text{fl}}}{V_{\text{g}}} H_i R T_R \quad (\text{A2.18})$$

Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich für die Gesamtmolmenge an H₂O:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{g}}}{R T_R} \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A2.19})$$

Der Partialdruck von H₂O berechnet sich wie folgt:

Der am Ende der Reaktion im geschlossenen Reaktor herrschende Gesamtdruck $p_{\text{ges.}}$ in Gl. (A2.15) wurde mit dem digitalen Kontrollbarometer gemessen. Über die gaschromatographische Bestimmung der Molenbrüche in der Gasphase y_i von NO, N₂ und N₂O (Gl. (A2.3)) konnte über deren Partialdruck über das *Raoult'sche* Gesetz bestimmt werden:

$$p_i = y_i p_{\text{ges.}} \quad (\text{A2.20})$$

Aus Gl. (A2.15) ergibt sich für den Partialdruck von H₂O:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{ges.}} - (p_{\text{NO}} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}}) - p_{\text{NH}_3} \quad (\text{A2.15a})$$

Mit Gl. (A2.20) ergibt sich:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \left(1 - \sum_{i=\text{NO}, \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}} y_i\right) p_{\text{ges.}} - p_{\text{NH}_3} \quad (\text{A2.21})$$

Der Partialdruck von NH₃ berechnet sich mit Gl. (A2.17) gemäß:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{1}{\alpha_{\text{NH}_3}} \frac{n_{\text{NH}_3}^{\text{frei}} RT_R}{V_g} \quad (\text{A2.22})$$

Über die Gleichungen (A2.22), (A2.21) und (A2.19) konnte die durch die Reaktionen (56 - 58) entstehende Molmenge an H₂O am Ende der Reaktion berechnet werden.

Zur Überprüfung der Ergebnisse werden die berechneten Molmengen an H₂O aus Gl. (A2.19) mit denen aus Gl. (A2.14) in Tabelle A2.1 verglichen.

Tab. A2.1: Aus Gl. (A2.14) bzw. Gl. (A2.19) berechnete Gesamtmolmengen an H₂O, gemäß den Gl. (56 - 59) sowie die prozentuale Abweichung bezogen auf die Berechnung über Gl. (A2.19).

T _R [°C]	n _{H₂O} [mmol] Gl.(A2.14)	n _{H₂O} [mmol] Gl. (A2.19)	Abw. [%]
30	16,99	- ⁵	-
40	13,26	14,27	7,0
50	9,34	6,11	-52,9
70	6,12	6,13	0,07
90	4,72	4,84	2,5
110	4,34	5,13	15,4
130	3,82	6,88	44,4

Die Abweichungen sind durch die Analysefehler, besonders bei der Sulfidbestimmung, die über Gl. (A2.16) in die Berechnung einfließt und die Abweichungen vom idealen Verhalten von H₂O (s. Kap. A1.1) begründet.

Die Werte aus Tabelle A2.1 können abschließend zur Bestätigung der postulierten Reaktionsgleichungen (56 - 59) sowie zur Überprüfung der angewandten analytischen Methoden herangezogen werden.

Die zur Berechnung notwendigen Größen sind in Kap. A2.8 angegeben.

A2.8 Analyseergebnisse

Mit den nachfolgenden Analyseergebnissen wurden die Werte aus den Kapiteln 4.1.1 und A2.7 berechnet. Die Reaktionen wurden nach dem isobaren Verfahren durchgeführt.

Für alle analytischen Untersuchungen gilt:

$$V_{\text{TBP}}(\text{RT}) [\text{ml}] = 50$$

$$V_{\text{R}} [\text{ml}] = 217$$

$$C_{\text{NaOH}} [\text{mol/l}] = 0,0975$$

$$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} [\text{mol/l}] = 0,1$$

⁵ Bei 30°C ergab sich für die rechte Seite von Gl. (A2.21) ein negativer Wert.

Tab. A2.2 Die bei jeder Temperatur eingestellten Anfangspartialdrücke von NO und H₂S bzw. der konstant gehaltene Gesamtdruck.

T_R [°C]	$p_{H_2S}^0$ [bar]	p_{NO}^0 [bar]	$p_{ges.}$ [bar]
30	0,704	0,396	1,1
40	0,7	0,422	1,122
50	0,688	0,426	1,114
70	0,592	0,604	1,196
90	0,596	0,648	1,244
110	0,691	0,663	1,354
1130	0,719	0,695	1,414

$T_r = 30^\circ\text{C}$

$n_{H_2S}^0$ [mmol]	$n_{NO}^{gef.}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{ges.}$ [bar]
30,887	29,070	50,35	1,096

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,383	0,01040	1,079	2,995
N ₂ O	0,728	0,0967	1,737	9,166
N ₂	0,015	0,00410	1,031	0,109
H ₂ S	0,000	0,730	6,558	0,000
NH ₃	---	0,427	4,255	---
H ₂ O	---	3,71	29,227	---
Σy_i [-]	1,126 ⁶	p_{H_2O} [bar] (Gl. (A2.21)) = n.d.		

$\Delta V_{NaOH}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{S_2O_3^{2-}}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{S^{2-}}$ [mmol]	n_S [mmol]
78,00	7,605	30,08	1,504	28,727

⁶ Per Definitionem kann die Summe aller molaren Anteile den Wert 1 nicht überschreiten.

T_r = 40°C

$n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ [mmol]	$n_{\text{NO}}^{\text{gef.}}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{ges.}}$ [bar]
24,408	20,893	50,80	1,122

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,290	0,01040	1,083	2,252
N ₂ O	0,433	0,0837	1,666	5,161
N ₂	0,034	0,00410	1,033	0,249
H ₂ S	0,000	0,550	5,376	0,000
NH ₃	---	0,381	4,031	---
H ₂ O	---	3,05	25,276	---
Σy_i [-]	0,757	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,0822		

$\Delta V_{\text{NaOH}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{\text{S}^{2-}}$ [mmol]	n_{S} [mmol]
78,00	7,605	28,50	1,425	22,364

T_r = 50°C

$n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ [mmol]	$n_{\text{NO}}^{\text{gef.}}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{ges.}}$ [bar]
19,153	16,087	51,34	1,133

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,489	0,00911	1,076	3,673
N ₂ O	0,274	0,0698	1,581	3,025
N ₂	0,022	0,00384	1,032	0,156
H ₂ S	0,000	0,449	4,741	0,000
NH ₃	---	0,342	3,850	---
H ₂ O	---	2,77	24,105	---
Σy_i [-]	0,784	p_{H_2O} [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,0628		

$\Delta V_{NaOH}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{S_2O_3^{2-}}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{S^{2-}}$ [mmol]	n_S [mmol]
61,50	6,000	11,72	0,586	18,122

 $T_r = 70^\circ C$

$n_{H_2S}^0$ [mmol]	$n_{NO}^{gef.}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{ges.}$ [bar]
12,125	12,178	52,00	1,177

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,632	0,00854	1,077	4,632
N ₂ O	0,129	0,0510	1,458	1,284
N ₂	0,042	0,00390	1,035	0,299
H ₂ S	0,000	0,289	3,595	0,000
NH ₃	---	0,285	3,562	---
H ₂ O	---	2,27	21,375	---
Σy_i [-]	0,804	p_{H_2O} [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,050		

$\Delta V_{\text{NaOH}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{\text{S}^{2-}}$ [mmol]	n_{S} [mmol]
43,50	4,241	5,00	0,250	11,416

$T_r = 90^\circ\text{C}$

$n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ [mmol]	$n_{\text{NO}}^{\text{gef.}}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{ges.}}$ [bar]
9,576	10,575	53,01	1,223

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,673	0,00790	1,077	4,818
N ₂ O	0,111	0,0493	1,482	1,096
N ₂	0,031	0,00574	1,056	0,218
H ₂ S	0,000	0,184	2,800	0,000
NH ₃	---	0,238	3,327	---
H ₂ O	---	1,01	10,826	---
Σy_i [-]	0,816	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,0802		

$\Delta V_{\text{NaOH}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{\text{S}^{2-}}$ [mmol]	n_{S} [mmol]
32,66	3,185	6,00	0,300	8,983

T_r = 110°C

$n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ [mmol]	$n_{\text{NO}}^{\text{gef.}}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{ges.}}$ [bar]
9,407	10,692	54,15	1,314

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,689	0,00959	1,102	5,099
N ₂ O	0,115	0,0410	1,435	1,104
N ₂	0,000	0,00654	1,075	0,000
H ₂ S	0,000	0,136	2,444	0,000
NH ₃	---	0,200	3,115	---
H ₂ O	---	0,75	8,931	---
Σy_i [-]	0,804	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,0952		

$\Delta V_{\text{NaOH}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{ges.}}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{\text{S}^{2-}}$ [mmol]	n_{S} [mmol]
32,50	3,169	8,50	0,425	8,578

T_r = 130°C

$n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ [mmol]	$n_{\text{NO}}^{\text{gef.}}$ [mmol]	V_{TBP} [ml]	$p_{\text{ges.}}$ [bar]
8,151	9,646	54,91	1,368

Analyse nach Reaktionsende:

Verbindung	y_i [-]	H_i [mol/l bar]	α_i [-]	n_i [mmol]
NO	0,647	0,01066	1,121	4,801
N ₂ O	0,115	0,0353	1,401	1,066
N ₂	0,019	0,00669	1,076	0,136
H ₂ S	0,000	0,111	2,256	0,000
NH ₃	---	0,171	2,939	---
H ₂ O	---	0,66	8,490	---
Σy_i [-]	0,781	p_{H_2O} [bar] (Gl. (A2.21)) = 0,0931		

$\Delta V_{NaOH}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.8, A2.9))	n_{NH_3} [mmol]	$\Delta V_{S_2O_3^{2-}}^{ges.}$ [ml] (vgl. Gl. (A2.12, A2.13))	$n_{S^{2-}}$ [mmol]	n_S [mmol]
25,50	2,486	6,20	0,310	7,236

und

$$\dot{n}_B = -D_B F \frac{C_B^0}{\delta - x_\infty} \quad (\text{A3.3})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A3.2) und (A3.3) in Gl. (A3.1) und Auflösen nach x_∞ ergibt sich:

$$x_\infty = \frac{\delta}{1 + \frac{D_B C_B^0}{z D_A C_A^{\text{PG}}}} \quad (\text{A3.4})$$

Wird nun in Gl. (A3.2) x_∞ gemäß Gl. (A3.4) ersetzt, so erhält man den Ausdruck für die maximale Stoffübergangsgeschwindigkeit von A bei einer extrem schnellen Reaktion:

$$\dot{n}_A = \frac{D_A F C_A^{\text{PG}}}{\delta} \left| 1 + \frac{D_B C_B^0}{z D_A C_A^{\text{PG}}} \right| \quad (\text{A3.5})$$

Der Ausdruck vor der Klammer in Gl. (A3.5) stellt den maximalen physikalischen Stofftransport dar (s. Gl. (88) und Abb. (17)).

Gemäß der Definition des Beschleunigungsfaktors (Gl. 83) ist der maximale Beschleunigungsfaktor:

$$E_i = \frac{|\dot{n}_{A, \text{Reaktion}}|_{\text{max}}}{\dot{n}_{A, \text{max, phys.}}} \quad (\text{A3.6})$$

und wird damit zu:

$$E_i = 1 + \frac{v_A D_B C_B^0}{v_B D_A C_A^{\text{PG}}} \quad (85)$$

A3.2 Herleitung der Beziehung für die Hattazahl (Gl. 91)

Die Hattazahl stellt das Verhältnis der Konzentrationsgradienten einer übergehenden Komponente an der Stelle $x = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ für einen „quasistationären“ Anfangszustand dar:

$$\text{Ha} = \frac{\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} \Big|_{t=0}}{\left(\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} \right) \Big|_{t=0}} \quad \begin{array}{l} \text{Reaktion} \\ \text{Diffusion} \end{array} \quad (\text{A3.7})$$

Für Zähler und Nenner in Gl. (A3.7) ist nun die Stoffbilanz zu lösen. Diese lautet für den Fall von Stoffübergang mit Reaktion gemäß Gl. (94) bei einer Reaktion m-n-ter Ordnung:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - v_A k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (\text{A3.8})$$

Für den Fall eines hohen Überschusses von B an der Phasengrenze ($x=0$) ist die gekoppelte Differentialgleichung lösbar, da C_B^n örtlich und zeitlich als konstant angenommen wird (pseudo-m-te Reaktionsordnung). Abbildung A3.2 zeigt die idealisierten Konzentrationsprofile für diesen Fall.

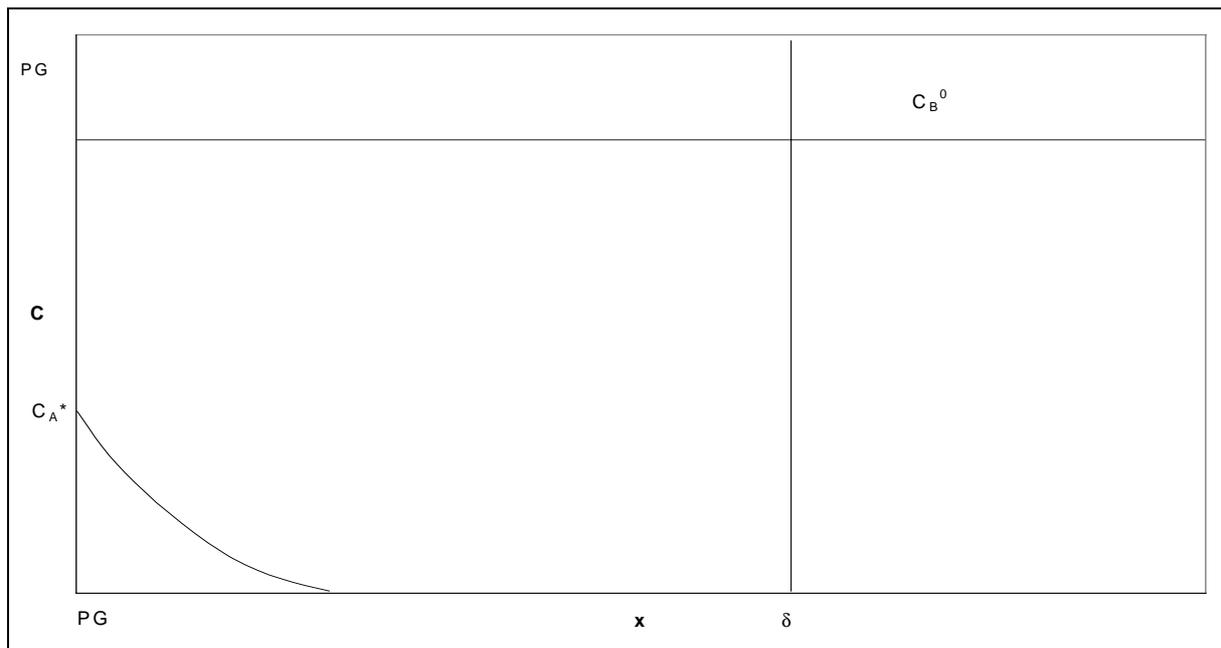


Abb. A3.2: Das Konzentrationsprofil von A und B im Phasengrenzfilm bei einer schnellen Reaktion und hohem Überschuss von B in der Flüssigphase.

