

Archiefexemplaar

161

A F S T U D E E R V E R S L A G No. 161.

door

B.A.S. van Baaren

ABSORPTIE VAN NITROSYLCHLORIDE  
IN WATERSTRAALTJES

Delft, januari 1964

ABSORPTIE VAN NITROSYLCHLORIDE

IN WATERSTRAALTJES

B.A.S. VAN BAAREN

Delft

Januari 1964

## I N H O U D

	Blz.
<u>SAMENVATTING</u>	1
<u>I INLEIDING</u>	
I.1. De idee van het onderzoek	2
I.2. Uitwerking en consequenties van de idee	4
I.3. Probleemstelling	6
I.4. Achtergrond van het onderzoek	8
I.5. Kritisch overzicht van vorig werk	9
I.6. Reactiemechanismen	15
<u>II HET ABSORPTIESYSTEEM NOCl-H<sub>2</sub>O</u>	
II.1. Plan van het onderzoek	19
II.2. De gedachtegang	20
II.3. De complicaties	24
<u>III HET EXPERIMENTELE WERK</u>	
III.1. De meetopstelling	27
III.2. De ijking van het straaltje	31
III.3. De metingen met NOCl-H <sub>2</sub> O	32
III.4. Resultaten met conclusies	36
III.5. Discussie en aanbevelingen	40
<u>APPENDICES</u>	
1. <u>Stofoverdracht bij absorptie zonder of met chemische reactie</u>	
1.1 Beschrijving met de penetratietheorie	
1.2 Gasfaseweerstand en warmte-effect	
2. <u>Aspecten van de vloeistofstraal</u>	
3.1 <u>Berekening van een meetpunt</u>	
3.2 <u>Berekening van een gasmonster</u>	
4. <u>Berekening van <math>D_{\text{NOCl}}</math></u>	
5. <u>Metingen met N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O</u>	
<u>TABELLEN</u>	
<u>GRAFIEKEN</u>	

### SAMENVATTING

Het onderzoek aan het absorptiesysteem NOCl-H<sub>2</sub>O houdt verband met vroegere studies over de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in water. Doel is beter inzicht te krijgen in het mechanisme en de kinetiek van de absorptie van NOCl in water en i.h.a. van de absorptie van nitreuze gassen in vloeistoffen. NOCl wordt bij drukken, variërend van 0,06 tot 0,30 atm. in contact gebracht met een laminair stromend waterstraaltje. NOCl en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zijn goed oplosbaar en worden verondersteld volledig te ioniseren in water. Het nitrosyl-ion NO<sup>+</sup> reageert met water volgens een niet-onkeerbare, matig snelle, pseudo eerste orde reactie, die als bepalend voor het chemische absorptieproces wordt beschouwd.

Het straalje is op hydrodynamisch gedrag onderzocht en kan als perfect worden opgevat. De absorptie wordt beschreven door de penetratietheorie "met chemische reactie". Deze theorie voorspelt bij één contacttijd een lineair verband tussen de gemiddelde absorptiesnelheid en de partiële spanning van het gas. Dit verband is experimenteel nagegaan bij een temperatuur van 20° C en voor drie contacttijden. Alhoewel er in de meetresultaten een grote spreiding optreedt, is het toch mogelijk voorlopige numerieke waarden te geven voor:

- a) het product  $H \sqrt{kD}$ , dat nog nauwkeurig is op te geven:

$$H \sqrt{kD} = (2,8 \pm 0,3) 10^{-3}$$

- b) de reactiesnelheidsconstante van de hydrolysereactie:



$$\text{met } k_I = k(\text{H}_2\text{O}) \approx 350 \left(\frac{1}{\text{s}}\right) \quad (T = 20^\circ \text{C})$$

- c) de "Henry-coëfficiënt" voor de oplosbaarheid van NOCl in water:

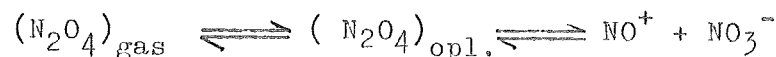
$$H = \frac{c_{\text{NOCl}}^*}{p_{\text{NOCl}}^*} \approx 4 \quad \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{atm}}\right) \quad (T = 20^\circ \text{C})$$

Voor de gemeten reactiesnelheidsconstante  $k_I$  vindt Blind (9) voor de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in water:  $250 \pm 30 \left(\frac{1}{\text{s}}\right)$ .

# I INLEIDING

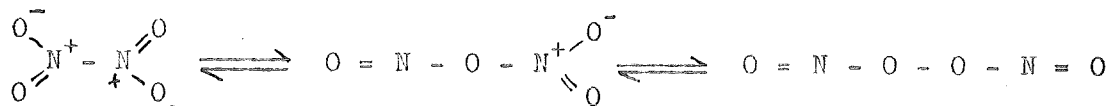
## I.1 De idee van het onderzoek

In het verleden is, ook op dit laboratorium, het absorptiesysteem stikstofperoxyde - water,  $N_2O_4 - H_2O$ , onderzocht met als oogmerk inzicht te verkrijgen in de kinetiek en het mechanisme van de absorptie. De belangstelling gaat hierbij in het bijzonder uit naar de hydrolysereactie van  $N_2O_4$ , die bij de absorptie optreedt. Daartoe moet eerst  $N_2O_4$  in water oplossen, waarna volgens de verwachting een ionisatie-reactie zal plaats hebben. Dus:



Men neemt nu aan, dat de ionisatiereactie in water geheel naar rechts verloopt.

$N_2O_4$  bestaat namelijk uit een mengsel van tautomeren (moleculen met dezelfde samenstelling, maar met verschillende structuur):



Nitrosylnitraat-structuur  
asymmetrisch

(Seel (1), de Waal (2))

Naar men aanneemt treedt in polair milieu de asymmetrische nitrosylnitraat-vorm naar voren. (Seel(3))

Afhankelijk van de polariteit van het milieu, waarin  $N_2O_4$  zich bevindt, kan het evenwicht tussen de verschillende vormen verschuiven. De asymmetrische structuur geldt als de reactieve in de vloeistoffase.

De aanwezigheid van  $\text{NO}^+$ , het nitrosyl-ion<sup>★</sup>, is aangetoond in andere polaire media dan water, zoals geconcentreerd  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en ook in vloeibaar  $\text{N}_2\text{O}_4$ . In deze omgeving is de rol van  $\text{NO}^+$ , in reacties waaraan het deelneemt, te vergelijken met die van  $\text{H}^+$ - of metaalionen (Seel (1)).

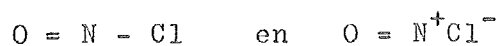
De ionisatie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  treedt hier dus op. De veronderstelling is nu, dat deze ionisatie ook verloopt in water, dat ook een hoge diëlectrische constante heeft.

Het gevormde  $\text{NO}^+$ -ion reageert met water:



Dit is dus de eigenlijke hydrolyse-actie, terwijl ook nog  $\text{NO}_3^-$  uit de ionisatiereactie is ontstaan. Vorige onderzoeken waren er nu onder meer op gericht, de reactiesnelheidsconstante van bovenstaande reactie vast te stellen. De reactie tussen  $\text{NO}^+$  in water geldt dan als bepalend voor de snelheid, terwijl de ionisatiereactie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  in water geacht wordt zeer snel te verlopen, evenals optredende volgreacties (de ontleding van  $\text{HNO}_2$ ).

