

Protokoll zur Laborübung Verfahrenstechnik

Übung: Absorbtion

Betreuer: DI Bettina Mihalyi

Durchgeführt von:

Marion Pucher	Mtk.Nr.:0125440	Kennzahl: S26
Matthias Steiger	Mtk.Nr.:0125435	Kennzahl: S29

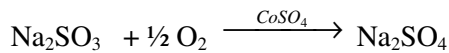
Datum der Übung: 14.6.2004

Inhaltsverzeichnis

1	AUFGABENSTELLUNG	3
2	VERSUCHSAUFBAU	3
3	DURCHFÜHRUNG	3
3.1	TITRATION	4
3.2	REAKTIONSGLEICHUNGEN:	4
4	VERSUCHSPARAMETER	4
5	AUSWERTUNG	4
5.1	MESSWERTE	5
5.2	BERECHNUNG DER MOLENSTROMDICHTE \dot{n}_{O_2}	5
5.3	BERECHNUNG DES MOLENSTROMS \dot{N}_{O_2}	7
5.4	AUSTAUSCHFLÄCHE A UND BENETZUNGSGRAD Φ_B	8
5.5	BERECHNUNG DES GASDURCHSATZES	9
5.6	GASBELASTUNGSFAKTOR F_V UND FLÜSSIGKEITSBELASTUNG U_L	10
6	FEHLERBETRACHTUNG	11
6.1	ABLESEN DER DRÜCKE	11
6.2	VOLUMENFEHLER DURCH PROBENNAHME	11
6.3	INTERPOLATION	11
6.4	KENNLINIE	11
6.5	DRUCKABLESUNG	11
6.6	TEMPERATURABLESUNG	11
6.7	TITRATIONSFEHLER	11

1 Aufgabenstellung

Mit einer chemischen Reaktion bekannter Kinetik sollen die für den Stoffaustausch wichtigen Größen der gesamten und spezifischen Phasengrenzfläche eines Füllkörperwäschers und der Druckverlust in selbigem bestimmt werden. Als bekannte Reaktion wird die Oxidation von Sulfit zu Sulfat mit Hilfe eines Katalysators verwendet:



2 Versuchsaufbau

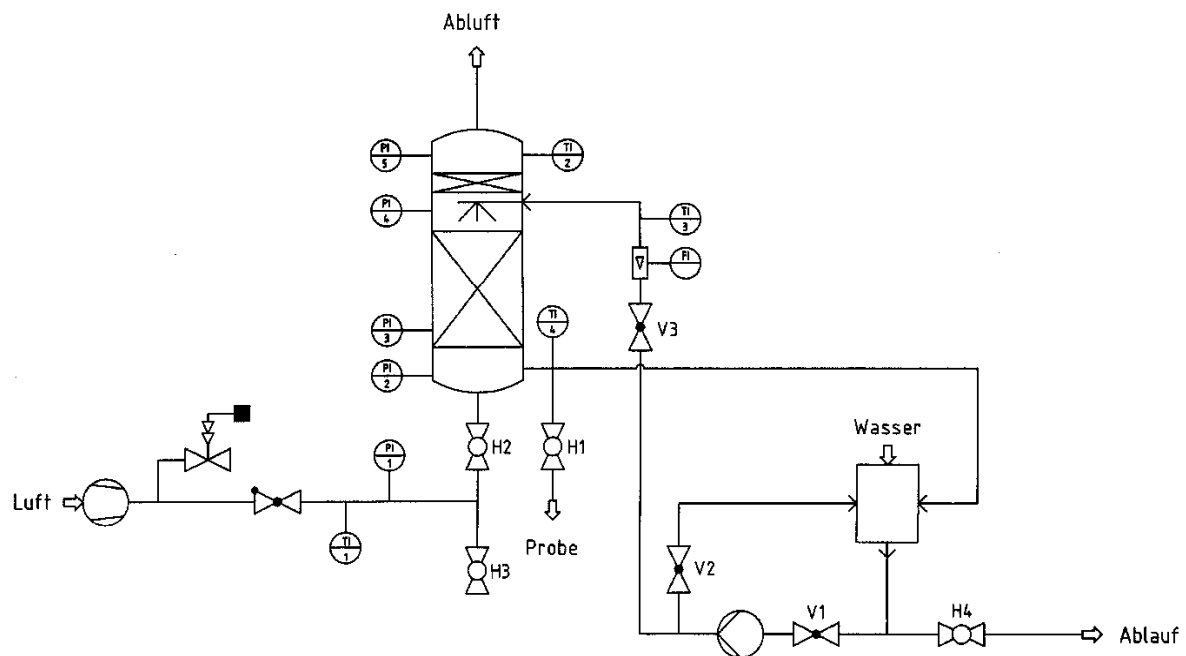


Abbildung 1: Anlagenfließschema

3 Durchführung

Zu Beginn wurde die komplette Anlage mit 20 Litern Wasser für 10 Minuten gespült. Währenddessen wurde 1kg Na_2SO_3 in 20 Litern Wasser aufgelöst und mit H_2SO_4 conc. auf einen pH - Wert von 8,4 eingestellt.