Für die in Gl. A3.7 formulierten Randbedingungen lautet die fiktive Anfangsreaktionsgeschwindigkeit:

$$r = k_{mn} (C_A^*)^m (C_B^0)^n \quad (\text{A3.9})$$

bzw. mit $C_B = \text{konst.}$:

$$r = k_{mn}^l (C_A^*)^m \quad (\text{A3.10})$$

$$k_{mn}^l = k_{mn} (C_B^0)^n \quad (\text{A3.11})$$

Damit muß für den Zähler von Gl. (A3.7) folgende Differentialgleichung gelöst werden ($v_A = -1$):

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} dx = k_{mn} C_B^n C_A^m dC_A \quad (\text{A3.12})$$

Für den Nenner ist das *Zweite Ficksche Gesetz* im stationären Zustand zu lösen:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} dx = 0 \quad (\text{A3.13})$$

Die Substitution

$$\frac{dC_A}{dx} = c_1 \quad (\text{A3.14})$$

in Gl. (A3.13) führt mit anschließender Integration zu

$$C_A = c_1 x + c_2 \quad (\text{A3.15})$$

Mit den Randbedingungen $x = 0$; $C_A = C_A^*$ und $X = \delta$; $C_A = 0$ ergeben sich aus Gl. (A3.15) die Integrationskonstanten $c_1 = -C_A^*/\delta$ und $c_2 = C_A^*$. Durch Einsetzen in Gl. (A3.15) und anschließendes Differenzieren nach x ergibt sich für den Nenner von Gl. (A3.7):

$$\left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0}^{\text{Diffusion}} \Big|_{t=0} = -\frac{C_A^*}{\delta} \quad (\text{A3.16})$$

Für die Integration von Gl. (A3.12) wird folgende Substitution vorgenommen:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dC_A} \left| \frac{dC_A}{dx} \right|^2 = \frac{1}{2} \frac{d}{dC_A} u^2 \quad (\text{A3.17})$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ in Gl. (A3.17) resultiert aus der Bedingung der Umkehrbarkeit einer Substitution unter Berücksichtigung der Differentiationsregeln:

$$\frac{du^2}{du} = 2u \quad (\text{A3.18})$$

Damit wird Gl. (A3.12) zu:

$$\int_{x>0}^{x=0} du^2 = \frac{2}{D_A} k_{mn} (C_B^0)^n \int_{C_A=0}^{C_A=C_A^*} C_A^m dC_A \quad (\text{A3.19})$$

Integration und Resubstitution liefert::

$$\left| \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0}^2 - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x>0}^2 = \frac{2}{m+1} \frac{k_{mn}}{D_A} (C_B^0)^n (C_A^*)^{m+1} \quad (\text{A3.20})$$

Für den Zeitpunkt $t = 0$ (s. Gl. (A3.7)) entfällt der zweite Gradient in Gl. (A3.20) und es ergibt sich:

$$\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} \Big|_{t=0}^{\text{Reaktion}} = \sqrt{\frac{2}{m+1} \frac{k_{mn}}{D_A} (C_A^*)^{m+1} (C_B^0)^n} \quad (\text{A3.21})$$

Mit $\beta_A = D_A/\delta$ ergibt sich mit Gl. (A3.21) und Gl. (A3.16) für Gl. (A3.7):

$$\text{Ha} = \frac{1}{\beta_{A,\text{fl}}} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} (C_A^*)^{m-1} (C_B^0)^n D_A} \quad (91)$$

A3.3 Anwendung des kinetischen Modells auf die in Kap. 5.2.3 beschriebenen Messungen

Gl. (91) kann im Bereich der pseudo-m-ten Ordnung, d.h. eines hohen Überschusses von Komponente B an der Phasengrenze in Bezug auf Komponente A, herangezogen werden. Die Konzentration von B über die Filmtiefe x wird als konstant angenommen. Das Verhältnis

$\frac{C_B^0}{C_A^*}$ sollte folglich stets groß sein. Bei eingestelltem Phasengleichgewicht können die Phasengrenzkonzentrationen durch das *Henry'sche Gesetz* ersetzt werden. Für die in Kap. 5.2.3 beschriebenen Messungen im Batchverfahren gilt stets:

$$10 \leq \frac{H_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{H}_2\text{S}}(t)}{H_{\text{NO}} p_{\text{NO}}(t)} \leq 300 \quad (\text{A3.22})$$

Dies ist weniger durch den fallenden NO-Partialdruck als durch den viel kleineren Henrykoeffizienten von NO (s. Kap. 2.3) begründet.

Bei dem in Kap. 5.2.3 beschriebenen Batchverfahren wurde aus folgenden Gründen von Stationarität zu jedem Meßzeitpunkt ausgegangen:

Die berechneten Größen (z.B. \dot{n}_{NO}) wurden durch Differenzbildung von zwei Meßzeitpunkten erhalten, deren Abstand mindestens 15 s betrug (Δt in Gl. (117-118)). Bei einem mittleren flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten von ca. 0,08 mm/s und einer geschätzten Filmtiefe von ca. 0,05 mm (s. Kap. 2.6.3) kann davon ausgegangen werden, daß die Diffusionsvorgänge im Phasengrenzfilm zum jeweiligen Meßzeitpunkt abgeschlossen sind. Ein weiteres Indiz hierfür ist die Berechenbarkeit der zeitabhängigen Gasphasenkonzentration aus Stoffbilanzgleichungen gemäß den Gleichungen (108-112) unter Verwendung der Phasengleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{C_{i,\text{fl}}}{C_{i,\text{g}}} = H_i R T_R \quad (\text{A2.4})$$

(s. Abb. (21 u. 22)).

Die zeitliche Veränderung der Konzentrationsprofile von NO und H₂S liegt in der Absenkung der Profile gemäß Abbildung A3.2 zwischen zwei Meßzeitpunkten (Abnahme der Phasengrenzkonzentrationen) unter Beibehaltung ihres charakteristischen Verlaufs.

A3.4 Herleitung von Gl. (92)

Für die Unterschußdosierung von NO gegenüber H₂S in der gasvolumetrischen Anlage nahe dem stöchiometrischen Verhältnis muß gelten:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{n_{\text{NO}}^0} \geq v_{\text{ges.}} \quad (\text{A3.23})$$

und

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^0 + p_{\text{NO}}^0 \leq p_{\text{ges.,max}}^0 \quad (\text{A3.24})$$

$p_{\text{ges.,max}}^0$ ist der in der gasvolumetrischen Anlage maximal mögliche Gesamtanfangedruck (1,45 bar).

Bei vorausgehender Sättigung der flüssigen Phase mit H_2S und Abwesenheit von NO in der flüssigen Phase gilt:

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}^0 V_g}{RT_R} \alpha_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{A3.25})$$

und

$$n_{\text{NO}}^0 = \frac{p_{\text{NO}}^0 V_g}{RT_R} \quad (\text{A3.26})$$

Damit folgt aus Gl. (A3.23):

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^0 \geq p_{\text{NO}}^0 \frac{v_{\text{ges.}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{A3.27})$$

Umformen von Gl. (A3.24) nach p_{NO}^0 und Einsetzen in Gl. (A3.27) liefert:

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^0 \geq p_{\text{ges.,max}}^0 \frac{v_{\text{ges.}}}{v_{\text{ges.}} + \alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{A3.28})$$

bzw.

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 \geq \frac{p_{\text{ges.}}^0 V_g}{RT_R} \frac{v_{\text{ges.}}}{v_{\text{ges.}} + \alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (92)$$

A3.5 Herleitung der Gleichungen (108 - 112)

Der auf NO als Unterschlußkomponente bezogene Reaktionsumsatz wurde definiert als:

$$x_{\text{NO}}(t) = \frac{n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t)}{n_{\text{NO}}^0} \quad (\text{A3.29})$$

Dabei ist $n_{\text{NO}}(t)$ die zum Zeitpunkt t in der Gasphase vorliegende Menge an NO. Am Ende der Reaktion gilt stets $x_{\text{NO}} = 1$ (vollständiger Verbrauch von NO beim Batchverfahren). Damit ist gemäß Gl. (65) die Ausbeute gleich der integralen Selektivität:

$$\Phi_{\text{P/NO}} = S_{\text{P/NO}} = \text{konst.} \quad (\text{A3.30})$$

Die insgesamt vorliegende Menge an H_2S ist:

$$n_{\text{H}_2\text{S}}(t) = n_{\text{H}_2\text{S}}^0 - (n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t))v_{\text{ges.}} \quad (\text{A3.31})$$

Woraus sich für die momentane Gasphasenkonzentration bei eingestelltem Phasengleichgewicht ergibt ($n_i^g = \frac{n_i^{\text{ges.}}}{\alpha_i}$):

$$C_{\text{H}_2\text{S}}^g(t) = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0 - (n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t))v_{\text{ges.}}}{V_g \alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (111)$$

Für die momentane Produktmenge ergibt sich bei einheitlicher Formalkinetik der Parallelreaktionen (die differentielle kann durch die integrale Selektivität ersetzt werden, s. Gl. 102):

$$n_p(t) = \frac{v_p}{|v_{\text{NO}}|} S_{\text{P/NO}} (n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t)) \quad (\text{A3.32})$$

Gl. (A3.32) kann nur für Produktkomponenten wie N_2 und N_2O , die nur einmal im Reaktionssystem vorkommen, verwendet werden. Für Komponenten, die keinen definierten stöchiometrischen Bezug zur Unterschlußkomponente NO haben, wie freies (nicht als $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gebundenes) NH_3 oder die mehrmals als Produkt auftreten, wie H_2O , kann bei vollständigem Umsatz am Ende der Reaktion für den gesamten Reaktionsverlauf (s. Gl. (A3.30)) geschrieben werden:

$$n_P(t) = \phi_{P/NO} (n_{NO}^0 - n_{NO}(t)) \quad (A3.33)$$

(mit $\phi_{P/NO} = \frac{\sum_i n_{P,i}}{n_{NO}^0}$, $i = \text{Reaktionsindex}$)

Damit ergibt sich für die Gasphasenkonzentration von N_2O bei eingestelltem Phasengleichgewicht:

$$C_{N_2O}^g(t) = S_{N_2O/NO} \frac{(n_{NO}^0 - n_{NO}(t))}{2 \alpha_{N_2O} V_g} \quad (112)$$

Für die momentanen Gasphasenkonzentrationen von NO , N_2 , freiem NH_3 und H_2O ergibt sich:

$$C_{NO}^g(t) = \frac{n_{NO}(t)}{V_g} \quad (A3.34)$$

(NO liegt ausschließlich in der Gasphase vor)

$$C_{N_2}^g(t) = \frac{S_{N_2/NO}}{2 \alpha_{N_2} V_g} (n_{NO}^0 - n_{NO}(t)) \quad (A3.35)$$

$$C_{NH_3, \text{frei}}^g(t) = \frac{\phi_{NH_3, \text{frei}}}{\alpha_{NH_3, \text{frei}} V_g} (n_{NO}^0 - n_{NO}(t)) \quad (A3.36)$$

$$C_{H_2O}^g(t) = \frac{\phi_{H_2O/NO}}{\alpha_{H_2O} V_g} (n_{NO}^0 - n_{NO}(t)) \quad (A3.37)$$

Werden nun alle Gasphasenkonzentrationen gemäß $p_i = C_i RT_R$ in die Beziehung für den zeitabhängigen Gesamtdruck

$$p_{\text{ges.}}(t) = p_{H_2S}(t) + p_{NO}(t) + p_{N_2}(t) + p_{N_2O}(t) + p_{H_2O}(t) + p_{NH_3, \text{frei}}(t) \quad (107)$$

eingesetzt, so ergibt sich Gl. (A3.38):

$$p_{\text{ges.}}(t) = \frac{RT_R}{V_g} \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{\alpha_{\text{H}_2\text{S}}} + n_{\text{NO}}(t) + (n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t)) \left(\frac{S_{\text{N}_2/\text{NO}}}{2\alpha_{\text{N}_2}} + \frac{S_{\text{N}_2\text{O}/\text{NO}}}{2\alpha_{\text{N}_2\text{O}}} + \frac{\phi_{\text{NH}_3,\text{frei}/\text{NO}}}{\alpha_{\text{NH}_3,\text{frei}}} + \frac{\phi_{\text{H}_2\text{O}/\text{NO}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{v_{\text{ges.}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{S}}} \right) \right]$$

Wird nun der rechte innere Klammerterm mit γ bezeichnet und eine Ordnung der NO-Terme vorgenommen, so ergibt sich:

$$p_{\text{ges.}}(t) = \frac{RT_R}{V_g} \left[\frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{\alpha_{\text{H}_2\text{S}}} + n_{\text{NO}}(t) + (n_{\text{NO}}^0 - n_{\text{NO}}(t)) \gamma \right]$$

	H [mol l⁻¹bar⁻¹]	α_i (Gl. (A2.18)) [-]	S_{P/NO} [-]	$\Phi_{P/NO}$ [-]
NO	0,0104	1	-	-
H₂S	0,73	6,558	-	-
N₂	0,0041	1,031	0,703	
N₂O	0,0967	1,737	0,008	
NH₃	0,427	4,255		0,652
H₂O	3,71	29,227		0,176

Mit diesen Daten ergibt sich $\gamma = 0,08958$ (Gl. (109)).

t [min]	p _{ges.} [bar]	C _{NO} ^g (Gl. (110)) [mmol/l]	C _{H₂S} ^g (Gl. (111)) [mmol/l]	C _{N₂O} ^g (Gl. (112)) [mmol/l]
0	1,302	42,20	9,47	-0,02
1	1,285	41,46	9,35	0,13
2	1,255	40,15	9,11	0,40
3	1,182	36,97	8,50	1,09
4	1,067	31,96	7,64	2,05
5	0,979	28,12	6,89	2,89
6	0,88	23,81	6,23	3,63
7	0,803	20,45	5,65	4,28
8	0,742	17,79	5,13	4,86
9	0,689	15,48	4,68	5,36
10	0,643	13,48	4,29	5,81
11	0,6	11,60	3,94	6,20
12	0,562	9,95	3,63	6,54
13	0,532	8,64	3,36	6,84
14	0,501	7,29	3,13	7,10
15	0,474	6,11	2,92	7,33
16	0,444	4,81	2,74	7,54
17	0,425	3,98	2,59	7,71
18	0,409	3,28	2,45	7,87
19	0,39	2,45	2,33	8,00
20	0,379	1,97	2,23	8,12
21	0,367	1,45	2,14	8,22
22	0,36	1,15	2,06	8,31
23	0,348	0,62	1,99	8,38
24	0,34	0,27	1,93	8,45
25	0,333	-0,03	1,88	8,50
26	0,325	-0,38	1,84	8,55
27	0,32	-0,60	1,80	8,59
28	0,32	-0,60	1,77	8,63
29	0,317	-0,73	1,74	8,66
30	0,314	-0,86	1,72	8,68
31	0,31	-1,03	1,70	8,70
32	0,308	-1,12	1,69	8,72
33	0,308	-1,12	1,68	8,73
34	0,308	-1,12	1,67	8,74
35	0,308	-1,12	1,66	8,75
36	0,308	-1,12	1,65	8,76
37	0,308	-1,12	1,65	8,76
38	0,308	-1,12	1,65	8,77
39	0,308	-1,12	1,64	8,77
40	0,308	-1,12	1,64	8,77

t [min]	C_{NO}^g gem. [mmol/l]	$C_{\text{H}_2\text{S}}^g$ gem. [mmol/l]	$C_{\text{N}_2\text{O}}^g$ gem. [mmol/l]
4	33,30	5,94	3,91
10	14,99	3,53	7,00
16	5,80	2,44	9,21
22	1,19	1,78	9,37
28	0,00	1,67	7,49
34	0,00	1,58	7,68
40	0,00	1,53	7,71

Durch Linearisierung von Gl. (119) ergibt sich $m = 0,1$; $n = 1,1$ und $k_{mn} = 3,7 \text{ l}^{0,1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-0,1}$.

t [min]	E_{NO} (Gl. (125)) [-]	$E_{i,NO}$ (Gl. (124)) [-]	Ha (Gl. (126)) [-]
0	0,78	15,98	6,71
1	1,40	16,05	6,72
2	3,79	16,15	6,73
3	5,72	16,44	6,74
4	5,79	16,94	6,78
5	5,86	17,52	6,83
6	5,94	18,20	6,90
7	6,03	18,99	6,99
8	6,13	19,92	7,10
9	6,25	21,02	7,23
10	6,39	22,32	7,40
11	6,55	23,88	7,60
12	6,74	25,74	7,84
13	6,96	28,01	8,13
14	7,23	30,78	8,48
15	7,55	34,22	8,89
16	7,94	38,55	9,39
17	8,44	44,09	10,00
18	9,07	51,35	10,75
19	9,92	61,17	11,70
20	11,09	74,98	12,91
21	12,81	95,54	14,53
22	15,55	128,88	16,84
23	20,62	191,13	20,47
24	33,06	345,02	27,45
25	110,26	1305,22	53,30
26	-63,64	-860,88	-
27	-22,24	-346,51	-
28	-12,52	-226,68	-
29	-8,19	-174,03	-
30	-5,75	-144,93	-
31	-4,19	-126,84	-
32	-3,11	-114,79	-
33	-2,32	-106,43	-
34	-1,72	-100,49	-
35	-1,25	-96,26	-
36	-0,88	-93,26	-
37	-0,57	-91,21	-
38	-0,32	-89,89	-
39	-0,10	-89,16	-
40	44,48	-88,92	-

Für die Reaktionstemperaturen 50°C, 90°C, 110°C und 130°C werden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Ergebnisse in graphischer Form angegeben (für 70°C s. Kap. 5.3.2).

50°C

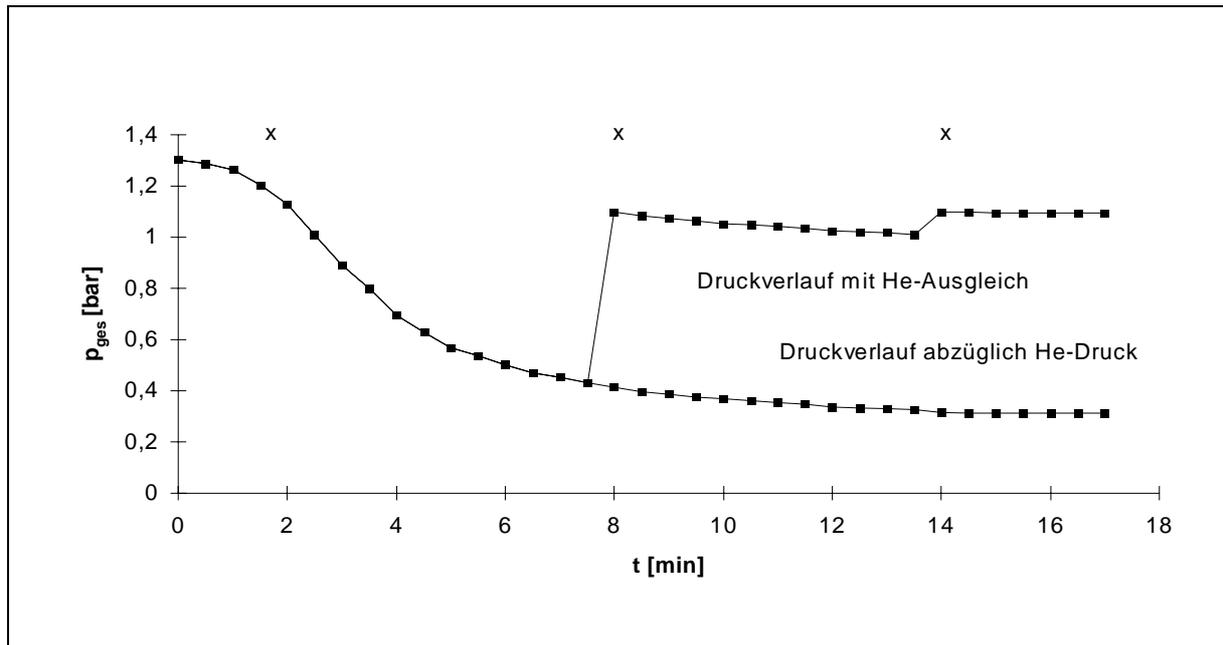


Abb. A3.3: Der gemessene Gesamtdruckverlauf bei 50°C mit $V_{\text{TBP}}(\text{RT}) = 50 \text{ ml}$, $V_{\text{R}} = 217 \text{ ml}$, $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 11,2 \text{ mmol}$ und $n_{\text{NO}}^0 = 5,653 \text{ mmol}$ bei 300 Upm, x = Probenahme zu diesem Zeitpunkt.