Op grond nu van een overeenkomst in structuur van  $\text{N}_2\text{O}_4$  en nitrosylchloride,  $\text{NOCl}$ , is de gedachte naar voren gekomen de absorptie van  $\text{NOCl}$  in vloeistoffen te bestuderen. Het molecuul  $\text{NOCl}$  is op te vaten als een resonantie-hybride tussen:



De verbinding  $\text{NOCl}$  wordt, evenals  $\text{N}_2\text{O}_4$ , verondersteld in water te ioniseren:



Wij zien dus opnieuw het nitrosyl-ion optreden, terwijl  $\text{Cl}^-$  hier de plaats van  $\text{NO}_3^-$ , uit de ionisatiereactie van  $\text{N}_2\text{O}_4$ , inneemt. De verwachting is dat de eigenlijke hydrolyse-actie dezelfde is als bij de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie:



★ Noot: Nitrosylverbindingen bevatten de groep  $-\text{N}=\text{O}$ , die dan verbonden kan zijn met ieder atoom, behalve koolstof, stikstof of zuurstof.

De analogie, die dus verondersteld wordt te bestaan tussen de absorptiesystemen van  $N_2O_4 - H_2O$  en  $NOCl - H_2O$ , wekt de hoop dat een onderzoek aan het systeem  $NOCl - H_2O$  nieuw licht kan werpen op het mechanisme en de snelheid van beide absorpties. De consequenties van deze veronderstelling zullen we eerst nader uitwerken.

## I.2 Uitwerking en consequenties van de idee

Wij hebben de verwachting uitgesproken, dat de  $N_2O_4$ - en  $NOCl$ -absorptie overeenkomstig verloopt t.a.v. de hydrolysereactie.

Zoals gezegd, wordt deze reactie als bepalend voor het chemische absorptieproces beschouwd, indien een zuiver gasmengsel van  $N_2O_4$  en  $NO_2$  in water wordt geabsorbeerd. De theorie voorspelt dan een gelijke reactiesnelheidsconstante voor beide absorptieprocessen.

De reactie is te beschouwen als onomkeerbaar en - bij lage  $N_2O_4$ -concentraties - t.o.v.  $N_2O_4$  als een eerste orde reactie.

Het bovenstaande geldt eveneens voor  $NOCl$ , indien we het  $NO^+$ -ion als het reactieve bestanddeel in de reacties van  $NOCl$  of  $N_2O_4$  met water beschouwen. De hydrolysereactie wordt dan van de eerste orde t.o.v.  $NO^+$  bij aanwezigheid van overmaat water. Voor de snelheid van de reactie geldt dan:

$$r = k (NO^+)$$

waarin  $k$  de (pseudo-)reactiesnelheidsconstante is, die we willen bepalen en  $(NO^+)$  de concentratie van het  $NO^+$ -ion.

Hierbij dientnog bedacht te worden, dat  $k$  een functie is van de temperatuur en de ionensterkte. Om dus  $k_{NOCl}$  en  $k_{N_2O_4}$  te vergelijken dienen beide grootheden gemeten te worden onder condities, die zo goed mogelijk overeenstemmen. De fysische

oplosbaarheid zal voor beide gassen verschillend zijn en daarmee verschilt de ionensterkte in de waterige oplossing voor beide gevallen. Dit maakt een correctie noodzakelijk indien men nauwkeurig wil vergelijken. Op grond van de kookpunten,  $\text{NOCl}$ :  $-6^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2\text{O}_4$ :  $+21^{\circ}\text{C}$ , verwacht men een grotere oplosbaarheid voor  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Het interessante aspect van de absorptie in water is dus de bepaling en vergelijking van  $k_{\text{N}_2\text{O}_4}$  en  $k_{\text{NOCl}}$ , waarbij a priori de verwachting is, dat onder gelijke omstandigheden  $k_{\text{N}_2\text{O}_4} = k_{\text{NOCl}} = K_{\text{NO}^+}$ .

Deze verwachting zal niet uitkomen als  $\text{NOCl}$  en/of  $\text{N}_2\text{O}_4$  in waterige oplossing niet volledig gedissocieerd zijn. Met de  $\text{NOCl}$ -absorptie wordt dan niet de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie gesimuleerd, maar absorberen er twee verbindingen volgens een verschillend mechanisme. Er is één belangrijk verschil in experiment tussen  $\text{NOCl}$ - en  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie. Evenals bij de absorptiemetingen aan  $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  wordt bij de absorptie van  $\text{NOCl}$  in water de absorptiesnelheid van het gas als functie van de partiële spanning van het gas gemeten. Dit vereist meestal vloeistofanalyse, nadat de vloeistof in de reactor in contact is geweest met het gas. Het bestanddeel chloor van  $\text{NOCl}$  vinden wij in de vloeistof terug als  $\text{Cl}^-$ -ion. Een bepaling van het chloride-gehalte levert, tesamen met enige andere gegevens, de gevraagde absorptiesnelheid. Bij de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie moeten zowel salpeterig-zuur als salpeterzuur in de vloeistof kwantitatief worden bepaald, waaruit dan de absorptiesnelheid kan worden berekend. Deze bepalingen zijn lastiger en worden gestoord door de optredende ontleding van  $\text{HNO}_2$ . Maar vooral is het belangrijk, dat bij de  $\text{NOCl}$ -absorptie een vergelijking gemaakt kan worden tussen de stofbalans van het chloor en die van stikstof (in welke vorm dan ook). Hieruit volgen misschien gegevens voor het opstellen van een reactiemechanisme. Een interessant gegeven voor dit mechanisme is



bijvoorbeeld de verhouding salpeterigzuur/salpeterzuur, die overigens bij de NOCl-absorptie groter zal zijn dan bij de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-absorptie.

Het belang van het facet vloeistofanalyse komt nog sterker tot uiting, indien de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NOCl in verdund en meer geconcentreerd HNO<sub>3</sub> wordt bestudeerd. Omdat in de praktijk van de salpeterzuurfabricage stikstofoxyden worden geabsorbeerd in oplossingen van variërende zuursterkte, is juist het vervolgen van de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in zuur milieu zeer belangrijk. Hier stuit men echter op de moeilijkheid, dat door reactie gevormd HNO<sub>3</sub> niet meer gemeten kan worden, terwijl de bepaling van HNO<sub>2</sub> lastiger wordt. De absorptiesnelheid kan langs deze weg niet berekend worden, tenzij men speciale veronderstellingen maakt. De NOCl-absorptie in salpeterzuur van wisselende sterkte geeft een gemakkelijke toegang door de mogelijkheid van chloridebepaling, die niet gestoord behoeft te worden door de zure omgeving.

Wij zijn thans gekomen op het punt, waarbij het probleem, dat wij ons in dit onderzoek hebben gesteld, duidelijk geformuleerd kan worden.

### I.3 Probleemstelling

De studies aan de absorptiesystemen van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en water, loog of zuur hebben alle tot doel:

- het inzicht in het absorptieproces in genoemde systemen als geheel te verbeteren om te komen tot:
- de bepaling van de reactiesnelheidsconstante van de optredende hydrolysereactie en
- de bepaling van de (fysische) oplosbaarheid van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Het onderzoek van de absorptie van NOCl in water is opgezet met gelijksoortige bedoelingen. In dit onderzoek is alleen het gedrag van het systeem NOCl - H<sub>2</sub>O nagegaan, toch moet in de toekomst de nadruk liggen op de absorptie van NOCl in zuur milieu.