Von dieser 5%igen Natriumsulfit-Lösung wurde die erste Probe gezogen und zur Konzentrationsbestimmung titriert. Anschließend wurde das Spülwasser abgelassen und der Reaktor mit der Natriumsulfitlösung beschickt. Diese Lösung wurde für 8 Minuten mit einer Fördermenge von 600 l/h durch den Reaktor gepumpt und anschließend eine weitere Probe gezogen und titriert.

Aus der Differenz der beiden Konzentrationen wurde in der Ausarbeitung die im Reaktor verbliebene Wassermenge und das tatsächliche enthaltene Volumen berechnet. Anschließend wurde das Gebläse auf den Wert 7 eingestellt.

Danach wurden gleichzeitig 20 mL Cobalt-Katalysator (31,2g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pro Liter) zugegeben, das Gebläse gestartet und mit der Zeiterfassung begonnen.

Nun wurde 1 Stunde lang alle 5 Minuten eine Probe bei H1 gezogen (wobei ein kleiner Vorlauf verworfen wurde), die Temperaturen T1-T4 und die Drücke P1-P5 aufgezeichnet.

Die gezogenen Proben wurden sofort mit Iodlösung versetzt, um eine Weiterreaktion außerhalb des Reaktors zu vermeiden, und anschließend titriert.

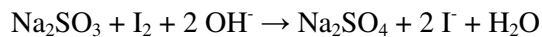
Nach Versuchsende wurde die Lösung abgelassen und die Anlage wieder ca. 10 Minuten mit 20 Litern Wasser gespült.

3.1 Titration

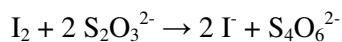
Die Sulfitkonzentration der Proben wurde mittels Rücktitration bestimmt. Dazu wurde die Pipette mit Probelösung gespült und anschließend 2 ml Probe in den Titrierkolben pipettiert. Die Probe wurde mit 20 bzw. 10 ml (als der Thiosulfatverbrauch auf deutlich über 10 ml anstieg) 0,1N Iodlösung versetzt und mit 0,1N Natriumthiosulfatlösung das überschüssige Iod auf farblos titriert.

3.2 Reaktionsgleichungen:

Iodzugabe:



Rücktitration des I₂-Überschusses:



4 Versuchsparameter

Höhe der Kolonne:	0,95 m
Nennweite der Kolonne	0,188 m
Kolonnenvolumen:	0,0264 m ³
Volumen der Lösung:	23,85 L
pH-Wert der Lösung:	8,4
c(Na ₂ SO ₃) zu Beginn:	0,33 mol/L
c(Katalysator):	0,093 mmol/l
Volumenstrom:	600 L/h
Gebälsestufe:	7
Mittlere Flüssigkeitstemperatur:	24,1 °C
Mittlere Gastemperatur:	38 °C

5 Auswertung

Die Auswertung erfolgte unter den Modellannahmen der Zweifilmtheorie.

5.1 Messwerte

Zeit	Iod-Zugabe	Verbrauch gemessen	Verbrauch total auf 20 mL	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	P ₁	P ₂	P ₄	P ₅
[s]	[ml]	[ml]	[ml]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[mm H ₂ O]	[mm H ₂ O]	[mm H ₂ O]	[mm H ₂ O]
0	20	7	7	28	27	26	24	2	8	10	8
300	20	8,35	8,35	36	26	26	24	78	209	181	178
600	20	9,4	9,4	38	25	25	25	78	209	181	178
900	20	10,2	10,2	38	25	25	24	78	209	181	178
1200	20	10,7	10,7	38	24	24	23	78	209	181	178
1500	20	11,5	11,5	38	25	24	24	78	209	181	178
1800	20	12,25	12,25	38	25	24	24	76	207	179	175
2100	20	12,85	12,85	38	24	24	23	76	207	179	175
2400	10	3,55	13,55	38	24	24	24	76	207	179	175
2700	10	4,25	14,25	38	24	24	23	76	207	179	175
3000	10	4,8	14,8	38	24	23	23	76	207	179	175
3300	10	5,4	15,4	38	24	23	23	76	207	179	175
3600	10	5,8	15,8	38	24	23	23	78	209	178	175

