

Sulfite-System 을 가지고 物質傳達係數와 相界面積을 測定하는데 接觸時間의 影響

李輔成 · 劉承坤 · 金惠榮*
忠南大學校 工科學科 化學工學科
*工振廳 忠南工產品檢査所
(1978. 2. 6 接受)

Effect of Contact Time on the Determination of Mass Transfer Coefficient and Interfacial Area with Sulfite-System

Bosung Rhee, Seungkon Ryu and Haeyeong Kim*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

*Bureau of Industrial Development, Chungnam Industrial Products Inspection

Office, Daejeon, Korea

(Received Feb. 6, 1978)

要約. 化學反應을 수반하는 氣體吸着反應器의 設計에 가장 重要한 氣液界面間의 物質傳達係數와 面積을 測定하는데 자주 모델反應이 利用된다. 本研究는 그 中에서 wetted wall column에 sulfite-system을 利用하여 特別히 氣液間의 接觸時間이 氣體吸着速度에 미치는 影響을 研究 檢討하였다. 反應速度가 매우 빠르거나 늦으면 column의 길이에 따라서, 다시 말하면 接觸時間에 따라서 氣體吸着速度에 差異가 크다는 것을 發見했다. 反應速度恒數 $k_2=5.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ 近處에서는 이 差異가 없어진다. 換言하면 이런 條件下에서 裝置의 hydrodynamics가 氣體吸着速度에 無關해진다. 金屬 column代身에 graphite column을 使用할 수 있다는 例證을 題示하였다.

ABSTRACT. Model reactions were often applied in the measuring of the mass transfer coefficient and interfacial area between gas and liquid, which are the most important factors in the design of equipment for gas absorption accompanied with chemical reaction. In this study, wetted wall column was applied to the sulfite-system among the known model reactions. It was found that one could not ignore the effect of contact time on the determination of mass transfer coefficient and interfacial area. When the reaction rate is very high or very low, the differences of absorption rate would be very large in according to the length of column, that is to the contact time. But the effect of contact time was free about the rate constant $k_2=5.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, that means the rate of gas absorption become independent upon the hydrodynamics of the equipment. It has shown that instead of steel column could be applied the fine grain-graphite column.

1. EINLEITUNG

Der Reaktorbau der Gasabsorption mit chemischer Reaktion ist immer noch mehr empirisch,

obwohl in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden sind. Die wichtige Größe dieses Reaktorbaus ist die Phasengrenzfläche der Gas-Flüssigkeit-Dispersion.

Zur Bestimmung der Phasengrenzfläche verwendet man häufig sogenannte Modellreaktion. Unter mehreren bekannten Modellreaktionen wurde neulich das Sulfite-System von W. Schalk mit Fallfilmkolonne untersucht^{1,2}, wobei er die früheren Arbeit^{3~6} mit Abschätzung von Vertrauensbereichen der Meßdaten bzw. der berechneten Ergebnisse nachgeprüft und wesentliche Unsicherheiten gefunden hat. Er hat daher mit der Prüfung der Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffes und dem Einfluß der Sulfite-Konzentration von 0.2 bis 0.8 kmol·m⁻³ auf Absorptionsgeschwindigkeit beschäftigt. Ebenfalls wurde auch die Gültigkeitsbereich einer linearen Beziehung zwischen dem pH-Wert und Absorptionsgeschwindigkeit geprüft.

Da die für den Bereich von $H_e > 3$ abgeleitete Stoffübergangsgleichung (1)^{1,4,4',5} nicht mehr von den hydrodynamischen Gegebenheiten des Systems abhängt,

$$\dot{N}_{O_2} = \sqrt{\frac{3}{n+1} K_n D_{O_2} \left[\frac{P_{O_2}}{HeRT} \right]^{n+1}} \quad (1)$$

verwendet man beliebige lange Fallfilmkolonne zur Bestimmung der Phasengrenzfläche, ungeachtet von folgenden Tatsache: Im allgemeinen ist die Absorptionsgeschwindigkeit des Gases abhängig nicht nur von der physikalisch-chemischen Konstante, sondern auch von der Kontaktzeit zwischen der Flüssigkeit und dem Gas. Aber die Kontaktzeit bei Fallfilmkolonne ist praktisch uniform, nur durch Änderung der Kolonnenlänge und der Durchsätze und der Reaktionsgeschwindigkeit kann die Kontaktzeit variiert werden.

Bei langsamer Reaktion (od. kurzer Kontaktzeit) kann die Absorptionsrate unter Annahme der pseudo-1. Ordnung ermittelt werden, während sie bei schneller Reaktion (od. langer Kontaktzeit) von der Diffusion der Reaktand- oder Produktspezies aus der Reaktionszone abhängt. Durch die Änderung der Kontaktzeit kann

daher die Absorptionsrate von erster Ordnung bis Diffusionshemmung variiert werden.

Porter hat diese theoretisch behandelt⁷ und die relative Zunahme der Absorptionsrate als Funktion der Kontaktzeit gerechnet, wobei sich sehr langsamer Reaktionsbereiche ($K \rightarrow 0$), schneller Reaktionsbereich ($K \rightarrow \infty$) und Zwischenbereich unterscheiden. Im langsamen Reaktionsbereich wird die Absorptionsrate durch Diffusion des absorbierenden Gases bestimmt, während der schneller Reaktionsbereich als Reinchemisorption behandelt werden kann. Im den Zwischenbereich wird die Diffusion des Gases mit dessen Verbrauch durch Reaktion an der Phasengrenzfläche gerade kompensiert und trotz der Änderung der relativen Zunahme der Absorptionsrate mit der Zeit sei die absolute Absorptionsrate per Einheitsfläche von der Kontaktzeit unabhängig. Er hat darauf hingewiesen, daß der effektivste Einfluß der Kontaktzeit auf die Absorptionsrate in dem Übergang zwischen dem langsamen und Zwischenbereich sowie zwischen dem schnellen und Zwischenbereich zu erwarten ist. Die Zunahme der Absorptionsrate durch chemische Reaktion in dem Übergang zwischen dem langsamen und Zwischenbereich hat Dankwerts⁸ mit seinem Penetrationsmodell gerechnet und kleinere Zunahme als 5% gefunden, während Porter sie in dem Übergang zwischen dem schnellen und Zwischenbereich von 15 bis 20% je nach dem angenommenen Modell abschätzte.

Trotzdem hat man bisher diesen Einfluß beider Bestimmung der Phasengrenzfläche nicht berücksichtigt. Deshalb besteht nun die Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin, durch Variation der Kolonnenlänge und des Durchsatzes den Einfluß der Kontaktzeit auf die Absorptionsrate zu untersuchen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Konzentrationsänderung des Kobaltkatalysators variiert. Um Welle an Fallfilme zu unterdrücken, wurde besonders mit einer kurzen Kolonne

von 5 cm ausgearbeitet. Wenn die Kontaktzeit wesentlich klein gehalten wird, d. h. hoher Durchsatz und kurze Kolonne, fließt die Oberfläche des Fallfilmes mit Uniformgeschwindigkeit, damit die Fallfilmtheorie erfüllt wird. Pigford hat mit einer Kolonne von 1,524 in (3.87 cm) und dem Wasser-Sauerstoff und -Kohlendioxid-System untersucht, in dem er wellenlosen Fallfilm und die Zunahme der Absorptionsrate mit der zunehmenden Durchsätze fand⁹.