Het onderzoek kan opleveren:

- a) de bepaling van de reactiesnelheidsconstante van de hydrolysereactie van NOCl en vergelijking van deze constante met die voor de hydrolysereactie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De laatste reactiesnelheidsconstante moet dan bekend zijn uit vorig onderzoek of eveneens worden bepaald.
- b) de bepaling van de fysische oplosbaarheid van NOCl, die zal verschillen van die van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- c) verbetering van het inzicht in het reactiemechanisme bij de absorptie van stikstofoxyden en van nitrosylchloride in water.
- d) bestudering van bovenstaande punten bij absorptie van NOCl in zwakke en meer geconcentreerde salpeterzuur-oplossingen.

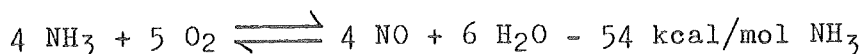
In dit onderzoek is een poging gedaan a), b) en c) te bestuderen, terwijl d) nog niet is gezien.

Alvorens het plan van het onderzoek te beschrijven zal ik in het kort de achtergrond van het onderzoek aan absorptiesystemen als N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O, vermelden en een kritisch overzicht geven van vorig werk.

#### I.4 Achtergrond van het onderzoek

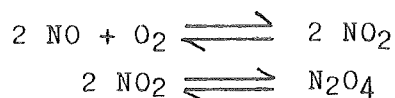
Het moderne proces voor de productie van salpeterzuur kan ruwweg in twee trappen worden verdeeld.

a) Ammoniak wordt geoxydeerd tot stikstofmonoxyde, volgens:



Deze reactie heeft plaats aan een Pt-katalysator bij een begintemperatuur van  $500^\circ \text{ C}$ , terwijl de temperatuur tijdens de reactie tot ongeveer  $900^\circ \text{ C}$  oploopt.

De reactieproducten worden gekoeld en de aanwezige overmaat lucht veroorzaakt de oxydatie van NO tot  $\text{NO}_2$ , gevolgd door de evenwichtsreactie tot (het met water reactieve)  $\text{N}_2\text{O}_4$ , dus:



b) Het gasmengsel doorstroomt de absorptietorens in tegenstroom met water, dat door absorptie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  steeds rijker aan  $\text{HNO}_3$  wordt. De absorptie wordt uitgevoerd in een serie gepakte kolommen of in een schotelkolom. V. Krevelen (4) en King en Fielding (5) beschrijven een grafische methode voor het ontwerp van gas-vloeistof-reactoren.

De bruto reactie van de absorptie in de vloeistof is:



In geval van evenwicht geldt:

$$K = \frac{P_{\text{NO}}}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})^{1,5}} \cdot \frac{a_{\text{HNO}_3}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Bij stijgende zuurgraad wordt de evenwichtsligging t.a.v. de naar rechts verlopende reactie ongunstiger. Ook de reactiesnelheid neemt af en nadert waarschijnlijk tot nul bij 70 %  $\text{HNO}_3$  (o.a. Carberry (6)).

Het verloop van de reactiesnelheid is misschien kwantitatiever te interpreteren door de absorptie van NOCl in zuur te onderzoeken.

Het uiteindelijke doel van absorptiemetingen aan de genoemde systemen is te komen tot een verantwoord en optimaal ontwerp van absorptietorens van een salpeterzuur-fabriek. Een rationele berekeningsmethode vereist inzicht en numerieke gegevens over de fysische en chemische constanten, welke volgen uit eenvoudige absorptiemetingen in hydrodynamisch goed gedefinieerde systemen.

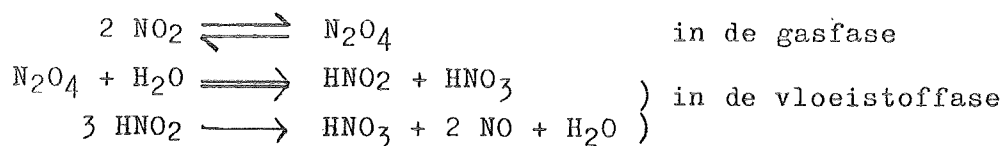
Naast concentraties van betrokken reactanten en stofoverdrachtscoëfficiënten zijn de reactiesnelheidsconstante van de bepalende reactie en de oplosbaarheid de belangrijkste grootheden voor het ontwerp.

#### I.5 Kritisch overzicht van vorig werk

Het onderzoek aan het absorptiesysteem NOCl - H<sub>2</sub>O is te beschouwen als een vervolg op de studies over de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in vloeistoffen. Dekker (7), Snoeck (8) en Blind (9) bestudeerden de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in water, terwijl de Waal (2) de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in loog onderzocht. De metingen van Snoeck, Blind en de Waal zijn uitgevoerd met de bekende straaltjestechiek, o.a. beschreven en ook toegepast door Nysing (10).

De drie genoemde onderzoekers absorberen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in een laminair stromend vloeistofstraaltje; allen gebruikten dezelfde meetopstelling.

Het bruto reactieverloop bij de absorptie van  $N_2O_4$  in water is:

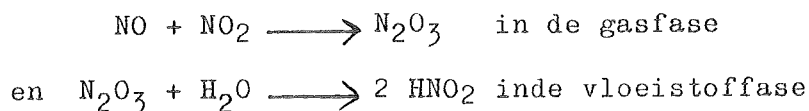


Bij de absorptie van  $N_2O_4$  in een waterstraaltje (Snoeck, Blind) treedt dus een complicatie op door de ontleding van salpeterigzuur, dat gevormd wordt bij de hydrolysereactie van  $N_2O_4$ . Stikstof-monoxijde,  $NO$ , ontstaat bij de ontledingsreactie van  $HNO_2$  en desorbeert gedeeltelijk naar de gasfase. Deze desorptie zou nu op twee plaatsen storend kunnen werken:

- in de gasfase als een weerstand, zodat  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) door een gasfilm moet diffunderen,
- bij de vloeistofanalyse.

Toch is in Blind's werk van een storing weinig te bemerken. Zijn metingen worden geïnterpreteerd met de voorwaarde, dat alleen  $N_2O_4$  wordt geabsorbeerd. De theorie voorspelt dan een lineair verband, door de oorsprong, tussen de absorptie-snelheid  $\phi''_{N_2O_4}$  en door de partiële spanning van  $N_2O_4$  aan het grensvlak. Het experiment bevestigt dit volkomen. Een drukmeting levert de partiële spanning, waarbij alleen  $N_2O_4$ ,  $NO_2$  en verzadigde waterdamp in de gasfase aanwezig worden verondersteld. De weerstand in een gasfilm zou ook betekenen dat de partiële spanning aan het grensvlak niet gelijk is aan die in het gas. Blind vindt maar een geringe ontleding van  $HNO_2$ , blijkens de verhouding salpeterigzuur/salpeterzuur, die tussen 0,90 en 1 ligt. de Waal sluit een mogelijke fout in de <sup>w</sup>kantitatieve bepaling van het  $HNO_2$  en  $HNO_3$  in Blind's werk niet uit, daar de laatste geen rekening hield met mogelijke fouten in de analyse van nitriet, omdat aanwezig  $NO$  reageert met de gebruikte oxydatiemiddelen bij de analyse.