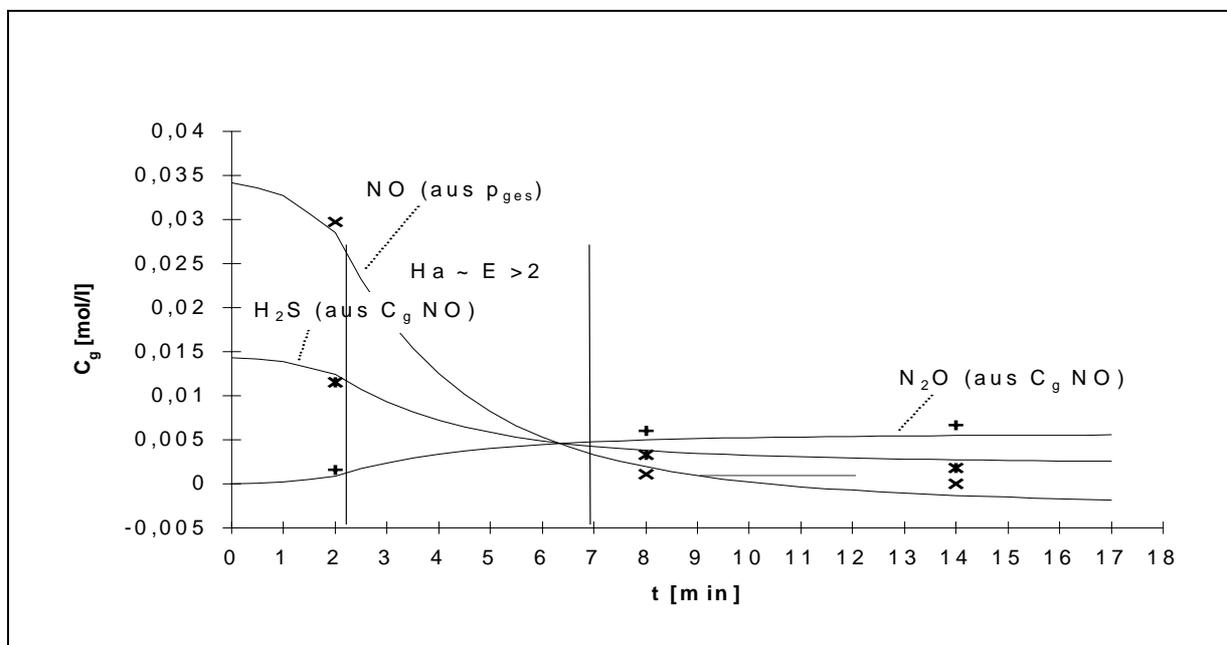


Abb. A3.4: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 50°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong \text{Ha}$.

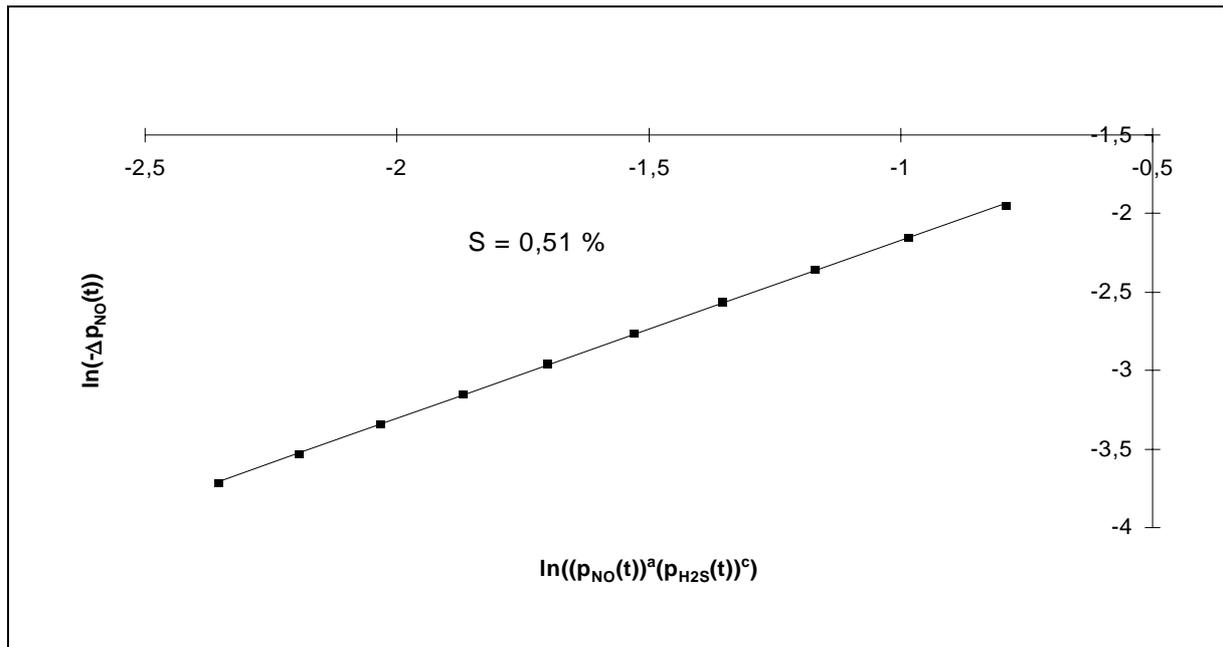


Abb. A3.5: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich E ~ Ha mit der minimalen Standardabweichung bei 50°C. Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,0355 \text{ [bar}^{-0,1} \text{ cm}^{-1}]$.

90°C

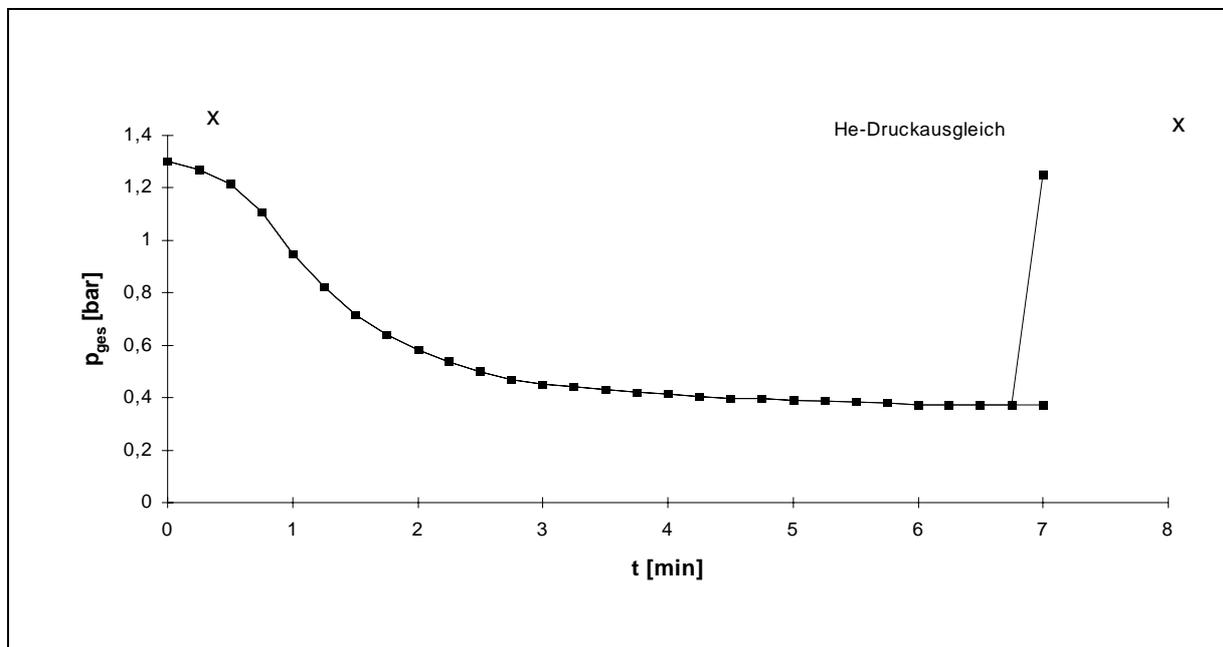


Abb. A3.6: Der gemessene Gesamtdruckverlauf bei 90°C mit $V_{\text{TBP}}(\text{RT}) = 50 \text{ ml}$, $V_{\text{R}} = 217 \text{ ml}$, $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 8,473 \text{ mmol}$ und $n_{\text{NO}}^0 = 4,034 \text{ mmol}$ bei 300 Upm, x = Probenahme zu diesem Zeitpunkt.

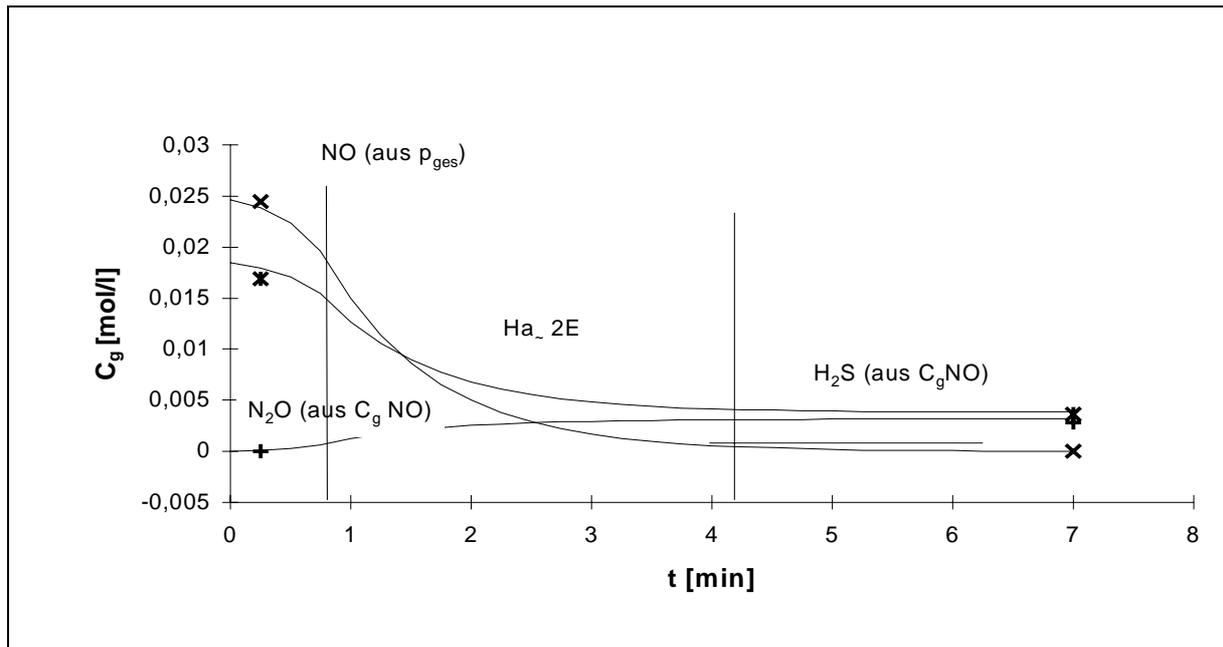


Abb. A3.7: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 90°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong Ha$.

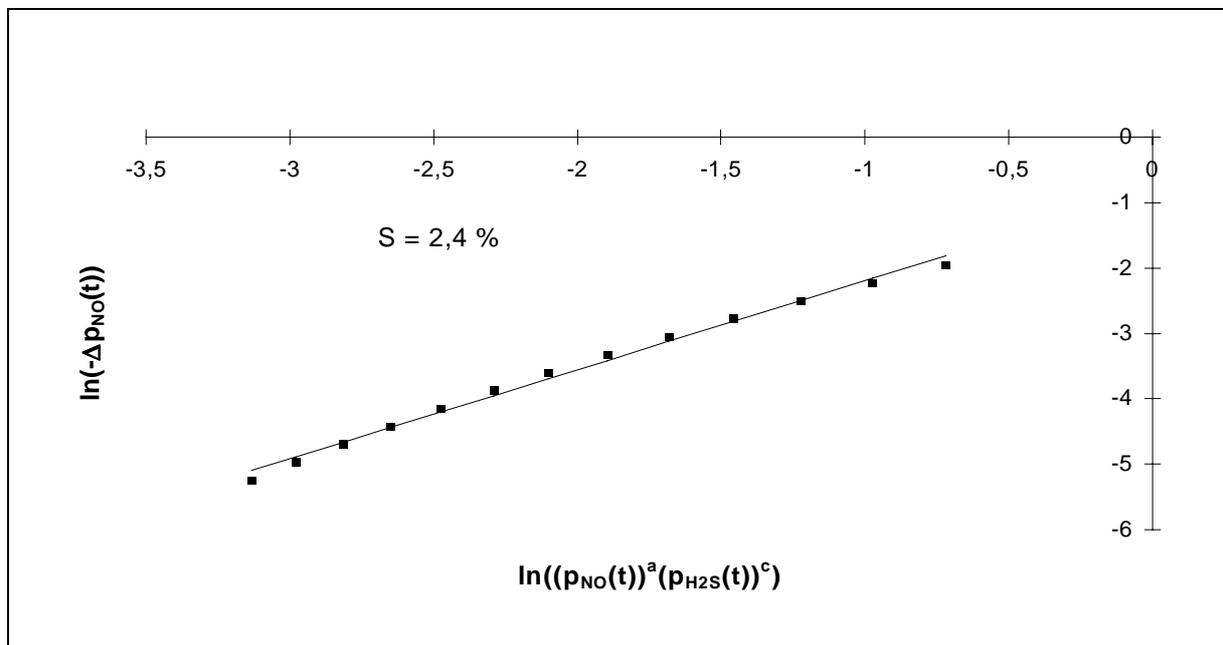


Abb. A3.8: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong Ha$ mit der minimalen Standardabweichung bei 90°C. Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,434 [\text{bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}]$.

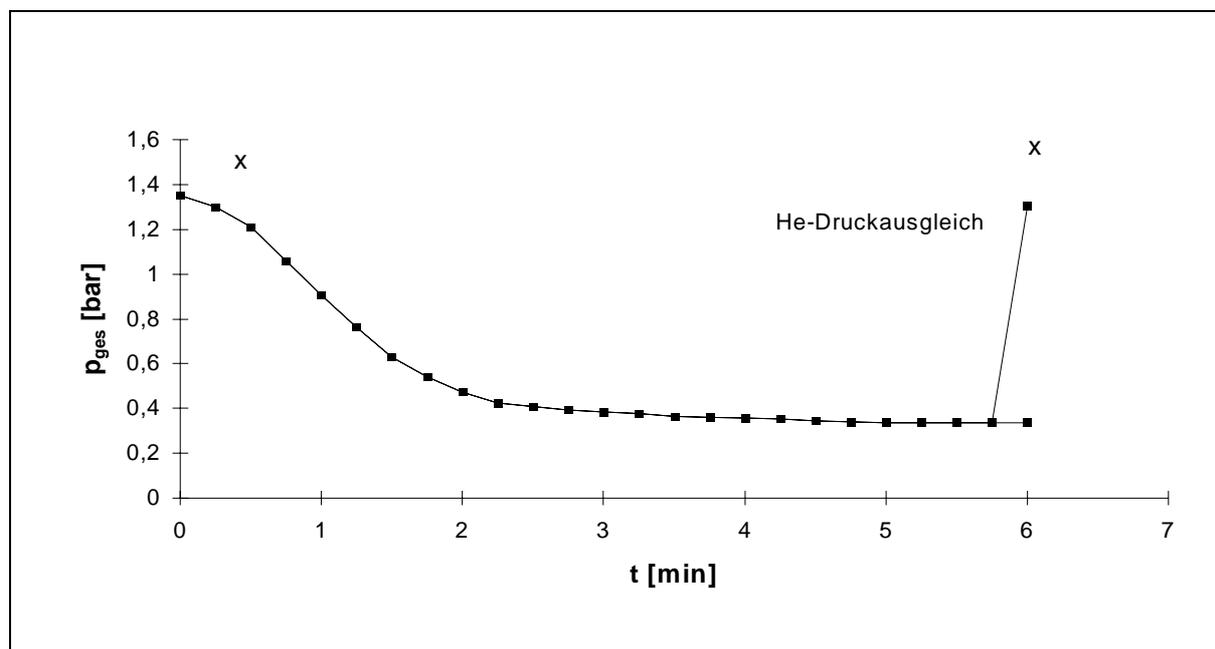
110°C

Abb. A3.9: Der gemessene Gesamtdruckverlauf bei 110°C mit $V_{\text{TBP}}(\text{RT}) = 50$ ml, $V_{\text{R}} = 217$ ml, $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 7,762$ mmol und $n_{\text{NO}}^0 = 3,796$ mmol bei 300 Upm, x = Probenahme zu diesem Zeitpunkt.