2. EXPERIMENTALLER TEIL

Für diese Untersuchung wurde die Versuchsanlage von Schalk, der nach Wesselingh und van't Hoog konzipierte, mit einiger Änderung verwendet. Eine wichtige Änderung wurde in der Fallfilmdicke und in dem Wasserspiegel

des Sumpfpfängers geschehen. Mit Verringerung des Durchmessers der Verteilerkappe am Kolonnenkopf von 2.03 bis auf 2.02 cm und des Sumpfpfängers von 2.3 auf 2.2 cm konnte mit minimalem Durchsatz ($Re < 12$) Filme bis zu einer minimalen Dicke von 0.02 cm erzeugt werden und zwar mit stabiler, wellenloser Oberfläche. In Abb. 1 ist die modifizierte Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Neben VA-Stahlkolonne mit verschiedenen Länge von 5, 15, 25 und 35 cm wurde eine Feinkorn-Graphitkolonne von 22 cm auch eingesetzt. Die summierte Größe der 12 Bohrung am oberen Ende der Kolonne wurde so vergrößert, daß der Durchsatz bis maximal variiert werden konnte. Da das Nähere des Betriebs mit dieser Anlage in Arbeit von Schalk zu sehen ist, sollte hier

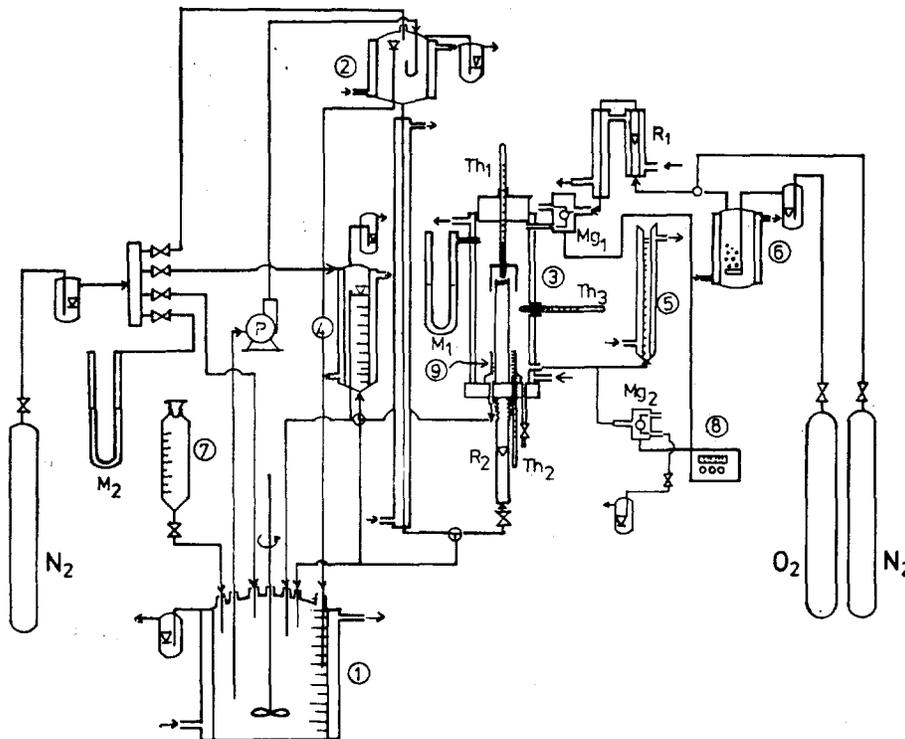


Abb. 1. Versuchsanordnung der fallfilmkolonne

- ① Vorratsgefäß ② Überlaufgefäß ③ Reaktionsraum & Fallfilmkolonne ④ Niveaugler ⑤ Seifenfilmmesser
⑥ Gassättiger ⑦ Zugabetrichter ⑧ Zeitmesser ⑨ Sumpfpfänger. Th : Thermometer, M : Manometer,
Mg : Magnetentil, R : Rotamer, P : Pumpe.

nur auf die Besonderheit beschränkt werden.

(1) **Sulfit/Sulfat-Lösung.** Die Konzentration der Sulfit/Sulfat-Mischlösung von 0.0/0.8 bis 0.8/0.0 kmol/m³ und der Reinsulfitlösung von 0.8 bis 1.0 kmol/m³ variiert. Wenn die nötige Menge der 4-normalen Schwefelsäure zur Erzeugung des gewünschten pH-Werts der Sulfit/Sulfat-Lösung vorher bestimmt wird, dann wird die Vorbereitung der Versuchslösung wesentlich einfacher. Zu der zur Verdünnung des Katalysatorlösung abgenommenen Wassermenge wurden die bestimmte Menge von Schwefelsäure und Katalysator nacheinander unter Rühren zugegeben. Zum diesen Zweck ist ein Tropfentrichter ⑦ in der Abb. 1 zu sehen. In dem Vorratgefäß ① mit Markierung wurde die bestimmten Mengen von Natriumsulfit und-Sulfat unter Rühren und N₂-Schutz gelöscht, dann die Katalysatorlösung tropfenweise zugegeben und bis Markierung mit entsalztem Wasser nachgefüllt.

Um sich zu vergewissern, wurde die Vorratlösung titriert und pH-Wert gemessen. Während dieser Zeit wurden die ganze Anlagen thermostatisiert und das Vorratsgefäß, das Überlaufgefäß ② und der Niveauregler ④ mit N₂-Gas und der Reaktionsraum mit Fallfilmkolonne ③ mit O₂-Gas gespült.

(2) **Kolonnen.** Vor jeder Messung wurde die Stahlkolonne mit stärke Natriumlauge und Lappen kräftig gewischt, mit Wasser gespült und dann sofort in den Reaktionsraum ③ eingeschraubt. Die Verteilerkappe mit Thermometer (Th₁) wurde dann darauf gesetzt. Danach wurde der Reaktionsraum verschlossen und die Dichtung des Raums mit Manometer (M₁) geprüft. Wichtig ist dabei die Senkrechtstellung der Kolonne, dazu eignete die Wasserwaage. Mit Graphitkolonne brauchte die obige Vorbereitung nicht mehr.

Auf diese Weise konnte stabilen Fallfilm erzeugt, jedoch die Wellendampfung nur unterhalb

des Durchsatzes von 0.866 ml/sec (5 cm/sec) ermöglicht werden. Mit kurzer Kolonne (5 cm) konntedagegen unbegrenzt wellelosen Fallfilm hergestellt werden. Daher wurde der Durchsatz nur mit 5 cm-Kolonne variiert. Die Länge des Fallfilms wurde mit einem Kathetometer gemessen.

(3) **Messungen** Die Messung des Sauerstoff-Verbrauchs an Sulfit/Sulfat-Lösung erfolgte mit dem sogenannten Seifenfilmeßgerät ⑤. Je nach dem Sauerstoffverbrauch wurden unterschiedlich dimensionierte Seifenfilmeßgeräte eingesetzt. Bei der Messung wurde der Reaktionsraum durch Umschaltung der beiden Magnetventile (Mg₁, Mg₂) mit Zeitmesser ⑧ geschlossen. Die Abstiegsgeschwindigkeit der Seifenmenbrance innerhalb des bestimmten Volumens (z. B. 10 ml) wurde mit Zeitmesser ⑧ bestimmt. Für einen Meßpunkt wurden 10 Messungen wiederholt und mittleren Wert berechnet. Bei langsamer Reaktion betrug die mittlere Standardabweichung 1,368, dagegen bei schneller Reaktion ($K_2=1.03 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s} \cdot \text{kmol}$) 0.07. Nach einer Messung wurde die Lösung ins Vorratgefäß zurückgeschickt oder vollkommen ausgepumpt, die ganze Anlage gespült, getrocknet und neue Lösung vorbereitet. Die Temperaturmessungen erfolgten mit den Thermometern (Th₁, Th₂, Th₃) an der Stelle des Kolonnenkopfes, -Endes und des Gasraums. Der Wasserspiegel im Sumpffänger-Glasring ⑨ wurde mit Niveauregler ④ korrigiert. Um konstanten Abstand des Fallfilms zu halten, wurden Empfänger und Niveauregler markiert.