Snoeck meet een extra-absorptie, die mogelijk het gevolg is van een constructiefout in de reactor. Een andere verklaring van Blind en Kramers (11) en de Waal, suggereert extra-absorptie door aanwezigheid van NO, waarbij door vorming van N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in de gasfase N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wordt geabsorbeerd. Dus:



Laat ons eraan toevoegen, dat desorptie van NO niet zal leiden tot een daaropvolgende absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De desorptie van NO wordt bepaald door de evenwichtssituatie tussen NO in de vloeistof en NO in het gas. NO zal niet desorberen om daarna weer in een of andere vorm, b.v. als N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geabsorbeerd te worden.

Door anderen, o.a. Caudle en Denbigh (12) en Koval en Peters (13), is inderdaad een verhoging van de absorptiesnelheid geconstateerd, indien tevoren NO aan het gas wordt toegevoegd.

De verschijnselen rondom de ontleding van HNO<sub>2</sub> blijven een onzekere factor vormen in het onderzoek. Bovendien verschilt de gevonden reactiesnelheidsconstante,  $k \approx 300 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  bij 25° C, gevonden uit Blind's metingen, met die van Andrew (14), die vindt  $k \approx 50 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ . De laatste absorbeerde een verdund mengsel van NO en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> met als dragergas CO<sub>2</sub> in de zeefplaatabsorbeur.

Deze omstandigheden hebben geleid tot het onderzoek van de Waal, die N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in loog absorbeerde. De idee achter zijn werk was de ontleding van HNO<sub>2</sub> geheel te onderdrukken door in alkalisch milieu te absorberen. Er ontstaat dan nitriet, dat bij deze hoge pH (> 13) stabiel is, in plaats van het HNO<sub>2</sub>, dat in een neutrale of zure omgeving wordt gevormd.

Hiermee zou dan een eventuele ontleding, zoals boven vermeld, niet kunnen optreden.

$N_2O_4$  reageert met  $OH^-$ -ionen volgens een zeer snelle reactie en met  $H_2O$  volgens een pseudo eerste orde reactie, waarvan de reactiesnelheidsconstante bepaald diende te worden.

Het onderzoek bracht echter onder meer naar voren, dat de introductie van  $NO^+$ -ionen, zoals plaats heeft bij de  $N_2O_4$ -absorptie, een reactie:

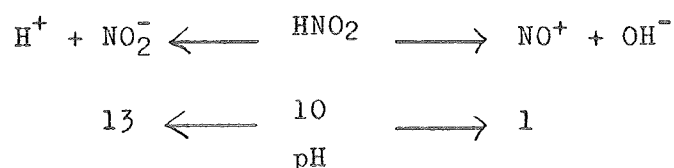


onderhoudt.  $N_2O_3$ - of  $NO$ -desorptie is het gevolg. Er was zelfs een aanduiding, dat de nitriet-ontleding groter was dan de corresponderende ontleding van  $HNO_2$  bij de absorptie in water. Een maat voor deze ontleding is de verhouding salpeterigzuur/salpeterzuur, die bij de Waal ongeveer 0,75 is, bij Blind ca. 0,95.

De Waal koppelt de waargenomen mistvorming aan de desorptie van  $NO$ . Indien men de vorming van mist verklaart met de aanwezigheid van  $N_2O_3$  in de gasfase, verwacht men sterke mistvorming bij toenemende nitriet-ontleding. Dit is door de experimenten in loog van variërende sterkte niet bevestigd. Over het eventueel optreden van een gasfasereactie tussen  $N_2O_4$  en  $H_2O$  geven de proeven van de Waal geen uitsluitel.

De aanvankelijke opzet van de Waal's onderzoek, - de ontleding van  $HNO_2$  en de daarmee gepaard gaande effecten te voorkomen en aldus de reactiesnelheidsconstante voor de hydrolyse en de oplosbaarheid van  $N_2O_4$  nauwkeuriger te bepalen -, is dus mislukt.

Er is naar aanleiding van de Waal's werk nog over gedacht absorptiemetingen in een gebufferde oplossing te gaan verrichten. Het gedrag van  $HNO_2$  wijzigt zich met het milieu, en wel:



In/<sup>de</sup>sterk alkalische oplossing, waarin de Waal  $\text{N}_2\text{O}_4$  absorbeerde, is  $\text{HNO}_2$  volledig gedissocieerd in nitriet, terwijl in neutrale of zwak zure omgeving het amfotere  $\text{HNO}_2$  het nitrosyl-ion afsplitst.

In het gebied rondom  $\text{pH} = 10$  zou men echter ongedissociëerd  $\text{HNO}_2$  kunnen veronderstellen, zodat in dit milieu zonder  $\text{HNO}_2$ -ontleding gewerkt zou kunnen worden. Dit zou echter wederom een onderzoek in alkalisch gebied betekenen, terwijl juist de zure omgeving het meest interessant is.

De experimentele uitkomsten tot dusver bevatten veel tegenspraak en geven tot veel gissingen aanleiding. Het reactiemechanisme voor  $\text{NOCl}$  (en  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) in water, dat op grond van de bekende metingen zou kunnen worden gepostuleerd, wordt in de volgende paragraaf gegeven.

## I.6 Reactiemechanismen

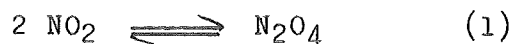
Studies van het reactiemechanisme bij de absorptie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  in water zijn beschreven door o.a. Carberry (6) en Andrew (14). Dekker (7), Wendel en Pigford (15), de Waal (2) geven literatuur overzichten over onderzoeken aan de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie, zowel in natte-wand kolom als in straaltjes, en maken eveneens opmerkingen over het mechanisme van de absorptie. de Waal heeft het chemisme bij de absorptie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  in water, loog en zuur uit de literatuur bestudeerd en van commentaar voorzien.

In beschouwing kunnen worden genomen:

- reacties in de gasfase
- reacties in de vloeistoffase

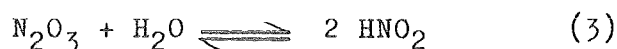


Over de in de gasfase verlopende reacties:



bestaat geen verschil van mening. Deze evenwichtreacties, die zich momentaan instellen, vormen bij alle onderzoekers een onderdeel van door hen opgestelde mechanismen. In reactie (2) is zeer weinig  $\text{N}_2\text{O}_3$  in evenwicht met  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ .

Reacties, die in deze fase misschien optreden en waarover tegenstrijdige opvattingen bestaan, zijn:



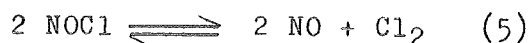
De reactie (3) verloopt volgens Gray en Yoffe (16) vrij snel in de gasfase (trouwens ook in de vloeistoffase). Het gevormde  $\text{HNO}_2$  zou kunnen optreden als condensatiekernen voor waterdamp, zodat mist ontstaat.

Het optreden van mist wordt ook als argument gebruikt door degenen die reactie (4) veronderstellen, b.v. indertijd Chambers en Sherwood (17) en meer recent Peters c.s. (18).

Zoals reeds omschreven in I.4 desorbeert  $\text{NO}$  naar de gasfase, maar zal geen extra-absorptie veroorzaken, terwijl wel mist kan ontstaan. Het optreden van mist behoeft dus niet tot afwijkingen in de resultaten te leiden, hetgeen o.a. Carberry (6) inderdaad heeft geconstateerd.