T₁ bis T₄ bezeichnen die Temperaturen an den zugehörigen Messstellen und P₁ bis P₅ gibt den Druck in mm Wassersäule in den U-Rohrmanometern der Messstellen an. Die Druckmessstelle P₃ war defekt und konnte daher nicht gemessen werden. Verbrauch bezieht sich auf den Verbrauch der Thiosulfatlösung bei der Titration.

Für die Auswertung wurde nur der mittlere Teil des Graphen (siehe Diagramm) verwendet. Die ersten Messwerte zeigten eine zu starke Konzentrationsabnahme, da durch das Lösen des Salzes, Umleeren usw. die Reaktion durch schon gelösten Sauerstoff beschleunigt ablief (musste nicht durch die Phasengrenzfläche transportiert werden) und die Wassertemperatur wegen des Lösen des Salzes noch etwas höher war.

Bei den kleineren Natriumsulfitkonzentrationen am Ende der Messperiode trifft die idealisierte Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner in der Flüssigphase ist, nicht mehr zu, wodurch es zu einem Abflachen der Kurve kommt. Die blau markierten Werte wurden zur Auswertung herangezogen.

5.2 Berechnung der Molenstromdichte \dot{n}_{O_2}

Die Molenstromdichte wird aus den Versuchsparametern erhalten:

$$\dot{n}_{O_2} = \beta \cdot c_{O_2,G}$$

Formel 1

- \dot{n}_{O_2} Molenstromdichte (mol/(m²·s))
 β Stoffübergangskoeffizient (m/s)
 $c_{O_2,G}$ Konzentration des Sauerstoffs an der Grenzfläche

mit:

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot k_2 \cdot c_{O_2,G} \cdot D_{O_2}}$$

Formel 2

$$c_{O_2,G} = \frac{p_{O_2}}{R \cdot T \cdot K}$$

Formel 3

pO ₂	Sauerstoffpartialdruck [Pa]
R	Gaskonstante, 8,314 [J/(mol·K)]
T	Absolute Temperatur [K]
K	Verteilungskoeffizient
k ₂	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion [m ³ /(mol·s)]
D _{O₂}	Diffusionskoeffizient [m ² /s]

Als absolute Temperatur wurde der Mittelwert aus T₃ und T₄ (entspricht in etwa der mittleren Kolonnentemperatur) der verwendeten Messwerte genommen, dies entspricht einer Temperatur von 24,1°C.

Den Partialdruck des Sauerstoffs erhält man aus dem Dalton'schen Gesetz. Es ist aber darauf zu achten, dass in der Kolonne nicht Umgebungsdruck, sondern ein mit der Länge der Kolonne abnehmender Überdruck herrscht. Daher wurde der Mittelwert aus den Druckwerten am Anfang und Ende der Kolonne zur Berechnung verwendet.

$$p_i = y_i \cdot p_{ges}$$

Formel 4

p _i	Partialdruck der Komponente i in der Gasmischung [Pa]
y _i	Molenbruch der Komponente i; für O ₂ = 0,21
p _{ges}	Gesamtdruck der Gasmischung [Pa]

$$p_i = c m_{H_2O} \cdot g \cdot \rho_{H_2O}$$

Formel 5

ρ _{H₂O}	Dichte von Wasser, 0,9966 [kg/dm ³]
g	Erdbeschleunigung, 9,81 [m/s ²]

p₂ = 2034 Pa

p₄ = 1760 Pa

Δp = 274 Pa Druckabfall in der Apparatur

p₂ und p₄ sind hierbei die gemittelten Werte des Drucks über den ausgewerteten Bereich.

$$p_{ges.} = \frac{p_2 + p_4}{2} + p_{au\beta en}$$

p_{ges} = 103198 Pa (mit p_{außen} = 101300 Pa)

p_{O₂} = 0,21 * p_{ges}

p_{O₂} = 21671 Pa

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 , die Phasen-Gleichgewichtskonstante K und der Diffusionskoeffizient D wurden für die Temperatur von $24,1^\circ\text{C}$ durch Interpolation von Tabellenwerten für $T=20^\circ\text{C}$ und $T=30^\circ\text{C}$ erhalten:

$$k_2 = 1,42 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$$

$$K = 66,64$$

$$D_{\text{O}_2} = 1,805 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Mit den so erhaltenen Werten kann nun die Konzentration des Sauerstoffs an der Grenzfläche berechnet werden:

$$c_{\text{O}_2,G} = \frac{p_{\text{O}_2}}{R \cdot T \cdot K} = 0,1317 \text{ mol} / \text{m}^3$$