Der Effekt der zusätzlichen Oberfläche des Wasserspiegels wurde nachgeprüft mit einem langen Empfänger, der bis zur Verteilerkappe erreicht. Auf allen Fällen lag dieser Effekt unterhalb von 0.1 %, daß man vernachlässigen kann.

Die Messungen umfaßten zuerst mit Reinsulfitlösung von 0.8 bis 1.0 kmol/m³ und dann

mit Mischlösung von Sulfit/Sulfat-Lösung ohne und mit Kobaltkatalysator, Einflüsse der Temperatur, des pH-Werts und der Kontaktzeit auf die Absorptionsrate des Sauerstoffes.

3. MEßERGEBNISSE

(1) **Das Verhältnis Zwischen der Kolonnenlänge und der Volumetrische Absorptionsgeschwindigkeit.** Gl. (1) wird auf volumetrische Absorptionsgeschwindigkeit (\dot{V}_{O_2}) folgendermaßen umgeschrieben:

$$\dot{n}_{O_2} = A \frac{P_{O_2}}{H_e RT} \sqrt{\frac{2}{n+1} K_n D_{O_2} \left[\frac{P_{O_2}}{H_e RT} \right]^{n-1}} \quad (2)$$

Da $\dot{V}_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{P_{O_2}/RT}$ und $A = \pi d L$ ist, folgt zu

$$\begin{aligned} \dot{V}_{O_2} &= \frac{\pi d}{H_e} \sqrt{\frac{2}{n+1} K_n D_{O_2} \left[\frac{P_{O_2}}{H_e RT} \right]^{n-1}} \cdot L \\ &= \pi d \frac{\beta_{ch}}{H_e} \cdot L \quad (3) \end{aligned}$$

wo $\beta_{ch} = \sqrt{\frac{2}{n+1} K_n D_{O_2} \left[\frac{P_{O_2}}{H_e RT} \right]^{n-1}}$ der chemische Stoffübergangskoeffizient ist.

Nach Gl. (3) soll die volumetrische Absorptionsgeschwindigkeit gegen die Kolonnenlänge, L , proportional sein und auf eine gerade Linie liegen.

Von Abb. 2 bis Abb. 7 zeigen \dot{V}_{O_2} als Funktion der Länge, L : In Abb. 2 stellt sich das Verhalten der Reinsulfit- und Mischlösung ohne Katalysator dar. Es sei besonders hingewiesen, daß alle Meßpunkte auf eine gerade Linie nicht liegen. Bei erhöhter Temperatur und Absorptionsgeschwindigkeit befriedigt sich die Beziehung von Gl. (3). Hier wurden Daten bei pH-Wert von 7.6 aufgetragen, da bei diesem pH-Wert die höchste Absorptionsgeschwindigkeit erwies, wie später gezeigt wird. Einige Meßpunkte der Graphitkolonne wurden mitangegeben, die alle auf die entsprechende Linie gut übereinsti-

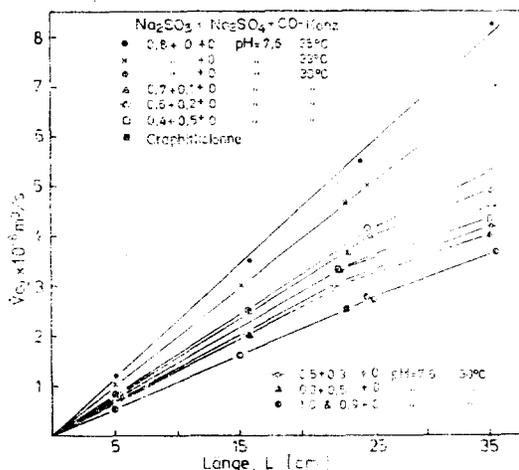


Abb. 2. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei verschiedener Sulfitkonzentration.

mmend lagen.

Bei der Kombination der Bedingungen von $0.8+0+0$ ($Na_2SO_3+Na_2SO_4+Co$ -Katalysator) $kmol/m^3$, $pH=7.6$ und Temperatur= $33^\circ C$ verläuft die Linie gerade hexagonal, d.h. Absorptionsrate gleicht der Kolonnenlängenrate.

In Abb. 3 wurden Meßdaten der mit Kobaltkatalysator von 2.5×10^{-5} bis $2.5 \times 10^{-3} kmol/m^3$ beschleunigten volumetrischen Absorptionsrate gegen die Kolonnenlänge gezeigt. Alle Messungen wurden mit Reinsulfit-Lösung von $0.8 kmol/m^3$ bei $pH=8.0$ und $30^\circ C$ durchgeführt. Bis Konzentration des Katalysators von $2.8 \times 10^{-4} kmol/m^3$ gilt die lineare Beziehung, ab $5.0 \times 10^{-4} kmol/m^3$ zeigt sich krumme Linie, die mit zunehmender Katalysatorkonzentration (d.h. bei schneller Reaktion) immer stärker geprägt erscheint. Hier kann man drei Bereiche unterscheiden, nämlich langsamer Bereich (ohne Katalysator), mittlerer Bereich (mit mittelmäßiger Katalysatorkonzentration) und schneller Bereich (ab Katalysatorkonzentration von $5.0 \times 10^{-4} kmol/m^3$). Zwischenbereich kann als Übergangsbereich betrachtet werden, wie in der Einleitung erwähnt.

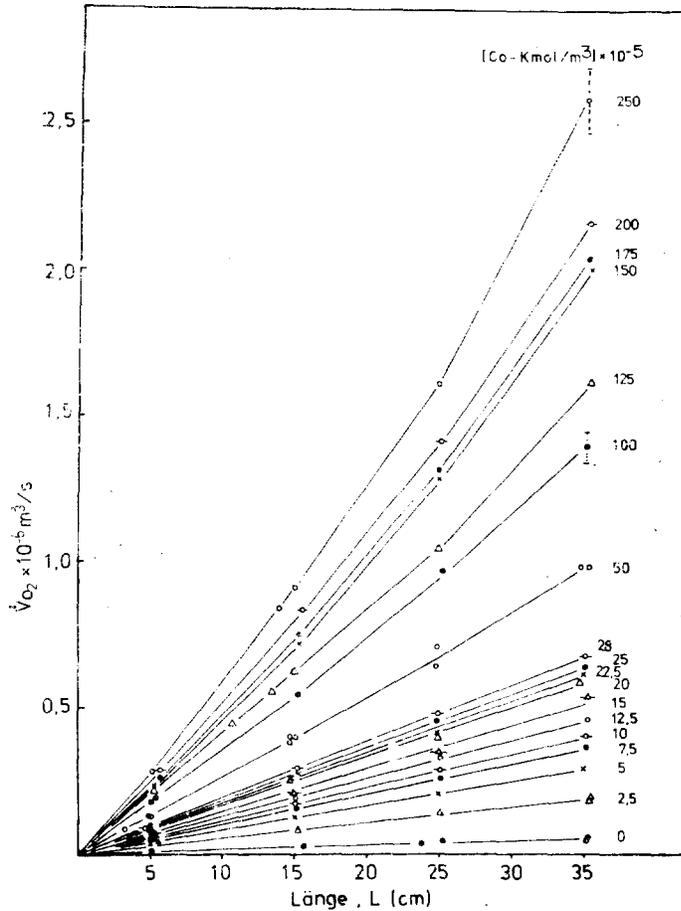


Abb. 3. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei verschiedener Kobaltkonzentration.