Een sterk argument tegen gasfasereactie tussen  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  is dus dat de aanwezigheid van  $\text{NO}$  en de mistvorming ook verklaard kunnen worden zonder de hypothese van een gasfasereactie. Verder is bij proeven in afwezigheid van vloeibaar water geen reactie tussen  $\text{N}_2\text{O}_4$  en waterdamp geconstateerd.

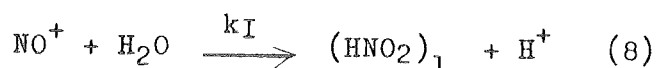
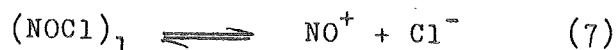
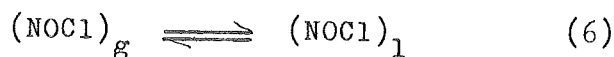
Bij de absorptie van NOCl in water, heerst in de gasfase het evenwicht:



De dissociatie van NOCl is gering. Bij berekening uit de metingen hieromtrent van Beeson en Yost (19) volgt voor 25° C bij 0,5 atm. een dissociatie van 4 % en voor 20° C bij 0,1 atm een dissociatie van ca. 1 % (de laatste condities komen overeen met de meetomstandigheden).

Men kan verwachten, dat in de praktijk van de meting met de aanwezigheid van NO en Cl<sub>2</sub> t.g.v. bovenstaande dissociatie geen rekening behoeft te worden gehouden. Vooral ook omdat in de NOCl-bombe de druk tenminste 2 atm moet zijn, zodat het evenwicht daar naar links ligt, terwijl de reactiesnelheid laag is. In de tijd, die het gas nodig heeft om in de reactor te komen, zal dan weinig NO en Cl<sub>2</sub> gevormd zijn.

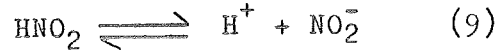
Wat betreft de reacties in de vloeistoffase het volgende. Algemeen wordt thans aangenomen, dat in het gasmengsel N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de reactant met water is. De argumenten hiervoor zijn nog eens opgesomd door Blind (9) en Carberry (6). Wij willen naast hetgeen vermeld is onder I.1 over de ionisatie in oplosmiddelen met hoge diëlectrische constante, hier nog noemen het verwachte verschil in oplosbaarheid van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub> in verband met het verschil in kookpunt. Op grond hiervan wordt nu de opneming van NOCl in de vloeistoffase voorgesteld als:



Hierbij zij opgemerkt, dat het nitrosyl-ion, geheel analoog aan het H<sup>+</sup>-ion, eigenlijk in gehydrateerde vorm optreedt. Dus als H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, het nitrosonium-ion.

Gevormd  $\text{HNO}_2$  kan in dit milieu,  $4 < \text{pH} < 7$ , ontleden.

Eerst ionisatie:



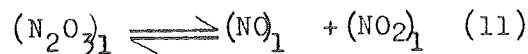
Wordt de oplossing aan zijn lot overgelaten, dan reageren  $\text{NO}^+$ -ionen vervolgens met  $\text{NO}_2^-$ -ionen. De hoeveelheid  $\text{NO}^+$ -ionen neemt voortdurend af en op een gegeven moment stopt de ontleding van  $\text{HNO}_2$ .

Bij absorptie van  $\text{NOCl}$  in de oplossing wordt echter de reactie tussen  $\text{NO}^+$  en  $\text{NO}_2^-$  onderhouden door de voortgezette aanvoer van  $\text{NO}^+$ -ionen.

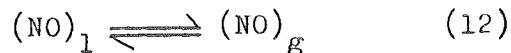
In beide gevallen wordt dus  $\text{N}_2\text{O}_3$  gevormd.



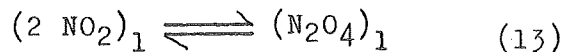
Dit geeft in de vloeistof aanleiding tot het evenwicht:



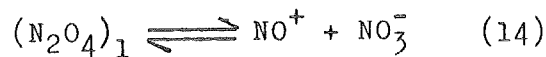
$\text{NO}$  desorbeert uit de vloeistof:



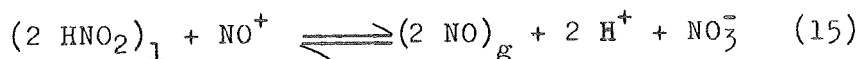
In de vloeistoffase stelt zich dan nog in het evenwicht:



zodat  $\text{N}_2\text{O}_4$  in de vloeistoffase nog een ionisatie-evenwicht geeft:



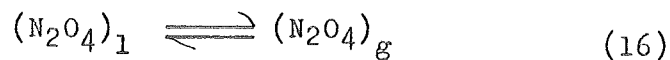
Het bruto verloop van de reacties (9) t/m (14) vinden we door sommatie van deze deelreacties:



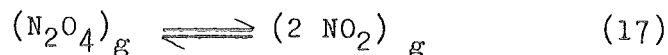
Bovenstaand mechanisme van de  $\text{HNO}_2$ -ontleding geldt voor  $\text{N}_2\text{O}_4$ - en  $\text{NOCl}$ -absorptie. Maar terwijl bij de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie met de reactie (14) de kring gesloten is, zal bij de  $\text{NOCl}$ -absorptie nog  $\text{N}_2\text{O}_4$  uit reactie (13) naar de gasfase desorberen, omdat

hierin aanvankelijk geen  $N_2O_4$  of  $NO_2$  aanwezig is.

Dus eerst na het fysisch evenwicht:



vindt in de gasfase de instelling van het evenwicht:



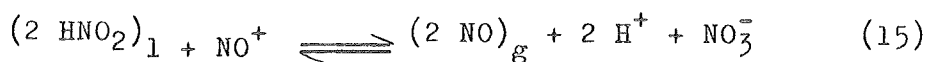
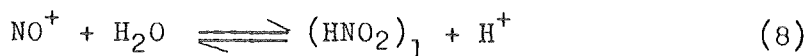
plaats.

De deelreacties, die voor de  $NOCl$ -absorptie essentieel zijn, worden gegeven door (7) t/m (14) en door (16) en (17), indien reactie (6) heeft plaats gehad.

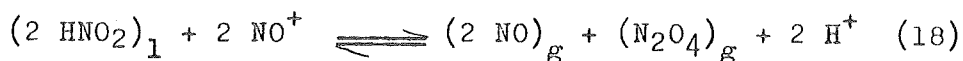
Sommeren wij de hierbij behorende reactievergelijkingen tot één bruto reactievergelijking, dan volgt:



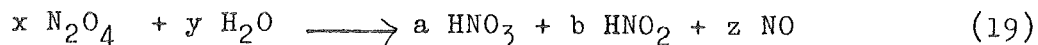
deelreacties



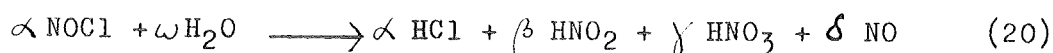
bruto reacties



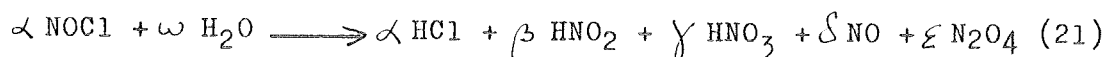
Blind en de Waal geven voor de  $N_2O_4$ -absorptie de materiaalbalans voor de bruto reactie:



Men zou eveneens voor de  $NOCl$ -absorptie in water kunnen geven:



Uit de bovenstaande reacties (7), (8) en (15), (18) volgt echter, dat misschien ook nog rekening moet worden gehouden met  $N_2O_4$ , zodat de vergelijking wordt:



Het toepassen van vergelijking (20) of (21) is van groot belang bij het opstellen van de materiaalbalansen, indien we de gang van de stikstof willen vergelijken met die van chloor. De resultaten daarvan kunnen dus een aanwijzing geven tot het hierboven gepostuleerde mechanisme.