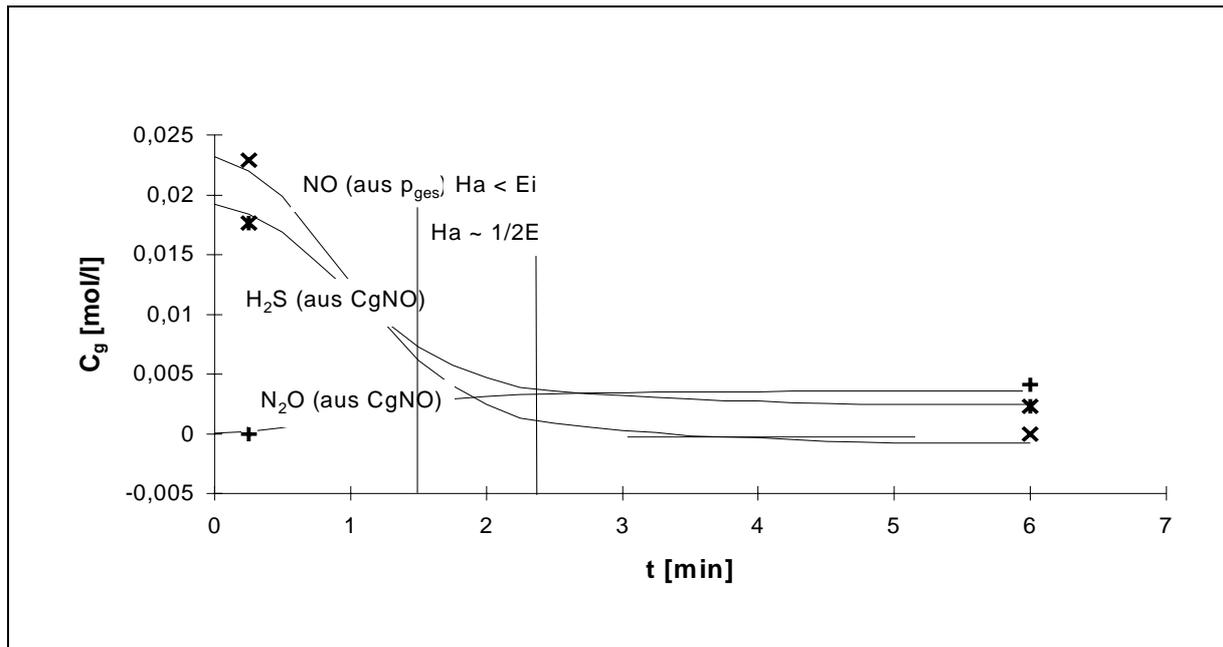


Abb. A3.10: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 110°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong Ha$.

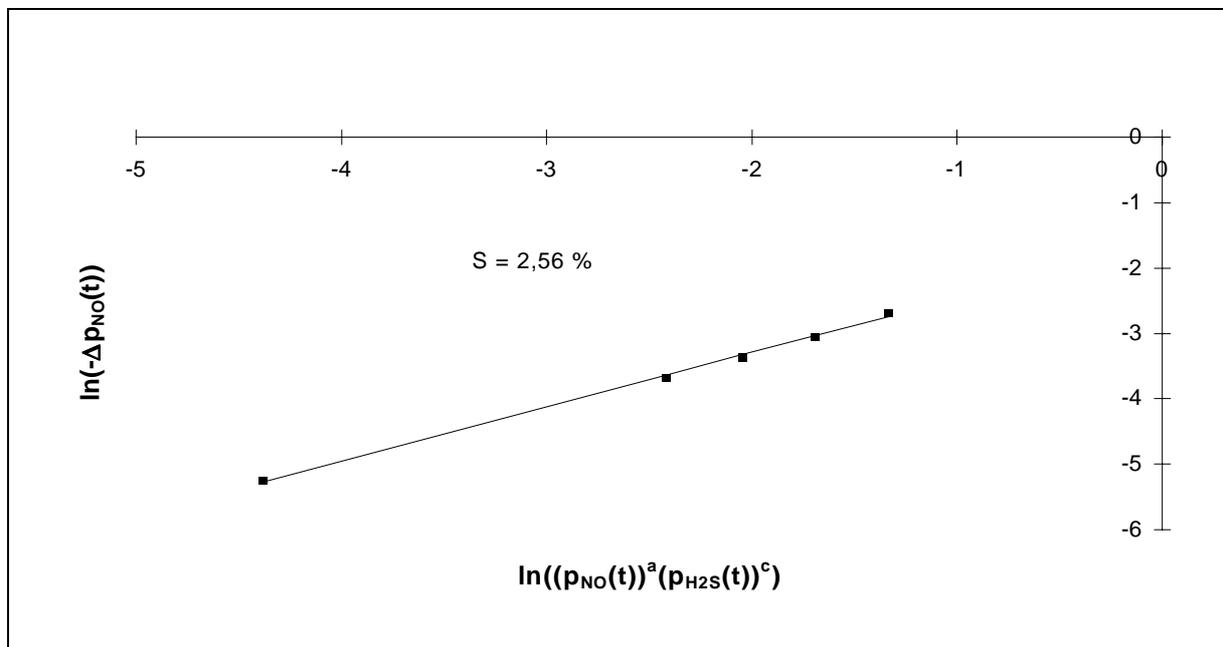


Abb. A3.11: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong Ha$ mit der minimalen Standardabweichung bei 110°C. Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,195$ [$\text{bar}^{-0,1} \text{cm}^{-1}$].

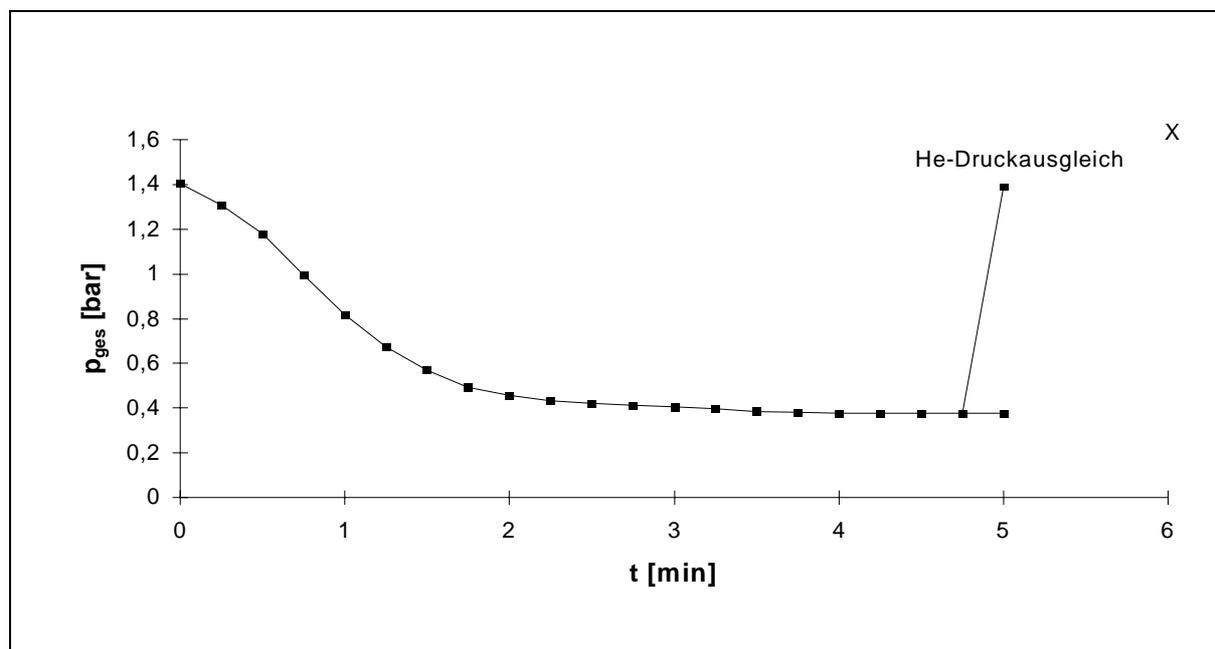
130°C

Abb. A3.12: Der gemessene Gesamtdruckverlauf bei 130°C mit $V_{\text{TBP}}(\text{RT}) = 50$ ml, $V_{\text{R}} = 217$ ml, $n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 7,176$ mmol und $n_{\text{NO}}^0 = 3,589$ mmol bei 300 Upm, x = Probenahme zu diesem Zeitpunkt.

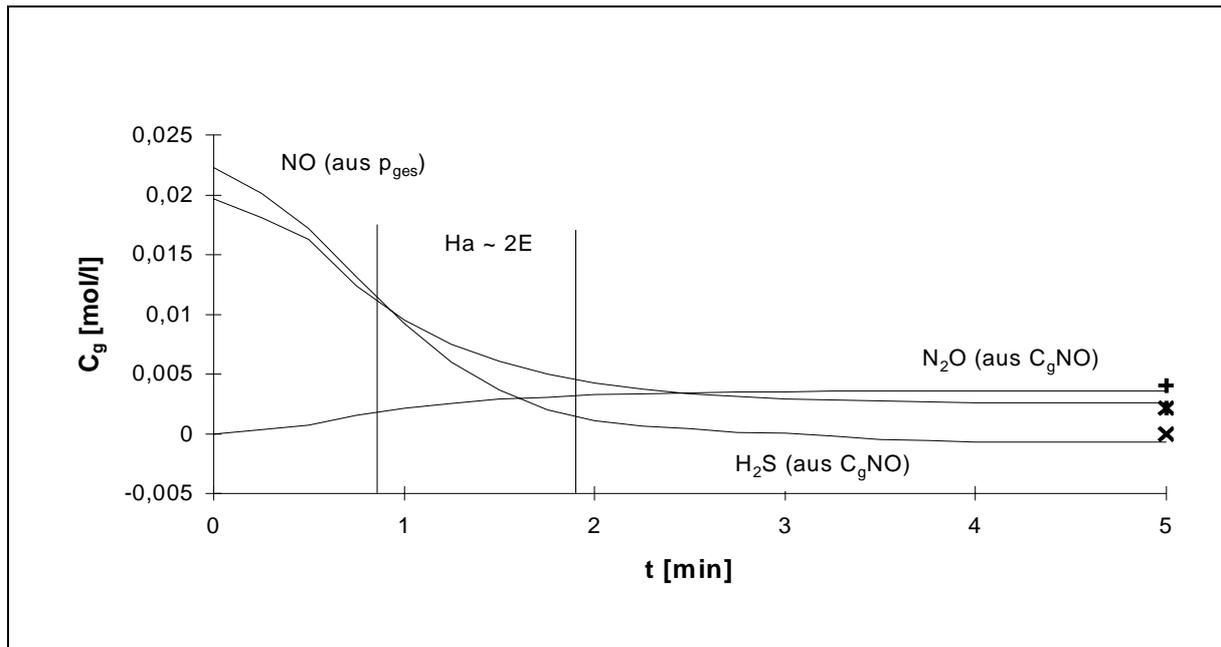


Abb. A3.13: Die gemäß den Gleichungen (110-112) berechneten Gasphasenkonzentrationen (durchgezogene Linien) und die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen (Punktmarkierungen) bei 130°C. Die senkrechten Linien markieren den Bereich $E \cong Ha$.

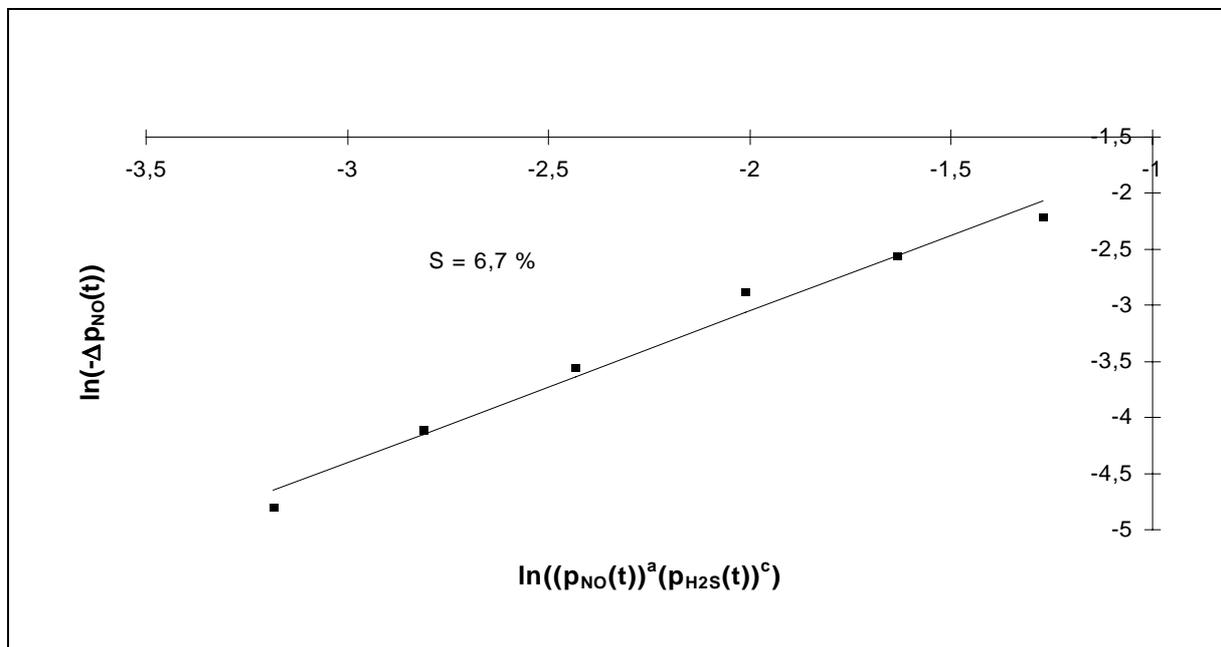


Abb. A3.14: Die Auftragung gemäß Gl. (120) für den Bereich $E \cong Ha$ mit der minimalen Standardabweichung bei 130°C. Aus dem entlogarithmierten Achsenabschnitt ergibt sich $b = 0,709$ [bar^{-0,1} cm⁻¹].

A3.7 Herleitung der Gleichungen (104 - 106)

Aus Gl. (102)

$$\frac{S_{P_1/A}^d}{S_{P_2/A}^d} = \frac{\frac{1}{v_{P_1}} \frac{dC_{P_1}}{dt}}{\frac{1}{v_{P_2}} \frac{dC_{P_2}}{dt}} = \frac{k_1 f_1(C_{A,B})}{k_2 f_2(C_{A,B})} = \frac{S_{P_1/A}}{S_{P_2/A}} \quad (102)$$

folgt:

$$(k_{mn})_{N_2} = \frac{S_{N_2}}{S_{N_2O}} (k_{mn})_{N_2O} \quad (A3.40)$$

bzw.

$$(k_{mn})_{NH_3} = \frac{S_{NH_3}}{S_{N_2O}} (k_{mn})_{N_2O} \quad (A3.41)$$

Mit den Gleichungen (A3.40) und (A3.41) wird Gl. (99)

$$(k_{mn})_{ges} = -v_{NO/N_2} (k_{mn})_{N_2} - v_{NO/N_2O} (k_{mn})_{N_2O} - v_{NO/NH_3} (k_{mn})_{NH_3} \quad (99)$$

zu

$$(k_{mn})_{ges} = (k_{mn})_{N_2O} \left[\frac{-v_{NO/N_2} S_{N_2} - v_{NO/N_2O} S_{N_2O} - v_{NO/NH_3} S_{NH_3}}{S_{N_2O}} \right] \quad (A3.42)$$

Mit $-v_{NO/N_2} = -v_{NO/NH_3} = 1$,

$$-v_{NO/N_2O} = 2$$

und

$$S_{N_2/NO} + S_{N_2O/NO} + S_{NH_3/NO} = 1 \quad (103)$$

wird der Zähler des Klammerausdrucks von Gl. (A3.42) zu $1 + S_{N_2O}$, und es ergeben sich die Gleichungen (104 - 106).

A3.8 Abschätzung des Reaktionsumsatzes von FeCl₂ bzw. CuCl₂ mit H₂S in wässriger Lösung

Die Reaktion von FeCl₂ bzw. CuCl₂ mit H₂S in TBP zum Metallsulfid gemäß



Findet zwischen freien Sulfid- und Metall(II)ionen statt:



Aus den Dissoziationsgleichgewichten von H₂S in flüssiger Phase läßt sich eine Beziehung für die Konzentration der freien Sulfidionen herleiten:



$$k_1 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{A3.46})$$

$$k_2 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{HS}^-}} \quad (\text{A3.47})$$

Wird Gl. (A3.46) nach der Hydrogensulfidionen-Konzentration aufgelöst, die erhaltene Beziehung in Gl. (A3.47) eingesetzt und diese nach der Sulfidionen-Konzentration aufgelöst, so ergibt sich:

$$C_{\text{S}^{2-}} = k_1 k_2 \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2\text{S}}^2} \quad (\text{A3.48})$$

Der Reaktionsumsatz bezogen auf M(II)chlorid wird unter der Annahme vollständiger Dissoziation in flüssiger Phase wie folgt definiert:

$$X_{\text{MCl}_2} = \frac{C_{\text{M}^{2+}}^0 - C_{\text{M}^{2+}}}{C_{\text{M}^{2+}}^0} \quad (\text{A3.49})$$

(s. auch Gl. (130))

bzw.:

$$C_{\text{M}^{2+}} = (1 - X_{\text{MCl}_2}) C_{\text{M}^{2+}}^0 \quad (\text{A3.49a})$$

Der Ausdruck $C_{\text{M}^{2+}}^0$ entspricht bei vollständig gelöstem Metallchlorid der Konzentration der eingesetzten Menge an MCl₂.