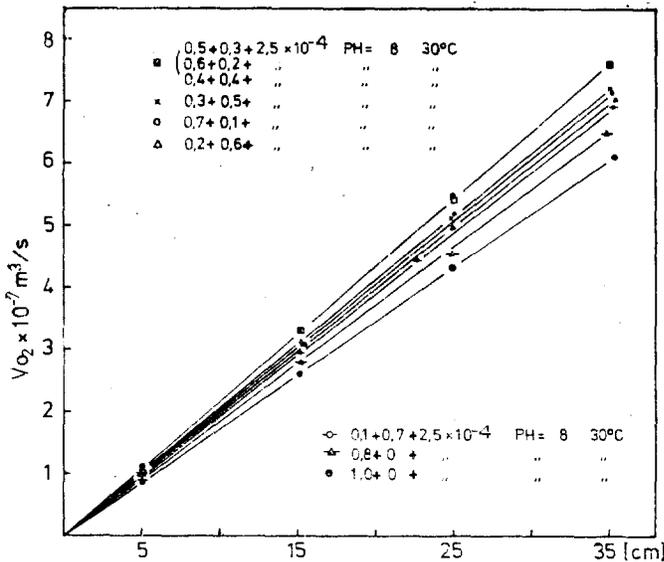


Abb. 4. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei Rein- und Mischlösung.

In Abb. 4 ist das Verhältnis der Mischlösung dargestellt, auch das der Reinsulfidlösung von 1.0 bis 0.8 kmol/m³ mit angegeben, um vergleichend zu betrachten. Fast überlagern sich die Linien aufeinander, die deutet an, daß sich die Konzentrationsänderung zwischen diesen Bereichen keine bedeutende Diskrepanz an der Absorptionsgeschwindigkeit aufwies. Dagegen zeigt sich in der Abb. 5, 6 & 7 eine sehr Temp.- und pH-Empfindlichkeit an der Absorptionsgeschwindigkeit. Bei dieser Bedingung liegen alle Meßpunkte auf gerade Linie, damit erfüllen sich die proportionale Beziehung zwischen der volumetrischen Absorptionsgeschwindigkeit und der Kolonnenlänge. Gelegentlich wurde Graphitrohr verwendet, dessen Ergebnisse eindeutigen Einklang erwiesen.

(2) **Effekt der Durchsätze und der Kolonnenlänge.** Da mit langer Kolonne bei hohem Durchsatz die Filmwelle immer stärker wurde, mußte nur mit kurzer Kolonne von 5 cm Durchsätze der Lösung variiert werden. Längere oder kürzere Kolonne

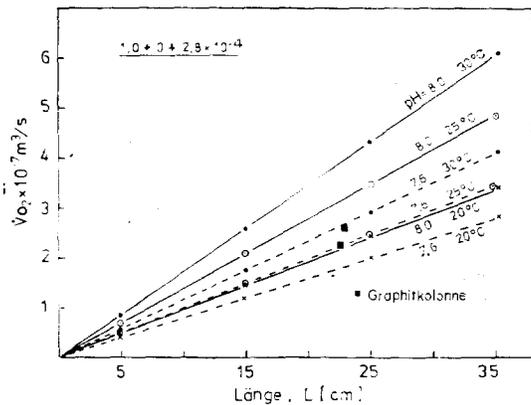


Abb. 5. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei verschiedenen Parameter.

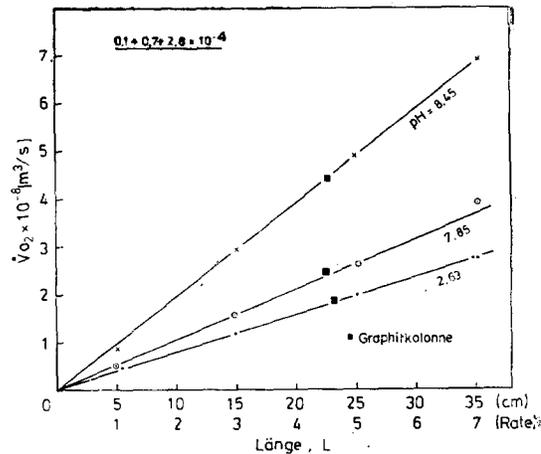


Abb. 6. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei pH-Änderung.

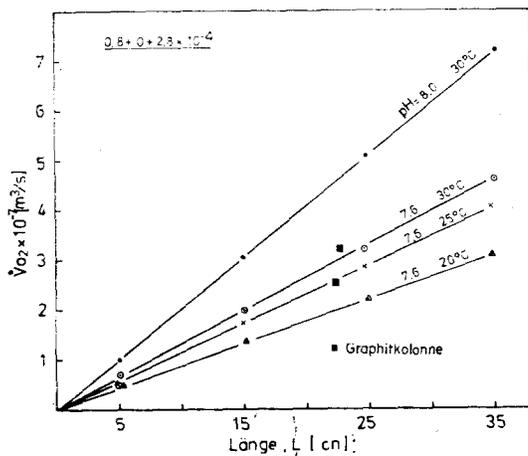


Abb. 6. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei Temperature- und pH-Änderung.

als 5 cm wurde trotz des Welliges auch geprüft, ob es Unterschied gibt und in *Tabelle 1* einige Meßergebnisse beispielsweise zusammengefaßt. In dem Diskussionsteil der Ergebnisse wurde noch näher, veranschaulicht dargestellt (s. *Abb. 14*).

In der *Tabelle 1* wurde der Durchsatz in Strömungsgeschwindigkeit (cm/s) und wiederum in Verweilzeit (s) umgerechnet dargestellt. Der Einfluß des Durchsatzes war relativ kleiner als der von Kolonnenlänge, wie der *Tabelle* zu entnehmen

Abb. 7. \dot{V}_{O_2} als Funktion der Kolonnenlänge bei pH-Änderung.

ist, obwohl die Verweilzeit 20 mal erhöht wurde. Bei langsamer Reaktion (ohne Katalysator) ist keine Zunahme oder kleine Abnahme der Molstromdichte zu finden, während, bei schneller Reaktion etwa 14 %-ige Erhöhung erwies, jedoch findet man, daß mit längerer Kolonne als 7 cm die Absorptionsrate fast konstant bleibt und mit 5 cm-Kolonne die höchste Zunahme von 14 % erreicht.

Betrachtet man genau, dann findet man noch, daß die höchste Zunahme gibt, die bei langsamer Reaktion mit zunehmendem Durchsatz schnell erreicht, während verschiebt sich dieser Wendepunkt mit Reaktionsgeschwindigkeit und bei der schnellsten Reaktion in diesem Versuch, wobei der höchste Durchsatz von 100 cm/sec erlaubt, ist dieser Wendepunkt noch nicht erreicht worden. Es wäre deshalb ratsam, bei augenblicklicher Reaktion mehr höhere Durchsätze als 100 cm/sec geprüft zu werden.

4. DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE

(1) **Das Verhalten von $B_{ch}/\pi d \cdot H_c$ Gegen Co-Konzentration.** Nach Gl. (3) wurde *Abb. 8*

Tabelle 1. Effekte der Durchsätze und Kolonnenlänge auf Molstromdichte bei verschiedenen Bedingungen DS=Durchsätze[cm/s], \dot{N}_{O_2} =Molstromdichte [kmol/s·m³], VZ=Verweilzeit[s], L=Kolonnenlänge[cm].