Het zal duidelijk zijn, dat ook de verhouding salpeterigzuur/salpeterzuur interessant is om te bekijken. Een zeer grote verhouding betekent een geringe ontleding van  $\text{HNO}_2$  en bij gevolg weinig desorptie van  $\text{NO}$  of  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Voor suggesties over het mechanisme van  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie in het sterk zure gebied ( $\text{pH} < 4$ ) en in het sterk alkalische gebied ( $\text{pH} > 13$ ) wordt verwezen naar de Waal (2). Voor  $\text{NOCl}$ -absorptie moeten deze mechanismen vrijwel analoog zijn.

## II HET ABSORPTIESYSTEEM NOCl - H<sub>2</sub>O

### II.1 Plan van het onderzoek

Evenals bij o.a. Snoeck en Blind wordt ook hier het gas geabsorbeerd in een laminair stromend vloeistofstraaltje. Het gas, NOCl (of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), wordt onder verminderde druk uit een cylinder (of vat) de reactor binnengeleid. De vloeistof is in mijn metingen altijd water, het stroomt uit een capillair de reactor binnen en wordt door een, op zekere afstand geplaatst, opvangcapillair weer afgevoerd.

De absorptie kan worden beschreven met de penetratietheorie (zie Appendix 1), die uitgebreid is voor het geval, waarin ook chemische reactie optreedt. Deze geldt onder bepaalde voorwaarden (fysisch-chemische en hydrodynamische). Het straalje komt aan deze beperkingen tegemoet, omdat het:

- laminair stroomt, zodat geen menging plaats heeft.
- korte contacttijden garandeert, zodat ook by fysische absorptie niet-stationaire diffusie kan worden verondersteld.
- als een oneindig dikke laag mag worden beschouwd, daar bij chemische absorptie de penetratiediepte ( $\approx \sqrt{D/k_I}$ ) zeer klein is ten opzichte van de straaldiameter.
- een goed gedefinieerd oppervlak heeft.
- (bij fysische absorptie) een goed te schatten, uniforme grensvlaktemperatuur heeft.

Er wordt bij de berekeningen van uitgegaan dat het straalje direct na uitstroming een vlak snelheidsprofiel heeft. De vorming van een grenslaag geeft evenwel een afwijking van deze uniforme snelheidsverdeling. Teneinde een garantie te hebben, dat dit effect niet ernstig is òf wel daarvoor een correctie toe te passen, wordt het straalje geijkt.

De ijking wordt uitgevoerd door met waterdamp verzadigd SO<sub>2</sub>-gas in de waterstraal te absorberen. Dit is fysische absorptie, terwijl de diffusiecoëfficiënt van SO<sub>2</sub> in water tevoren reeds bekend is.

Met het geijkte straaltje worden metingen aan de absorptiesystemen NOCl - H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O verricht, waarbij de straaltjeslengte kan worden gevarieerd.

De ijking wordt beschreven onder III en enkele aspecten van de vloeistofstraal in appendix 2. Meetopstelling en metingen aan NOCl - H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O vallen onder het hoofdstuk III, het experimentele werk.

## II.2 De gedachtegang

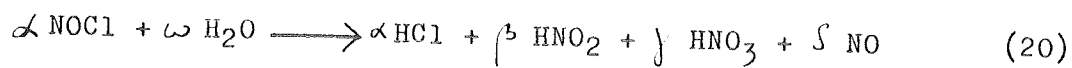
De betrekking voor de absorptiesnelheid voor NOCl in water is afgeleid in appendix I en luidt:

$$\phi_{\text{NOCl}}'' = p_{\text{NOCl}}^* \cdot H \sqrt{k_I D} \left( 1 + \frac{1}{2k_I L} \right) \left( \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right)$$

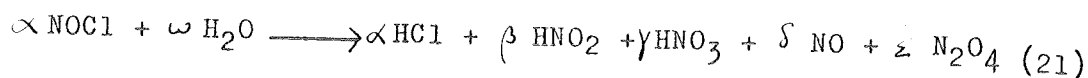
Voor N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-absorptie is een soortgelijke vergelijking op te schrijven. Hiervoor en voor andere berekeningen en gegevens van het systeem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O wordt verwezen naar Snoeck (8), Blind (9) en de Waal (2).

Het primaire doel van de metingen is de absorptiesnelheid  $\phi_{\text{NOCl}}''$  als functie van de partiaalspanning  $p_{\text{NOCl}}$  te meten. In tegenstelling tot de werkwijze bij SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O kan hier de absorptiesnelheid niet berekend worden uit een gasverbruik gemeten met de zeepvliesmethode. (zie onder III.2). NOCl, en ook N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, hebben dusdanig reactieve eigenschappen, dat de vorming van een zeepvlies in het gas niet mogelijk is. De analyse van een monster vloeistof, dat representatief voor een bepaalde situatie in de gas-vloeistof reactor moet zijn, vormt hier het uitgangspunt voor de bepaling van de absorptiesnelheid.

Bruto reactievergelijkingen zijn opgesteld in I.6 en wel:



en de uitgebreide vergelijking:



Uit de materiaalbalans voor chloor volgt:

$$\text{Cl:} \quad (C_{\text{NOCl}})_{\text{abs.}} = C_{\text{HCl}} \quad , \quad \left( \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right)$$

zodat de chloridetiter direct de concentratie van geabsorbeerd NOCl geeft.

De absorptiesnelheid  $\phi''_{\text{NOCl}}$  volgt uit:

$$\phi''_{\text{NOCl}} = (C_{\text{NOCl}})_{\text{abs}} \times \frac{W}{A} \quad , \quad \left( \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right)$$

waarin W het vloeistofdebiet en A het oppervlak van het straaltje is.

De absorptiesnelheid wordt dus berekend door meting van:

- a) de chlorideconcentratie  $C_{\text{HCl}}$  in het vloeistofmonster
- b) het vloeistofdebiet W
- c) de straaldiameter d
- d) de straallengte l

In de grafiek  $\phi''_{\text{NOCl}} = P_{\text{NOCl}}$  is de contacttijd  $\tau$  parameter.

Deze contacttijd van gas en vloeistof wordt, bij een verondersteld vlak snelheidsprofiel, gegeven door:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{l \times \frac{1}{4} d^2}{W} \quad (\text{s})$$

De absorptiesnelheid  $\phi''_{\text{NOCl}}$  behoort telkens bij een zekere partiaalspanning van NOCl. Tijdens een meting blijft de druk constant.  $P_{\text{NOCl}}$  is te berekenen uit:



$$p_{\text{NOCl}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}} - p^1 \quad (\text{ata})$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  is de waterdampspanning, genomen bij de temperatuur van het grensvlak tussen water en gas. Indien het gas niet zuiver is òf gemengd met een ander gas wordt ingevoerd òf rekening gehouden moet worden met desorberende gassen, dient ook nog een partiaalspanning  $p^1$  van deze component(en) in rekening te worden gebracht.