Weiterhin kann angenommen werden, daß die gemäß Gl. (129) gebildete Salzsäure in flüssiger Phase vollständig dissoziiert ($k_{\text{Diss}} = 10^7$ mol/l in H₂O bei 20°C [40]), so daß gemäß Gl. (129) gilt:

$$C_{\text{H}^+} = 2 X_{\text{MCl}_2} C_{\text{M}^{2+}}^0 \quad (\text{A3.50})$$

Das Löslichkeitsprodukt des Eisensulfids lautet:

$$L_{\text{MS}} = C_{\text{S}^{2-}} C_{\text{M}^{2+}} \quad (\text{A3.51})$$

Für $L_{\text{MS}} \geq C_{\text{M}^{2-}} C_{\text{M}^{2+}}$ findet keine Bildung von FeS mehr statt.

Es wird nun die H⁺-Ionenkonzentration in Gl. (A3.47) durch Gl. (A3.50) ersetzt und die so erhaltene Gleichung für die Sulfidionenkonzentration in Gl. (A3.51) eingesetzt. Ebenso wird die Metall(II)konzentration in Gl. (A3.51) durch Gl. (A3.49a) ersetzt.

Auf diese Weise wird ein Ausdruck für den maximalen Umsatz von Metall(II)chlorid zu Metallsulfid erhalten:

$$\frac{X_{\text{MCl}_2, \text{max}}^2}{1 - X_{\text{MCl}_2, \text{max}}} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{H}_2\text{S}}}{L_{\text{MS}} 4 C_{\text{M}^{2+}}^0} \quad (\text{A3.52})$$

Die rechte Seite von Gl. (A3.52) wird nun mit ε bezeichnet, es ergibt sich:

$$X_{\text{MCl}_2, \text{max}}^2 + \varepsilon X_{\text{MCl}_2, \text{max}} - \varepsilon = 0 \quad (\text{A3.53})$$

mit der p-q-Formel für quadratische Gleichungen ergibt sich mit $\varepsilon > 0$:

$$X_{\text{MCl}_2, \text{max}} = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \varepsilon} - \frac{\varepsilon}{2} \quad (\text{A3.54})$$

Der pH-Wert der Lösung bei dem erzielten Umsatz berechnet sich gemäß Gl. (A3.50) zu:

$$\text{pH} = -\log(2X_{\text{MCl}_2} C_{\text{M}^{2+}}^0) \quad (\text{A3.55})$$

Aus [40] lassen sich für eine wässrige Lösung bei 20°C folgende Werte entnehmen:

$$k_1 k_2 = 1,09 \cdot 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{l}^2, L_{\text{FeS}} = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{l}^2, L_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Diese Werte werden für eine Abschätzung der Größenordnung des erreichbaren Umsatzes von MCl₂ zu MS in TBP bei 30°C und 90°C herangezogen.

Die Tabellen A3.1 und A3.2 enthalten die berechneten und gemessenen Ergebnisse für die Messungen in der gasvolumetrischen Anlage bei 30°C und 90°C und die berechneten Ergebnisse für die kontinuierlich betriebenen Absorptions- u. Desorptionsanlage bei 30°C und 90°C.

Tab. A3.1: Die gemäß den Gleichungen (A3.54) und (A3.55) berechneten und gemessenen Maximalumsätze von FeCl₂ zu FeS und die daraus resultierenden pH-Werte für die Messungen in der gasvolumetrischen Anlage und die berechneten Ergebnisse für die Messungen in der Absorptions- u. Desorptionsanlage bei 30°C und 90°C bei der jeweils höchsten und niedrigsten FeCl₂-Konzentration unter Verwendung der verfügbaren Literaturwerte für Wasser bei 20°C.

	$C_{\text{FeCl}_2}^0$ [mol/l]	$C_{\text{H}_2\text{S}}$ [mol/l]	$X_{\text{FeCl}_2, \text{max}}$ [%] Gl. (A3.54)	$X_{\text{FeCl}_2, \text{max}}$ [%] gem.	pH [-] Gl. (A3.55)
30°C gasvol.	0,016	0,73	16,2	0	2,3
	0,079	0,73	7,6	0	1,9
90°C gasvol.	0,016	0,184	8,5	0	2,57
	0,079	0,184	3,9	0	2,21
30°C kont.	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	2,7	-	4,45
	0,013	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,6	-	3,8
90°C kont.	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	1,4	-	4,74
	0,013	$1,84 \cdot 10^{-4}$	0,3	-	4,1

Die theoretisch erzielbaren Umsätze, insbesondere in der kontinuierlich betriebenen Anlage, von FeCl₂ mit H₂S zu FeS sind gering.

Daß experimentell kein Umsatz nachgewiesen werden konnte, läßt sich wie folgt begründen:

Gemäß Gl. (A3.54) ist der Umsatz der Größe ε proportional ($\varepsilon > 0$). Diese ist dem Produkt $k_1 k_2$ proportional und dem Löslichkeitsprodukt L_{FeS} umgekehrt proportional.

Für TBP bei 30°C und 90°C ist der Wert von $k_1 k_2$ möglicherweise geringer als für Wasser bei 20°C. Die anzunehmende Abnahme von L_{FeS} für ein organisches Lösungsmittel wird durch die Abnahme von $k_1 k_2$ überkompensiert.

Tab. A3.2: Die gemäß den Gleichungen (A3.54) und (A3.55) berechneten und gemessenen Maximalumsätze von CuCl₂ zu CuS und die daraus resultierenden pH-Werte für die Messungen in der gasvolumetrischen Anlage und die berechneten Ergebnisse für die Messungen in der Absorptions- u. Desorptionsanlage bei 30°C und 90°C bei der jeweils höchsten und niedrigsten CuCl₂-Konzentration unter Verwendung der verfügbaren Literaturwerte für Wasser bei 20°C.

	$C_{\text{CuCl}_2}^0$ [mol/l]	$C_{\text{H}_2\text{S}}$ [mol/l]	$X_{\text{CuCl}_2, \text{max}}$ [%] Gl. (A3.54)	$X_{\text{CuCl}_2, \text{max}}$ [%] gem.	pH [-] Gl. (A3.55)
30°C	0,016	0,73	0	1	-
gasvol.	0,079	0,73	0	1	-
90°C	0,016	0,184	0	1	-
gasvol.	0,079	0,184	1	1	0,8
30°C	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	1	-	1,88
kont.	0,013	$7,3 \cdot 10^{-4}$	1	-	1,56
90°C	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	1	-	1,88
kont.	0,013	$1,84 \cdot 10^{-4}$	1	-	1,56

Die berechneten Umsätze von Null in der gasvolumetrischen Anlage lassen sich wie folgt begründen:

Für $\varepsilon \ll \frac{\varepsilon^2}{4}$, d.h. für sehr große ε , geht Gl. (A3.54) gegen Null. Bei großen Verhältnissen

von $\frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}^0}$ wächst ε stark mit sinkendem L_{CuS} . Bei einer Erhöhung von L_{CuS} um eine

Zehnerpotenz ergibt sich bereits für jeden Versuch ein berechneter Umsatz zu CuS von Eins.

A3.9 Untersuchungen zur Regenerierbarkeit der Eisennitrosyl/TBP-Lösungen

Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktion von NO mit FeCl_2 in TBP unter Temperaturerhöhung zu ca. 98% reversibel ist. Die folgenden Untersuchungen wurden bei einer Lösungsmitteltemperatur von 30°C und 90°C durchgeführt.

Eine Lösung von 0,1 g FeCl_2 in 50 ml TBP (bei Raumtemperatur) wurde bei einem NO-Partialdruck von einem bar mit NO gesättigt. Anschließend wurde die Lösung auf 100°C erhitzt (die Rückreaktion gemäß Gl. (131) ist endotherm) und unter starkem Rühren evakuiert. Bei der NO-Absorption verfärbt sich die anfangs hellgelbe FeCl_2 -Lösung rotbraun. Es wurde solange evakuiert, bis sich wieder die hellgelbe Farbe der Lösung einstellte. Anschließend wurde die Lösung wieder auf 30°C bzw. 90°C abgekühlt und erneut bei einem bar mit NO beschickt.

Dieses Verfahren wurde bei 30°C und 90°C je fünfmal wiederholt. Bei der jeweils zweiten bis fünften Messung wurden von der Lösung ca. 98% der Molmenge absorbiert, die bei der ersten Messung absorbiert wurde (1,3 mmol bei 30°C; 1,19 mmol bei 90°C).

Weshalb NO nur bei Verwendung der frischen Lösung zu einem geringen Anteil irreversibel absorbiert und dieser Effekt nicht beibehalten wurde, konnte nicht geklärt werden.

Insgesamt konnte festgestellt werden, daß das NO aus dem Nitrosylkomplex bei 100°C wieder gut zu entfernen ist.

Aus den in Kap. 6.1 erwähnten Gründen wurde die Reaktion von NO mit CuCl_2 in TBP nicht weiter untersucht. Es liegen Literaturdaten zu dieser Reaktion vor [38].

Anhang 4

A4.1 Geometrische Daten der Absorptionskolonne

Als Füllkörper wurden Raschigringe verwendet. Durch Wägung wurde die Anzahl der Raschigringe zu 9160 Stück bestimmt. Das Volumen eines Raschigringes beträgt gemäß der Höhe $h_p = 3 \text{ mm}$, dem Nenndurchmesser $d_n = 3 \text{ mm}$ und dem Innendurchmesser $d_i = 2 \text{ mm}$:

$$V_p = \frac{\pi}{4} h_p (d_n^2 - d_i^2) \quad (\text{A4.1})$$

zu $V_p = 1,178 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$.

Das Gesamtvolumen aller Raschigringe berechnet sich gemäß

$$\Sigma V_p = 9160 V_p \quad (\text{A4.2})$$

zu $\Sigma V_p = 107,91 \text{ cm}^3$.

Die Oberfläche eines Raschigringes beträgt mit:

$$A_p = \pi | h_p (d_n + d_i) + \frac{1}{2} (d_n^2 - d_i^2) | \quad (\text{A4.3})$$

$A_p = 0,55 \text{ cm}^2$.

Die Oberfläche aller Raschigringe berechnet sich folglich mit

$$\Sigma A_p = 9160 A_p \quad (\text{A4.5})$$

zu $\Sigma A_p = 5036 \text{ cm}^2$.

Das leere Schüttvolumen V_s in der Säule ergibt sich mit der Schütthöhe $h_s = 54,5 \text{ cm}$ und dem inneren Säulendurchmesser $d_s = 2,92 \text{ cm}$

$$V_s = \frac{\pi}{4} h_s d_s^2 \quad (\text{A4.6})$$

zu $V_s = 365 \text{ cm}^3$.

Der Säulenquerschnitt errechnet sich mit

$$\phi_s = \frac{\pi}{4} d_s^2 \quad (\text{A4.7})$$

zu $\phi_s = 6,7 \text{ cm}^2$.

Das von den Füllkörpern innerhalb des Schüttvolumens nicht ausgefüllte sogenannte Lückenvolumen bezogen auf das Schüttvolumen wird als Lückengrad ε bezeichnet:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Sigma V_p}{V_s} \quad (\text{A4.8})$$

Es ist $\varepsilon = 0,7043$.

Entscheidend für den Stoffaustauschprozeß in der Schüttschicht ist die von der Waschflüssigkeit berieselbare Oberfläche, die sich aus der inneren Säulenwandung um die Schüttschicht und der Oberfläche aller Füllkörper zusammensetzt.

Der Lückengrad einer Schüttschicht sinkt mit der Zunahme des Verhältnisses d_s/d_n . Bei kleinen Lückengraden, wie im vorliegenden Fall, ist die Fläche der inneren Säulenwandung folglich klein gegen die Summe der Füllkörperoberflächen (7 %). Die berieselbare Oberfläche ist somit ca. gleich der Größe ΣA_p .

Die spezifische Austauschfläche a_s berechnet sich gemäß (Gl. 49, Kap. 2.6.2)

$$a_s = \frac{\Sigma A_p}{V_s} \quad (\text{A4.9})$$

zu $a_s = 13,8 \text{ cm}^{-1}$.

Für einen Zylinder, dessen Höhe und Außendurchmesser von gleichem Betrag sind, wird ein rechnerischer Durchmesser definiert:

$$d_r = 6 \frac{V_p}{A_p} \quad (\text{A4.10})$$

Es ergibt sich $d_r = 0,129 \text{ cm}$.

A4.2 Exemplarische Darstellung einer Auswertung bei der kontinuierlich betriebenen Anlage

Die Ausgangssignale des Infrarot-Gasphotometers URAS 3G, welches die NO-Konzentration mißt, wurden von einem analogen xy-Schreiber aufgezeichnet. Abbildung A4.1 zeigt zwei typische Kurvenverläufe.

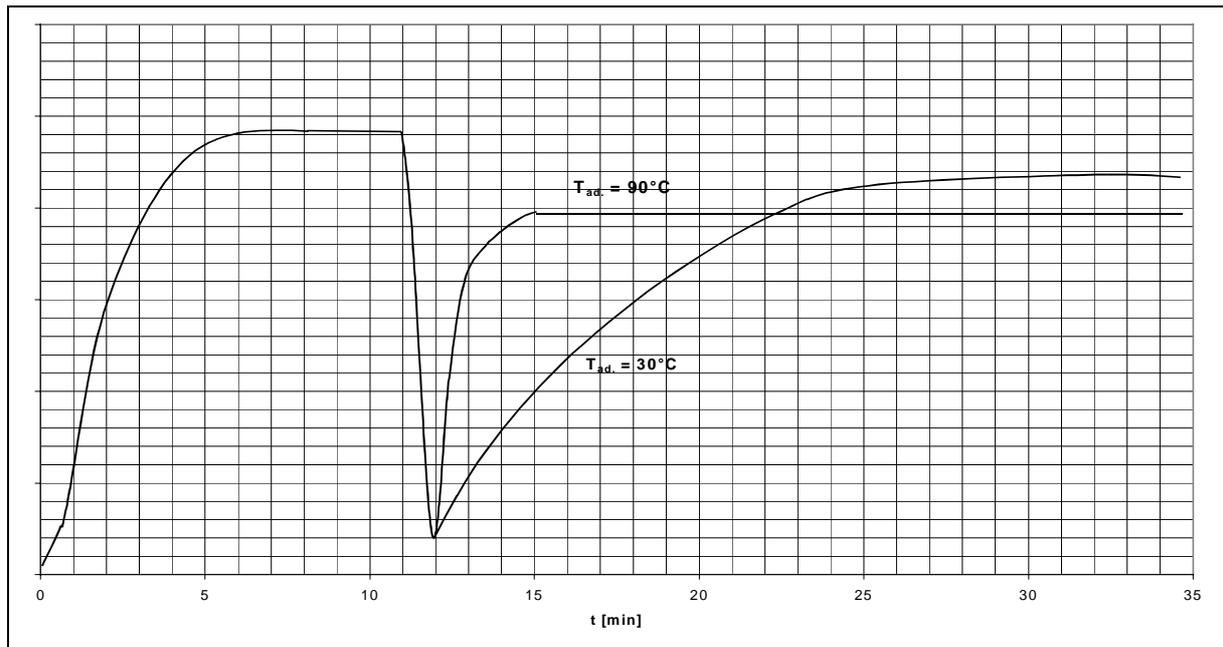


Abb. A4.1: Imitierte Darstellung von zwei übereinandergelegten typischen Meßkurven bei der Erfassung der NO-Gasphasenkonzentration durch den URAS 3G auf dem xy-Schreiberpapier. Absorptionstemperatur: 30°C bzw. 90°C, $\Gamma = 5$.

Es wurde die NO-Absorption in reines TBP bei einer Temperatur der Absorptionssäule von 30°C und 90°C und $\Gamma = 5$ gemessen.

Die Kurvenverläufe von 0 min bis 12 min sind identisch, da das NO-Prüfgas für den Zeitraum 0 min bis 11 min direkt aus der Prüfgasflasche bei Raumtemperatur in den URAS geleitet wurde. Für den Zeitraum 0 min bis 7 min wird Stickstoff, mit welchem die Anlage zuvor gespült wurde, aus dem Leitungssystem durch das Prüfgas verdrängt. Das Plateauniveau von 7 min bis 11 min gibt die Skalenteile für die NO-Konzentration in der Prüfgasflasche an. Ab diesem Zeitpunkt wurde das Prüfgas dem Absorptionskolonnenfuß zugeführt und der Hahn am Kolonnenkopf zum Analyseteil hin geöffnet. Von 11 min bis 12 min wurde Stickstoff aus der Kolonne verdrängt. Ab einer Versuchsdauer von 12 min wird das aus der Absorptionskolonne nachströmende NO erfasst, während der Absorptionsprozeß einsetzt. Das Plateauniveau ab 15 min bei 90°C bzw. ab 32 min bei 30°C gibt die Skalenteile für die Konzentration von NO im Prüfgasstrom am Absorptionskolonnenkopf im stationären Zustand an. Durch die Verhältnisbildung der Plateauniveaus bei der Direktzuleitung und der Zuleitung vom Kolonnenkopf aus ergibt sich für 30°C ein Auswaschgrad von 10% und für 90°C von 20%.