L	DS VZ \dot{N}_{O_2}	4.89		9.93		20.42		44.76		57.53		72.50		98.50		Bedin- gungen
		VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	VZ	\dot{N}_{O_2} $\times 10^{-7}$	
5.51		1.13	1.08	0.56	1.08	0.27	1.02	0.12	0.89			0.08	0.82	0.06	0.82	0.8+0+0 pH7.6, 30°C
5.51		1.13	0.78	0.56	1.02	0.27	0.99	0.12	0.94	0.10	0.92	0.08	0.92	0.06	0.91	0.5+0.3 +0 pH7.6, 30°C
5.07		1.04	9.50	0.51	9.82	0.25	10.20	0.11	10.30	0.09	10.78	0.07	11.00	0.05	11.30	0.8+0+ 2.5×10 ⁻⁴ pH8.0, 30°C
5.26		1.08	7.20	0.53	7.23	0.26	7.44	0.12	7.39			0.07	6.59	0.05	9.50	0.8+0+ 1.0×10 ⁻⁴ pH8.0, 30°C
3.15		0.65	15.76	0.32	15.89	0.15	16.42	0.07	16.57	0.06	16.91	0.04	17.00	0.03	16.73	0.8+0+ 5.0×10 ⁻⁴ pH8.0, 30°C
5.06		1.04	15.85	0.51	15.99	0.25	16.53	0.11	17.10	0.09	17.16	0.07	17.24	0.05	16.97	" pH8.0, 30°C
14.73		3.03	15.90	1.49	16.10	0.72	16.10	0.33	16.44	0.26	16.44	0.21	16.59	0.15	16.59	"
5.00		1.02	30.67	0.50	31.38	0.25	31.65	0.11	32.03	0.09	32.00	0.07	32.53	0.05	33.00	0.8+0+ 2.0×10 ⁻³ pH8.0, 30°C
7.00		1.43	31.00	0.71	31.28	0.34	31.78	0.16	32.08	0.12	32.08	0.10	32.11	0.07	33.14	0.8+0+ 2.0×10 ⁻³ pH8.0, 30°C
5.00		1.02	34.12	0.50	34.71	0.25	35.20	0.11	36.62	0.09	37.54	—	—	0.05	39.00	0.8+0+ 2.5×10 ⁻³ "

dargestellt, die $B_{ch}/\pi d \cdot H_e$ als Funktion der Katalysatorkonzentration doppelt-logarithmisch aufgetragen ist. Werte von $\pi d \cdot B_{ch}/H_e$ wurden aus Abb. 3 ermittelt. Alle aus Meßpunkte ermittelten Werte lagen genau auf einer gerade Linie, jedoch stimmen bei höheren Co-Konzentration die Werte von der längeren Kolonnen nicht mehr überein. In Abb. 9 wurde auch Co-Konzentration in Wurzel dargestellt, wie de Waal & Okeson⁶ mit der Annahme der ersten Ordnung behandelt haben. Bei dieser Darstellung findet

man aber kleine Abweichung, was an dieser Beziehung zweifelt. Vielmehr hielt hier eine direkt Proportionalität zwischen der Katalysatorkonzentration und der Größe $B_{ch}/\pi d \cdot H_e$.

Wenn die Absorption des Sauerstoffes auf Molstromdichte, \dot{N}_{O_2} , in kmol/m³ ausgedrückt und gegen Katalysatorkonzentration doppelt-logarithmisch wiederum aufgetragen wird, dann zeigt sich eindeutig die gleiche Beziehung, die Abb. 9 zu sehen ist. Es sei besonders auf die merkwürdige Schwankungen, die mit verschie-

denen Kolonnen gemessen wurden und die auf der zu längeren sowie zu kürzeren Verweilzeit als optimal zurückgeführt sind, hingewiesen.

Wie Hirner³ wurde hier auch die Reaktionsgeschwindigkeit (k_2) mit der gemessenen volumetrischen Absorptionsgeschwindigkeit, \dot{V}_{O_2} gerechnet. Aus der Gl. (3) wird

$$k_2 = \frac{3}{2} \left[\frac{P_{O_2} \dot{V}_{O_2}}{RAT} \right]^2 \frac{1}{\bar{C}_0^3} \frac{1}{D_{O_2}} \quad (4)$$

wo \bar{C}_0 die mittlere logarithmische Sauerstoffkonzentration an Phasengrenzfläche in Fallfilmabsorber ist. In Abb. 9 wurde k_2 als Funktion der Katalysatorkonzentration mit aufgetragen und in der Tabelle 2 mit der Literaturwerte vergleichend vorgestellt, die mit eigenen Ergebnisse gut übereinstimmen, wenn die verschiedlich verwendeten Kolonnenlänge berücksichtigt wird.

Nun findet man hier wiederum sehr große Diskrepanz zwischen langer und kurzer Kolonne: Bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit zeigte die kurze Kolonne größere Werte, während sich bei höheren Reaktionsgeschwindigkeit dagegen aufwies. Um mitlere Geschwindigkeit, etwa $5.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$, trat der Kreuzpunkt. Um diesen Bereich kann daher unabhängig von der Kolonnenlänge die Absorptionsgeschwindigkeit ermittelt

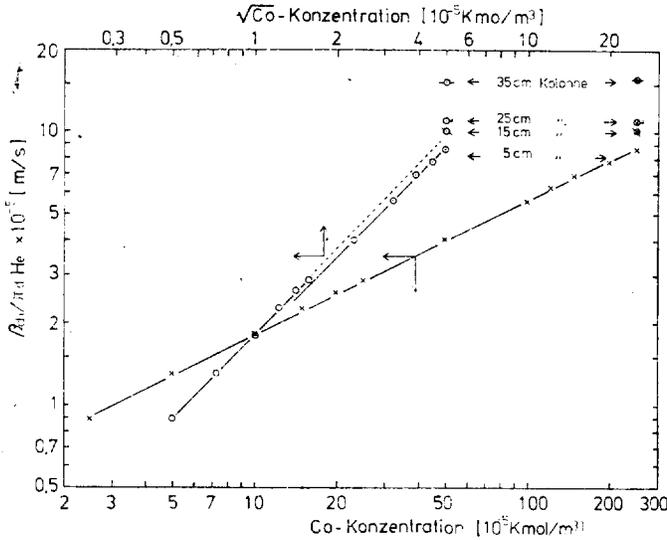


Abb. 8. Verhältnis zwischen chemischer Absorptionsgeschwindigkeit ($B_{ch}/\pi d H_e$) und co-Konzentration.

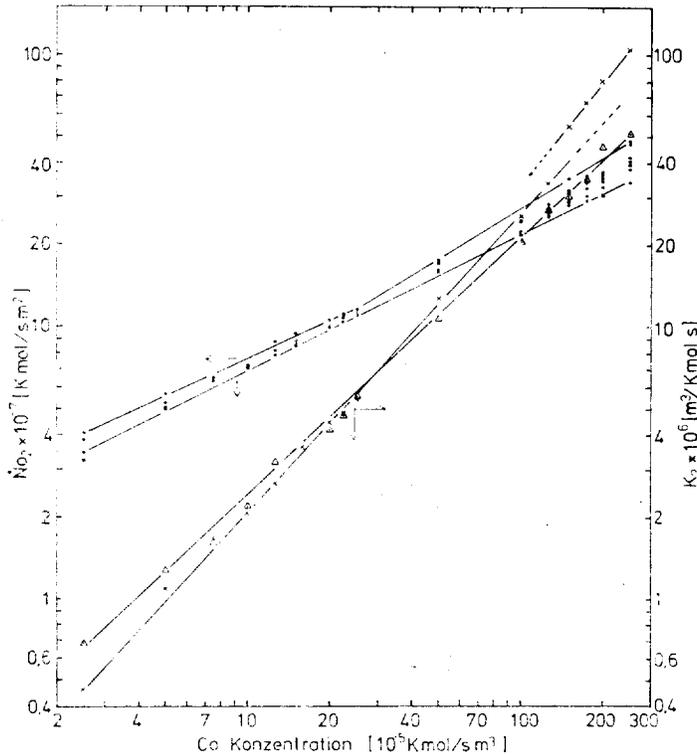


Abb. 9. Abhängigkeit der Molstromdichte und der Geschwindigkeiten von der Katalysatorkonzentration.