Nun konnte weiters der Stoffübergangskoeffizient erhalten werden:

$$\beta = 0,000475 \text{ m/s}$$

Da nun alle Parameter bekannt sind, kann die Molenstromdichte ermittelt werden:

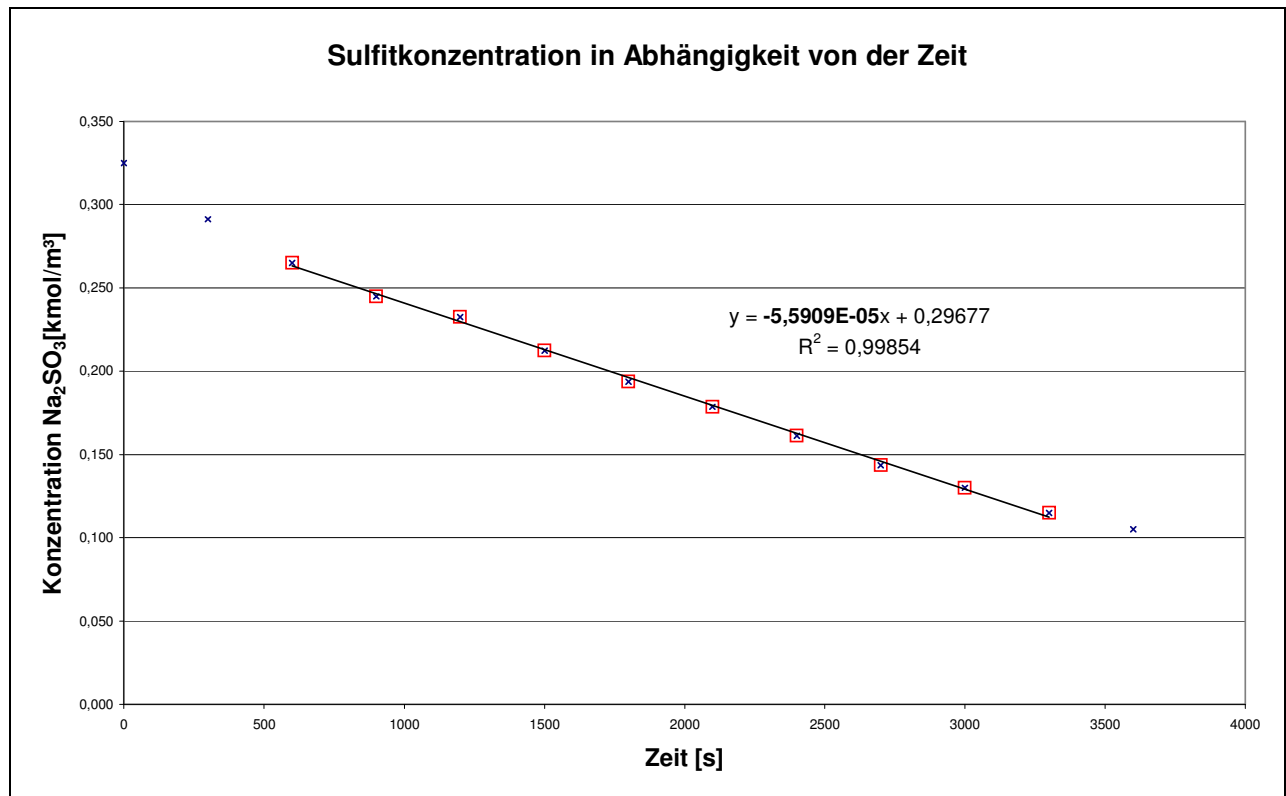
$$\dot{n}_{\text{O}_2} = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{m}^2 \text{ s}$$

5.3 Berechnung des Molenstroms \dot{N}_{O_2}

Aus dem Thiosulfatverbrauch bei der Titration wurde die Sulfitkonzentration der Reaktionslösung berechnet und in einem Diagramm gegen die Zeit aufgetragen.