Der Kurvenverlauf ab 12 min kann wie folgt gedeutet werden:

Der flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient $D_{\text{NO},\text{TBP}}$ und damit gemäß dem Filmmodell der Stoffübergangskoeffizient $\beta_{\text{NO},\text{fl}}$ steigt mit der Temperatur des Lösungsmittels (s. Kap. 2.6.2). Der Henrykoeffizient von NO in TBP ist bei 30°C etwas höher als bei 90°C (s. Kap. 2.3.2),

was durch den deutlich höheren Diffusionskoeffizienten bei 90°C kompensiert wird

$$\left(\frac{H_{\text{NO}}(30^\circ\text{C})}{H_{\text{NO}}(90^\circ\text{C})} < \frac{D_{\text{NO,TBP}}(90^\circ\text{C})}{D_{\text{NO,TBP}}(30^\circ\text{C})} \right).$$

Aus diesem Grunde wird der stationäre Zustand bei 90°C schneller und mit einer höheren Absorptionsrate als bei 30°C erreicht.

Ähnlich wurde bei der gaschromatographischen Ermittlung des Auswaschgrades bei der H₂S-Absorption verfahren. Es wurden jedoch keine Konzentrations/Zeit-Profile erstellt, sondern lediglich durch Probenahmen die stationären Zustände bei der Direktzuleitung und der Absorption identifiziert. Die Probenahmen erfolgten jeweils nach 10 min bzw. 30 min. Die Ermittlung des Auswaschgrades erfolgte durch die Verhältnisbildung der Peakflächen bei den stationären Zuständen. Die Auswaschgrade für H₂S betragen bei der Absorption in reines TBP und $\Gamma = 5$ bei 30°C 80,6% und bei 90°C 70%.

Für H₂S ist die relative Abnahme des Henrykoeffizienten mit steigender Temperatur größer, als die relative Zunahme des Diffusionskoeffizienten, d.h. der Auswaschgrad sinkt mit steigender Temperatur bei der rein physikalischen Absorption.

A4.3 Herleitung der Gleichungen (146 - 147)

Die Zudosierung vom H₂S- und NO-Prüfgasstrom in den Absorptionskolonnenfuß erfolgte entsprechend dem bei 30°C und 90°C in der gasvolumetrischen Absorptionsapparatur ermittelten gesamtstöchiometrischen Verhältnis v_{ges} . (s. Kap. 4.1, Gl. (76), $v_{\text{ges}}(30^\circ\text{C}) = 1,185$; $v_{\text{ges}}(90^\circ\text{C}) = 1,67$).

Das H₂S-Prüfgas enthält 2000 ppm H₂S in N₂, das NO enthält 1000 ppm NO in N₂, d.h. $C_{\text{H}_2\text{S,Prüfg.}}^0 = 2C_{\text{NO,Prüfg.}}^0$. Damit gilt für die Zudosierung der Volumenströme im stöchiometrischen Verhältnis gemäß Gl. (76):

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{v_{\text{ges.}}}{2} \dot{V}_{\text{NO}} \quad (\text{A4.11})$$

Mit

$$\dot{V}_{\text{g}} = \dot{V}_{\text{NO}} + \dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} \quad (144)$$

ergibt sich

$$\dot{V}_{\text{NO}} = \frac{2\dot{V}_{\text{g}}}{2 + v_{\text{ges.}}} \quad (145)$$

Mit Gl. (145) in Gl. (A4.11) ergibt sich

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{v_{\text{ges.}} \dot{V}_{\text{g}}}{2 + v_{\text{ges.}}} \quad (146)$$

A4.4 Kennzahlen und Größen zur Berechnung des Benetzungsfaktors

In Kapitel 7.6 wird die spezifische benetzte Stoffaustauschfläche a_b über den Benetzungsfaktor f_b aus der spezifischen Stoffaustauschfläche a_s berechnet, gemäß:

$$a_b = f_b a_s \quad (160)$$

$$f_b = 1 - \exp\left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_{\text{fl}}}\right)^{0,75} \text{Re}_{\text{fl},a_s}^{0,1} \text{Fr}_{\text{fl},a_s}^{-0,05} \text{We}_{\text{fl},a_s}^{0,2}\right) \quad (161)$$

In Gl. (161) beziehen sich die dimensionslosen Kenngrößen $\text{Re}_{\text{fl},a_s}$ (Reynoldszahl), $\text{Fr}_{\text{fl},a_s}$ (Froudezahl) und $\text{We}_{\text{fl},a_s}$ (Weberzahl) auf ein Füllkörpersystem mit strömender Gas- und Flüssigphase und definierten geometrischen Abmessungen, die über a_s in Kontakt treten [67]. Sie resultieren aus der Dimensionsanalyse von Reaktoren und sind wie folgt definiert:

$$\text{Re}_{\text{fl},a_s} = \frac{w_{\text{fl}}}{v_{\text{fl}} a_s} \quad (A4.12)$$

$$\text{Fr}_{\text{fl},a_s} = \frac{w_{\text{fl}}^2 a_s}{g} \quad (A4.13)$$

$$\text{We}_{\text{fl},a_s} = \frac{w_{\text{fl}}^2 \rho_{\text{fl}}}{\sigma_{\text{fl}} a_s} \quad (A4.14)$$

w_{fl} ist die Berieselungsdichte:

$$w_{\text{fl}} = \frac{\dot{V}_{\text{fl}}}{\phi_s} \quad (A4.15)$$

ν_{fi} ist die kinematische Viskosität der Flüssigkeit gemäß:

$$\nu_{fi} = \frac{\eta_{fi}}{\rho_{fi}} \quad (\text{A4.16})$$

σ_{fi} ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit der Einheit kg/s^2 . Für TBP findet sich in [37, S. 31] folgender Zusammenhang:

$$\log \sigma_{\text{TBP}} = \frac{77,27}{T} + 1,175 \quad (\text{A4.17})$$

Nach Gl. (A4.17) ergibt sich σ_{TBP} mit der Einheit g/s^2 mit den Zahlenwerten der Temperatur in Kelvin.

Die Oberflächenspannung der Glasraschigringe σ_c beträgt nach [72] 74 g/s^2 .

Im Folgenden werden die dimensionslosen Kennzahlen berechnet.

Für die Erdbeschleunigungskonstante wurde $g = 981 \text{ cm/s}^2$ eingesetzt und für a_s $13,8 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle A4.1 enthält die Oberflächenspannungen und kinematischen Viskositäten von TBP.

Tab. A4.1: Die temperaturabhängige Oberflächenspannung von TBP gemäß Gl. (A4.17) und die kinematische Viskosität gemäß Gl. (A4.16).

T [°C]	σ_{TBP} [kg/s²]	ν_{TBP} [cm²/s]
30	0,0269	0,00307
90	0,0244	0,00113

Tabelle A4.2 enthält die Berieselungsdichten bei den einzelnen Versuchen sowie die dimensionslosen Kennzahlen.

Tab. A4.2: Die Berieselungsdichte gemäß Gl. (A4.15), die Froudezahl gemäß Gl. (A4.13), die Reynoldszahl gemäß Gl. (A4.12), und die Weberzahl gemäß Gl. (A4.14) bei den eingestellten Volumenströmen von TBP und den Absorptionstemperaturen.

w_{fl} [cm/s]	Γ [-]	$Fr_{fl,a_s} 10^{-4}$ [-]	Re_{fl,a_s} [-]		$We_{fl,a_s} 10^{-4}$ [-]	
			30°C	90°C	30°C	90°C
0,299	5	12,58	7,035	19,207	2,324	2,425
	10	12,58	7,035	19,207	2,324	2,425
	15	12,58	7,035	19,207	2,324	2,425
0,199	20	5,571	4,690	12,805	1,033	1,078
	30	5,571	4,690	12,805	1,033	1,078

Mit den Werten aus Tab. A4.2 ergeben sich die Werte in Tab. 23.

A4.5 Kennzahlen und Größen zur Berechnung von β_{fl}

Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient wurde in Kap. 7.71 anhand folgender Beziehung berechnet [68]:

$$\beta_{i,fl} = \frac{Sh_{fl} D_{i,fl}}{d_n} \quad (163)$$

Die Beziehung gemäß Gl. (163) ist ähnlich der Beziehung für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten gemäß der Filmtheorie: $\beta_{i,fl} = D_{i,fl}/\delta$. Der Quotient d_n/Sh_{fl} kann folglich als Ersatzgröße für die mittlere Filmdicke δ in überströmten Schütttschichten angesehen werden.

Die flüssigkeitsbezogene Sherwoodzahl Sh_{fl} lautet:

$$Sh_{i,fl} = 0,0095 Re_{fl}^{0,5} Sc_{i,fl}^{0,5} Ga_{fl}^{0,33} \quad (162)$$

Alle in den Gl. (163) und (162) mit fl indizierten dimensionslosen Kennzahlen (Reynoldszahl Re , Schmidtzahl Sc und Galileizahl Ga) beziehen sich auf ein System aus einer Schütttschicht mit definierten geometrischen Abmessungen, die von einer flüssigen Phase überströmt wird. Während die Reynoldszahl und die Galileizahl die Strömungsverhältnisse charakterisieren, bezieht sich die Schmidtzahl und die Sherwoodzahl auf den in diesem System stattfindenden Stoffaustausch.

Die Sherwoodzahl beschreibt das Verhältnis der effektiv übergehenden Stoffmenge zu der durch reine Diffusion transportierten.

Die Reynoldszahl charakterisiert das Verhältnis von Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften.

Die Schmidtzahl beschreibt das Verhältnis von Impuls- und Stofftransport.

Es gilt:

$$Re_{fl} = \frac{d_n L_{fl}}{\eta_{fl}} \quad (A4.18)$$

$$Sc_{i,fl} = \frac{v_{fl}}{D_{i,fl}} \quad (A4.19)$$

$$Ga_{fl} = \frac{d_n^3 g}{v_{fl}^2} \quad (A4.20)$$

Die Flüssigkeitsbelastung L_{fl} ist definiert als:

$$L_{fl} = \frac{\dot{V}_{fl} \rho_{fl}}{\phi_s} \quad (A4.21)$$

Tabelle A4.3 enthält die berechneten Werte der dimensionslosen Kenngrößen und der Flüssigkeitsbelastung bei den verschiedenen Versuchsbedingungen.

Tab. A4.3: Die Galileizahl gemäß Gl. (A4.20), die Schmidtzahl gemäß Gl. (A4.19), die Flüssigkeitsbelastung gemäß Gl. (A4.21), die Reynoldszahl gemäß Gl. (A4.18) und die Sherwoodzahl gemäß Gl. (162) bei den eingestellten Volumenströmen von TBP und den Absorptionstemperaturen.

Γ [-]	$Ga_{fl} 10^{-6}$ [-]		$Sc_{NO,fl}$ [-]		L_{fl} [g/cm ² s]		Re_{fl} [-]		$Sh_{NO,fl}$ [-]	
	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C	30°C	90°C
5	2,8022	20,885	156,54	17,4	0,290	0,274	29,13	79,52	86,07	92,00
10	2,8022	20,885	156,54	17,4	0,290	0,274	29,13	79,52	86,07	92,00
15	2,8022	20,885	156,54	17,4	0,290	0,274	29,13	79,52	86,07	92,00
20	2,8022	20,885	156,54	17,4	0,193	0,183	19,42	53,02	70,28	75,11
30	2,8022	20,885	156,54	17,4	0,193	0,183	19,42	53,02	70,28	75,11

Mit den Werten aus Tab. A4.3 ergeben sich die Werte aus Tab. 24.

A4.6 Herleitung des logarithmischen Konzentrationsmittels gemäß Gl. (165)

Eine Stoffbilanz zwischen Absorptionskolonnenfuß und –kopf einer einzelnen Komponente für den Fall der rein physikalischen Absorption im Gegenstrom ergibt:

$$\dot{n} = \dot{V}_g (C_{g,\text{Fuß}} - C_{g,\text{Kopf}}) = \dot{V}_{fl} (C_{fl,\text{Fuß}} - C_{fl,\text{Kopf}}) \quad (\text{A4.22})$$

Bei Vernachlässigung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes kann die Konzentrationsdifferenz von Gas- und Flüssigphase geschrieben werden als

$$\Delta C = C_g - C_{fl} \quad (\text{A4.23})$$

Die differentielle Änderung der Konzentrationsdifferenz von Gas- und Flüssigphase ist

$$d\Delta C = dC_g - dC_{fl} \quad (\text{A4.24})$$

Bezogen auf eine differentielle Änderung der Schütthöhe gemäß Gl. (A4.22) kann für die Ausdrücke der rechten Seite von Gl. (A.24) geschrieben werden

$$dC_g = \frac{dn}{\dot{V}_g} \quad (\text{A4.25})$$

und

$$dC_{fl} = \frac{dn}{\dot{V}_{fl}} \quad (\text{A4.26})$$

Folglich wird Gl. (A4.24) zu

$$d\Delta C = dn \left(\frac{1}{\dot{V}_g} - \frac{1}{\dot{V}_{fl}} \right) \quad (\text{A4.27})$$

Die Integration von Gl. (A4.27) in den Grenzen $\Delta C = \Delta C_{Fu\beta}$ bis $\Delta C = \Delta C_{Kopf}$ und $\dot{n} = 0$ bis $\dot{n} = \dot{n}$ führt zu

$$\Delta C_{Kopf} - \Delta C_{Fu\beta} = \left(\frac{1}{\dot{V}_g} - \frac{1}{\dot{V}_{fl}} \right) \dot{n} \quad (A4.28)$$

Mit der Definition der Konzentrationsdifferenzen gemäß Gl. (A4.23) ist der übergehende Stoffstrom

$$\dot{n} = \beta_{fl} F \Delta C \quad (A4.29)$$

Die differentielle Änderung des Stoffstroms mit der differentiellen Änderung der Schütthöhe ist

$$d\dot{n} = \beta_{fl} dF \Delta C \quad (A4.30)$$

Gl. (A4.30) in Gl. (A4.27) ergibt

$$\frac{d\Delta C}{\Delta C} = \left(\frac{1}{\dot{V}_g} - \frac{1}{\dot{V}_{fl}} \right) \beta_{fl} dF \quad (A4.31)$$

Die Integration von Gl. (A4.31) in den Grenzen $\Delta C = \Delta C_{Fu\beta}$ bis $\Delta C = \Delta C_{Kopf}$ und $F = 0$ bis $F = F$ führt zu

$$\ln \left(\frac{\Delta C_{Kopf}}{\Delta C_{Fu\beta}} \right) = \left(\frac{1}{\dot{V}_g} - \frac{1}{\dot{V}_{fl}} \right) \beta_{fl} F \quad (A4.32)$$

Wird Gl. (A4.32) nach dem rechten Klammerterm aufgelöst und in Gl. (A4.28) eingesetzt, so ergibt sich

$$\dot{n} = \frac{\Delta C_{Kopf} - \Delta C_{Fu\beta}}{\ln \left(\frac{\Delta C_{Kopf}}{\Delta C_{Fu\beta}} \right)} \beta_{fl} F \quad (A4.33)$$

Der Konzentrationsausdruck in der rechten Seite von Gl. (A4.34) wird als logarithmisches Konzentrationsmittel $\overline{\Delta C}$ bezeichnet. Bei Vernachlässigung des gasseitigen Stofftransportwiderstands, was bei NO seine Berechtigung hat (s. Kap.7.8), kann Gl. (A4.23) verwendet werden und es ergibt sich Gl. (170):

$$\overline{\Delta C}_{\text{NO}} = \frac{(C_{\text{NO}}^* - C_{\text{NO}}^0)_{\text{Fuß}} - (C_{\text{NO}}^* - C_{\text{NO}}^0)_{\text{Kopf}}}{\ln\left(\frac{(C_{\text{NO}}^* - C_{\text{NO}}^0)_{\text{Fuß}}}{(C_{\text{NO}}^* - C_{\text{NO}}^0)_{\text{Kopf}}}\right)} \quad (165)$$

A4.7 Kennzahlen und Größen zur Berechnung von β_g

In Kap. 7.8 wurde der gasseitige Stoffübergangskoeffizient von NO anhand der Gl. (171) und (172) abgeschätzt:

$$\beta_{i,g} = \frac{\beta_{i,0}}{f_b} 5,3 \text{Re}_g^{0,175} \left(\frac{\text{Fr}_{\text{fl}}}{\text{Re}_{\text{fl},\varepsilon}}\right)^{0,225} \left(\frac{\rho_{\text{fl}}}{\rho_g}\right)^{0,08} \left(\frac{\eta_g}{\eta_{\text{fl}}}\right)^{0,133} \quad (171)$$

$$\beta_{i,0} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{D_{i,g}}{d_r} \frac{0,12+\varepsilon}{K} \text{Sc}_{i,g}^{0,333} \left(3,72 \text{Re}_g^{0,333} + \frac{1,06 \text{Re}_g}{30 + \text{Re}_g^{0,333}}\right) \quad (172)$$

(Der Benetzungsfaktor f_b wurde gemäß Gl. (161) berechnet (s. Tab. 23), der Formfaktor für Glasraschigringe K beträgt 1,6 (s. Kap. 7.8), der Lückengrad ε beträgt gemäß Gl.(A4.8) 0,7043, der rechnerische Durchmesser der Raschigringe d_r beträgt gemäß Gl. (A4.10) 0,129 cm, Dichten und Viskositäten von TBP (ρ_{fl} , η_{fl}) finden sich in Tab. A1.6 bzw. A1.1).