Tabelle 2. Vergleich mit Literaturwerten der Reaktionsgeschwindigkeit des Sulfite-Systems bei 30 °C & pH=8.0

$$H_e = 69, D_{O_2} = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Literaturwerten		Eigene Ergebnisse			
Co ²⁺ -Konz. [kmol/m ³]	K ₂ [m ³ /s·kmol]	Co ²⁺ -Konz. [kmol/m ³]	K ₂ [m ³ /s·kmol]	Kolonnenlänge [cm]	Diff. [%]
2.64 × 10 ⁻⁵	5.60 × 10 ⁵ (3)	2.50 × 10 ⁻⁵	6.77 × 10 ⁵	5	
			4.59 × 10 ⁵	35	
5.28 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁶ (5)	5.00 × 10 ⁻⁵	1.27 × 10 ⁶	5	
			1.10 × 10 ⁶	35	
		7.50 × 10 ⁻⁵	1.59 × 10 ⁶	5	
			1.68 × 10 ⁶	35	
1.00 × 10 ⁻⁴	2.49 × 10 ⁶ (5)	1.00 × 10 ⁻⁴	2.10 × 10 ⁶	5	-16
			2.03 × 10 ⁶	35	-17
		1.29 × 10 ⁻⁴	3.18 × 10 ⁶	5	
			2.65 × 10 ⁶	35	
1.58 × 10 ⁻⁴	3.47 × 10 ⁶ (3)	1.50 × 10 ⁻⁴	3.65 × 10 ⁶	5	
			3.64 × 10 ⁶	35	
2.00 × 10 ⁻⁴	4.64 × 10 ⁶ (5)	2.00 × 10 ⁻⁴	4.15 × 10 ⁶	5	-11
			4.42 × 10 ⁶	35	-0.5
		2.25 × 10 ⁻⁴	4.71 × 10 ⁶	5	
			4.77 × 10 ⁶	35	
		2.50 × 10 ⁻⁴	5.56 × 10 ⁶	5	
			5.52 × 10 ⁶	35	
5.27 × 10 ⁻⁴	1.25 × 10 ⁷ (3)	5.00 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁷	5	
			1.27 × 10 ⁷	35	
1.00 × 10 ⁻⁵	2.48 × 10 ⁷ (5)	1.00 × 10 ⁻³	2.03 × 10 ⁷	5	-18
			2.52 × 10 ⁷	35	+0.2
1.06 × 10 ⁻³	2.35 × 10 ⁷ (5)	1.25 × 10 ⁻³	2.72 × 10 ⁷	5	
			3.37 × 10 ⁷	35	
		1.50 × 10 ⁻³	3.03 × 10 ⁷	5	
			5.41 × 10 ⁷	35	
		1.75 × 10 ⁻³	3.58 × 10 ⁷	5	
			5.82 × 10 ⁷	35	
1.97 × 10 ⁻³	4.52 × 10 ⁷ (3)	2.00 × 10 ⁻³	4.57 × 10 ⁷	5	
			8.02 × 10 ⁷	35	
		2.50 × 10 ⁻³	5.14 × 10 ⁷	5	
			1.03 × 10 ⁸	35	

werden. Der Unterschied des Reaktionsgeschwindigkeit-Werts zwischen der langen(35 cm) und kurzen Kolonne(5 cm) erwies erstaunlich groß besonders bei großer Katalysatorkonzentration, daher abwich von der Proportionalität zwisc-

hen der Länge und Absorptionsrate sehr groß.

Neulich wurde die Sauerstoff-Löslichkeit in wäßriger Sulfite-Lösung unter Anwendung des Inhibitors(*p*-Phenylendiamin) von Gestrich und Pontow¹⁰ gemessen und 54 kleinere Henry-Ko-

Dieser mittlere Bereich wurde näher unter Parameteränderung geprüft und in *Abb. 10(B)* detailliert dargestellt. Während der Konzentrationsänderung von 0.8 bis 0.1 kmol/m³ zeigte sich die Molstromdichte sehr geringe Schwankung und zwar die Unabhängigkeit von der Kolonnenlänge. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatur- und pH-Änderung verringert wurde, wies sich wieder die Abweichung von der Unabhängigkeit immer größer auf. Deshalb kann man aussagen, daß der Einfluß der Kolonnenlänge auf Molstromdichte bei schneller sowie langsamer Reaktion nicht mehr vernachlässigt werden darf und sich der mittlere Bereich als optimal erwies.

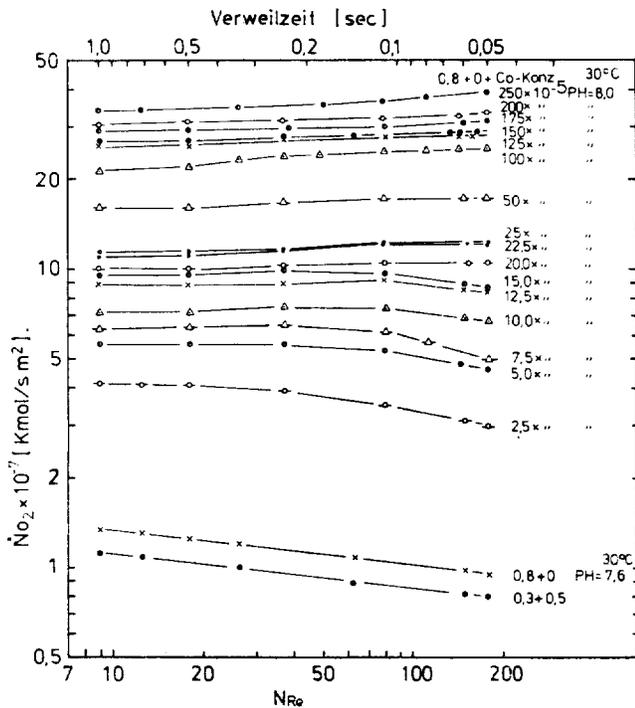


Abb. 11. Abhängigkeit der Molstromdichte des Sauerstoffes von Durchsätze (Verweilzeit, Re) bei verschiedenen Kobalt-Konzentrationen.

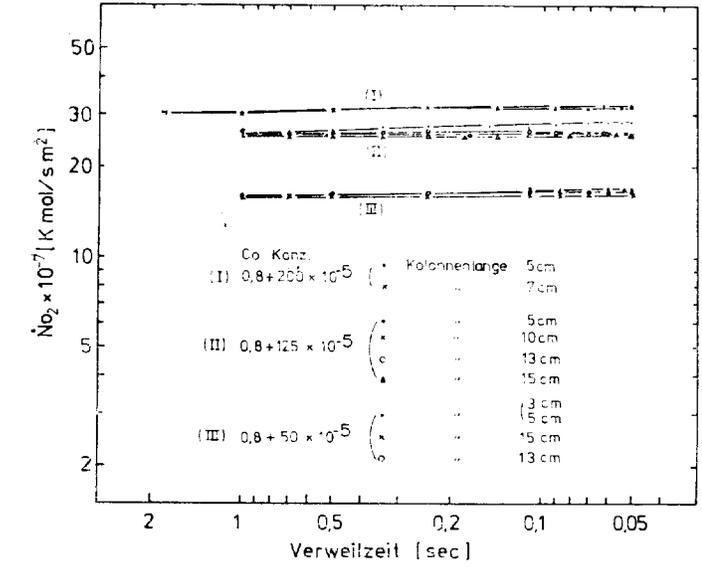


Abb. 12. Abhängigkeit der Molstromdichte des Sauerstoffes von Durchsatz (Verweilzeit) bei verschiedenen Kolonnenlänge.

Während der Konzentrationsänderung von 0.8 bis 0.1 kmol/m³ zeigte sich die Molstromdichte sehr geringe Schwankung und zwar die Unabhängigkeit von der Kolonnenlänge. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatur- und pH-Änderung verringert wurde, wies sich wieder die Abweichung von der Unabhängigkeit immer größer auf. Deshalb kann man aussagen, daß der Einfluß der Kolonnenlänge auf Molstromdichte bei schneller sowie langsamer Reaktion nicht mehr vernachlässigt werden darf und sich der mittlere Bereich als optimal erwies.