Zeit	Verbrauch total auf 20 mL	c(Na ₂ SO ₃)
[s]	[ml]	[kmol/m ³]
0	7	0,325
300	8,35	0,291
600	9,4	0,265
900	10,2	0,245
1200	10,7	0,233
1500	11,5	0,213
1800	12,25	0,194
2100	12,85	0,179
2400	13,55	0,161
2700	14,25	0,144
3000	14,8	0,130
3300	15,4	0,115
3600	15,8	0,105

Aus der Steigung der Regressionsgeraden im für die Auswertung verwendeten Bereich wurde die Abnahme der Sulfitkonzentration mit der Zeit ($=dc/dt$) ermittelt.



Der Molenstrom \dot{N}_{O_2} ergibt sich dann aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion nach folgender Formel:

$$\dot{N}_{O_2} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc}{dt} \cdot V_{fl}$$

Formel 6

\dot{N}_{O_2} Molenstrom [mol/s]
 dc/dt Konzentrationsänderung mit der Zeit [mol/(l·s)]
 V_{fl} Volumen der Lösung [23,85L]

$$\dot{N}_{O_2} = 0,000667 \text{ mol / s}$$

5.4 Austauschfläche A und Benetzungsgrad ϕ_B

Die Austauschfläche berechnet sich nach folgender Formel:

$$A = \frac{\dot{N}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2}}$$

Formel 7

Somit: A = 10,67 m²

Bezieht man die Austauschfläche auf das Reaktorvolumen (0,02637 m³), so erhält man die spezifische Phasengrenzfläche A_{spez} :

$$A_{\text{spez}} = 404,8 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Den Benetzungsgrad φ_B erhält man aus dem Verhältnis der spezifische Austauschfläche und der spezifischen Oberfläche (310 m²/m³):

$$\varphi_B = 1,31$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass die spezifische Austauschfläche größer ist als die spezifische Oberfläche. Dieser Wert kommt dadurch zustande, dass die angegebene geometrische Austauschfläche nicht die ausschließliche Reaktionsfläche ist. So kommt es schon beim Versprühen zu einer Reaktion. Diese Fläche ist aber gar nicht berechenbar, da hier die Flüssigkeitstropfen noch nicht an einem Körper anhaften. Zudem können auch an anderen Oberflächen der Apparatur wie zum Beispiel an der Kolonnenwand die Reaktion stattfinden. Um diesen Einfluss abzuschätzen wurde die spezifische Oberfläche der Kolonne berechnet. Mit de angegebenen Maßen würden somit 5 m²/m³ spezifischer Oberfläche zu dem oben angegebenen Wert hinzukommen womit sich $\varphi_B=1,28$ ergibt.

Möglicherweise führt auch die Dicke des Films auf einem konvexen Körper zu einer merklich Größeren geometrischen Fläche. Für weitere Untersuchungen wäre aber die Dicke des Films notwendig.

5.5 Berechnung des Gasdurchsatzes

Zur Ermittlung des Gasdurchsatzes wird der Massendurchfluss q_m nach folgender Formel berechnet:

$$q_m = \sqrt{\frac{1}{\zeta}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho}$$

Formel 8

q_m	Massendurchsatz [kg/s]
ζ	Blockage Faktor [3,8468]
ε	Expansionszahl [0,997]
d	Innendurchmesser der Rohrleitung [0,051 m]
Δp	gemessener Druckabfall am Staurohr P_1 [Pa]
ρ	Dichte der Luft [kg/m ³]

$$\Delta p = 754 \text{ Pa}$$

Im Fall dieser Übung entspricht die Dichte des Gases jener der Luft und kann aus dem idealen Gasgesetz berechnet werden:

$$\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

Formel 9

M	mittleres Molekulargewicht von Luft [kg/mol]
ρ	Dichte der Luft [kg/m ³]
R	allgemeine Gaskonstante
T	Absolute Temperatur [K]

Da die Dichte eine Funktion des Drucks ist wurde für eine mittlere Dichte im Staurohr ermittelt. In diesem Fall setzt sich p daher aus folgenden Drücken zusammen:

Außendruck + (1/2) Druckabfall im Staurohr + Druck vor der Kolonne

Die Temperatur der zugeführten Luft war durch das Gebläse leicht erhöht und betrug 38°C.
Für eine angenommenen Luftzusammensetzung von 21% O₂, 78% N₂ und 1% Ar wurde eine mittlere Molmasse von 28,96 g/mol verwendet.