Die in Gl. (171) und (172) enthaltenen dimensionslosen Kennzahlen sind nach [69] bezogen auf den Lückengrad ε wie folgt definiert:

$$\text{Re}_g = \frac{w_g d_r}{v_g} \frac{1}{1-\varepsilon} \quad (A4.34)$$

$$\text{Fr}_{\text{fl}} = \frac{w_{\text{fl}}^2}{g d_r} (1-\varepsilon) \quad (A4.35)$$

$$\text{Re}_{f,\varepsilon} = \frac{w_{fl} d_r}{\nu_{fl}} \frac{1}{1 - \varepsilon} \quad (\text{A4.36})$$

$$\text{Sc}_{i,g} = \frac{\nu_g}{D_{i,g}} \quad (\text{A4.37})$$

Zur Berechnung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten gemäß Gl. (171) ist die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten der übergehenden Komponente i , der Gasdichte ρ_g und der kinematischen Viskosität der Gasphase ν_g erforderlich. Diese Größen werden nachfolgend berechnet.

In [73] wird eine geeignete empirische Beziehung zur Berechnung des gaseitigen Diffusionskoeffizienten für ein Zwei-Komponenten-System (hier NO in N_2) nach *Chapman-Enskog* angegeben:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} \frac{T_g^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{\rho_{\text{ges.}} \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (\text{A4.38})$$

In Gl. (A4.38) ist M das Molekulargewicht in g/mol ($M_{N_2} = 28$ g/mol, $M_{NO} = 30$ g/mol), σ_{AB} der mittlere kritische Abstand der Komponenten A und B in \AA (unterhalb des Abstandes σ der Moleküle voneinander überwiegen die Abstoßungskräfte die Anziehungskräfte und die potentielle Energie steigt ins Unendliche. Nach [73] ist $\sigma_{N_2} = 3,8 \text{\AA}$ und $\sigma_{NO} = 3,5 \text{\AA}$).

Der mittlere kritische Abstand berechnet sich gemäß

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A4.39})$$

Das dimensionslose Kollisionsintegral für die Komponenten A und B Ω_{AB} ist eine Funktion der Temperatur, der Boltzmann-Konstante K und Parametern des *Lennard-Jones-Potentials* ε_A und ε_B :

$$\Omega_{AB} = f \left(\frac{T}{\sqrt{\frac{\varepsilon_A}{K} * \frac{\varepsilon_B}{K}}} \right) \quad (\text{A4.40})$$

In [73] ist Ω_{AB} für Werte des Arguments in der Beziehung A4.40 tabelliert. Hier findet sich auch $\frac{\epsilon_{N_2}}{K} = 71,4$ und $\frac{\epsilon_{NO}}{K} = 116,7$ (Kraftkonstanten). Somit ist $\Omega_{NO/N_2}(30^\circ\text{C}) = 0,925$ und $\Omega_{NO/N_2}(90^\circ\text{C}) = 0,883$.

Gemäß Gl. (A4.38) ergibt sich mit $p_{\text{ges.}} = p_{N_2} = 1,013$ bar für die Diffusionskoeffizienten von NO in N_2 bei 30°C $D_{NO,g} = 0,208$ cm^2/s und bei 90°C $D_{NO,g} = 0,286$ cm^2/s .

Die Gasdichte, hier wird bei der geringen NO-Konzentration von 1000 ppm die Dichte von N_2 verwendet, berechnet sich gemäß:

$$\rho_{N_2} = \frac{M_{N_2} p_{N_2}}{RT} \quad (\text{A4.41})$$

Gemäß Gl. (A4.41) ergibt sich $\rho_g(30^\circ\text{C}) = 1,111 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 und $\rho_g(90^\circ\text{C}) = 9,274 \cdot 10^{-4}$ g/cm^3 .

Die Ermittlung der Viskosität von N_2 bei 30°C und 90°C erfolgte durch Linearregression von Viskositätswerten bei anderen Temperaturen, die sich in [74] finden.

Abb. A4.2 zeigt die Auftragung der Viskositätswerte aus [74] von N_2 gegen die Temperatur.

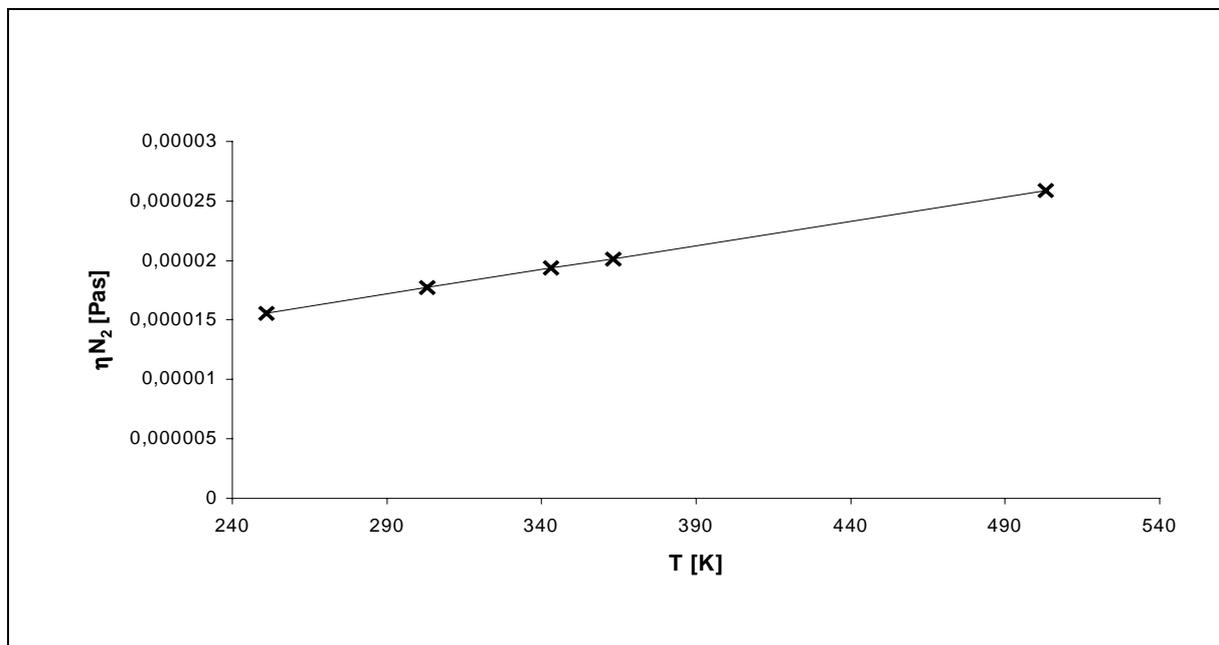


Abb. A4.2: Auftragung der Werte der dynamischen Viskosität von N_2 gegen die Temperatur gemäß den Werten aus [74] sowie die Ausgleichsgerade.

Die Ausgleichsgerade in Abb. A4.2 liefert folgende Beziehung für die Viskosität in Pas mit der Temperatur in K:

$$\eta_{N_2} = 4,1 \cdot 10^{-8} T + 5,275 \cdot 10^{-6} \quad (A4.42)$$

Mit Gl. (A4.42) ergibt sich für $\eta_g(30^\circ\text{C}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$ Pas und für $\eta_g(90^\circ\text{C}) = 2,016 \cdot 10^{-5}$ Pas bzw für v_g in Gl. (A4.37) (gemäß $v = \eta/\rho$) $v_g(30^\circ\text{C}) = 0,1593 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $v_g(90^\circ\text{C}) = 0,2174 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tab. (A4.4) enthält die Gasgeschwindigkeit w_g , den Stoffübergangskoeffizient für unberieselte, trockene Füllkörperschüttichten $\beta_{i,0}$ und die dimensionslosen Kennzahlen gemäß den Gl. (A4.34-36).

Die Schmidtzahl $Sc_{i,g}$ beträgt gemäß Gl. (A4.37) für NO $Sc_{NO,g}(30^\circ\text{C}) = 0,7653$ und $Sc_{NO,g}(90^\circ\text{C}) = 0,7602$.

Tab. A4.4: Die Gasgeschwindigkeit gemäß Gl. (A4.15) unter Verwendung von \dot{V}_g , die gasphasenbezogene Reynoldszahl gemäß Gl. (A4.34), der Stoffübergangskoeffizient für unberieselte, trockene Füllkörperschüttichten gemäß Gl. (172), die Froudezahl gemäß Gl. (A4.35) und die Reynoldszahl gemäß Gl. (A4.36) bei den eingestellten Volumenströmen von TBP und den Absorptionstemperaturen.

$\Gamma [-]$	$w_g [\text{cm/s}]$	$Re_g [-]$		$\beta_{NO,0} [\text{cm/s}]$		$Fr_{fl} 10^4 [-]$	$Re_{fl,\epsilon} [-]$	
		30°C	90°C	30°C	90°C		30°C	90°C
5	1,5	4,09	3,0	1,936	2,384	2,082	42,357	115,64
10	3,0	8,172	6,0	2,465	3,03	2,082	42,357	115,64
15	4,48	12,26	9,0	2,847	3,493	2,082	42,357	115,64
20	3,98	10,9	8,0	2,73	3,35	0,9254	28,24	77,09
30	5,97	16,35	12,0	3,16	3,87	0,9254	28,24	77,09

Mit den Werten aus Tab. A4.4 ergeben sich die Werte aus Tab. 25.

A4.8 Herleitung des gaseitebezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten gemäß Gl. (177)

Die Werte des gaseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten für NO in Kap. (7.10) wurden nach Gl. (177) berechnet:

$$k_{NO,g} = E_{NO} \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.} \quad (177)$$

Die Grundlage von Gl. (177) bildet der Kehrwert des Stoffdurchgangskoeffizienten unter Berücksichtigung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes gemäß Gl. (175)

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_{fl} HRT_{abs.}} \quad (175)$$

Gl. (175) resultiert aus der Betrachtung des Stoffdurchganges einer gasförmigen Komponente vom Gasphasenkern in den Flüssigphasenkern durch die Phasengrenze ohne nachfolgende chemische Reaktion.

Abbildung A4.3 zeigt allgemein den hypothetischen Konzentrationsverlauf mit und ohne Berücksichtigung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes.

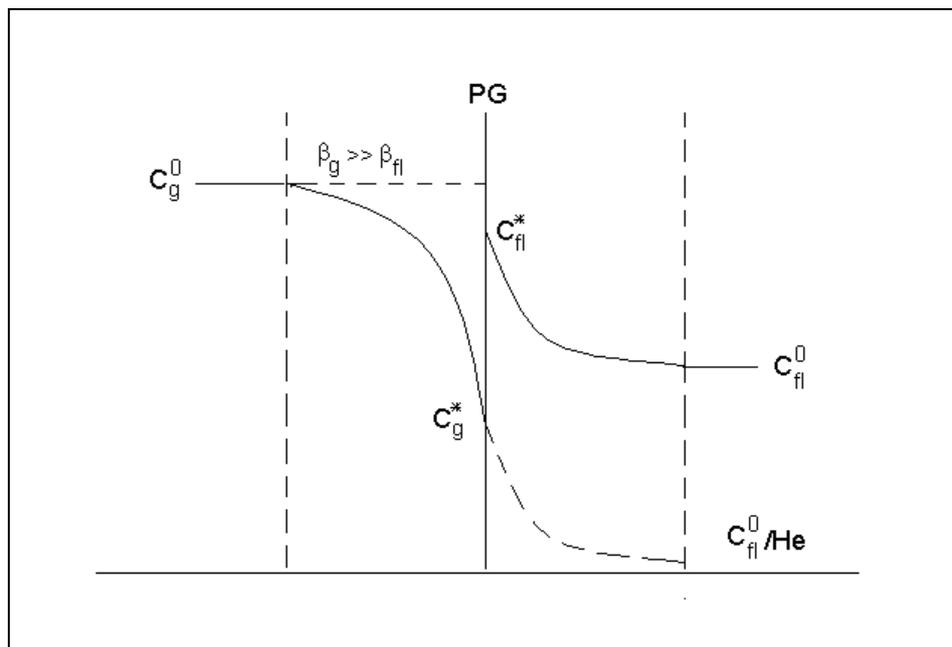


Abb. A4.3: Beispielhafter Konzentrationsverlauf einer gasförmigen Komponente bei Durchgang durch den gaseitigen Phasengrenzfilm, die Phasengrenze und den flüssigseitigen Phasengrenzfilm mit und ohne (waagerechte gestrichelte Linie) Berücksichtigung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes. Die flüssigseitige gestrichelte Linie zeigt den fiktiven Konzentrationsverlauf gemäß dem *Henryschen Gesetz*.

Die pro Zeiteinheit vom Gasphasenkern an die Phasengrenze transportierte Stoffmenge ist gleich der von der Phasengrenze in den Flüssigkeitskern transportierten Menge. Die für die jeweilige Phase formulierten Bilanzgleichungen lauten:

$$\dot{n} = \beta_g F (c_g^0 - c_g^*) \quad (A4.43)$$

$$\dot{n} = \beta_{fl} F (C_{fl}^* - C_{fl}^0) \quad (A4.44)$$

bzw.:

$$C_g^0 - C_g^* = \frac{\dot{n}}{\beta_g F} \quad (A4.45)$$

$$C_{fl}^* - C_{fl}^0 = \frac{\dot{n}}{\beta_{fl} F} \quad (A4.46)$$

Bei der gasseitigen Betrachtung des Stoffdurchgangskoeffizienten wird nun Gl. (A4.46) durch den Henrykoeffizienten He gemäß

$$He = \frac{C_{fl}^*}{C_g^*} = HRT \quad (A4.47)$$

dividiert und mit Gl. (A4.45) addiert, so ergibt sich:

$$C_g^0 - \frac{C_{fl}^0}{He} = \frac{\dot{n}}{F} \left(\frac{1}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_{fl} He} \right) \quad (A4.48)$$

Der Klammerterm in Gl. (A4.48) stellt den Kehrwert des gasseitig betrachteten Stoffdurchgangskoeffizienten gemäß Gl. (175) und Gl. (A4.47) dar. Der Quotient der linken Seite von Gl. (A4.48) ist die fiktive flüssigseitige Kernkonzentration bei der gasseitigen Formulierung der pro Zeiteinheit absorbierten Stoffmenge (s. Abb. A4.3):

$$\dot{n} = k_g F \left(C_g^0 - \frac{C_{fl}^0}{He} \right) \quad (A4.49)$$

Bei der Absorption von NO in TBP ist $\beta_{NO,g} \gg \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.}$ bzw. $C_g^0 = C_g^*$ (s. Abb. A4.3), und es ergibt sich

$$k_{NO,g} = \beta_{NO,fl} H_{NO} RT_{abs.} \quad (176)$$

Bei nachgeschalteter chemischer Reaktion wird Gl. (A4.44) zu

$$\dot{n} = E\beta_{fl}F(C_{fl}^* - C_{fl}^0) \quad (A4.50)$$

, und es resultiert Gl. (177).