(3) **Einfluß der Durchsätze** In *Abb. 11* wurde die Molstromdichte gegen Durchsätze aufgetragen, die wieder auf Re-Zahlen sowie auf Verweilzeit umgerechnet sind. Die Verweilzeit wurde mit 5 cm-Kolonnenlänge von 1 bis 0.05 sec variiert. Bei langsamer Reaktion nahm die Molstromdichte eindeutig ab, mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit wurde diese Abnahme der Molstromdichte immer kleiner und schließlich bei schneller Reaktion nahm sie mit dem Durchsatz ein-

eutig zu. Wenn man genau betrachtet, dann findet man daß die Zunahme einen Maximumwert erreicht und danach konstant bleibt. Diese Tendenz verschiebt sich mit der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit nach rechts. Bei der mittlerer Reaktion (mit Co-Konzentration von 2.5×10^{-4} kmol/m³) erreicht die maximale Molstromdichte bei Re=100, aber bei schneller Reaktion (mit Co-Konz. von 2.5×10^{-3} kmol/m³) mit dieser Versuchsanlage den maximalen Wert noch nicht zu erreichen scheint. Die Absorptionzunahme mit der zunehmender Re-Zahlen fanden auch Pigford & Emmert⁹, wobei sie mit CO₂+H₂O-System untersuchten und bei der Re=300 den maximalen Wert fanden.

Mit dieser Versuchsanlage konnte nur bis Re-Zahl von 200 erreicht werden und diese Re-Zahl entsprach der Verweilzeit von 0.05 sec. Bei solcher augenblicklichen Verweilzeit wies sich die Absorptionzunahme nur die schnellere Reaktion als die von $k_2 (5.14 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{kmol})$ auf. Man kann erwarten, daß mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit die Absorptionzunahme erhöht wird und sich das Erreichen des maximalen Wert nach rechts versetzt, schließlich bis kritischer Re-Zahl. Abb. 12 zeigt Einflüsse der Durchsätze sowie der Kolonnenlänge zusammen. Bei verschiedener Bedingungen wies sich der Einfluß mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit auf die 5 cm-Kolonnen am effektivsten auf. Wie der *Table*. 1 entnahm, wies sich fast gleicher Effekt auf kleinere Kolonne (z. B. 3.15 cm-Kolonne) als die 5 cm-Kolonne, jedoch erschien einen großen Randeffekt, den nicht mehr vernachlässigen konnte.

De Waal & Okeson⁶ schätzten nach Carslow & Jaeger-Methode¹³ die maximale Kontaktzeit von 37 sec unter Annahme des maximalen Bereich der Sulfit-Oxidation bis 0.4 kmol/m³ und bei k_1 von 10000 sec⁻¹. Nach dieser Schätzung

ist eine wesentliche Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche bei einer Falbfilmkolonne, die unter maximaler Kontaktzeit von 37 sec betrieht, nicht zu erwarten. Sie haben aber bei der Rechnung statt der jetzt anerkannten 2. Ordnungsreaktion die 1. Ordnung angenommen, dadurch k_1 sehr niedrig geschätzt wurde. Wie Reith fand die vorliegende Arbeit mit andere Literaturstelle¹⁻³ übereinstimmend hundertmal größere k_2 (s. *Tabelle* 2), damit sich ein hundertel kleinere Maximum-Kontaktzeit ergibt. Daher ist es zu erwarten, daß eine erheblich Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche auftreten kann, dadurch andere Parameter auch mit geändert werden.

Von Schalk wurde bestätigt, daß die Molstromdichte während der Sulfit-Oxidation von 0.8 bis 0.2 kmol/m³ praktisch konstant blieb. Übrigens wurde von eigener Arbeit dieser Bereich bis auf 0.1 kmol/m³ erweitert, wie im nächsten Abschnitt näher diskutiert wird.

(4) **Einflüsse der Konzentrations-, Temperatur- und pH-Änderung.** In *Abb.* 13 wurde die Molstromdichte gegen Sulfit/Sulfat-Konzentration aufgetragen. Untere Kurve zeigt diesen Unabhängigkeitsbereich, der ohne Katalysator bei der Konzentrationsänderung von 0.3+0.5 (Sulfit+Sulfat) abbruch und kürzer war als die der mit Katalysator beschleunigten Mischlösung (s. obere Kurve). Da sich während der Messung die Konzentration und pH-Wert schnell ändern, wurde immer neue Lösung nach einer Messung eingesetzt, ohne die alte Lösung zu korrigieren und verwenden.

Reinsulfit-Lösung hat einen pH-Wert von 10.10, mit zunehmendem Sulfatzusatz ändert sich pH-Wert langsam, schließlich zeigt Reinsulfat-Lösung einen pH-Wert von 5.10. Die in *Abb.* 13 mit dargestellte pH-Werte wurde mit frisch hergestellter Rein- und Mischlösung gemessen und ungeachtet von der Änderung

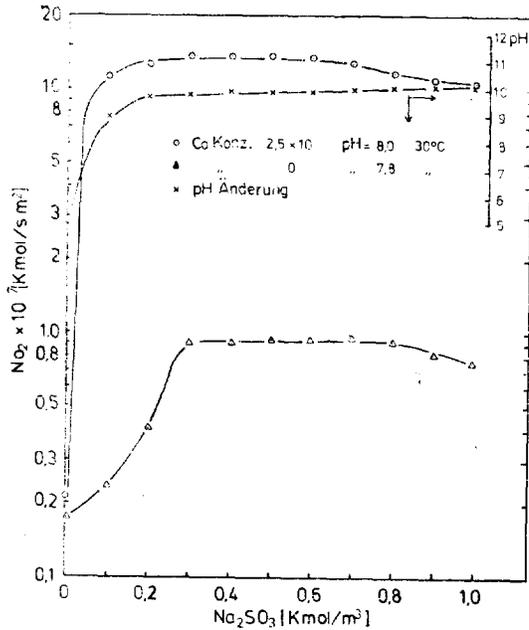


Abb. 13. Abhängigkeit der Molstromdichte des Sauerstoffes von der Sulfitkonzentration.

während der Messung nur indirekte Tendenz der pH-Änderung der Misch-Lösung repräsentiert. Damit kann man abschätzen, daß die Absorptionsgeschwindigkeit, solange die kurze Kontaktzeit gewährleistet wird, konstant bleibt.

Aber dieses Sulfit-System ist gegen pH-Änderung und Änderung des Co-Katalysators empfindlich, da die Koagulation des Co-Katalysators wiederum pH-empfindlich ist, wie bekannt und in Abb. 14 gezeigt ist. In diesem pH-Bereich ändert sich die Molstromdichte rasch und fast parallel. Deshalb, wenn die Spezies des Sulfits an der Phasengrenzschicht durch schnelle Oxidation fast verbraucht wird, dann wird dort die Situation umgekehrt, nämlich die Spezies des Sulfats vermehrt und der pH-Wert zeigt nun den von Sulfat und die Molstromdichte sinkt rasch nieder, wie in Abb. 14 das Verhalten unterhalb der Konzentration von 0.2 kmol/m^3 zu betrachten ist.