De partiaalspanning  $p_{\text{NOCl}}$  volgt dus uit:

- e) een meting van de totale druk  $P$
- f) de berekende waterdampspanning  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bij de grensvlak-temperatuur
- g) de gassamenstelling

Punt g) is alleen van belang, indien inderdaad "vreemde" gassen aanwezig zijn, hierop komen wij nog nader terug.

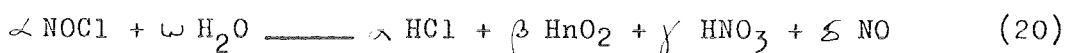
Zoals gezegd heeft de contacttijd  $\tau$  invloed op de ligging van de lijnen in de grafiek  $\phi''_{\text{NOCl}} - p_{\text{NOCl}}$ . Dit geldt eveneens, volgens verwachting, voor de temperatuur van de vloeistof. Ook deze grootte wordt gekozen en kan, desgewenst, gevarieerd worden. De gastemperatuur ligt dicht in de buurt van de temperatuur van de vloeistof.

Het experiment, dat leidt tot een verband tussen  $\phi''_{\text{NOCl}}$  en  $p_{\text{NOCl}}$  bij één  $\tau$ , stelt ons in staat een verband tussen  $k$ , de reactiesnelheidsconstante van de hydrolysereactie, en  $H$ , de fysische oplosbaarheidscoëfficiënt, te berekenen. Variatie van  $\tau$ , dus van straallengte (verandering van vloeistof-debiet is ook mogelijk, maar levert weinig op), maakt het mogelijk  $H$  en  $k$  te splitsen en, bij een berekende waarde van  $D$ , afzonderlijk te bepalen. Deze bepaling is bij verschillende temperaturen te doen. Op deze wijze zou dan één van de wezenlijke doelstellingen van dit onderzoek zijn bereikt.

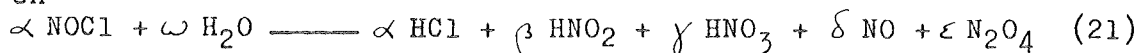
Keren wij thans nog eens terug tot de reactie tussen NOCl en water en de bruto vergelijkingen (20) en (21).

Naast HCl ontstaan als reactieproducten salpeterigzuur, salpeterzuur, stikstofmonoxyde en, mogelijk ook, stikstofperoxyde.

In het vloeistofmonster kunnen HNO<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> kwantitatief geanalyseerd worden. Wij willen nu de materiaalbalansen:



en



toetsen met de meetresultaten.

Materiaalbalansen voor vergelijking (20):

$$\text{N: } \alpha = \beta + \gamma + \delta$$

$$\text{O: } \alpha + \omega = 2\beta + 3\gamma + \delta$$

$$\text{H: } 2\omega = \alpha + \beta + \gamma$$

$$\text{O - N: } \omega = \beta + 2\gamma$$

$$\text{H: } \underline{\underline{\alpha = \beta + 3\gamma}}$$

De gelijkheid  $\alpha = \beta + 3\gamma$  kan dus geverifieerd worden met gevonden waarden voor  $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$ .

Tevens is er nu een tweede weg om  $\phi_{\text{NOCl}}''$  te berekenen, namelijk uit  $(\beta + 3\gamma)$ , indien dit nodig mocht blijken te zijn. Dit kan b.v. het geval zijn bij onverwachte aanwezigheid van chloorhoudende gassen andere dan NOCl in de gasfase.

Op analoge wijze kan voor vergelijking (21) worden afgeleid, dat:

$$\alpha = \beta + 3\gamma + 4\varepsilon$$

Indien dus een deficit in het rechterlid van de gelijkheid  $\alpha = \beta + 3\gamma$  mocht blijken uit de meetresultaten, dan is een mogelijke verklaring hiervoor te vinden. De oorzaak kan liggen in:

- onnauwkeurigheden in de metingen
- het ontstaan van  $N_2O_4$  als reactieproduct
- de aanwezigheid van een "vreemd" chloorhoudend gas.

Kunnen we de eerste en de laatste mogelijkheid elimineren, dan kan, indien  $\alpha > \beta + 3\gamma$  de voorlopige conclusie zijn, dat  $N_2O_4$  als reactieproduct ontstaat en een mechanisme, zoals beschreven onder II voorstelbaar is. Overigens is te verwachten, dat, gezien de grote oplosbaarheid van  $N_2O_4$ , de evenwichtsdruck van  $N_2O_4$  laag zal zijn, zodat weinig  $N_2O_4$  desorbeert. Ook de stofdifusie in de vloeistof werkt mee in de goede richting. Om het mechanisme aannemelijk te maken moet ook het voorspelde lineaire verband tussen  $\phi_{NOCl}''$  en  $p_{NOCl}^*$  bevestigd worden door het experiment.

### II.3 De complicaties

Het onderzoek is bemoeilijkt door onverwachte omstandigheden.

Het NOCl-gas, dat in vloeibare vorm in een cylinder is opgeslagen, bleek een aanzienlijke hoeveelheid  $N_2O_4$  te bevatten. De fabriek geeft op als samenstelling:

NOCl	:	93,23 %
$N_2O_4$	:	6,7 %
$Cl_2$	:	0,07 %

Het moet hier echter gaan om de percentages in het gas, dat uit de geheel gevulde cylinder stroomt. Wij hebben tijdens de proeven een veranderend percentage gevonden (grafiek 9). Dit is te verwachten omdat bij het onttrekken van gas aan de bombe in feite een destillatie plaats heeft. NOCl en  $N_2O_4$  hebben kookpunten van  $-6^\circ C$  resp.  $+21^\circ C$ , zodat het %  $N_2O_4$  toeneemt met het verbruik van gas uit de cylinder.

De consequenties voor het onderzoek zijn:

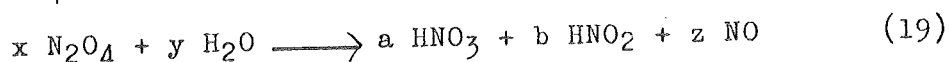
- corrigeren van de druk
- rekening houden met de neven-absorptie

De partiaalspanning van NOCl wordt nu berekend uit:

$$p_{\text{NOCl}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{N}_2\text{O}_4} - p_{\text{NO}_2}$$

$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  en  $p_{\text{NO}_2}$  dienen dus tijdens de meting bekend te zijn. In dit onderzoek zijn daartoe vóór en na de metingen gas-monsters genomen, waaruit de samenstelling van het gas kan worden berekend.

De stofbalans voor de bruto reactievergelijking voor  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie is:



$$\text{waarbij } (C_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}} = x = \frac{3a + b}{4} = \frac{3C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{HNO}_2}}{4} \quad \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)$$

De conclusie is, dat bij de analyse van het vloeistofmonster de som ( $C_{\text{HNO}_2} + C_{\text{HNO}_3}$ ) uit de gecombineerde absorptie van NOCl en  $\text{N}_2\text{O}_4$  wordt gevonden. Het is evenwel niet mogelijk  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $a$  en  $b$  ieder afzonderlijk te bepalen ( $\beta$  en  $\gamma$  zijn de  $C_{\text{HNO}_2}$  resp.  $C_{\text{HNO}_3}$  uit NOCl-absorptie).