Bei der flüssigseitigen Betrachtung des Stoffdurchgangs ohne chemische Reaktion wird Gl. (A4.45) mit dem Henrykoeffizienten multipliziert und weiter wie oben beschrieben verfahren. Auf diese Weise wird der Kehrwert des flüssigseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten erhalten:

$$\frac{1}{k_{fl}} = \frac{H_e}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_{fl}} \quad (A4.51)$$

A4.9 Auswaschgrade von NO

Die Auswaschgrade wurden nach folgenden Gleichungen berechnet::

$$A_{NO} = \frac{p_{NO}^0 - p_{NO}^{ex}}{p_{NO}^0} 100\% \quad (158)$$

$$A_{NO} = \left(1 - \exp\left(-\frac{h_s}{HTU}\right) \right) 100\% \quad (159a)$$

$$A_{NO,r} = \frac{\dot{n}_{NO}^0 - \dot{n}_{NO}^{ex} - \dot{n}_{NO,des.}}{\dot{n}_{NO}^0} 100\% = \frac{\dot{n}_{NO,r}}{\dot{n}_{NO}^0} 100\% \quad (178)$$

H₂S- Zudosierung	A_{NO} (30°C) Gl. (158) [%]					
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³
Γ [-]						
5	10,71	62,25	75,47	82,72	83,93	86,90
10	8,07	48,65	60,21	66,43	73,84	73,89
15	5,42	40,71	48,51	56,88	65,41	67,40
20	3,57	35,28	42,31	52,90	59,26	64,42
30	0,79	30,22	37,21	48,82	54,82	58,64

H₂S- Zudosierung	A_{NO} (30°C) Gl. (159a) [%]					
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³
Γ [-]						
5	10,99	63,25	76,41	83,54	84,72	87,62
10	8,28	49,59	61,22	67,43	74,80	74,84
15	5,57	41,56	49,45	57,87	66,41	68,40
20	3,67	36,06	43,18	53,87	60,26	65,43
30	2,32	30,91	38,02	49,77	55,81	59,64

H₂S- Zudosierung	A_{NO} (90°C) Gl. (158) [%]					
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³
Γ [-]						
5	22,22	52,36	58,14	67,28	69,77	71,69
10	15,14	36,42	39,85	44,44	48,46	53,21
15	10,15	25,78	28,41	34,66	34,88	40,91
20	6,25	18,71	20,83	28,08	25,53	32,16
30	1,64	10,09	14,16	19,83	21,22	23,41

H₂S- Zudosierung	A_{NO} (90°C) Gl. (159a) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	26,61	59,87	65,77	74,72	77,07	78,85	
10	18,30	42,74	46,51	51,50	55,78	60,74	
15	12,35	30,72	33,73	40,78	41,03	47,67	
20	7,64	22,51	24,99	33,36	30,44	37,98	
30	2,02	12,27	17,14	23,82	25,45	27,99	

H₂S- Zudosierung	A_{NO,r} (30°C) Gl. (178) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	7,21	40,62	49,55	59,2	55,89	63,52	
10	5,56	25,21	33,87	31,69	39,29	38,28	
15	3,92	16,43	25,44	19,01	27,75	26,78	
20	2,58	13,31	21,48	15,02	18,37	20,13	
30	0,44	13,77	14,62	18,24	12,91	20,42	

H₂S- Zudosierung	A_{NO,r} (90°C) Gl. (178) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	13,50	30,52	30,75	35,64	28,69	37,00	
10	9,02	15,33	21,56	17,00	14,36	20,33	
15	6,33	10,36	15,80	11,02	6,44	14,82	
20	4,72	8,61	13,17	8,70	5,17	12,78	
30	1,25	8,17	9,69	12,17	4,65	12,45	

ohne H ₂ S-Zudosierung	A _{NO} (30°C) Gl. (158) [%]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	3,23	33,82	42,11	54,72	58,51	62,38
10	2,68	23,36	31,44	40,94	49,79	53,25
15	2,35	16,48	23,71	31,73	43,32	47,20
20	2,13	12,13	18,95	26,63	37,23	43,72
30	1,84	7,81	13,61	25,92	31,81	38,96

ohne H ₂ S-Zudosierung	A _{NO,r} (30°C) Gl. (178) [%]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	0,00	0,80	-5,41	2,05	0,00	1,23
10	-0,34	-3,17	1,67	2,55	4,12	0,38
15	0,44	-1,54	1,32	-0,06	-1,00	2,29
20	1,34	-0,38	1,90	1,76	0,35	1,56
30	1,72	2,50	0,09	0,47	1,98	0,38

ohne H ₂ S-Zudosierung	A _{NO} (90°C) Gl. (178) [%]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	3,23	19,78	25,26	36,20	41,49	44,23
10	3,21	13,23	16,48	25,62	31,95	35,88
15	3,20	9,43	10,52	18,25	25,20	29,45
20	3,19	7,47	7,37	14,22	20,21	26,28
30	3,18	3,42	3,93	11,40	15,98	20,19

ohne H ₂ S-Zudosierung	A_{NO,r} (90°C) Gl. (178) [%]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	0,00	0,90	-1,60	1,91	0,00	0,74
10	0,62	-1,07	0,66	-0,49	-3,89	1,45
15	1,78	0,23	-2,48	2,89	0,07	1,24
20	0,41	1,31	-1,95	3,61	2,55	-2,17
30	1,10	-2,85	2,21	0,20	2,04	4,21

A4.10 Logarithmische Konzentrationsmittel von NO gem. Gl. (174)

Das logarithmische Konzentrationsmittel von NO wurde bei stattfindender Reaktion nach folgender Gleichung berechnet:

$$\overline{\Delta C_{NO}^*} = \frac{H_{NO} (p_{NO}^{ex} - p_{NO}^0)}{\ln \left(\frac{p_{NO}^{ex}}{p_{NO}^0} \right)} \quad (174)$$

H ₂ S-Zudosierung	$\overline{\Delta C_{NO}^*}$ (30°C) 10⁶ Gl. (174) [mol/l]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	5,946	4,019	3,378	2,964	2,888	2,689
10	6,033	4,591	4,109	3,828	3,464	3,461
15	6,118	4,898	4,597	4,253	3,875	3,782
20	6,177	5,100	4,838	4,419	4,151	3,921
30	2,179	5,283	5,029	4,584	4,340	4,178

H₂S- Zudosierung	$\overline{\Delta C_{NO}^* (90^\circ C) 10^6 \text{ Gl. (174) [mol/l]}}$						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	3,669	2,930	2,770	2,499	2,420	2,357	
10	3,827	3,337	3,253	3,137	3,034	2,907	
15	3,935	3,588	3,527	3,379	3,374	3,226	
20	4,018	3,748	3,700	3,535	3,594	3,439	
30	4,115	3,936	3,848	3,723	3,691	3,642	

ohne H₂S- Zudosierung	$\overline{\Delta C_{NO}^* (30^\circ C) 10^6 \text{ Gl. (174) [mol/l]}}$						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	-	8,503	7,995	7,167	6,902	6,622	
10	-	9,112	8,644	8,068	7,501	7,268	
15	-	9,498	9,092	8,627	7,919	7,670	
20	-	9,735	9,361	8,925	8,297	7,893	
30	-	9,968	9,655	8,966	8,623	8,191	

ohne H₂S- Zudosierung	$\overline{\Delta C_{NO}^* (90^\circ C) 10^6 \text{ Gl. (174) [mol/l]}}$						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	-	7,075	6,839	6,350	6,103	5,971	
10	-	7,349	7,214	6,824	6,544	6,365	
15	-	7,506	7,461	7,140	6,842	6,655	
20	-	7,585	7,589	7,308	7,057	6,795	
30	-	7,748	7,727	7,425	7,235	7,058	

A4.11 Beschleunigungsfaktoren von NO

Die Beschleunigungsfaktoren von NO wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{\text{NO}} = \frac{\dot{n}_{\text{NO}}}{\beta_{\text{NO,fl}} a_b V_s \Delta C_{\text{NO}}^*} \quad (173)$$

H ₂ S-Zudosierung	E _{NO} (30°C) Gl. (173) [-]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	10,08	86,68	125,05	156,19	162,67	180,88
10	14,97	118,60	164,02	194,26	238,64	238,95
15	14,88	139,54	177,18	224,52	283,39	299,20
20	10,57	126,46	159,85	218,80	260,95	300,31
30	9,96	156,83	202,87	292,01	346,37	384,89

H ₂ S-Zudosierung	E _{NO} (90°C) Gl. (173) [-]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	7,42	21,90	25,72	32,99	35,33	37,27
10	9,70	26,75	30,02	34,72	39,15	44,86
15	9,49	26,41	29,62	37,70	38,01	46,62
20	6,23	19,98	22,54	31,80	28,44	37,43
30	2,40	15,38	22,10	31,98	34,51	38,58

ohne H ₂ S-Zudosierung	E _{NO} (30°C) Gl. (173) [-]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,65 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	1,00	36,72	48,63	70,50	78,28	86,98
10	1,00	47,34	67,17	93,71	122,59	135,31
15	1,00	48,06	72,26	101,88	151,56	170,48
20	1,00	37,59	61,05	89,99	135,35	167,04
30	1,00	35,43	63,76	130,76	166,88	215,20

ohne H ₂ S-Zudosierung	E _{NO} (90°C) Gl. (173) [-]					
C _{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	1,00	6,51	8,60	13,27	15,83	17,24
10	1,00	8,39	10,64	17,48	22,74	26,25
15	1,00	8,77	9,85	17,85	25,73	30,91
20	1,00	7,49	7,38	14,80	21,78	29,41
30	1,00	5,04	5,80	17,51	25,19	32,63

A4.12 Gasseitige Stoffdurchgangskoeffizienten von NO

Die gasseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten von NO wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$k_{\text{NO,g}} = E_{\text{NO}} \beta_{\text{NO,fl}} H_{\text{NO}} RT_{\text{abs.}} \quad (177)$$

H₂S-Zudosierung	k_{NO,g} (30°C) 10³ Gl. (177) [cm/s]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	0,439	3,774	5,445	6,801	7,083	7,876
10	0,652	5,164	7,142	8,459	10,391	10,404
15	0,648	6,076	7,715	9,776	12,340	13,028
20	0,376	4,496	5,683	7,779	9,277	10,677
30	0,354	5,576	7,212	10,382	12,314	13,684

H₂S-Zudosierung	k_{NO,g} (90°C) 10³ Gl. (177) [cm/s]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	1,037	3,061	3,594	4,611	4,937	5,208
10	1,355	3,739	4,196	4,851	5,472	6,269
15	1,326	3,691	4,139	5,269	5,311	6,514
20	0,710	2,279	2,571	3,628	3,245	4,270
30	0,273	1,755	2,522	3,649	3,938	4,402

ohne H₂S-Zudosierung	k_{NO,g} (30°C) 10³ Gl. (177) [cm/s]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	0,044	1,599	2,118	3,070	3,408	3,787
10	0,044	2,061	2,925	4,080	5,338	5,892
15	0,044	2,093	3,146	4,436	6,599	7,423
20	0,036	1,337	2,170	3,199	4,812	5,939
30	0,036	1,260	2,267	4,649	5,933	7,651

ohne H ₂ S-Zudosierung	$k_{\text{NO,g}} (90^\circ\text{C}) 10^3 \text{ Gl. (177) [cm/s]}$					
$C_{\text{FeCl}_2} [\text{mol/l}]$	0,00	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,013
$\Gamma [-]$						
5	0,140	0,910	1,202	1,855	2,212	2,410
10	0,140	1,172	1,487	2,443	3,177	3,668
15	0,140	1,226	1,376	2,495	3,595	4,319
20	0,114	0,854	0,842	1,689	2,485	3,356
30	0,114	0,575	0,662	1,998	2,874	3,723

A4.13 HTU-Werte von NO gem. Gl. (154)

Die HTU-Werte von NO wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{HTU} = \frac{w_g}{k_g a_b} \quad (154)$$

H ₂ S - Zudosierung	$\text{HTU}_{\text{NO}} (30^\circ\text{C}) \text{ Gl. (154) [cm]}$					
$C_{\text{FeCl}_2} [\text{mol/l}]$	0,00	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,013
$\Gamma [-]$						
5	467,93	54,44	37,73	30,21	29,01	26,09
10	630,46	79,57	57,54	48,58	39,55	39,49
15	951,35	101,45	79,89	63,05	49,95	47,31
20	1458,15	121,86	96,41	70,43	59,06	51,32
30	2319,95	147,39	113,95	79,16	66,74	60,06

H₂S - Zudosierung	HTU_{NO} (90°C) Gl. (154) [cm]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	176,15	59,70	50,83	39,63	37,01	35,08
10	269,70	97,74	87,10	75,33	66,78	58,29
15	413,52	148,50	132,44	104,04	103,21	84,14
20	685,91	213,75	189,49	134,29	150,16	114,09
30	2673,61	416,37	289,83	200,29	185,58	166,01

ohne H₂S - Zudosierung	HTU_{NO} (30°C) Gl. (154) [cm]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	4718,52	128,48	97,03	66,93	60,28	54,25
10	9437,05	199,33	140,50	100,70	76,98	69,75
15	14155,57	294,53	195,91	138,94	93,40	83,03
20	15410,63	409,94	252,44	171,25	113,86	92,26
30	23115,95	652,45	362,52	176,78	138,52	107,42

ohne H₂S- Zudosierung	HTU_{NO} (90°C) Gl. (154) [cm]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	1307,48	200,87	152,02	98,50	82,60	75,82
10	2614,96	311,86	245,82	149,56	115,01	99,61
15	3922,44	447,18	398,31	219,70	152,46	126,92
20	4270,21	570,26	578,36	288,53	196,04	145,20
30	6405,31	1271,37	1103,53	365,72	254,27	196,29

A4.14 Auswaschgrade von H₂S

Die Auswaschgrade von H₂S wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$A_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}^0 - p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{ex}}}{p_{\text{H}_2\text{S}}^0} 100\% \quad (180)$$

$$A_{\text{H}_2\text{S},r} = \frac{\overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S}}^0 - \overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{ex}} - \overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S},\text{des.}}^{\text{ex}}}{\overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S}}^0} 100\% = \frac{\overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S},r}}{\overset{\cdot}{n}_{\text{H}_2\text{S}}^0} 100\% \quad (181)$$

NO-Zudosierung	$A_{\text{H}_2\text{S}}$ (30°C) Gl. (180) [%]						
	C_{FeCl_2} [mol/l]	0,00	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,013
Γ [-]							
5	95,05	96,19	90,34	97,66	100,00	100,00	
10	87,20	78,35	73,26	76,64	80,94	79,06	
15	78,40	69,22	62,61	62,73	66,47	68,84	
20	74,64	63,41	54,19	54,98	55,71	62,43	
30	70,20	56,63	46,01	43,77	46,39	52,56	

NO-Zudosierung	$A_{\text{H}_2\text{S}}$ (90°C) Gl. (180) [%]						
	C_{FeCl_2} [mol/l]	0,00	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,013
Γ [-]							
5	94,03	94,47	95,04	98,62	100,00	100,00	
10	62,32	68,54	62,33	64,28	71,05	79,87	
15	43,43	48,31	39,10	42,71	52,39	65,42	
20	30,46	29,82	25,65	33,23	38,20	54,60	
30	10,05	11,22	12,39	20,05	28,33	38,62	

NO- Zudosierung	A_{H₂S,r} (30°C) Gl. (181) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	18,73	68,81	81,13	92,98	96,86	97,18	
10	11,84	40,08	54,62	54,75	48,98	45,82	
15	5,01	22,88	33,34	31,71	16,73	21,37	
20	-0,02	17,50	20,00	20,17	3,14	10,25	
30	3,36	8,95	10,46	9,56	12,64	14,79	

NO- Zudosierung	A_{H₂S,r} (90°C) Gl. (181) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	29,99	51,15	66,40	84,34	91,17	93,72	
10	17,92	29,43	43,55	51,26	56,35	67,38	
15	11,62	15,04	31,56	31,56	39,11	50,68	
20	8,81	8,36	21,82	24,75	30,35	43,85	
30	7,76	8,93	10,08	16,35	20,77	31,06	

ohne NO- Zudosierung	A_{H₂S} (30°C) Gl. (180) [%]						
	C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]							
5	80,56	78,16	71,04	78,13	79,55	82,42	
10	55,82	58,22	59,52	65,49	76,20	80,54	
15	41,10	45,37	49,40	59,40	73,85	79,16	
20	30,00	39,17	42,11	58,62	73,58	78,77	
30	21,66	30,47	37,86	57,24	72,44	78,62	

ohne NO-Zudosierung	A_{H₂S} (90°C) Gl. (180) [%]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	69,93	73,66	77,06	91,52	100,00	100,00
10	44,64	47,25	45,12	62,71	70,53	69,89
15	28,53	30,97	24,30	40,70	43,46	47,11
20	19,40	22,54	13,07	27,81	25,58	33,66
30	11,47	10,87	7,27	10,51	13,23	10,03

ohne NO-Zudosierung	A_{H₂S,r} (30°C) Gl. (181) [%]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	2,47	-4,31	0,00	0,00	3,20	1,37
10	-2,81	2,79	-0,72	1,60	1,56	2,00
15	-3,58	0,34	-3,50	2,10	2,36	2,41
20	-1,07	-1,88	-4,38	4,13	3,59	1,88
30	-1,00	-5,06	4,22	2,40	0,65	0,87

ohne NO-Zudosierung	A_{H₂S,r} (90°C) Gl. (181) [%]					
C_{FeCl₂} [mol/l]	0,00	6,56 10 ⁻⁴	1,43 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	6,29 10 ⁻³	0,013
Γ [-]						
5	0,00	0,84	1,62	-2,06	0,00	2,10
10	-2,52	3,45	0,77	1,09	4,33	2,82
15	-2,63	5,14	-1,45	0,08	5,01	1,07
20	1,72	1,44	-2,32	3,13	1,46	-4,94
30	0,02	1,16	-1,29	7,62	2,95	0,66

Lebenslauf

Name: Jörg Homann
Geburt: 02.01.1967 in Berlin
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1973 bis 1979 Grundschule unter den Kastanien, Berlin
1979 bis 1983 Friedrich-Bayer-Oberschule (Realschule), Berlin
1983 bis 1985 Robert-Blum-Oberschule (Gymnasium),
Berlin, Abitur am 5.12.1985

Studium

1986 bis 1993 Studium der Chemie an der Technischen Universität
Berlin, Schwerpunktfach: Technische Chemie
(Ingenieur).
24.01.1994 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der
TU-Berlin bei Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gestrich
Feb. 1994 bis März 1998 Ausübung von Lehraufträgen in der Reaktions- und
Verfahrenstechnik am Institut für Technische Chemie
der TU-Berlin
Apr. 1995 bis Aug. 1997 Stipendium der Stiftung-Industrieforschung (Köln)
25.11.2000: Promotion am Institut für Technische Chemie bei
Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gestrich

Berufserfahrung

Jan. 1990 bis März 1998 Lehrkraft an privaten Instituten für Schüler- und
Erwachsenenbildung
Aug. 1990 bis Sept. 1994 Freier Mitarbeiter der Fa. Perfekta Chemie (Berlin)
Aug. 1994 bis Nov. 1997 Verfahrenstechnische Beratung und Baubetreuung
bei der "Thomas-Schoebel-Anlagenbau" (Berlin)
März 1998 bis Nov. 2000 Vertriebsingenieur bei der USF Deutschland GmbH
(Ransbach-Baumbach)
seit Dezember 2000 Projektkoordinator bei der CyBio AG (Jena)