$$\rho = 1,162 \text{ kg/m}^3$$

Damit ergibt sich:

$$q_m = \sqrt{\frac{1}{\zeta}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho}$$

$$q_m = 0,043 \text{ kg/s}$$

Durch physikalische Überlegungen ergibt sich der Volumendurchsatz aus dem Massendurchsatz und der Dichte des Gases:

$$q_v = \frac{q_m}{\rho}$$

$$q_v = 0,0374 \text{ m}^3/\text{s}$$

5.6 Gasbelastungsfaktor F_V und Flüssigkeitsbelastung U_L

Für den Gasbelastungsfaktor gilt (mit $A_{Kol.}$ als Kolonnenquerschnittsfläche):

$$F_V = \frac{q_{v,V}}{A_{Kol.}} \cdot \sqrt{\rho}$$

$$F_V = 1,453 \text{ m/s} \cdot \sqrt{(\text{kg/m}^3)}$$

Die Flüssigkeitsbelastung errechnet sich aus dem Verhältnis von eingestelltem Flüssigkeitsvolumenstrom (600L/h) und der Kolonnenquerschnittsfläche.

$$U_L = \frac{q_{v,L}}{A_{Kol.}}$$

$$U_L = 21,6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$$

Diese Werte können nun in die Kennlinie der Füllkörper eingetragen werden (siehe Diagramm im Anhang). Dadurch lässt sich der spezifische Druckverlust laut Kennlinie ablesen, welcher in diesem Fall ca. 1200 Pa/m beträgt. Der gemessene Druckverlust betrug 274 Pa/m.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Füllkörper in der Kolonne einen Durchmesser von 18 mm haben und sich das Diagramm aber auf Pall-Ringe mit einem Durchmesser von 15 mm bezieht. Damit ist vielleicht die doch grosse Diskrepanz der erhaltenen Werte erklärbar

6 Fehlerbetrachtung

6.1 Ablesen der Drücke

Auch wenn die Anlage nicht in Betrieb war, zeigten die U-Rohre PI 2 – 4 eine kleine Druckdifferenz an. Dies verursachte wahrscheinlich einen Fehler, der aber nicht quantifiziert werden konnte, da es verabsäumt wurde, diese Differenzen zu notieren.

6.2 Volumenfehler durch Probennahme

Es wurden 13 mal 5-7 ml Proben (inkl. Vorlauf) entnommen. Daher nahm das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor bei jeder Probennahme ab. Bei einer Flüssigkeitsmenge von 23,8 l ist dieser Fehler allerdings vernachlässigbar klein.

6.3 Interpolation

Die Konstanten k_2 , Do_2 und K wurden durch eine lineare Approximation von unter Umständen nicht linearen Zusammenhängen bestimmt, wodurch ein nicht quantifizierbarer Fehler entstanden sein könnte.

6.4 Kennlinie

Da bei diesem Versuch Pallringe mit einem Durchmesser von 18 mm verwendet wurden, für die Auswertung aber nur die Kennlinie für 15 mm Pallringe (andere spezifische Oberfläche) zur Verfügung stand, muss mit einer großen Abweichung gerechnet werden.

6.5 Druckablesung

Die angezeigten Drücke schwankten um ca. 2-3mm, was zu einer Abweichung um ca.10 % an der Messstelle P_1 und zu ca. 3-5 % bei den anderen Druckmessstellen führt.

6.6 Temperaturablesung

Da die Temperatur nur auf 1°C genau angezeigt wurde, konnten kleiner Temperaturschwankungen nicht beobachtet werden. Da die Temperatur aber in die Berechnung bzw. Interpolation fast aller Größen (k_2 , K , Do_2 , ρ_{Luft} , usw.) einfließt, sollte dieser Fehler nicht vernachlässigt werden. Er beträgt in den Endergebnissen etwa 7%.

6.7 Titrationsfehler

Die bei der Titration gemachten Fehler wie Pipettierfehler, Ablesefehler der Bürette, Titrationsfehler und Fehler durch Weiterreaktion in der Epruvette mit Luftsauerstoff, können als vernachlässigbar klein angenommen werden. Alle Proben wurden gleich behandelt und die einzelnen Arbeitsschritte bei der Probenbehandlung wurden jeweils von derselben Person durchgeführt. So wurde der genaue Zeitpunkt der Probenahme notiert, immer sofort nach der Probennahme Iod zugesetzt. Das Titrationsergebnis konnte auf 0,5 ml genau abgelesen werden und außerdem war der Farbumschlag von braun auf farblos deutlich zu erkennen. Aufgrund des hohen Bestimmtheitsmaßes der Regressionsgeraden (Abweichung von der Linearität ist minimal) kann ein großer statistischer Fehler ausgeschlossen werden.