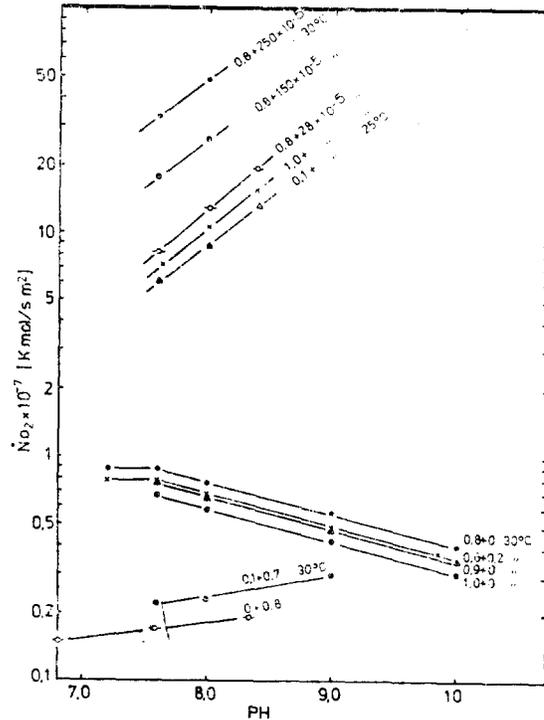


Abb. 14. Abhängigkeit der Molstromdichte des Sauerstoffes vom pH-Wert der Sulfitlösung.

Aus dieser Betrachtungen und vorherigem Ergebnis des Einflusses der Durchsätze auf die Molstromdichte kann man schließen, daß auf die von der Sulfit-Oxidation begleiteten pH-Änderung an der Phasengrenzfläche zurückgeführt werden darf. Trotz der Erweiterung des Konzentrationsbereichs, in dem die Molstromdichte konstant ist, von 0.4 (De Waal & Okeson) bis 0.2 (Schalk) oder 0.1 kmol/m^3 (eigene Arbeit) bleibt die maximale zulässige Kontaktzeit unter zehntel Sekunde. Als Beweis dafür ergab sich kleiner Durchsatz (lange Kontaktzeit) niedere Molstromdichte als großer Durchsatz (kurze Kontaktzeit).

Übrigens fand man in Abb. 14 das umgekehrte Verhalten der Molstromdichte ohne Katalysator, in dem die Molstromdichte mit abnehmendem pH-Wert zunimmt, jedoch erwies die höchste

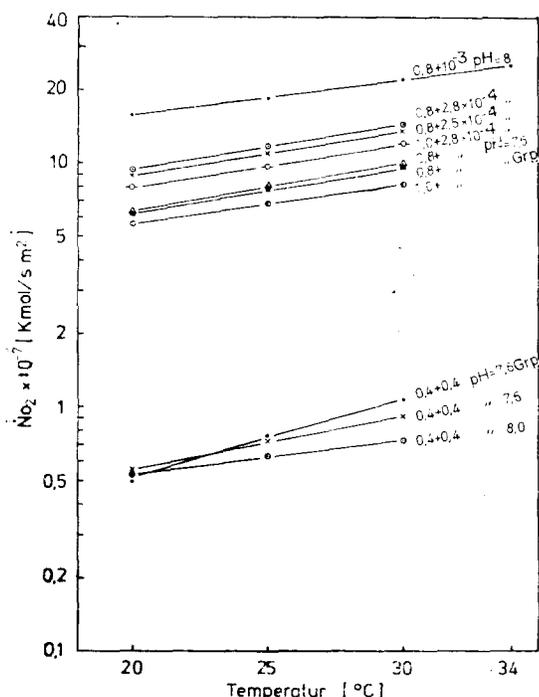


Abb. 15. Abhängigkeit der Molstromdichte des Sauerstoffs von Temperaturen der Sulfitlösung.

Molsromdichte bei pH-Wert von 7.6. Mit Reinsulfat nahm die Molstromdichte mit zunehmendem pH-Wert wieder zu. Trotz der Sulfitzugabe um 0.1 kmol/m^3 verhielt sich diese Tendenz immer noch, da dort von Sulfat herrscht, jedoch wurde die Molstromdichte entsprechend erhöht.

Eine Möglichkeit, die pH-Änderung an der Phasengrenzfläche experimentell verfolgen kann, besteht nur, wenn ein empfindlicher pH-Indikator in der Lösung eingemischt und den Vorgang photographisch beobachtet wird. Solcher Hinweis befindet sich in der Literaturstelle, wo Hiby¹¹ mit Ammoniak-Salzsäure-System untersuchte. Deshalb wird in nächstem Bericht Transportvorgänge an der Phasengrenzfläche mit pH-Indikator in Detail untersucht und diskutiert werden.

Abb. 15 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Molstromdichte, derer Zunahme im allgeme-

inen in der Literatur bekannt ist. Da die Oxidationsreaktion des Sulfits exothermisch ist, wie es zu erwarten ist, daß die Molstromdichte während der Oxidation zugenommen wird. Aber der Einfluß dieser Temperatursteigerung auf die Molstromdichte ist kleiner als der von pH-Wert, daher konnte vernachlässigt werden, wenn die Kontaktzeit kurz behalten wird. In der Literaturstelle^{1,6} wurde auch bestätigt, daß der Einfluß der Temperatur vernachlässigt werden darf.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Untersuchung wurde bestätigt, daß der Einfluß der Kontaktzeit auf die Molstromdichte, mit der die Phasengrenzfläche bestimmt wird, bei langsamer sowie schneller Reaktion nicht mehr vernachlässigt werden darf. Es gab Zwischenbereich, wo die Molstromdichte von der Kontaktzeit unabhängig konstant blieb, deshalb kann man diesen Bereich als optimal zur Bestimmung der Phasengrenzfläche anwenden. Dieser Bereich lag etwa bei der Kobaltkonzentration von $2.8 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ und bei k_2 von $6.5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s} \cdot \text{kmol}$.

Übrigens wäre es ratsam, statt Stahlkolonne Feinkorn-Graphitkolonne zu verwenden, damit bessere Benetzung zwischen flüßig- und Festphase gewährleistet werden kann. Sonst soll die Stahlkolonne vor der Messung mit Natriumlauge kräftig jedesmal gewischt werden.

VERZEICHNISSE

\dot{N}_{O_2} = Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes

n = Reaktionsordnung

K_n = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (K_2 = 2. Ordnung)

D_{O_2} = Diffusionskoeffizient des Sauerstoffes

P_{O_2} = Partieller Druck des Sauerstoffes

H_c = Henry-Konstante

H_a = Hatta-Zahl

d = Durchmesser der Kolonne

\dot{V}_{O_2} = Volumetrischer Stoffübergangskoeffizient

A = Phasengrenzfläche

\bar{C}_{O_2} = mittlere logarithmische Sauerstoffkonzentration

Diese Arbeit entstand während der Zeit von September 1976 bis Oktober 1977 am Lehrstuhl der Technischen Chemie B, Abteilung Chemietechnik der Universität Dortmund.

Herrn Prof. Dr. U. Onken danke ich für die interessante Themstellung und die Unterstützung meiner Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

1. U. Onken & W. Schalk, *Chem.-Ing.-Tech.*, **49**, 573 (1977).
2. W. Schalk, Dissertation Univ. Dortmund, 1976.
3. H. Blenke & W. Hirner, *VDI-Berichte*, **218**, 549 (1974).
4. T. Reith, Ph.D. Thesis, Techn. Univ., Delft, 1968. 4'. T. Reith and W. J. Beck, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1331 (1973).
5. J. A. Wesselingh & A. C. van't Hoog, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **48**, T69 (1970).
6. K. J. A. De Waal & J. C. Okeson, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 559 (1966).
7. K. E. Porter, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **44**, T25 (1966).
8. P. A. Danckwerts & A. M. Kennedy, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **32**, 49 (1954).
9. P. E. Emmert & R. E. Pigford, *Chem. Eng. Progress*, **50**, 87 (1954).
10. W. Gestrich & B. Pontow, *Chem.-Ing.-Tech.*, **46**, 564 (1977).
11. J. W. Hiby, *Chem.-Ing. Tech.*, **45**, 1103 (1973).
12. V. Linek & J. Maryhoferova, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 787 (1970).
13. H. S. Carlaw and J. G. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids," 2nd Ed., P. 75, Clarendon Press, Oxford, 1959.