Hiermee is in feite de interpretatie van de metingen in de richting van het reactiemechanisme niet meer mogelijk. Juist dan moeten de concentraties van  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HNO}_2$  uit NOCl-absorptie nauwkeurig bekend zijn.

Men kan zich nog een weg voorstellen uit dit slop te geraken. Uit vorige proeven met  $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (Blind) is de verhouding  $\frac{C_{\text{HNO}_2}}{C_{\text{HNO}_3}}$  in de reactievloeistof bekend.

De factor  $3a + b$  is wel uit de gegevens van de analyse te berekenen. Splitsing van  $a$  en  $b$  is dan mogelijk, waarna ook  $\beta$  en  $\gamma$  berekend kunnen worden.

De berekening van  $3a + b$  geeft echter aanleiding tot grote fouten, omdat daartoe relatief grote getallen van elkaar worden afgetrokken (men zie de appendix 3 over de berekening van de gassamenstelling).

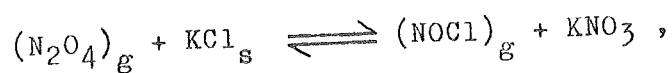
Een andere weg is uit de gemeten  $p_{N_2O_4}$  in het gas de absorptiesnelheid  $\phi''_{N_2O_4}$  bepalen met behulp van de grafieken van Blind. Met de verhouding  $\frac{C_{HNO_2}}{C_{HNO_3}}$  uit zijn werk kunnen dan weer  $a$  en  $b$

berekend worden.

Een onzekere factor blijft toch altijd de invloed van de gascomponenten op elkaar.

De enige oplossing om uit de moeilijkheden te geraken is de verwijdering van  $N_2O_4$  uit het gas, voordat het de reactor binnenkomt.

Er is in dit onderzoek getracht door de reactie:



beschreven door Whittaker (22),  $N_2O_4$  tevoren te converteren in  $NOCl$ .

Uit proefjes bleek echter, dat bij een percentage van 18 %  $N_2O_4$  in de gasfase al geen omzetting meer plaats vond.

Een andere en waarschijnlijk de beste methode is een scheiding van  $NOCl$  en  $N_2O_4$  door een lage-temperatuur destillatie. Dit is op zichzelf een vrij uitvoerig experiment en het is in dit onderzoek niet opgezet. In de toekomst zal de scheiding wellicht uitgevoerd kunnen worden.

Besloten is toch het verband tussen absorptiesnelheid  $\phi''_{NOCl}$  en partiële spanning te meten, omdat correctie op de druk voor de aanwezigheid van  $N_2O_4$  en  $NO_2$  mogelijk is. De enige uitkomsten van het onderzoek kunnen dan zijn de waarden voor de fysisch-chemische grootheden  $k$  en  $H$ .

### III HET EXPERIMENTELE WERK

#### III.1 De meetopstelling

In figuur 1 is de opstelling schematisch weergegeven. De meetopstelling is een moderne versie van het apparaat, dat o.m. Snoeck, Blind en de Waal hebben gebruikt.

Belangrijke wijzigingen zijn de wijze van monstername en de drukmeting. Beide onderdelen waren gecompliceerd bij de oude uitvoering. De opstelling is niet in een kast gebouwd, maar is uitgerust met een thermostaatbak en een koelmachine, waarmee constante temperaturen te onderhouden zijn.

De idee op de achtergrond is geweest een apparaat te bouwen, waarmee gasabsorptie in het algemeen gemeten zou kunnen worden. Druk en temperatuur van gas resp. vloeistof dienen dus over een vrij groot gebied gevarieerd te kunnen worden. Daarom is b.v. de gasleiding achter de thermostaatbak bekleed met isolerend materiaal. Een verbetering is ook de lichtbron achter de reactor, waardoor het gebeuren in de reactor beter te volgen is.

Evenals  $N_2O_4$  is  $NOCl$  een gas, dat met de nodige voorzichtigheid moet worden behandeld. De corrosieve eigenschappen stellen hoge eisen aan het materiaal. De leidingen, waardoor de gassen stromen, zijn daarom alle van glas, uitgezonderd een stuk afvoerleiding, dat van p.v.e. is; hier treedt wel aantasting op, maar dat is niet van belang voor de meting. De verbindingen zijn gemaakt met zuurbestendig rubberslang (Viton-slang) of met bolslijpstukken, die, evenals de glazen kranen rondom het monster vaatje, met siliconenvet worden gesmeerd. Andere kranen in de leidingen zijn speciale membraankranen, die goed tegen de corrosieve gassen bestand zijn.

De huidige afsluiter op de NOCl-bombe is van roestvrij staal. De kraan wordt echter sterk gecorrodeerd en is daardoor moeilijk te regelen. Het verdient misschien aanbeveling een nikkel kraan aan te brengen. Ook de cylinder is van nikkel. Bij het kiezen van de materialen is ook rekening gehouden met de mogelijke metingen aan de absorptie in zuur.

De opstelling is hieronder beschreven volgens de vloeistof- en gasstroom in het apparaat. Essentiële onderdelen van de opstelling zijn onderstreept.

a) De loop van de vloeistof in het apparaat

Water wordt tevoren ontvlucht door koken in een ketel van 60 l., met behulp van de oliepomp en de waterstraallucht-pompen wordt het water (met een temperatuur van 40 - 60° C) opgezogen in een voorraadvat, dat 5 m boven de begane grond op een bordes geplaatst is. Het debiet wordt door deze maatregel onafhankelijk van kleine drukvariaties t.g.v. een dalend vloeistofniveau. Het water stroomt langs dezelfde weg naar beneden door een warmtewisselaar, waarin de vloeistof verwarmd of gekoeld kan worden. De temperatuur van het water wordt bij alle metingen constant op 20° C gehouden. Daarom wordt bij het merendeel van de metingen in de warmtewisselaar gekoeld met spiritus, dat circuleert door een koelmachine. Het waterdebiet wordt gemeten met een geijkte rotameter en kan worden geregeld met een naaldafsluiter. Op enige afstand voor de reactor bevindt zich een thermometer.

Water stroomt uit een capillair de reactor binnen en wordt door een, op zekere afstand geplaatst, opvangcapillair weer afgevoerd. Door het straalbuisje kelkvormig te laten uitmonden met een kleine aanstroamlengte, is het inloopeffect klein. Het opvangcapillair is thans voorzien van een kelkje; dit in tegenstelling met de teflonring rondom het capillair vroeger. De huidige vorm geeft een verhoogde stabiliteit bij het opvangen.

De capillairen zijn met slijpstukken in de reactor aangebracht en kunnen vervangen worden, waartoe de verbinding uiteinde capillair - leiding uit een bolslijpstukje bestaat. Er zijn verschillende opvangcapillairen gebruikt, - waarmee de straallengte wordt gevariëerd -, terwijl slechts één uitstroomcapillair is geijkt.

Door de slijpstukken te bekleden met een p.v.c. manchet en te smeren met siliconenvet kunnen de capillairen in de reactor draaien. Door deze manipulatie is het straaltje rechtstandig in het opvangcapillair te mikken. Is dit gebeurd, dan is de juiste instelling te regelen met een membraankraantje  $K_2$  in de afvoerleiding.

Achter de kraan  $K_2$  vertakt de afvoerleiding zich en kan de oplossing, langs één weg, het monstervaatje (inhoud: ca. 110 ml) doorstromen.

Achter het monstervaatje is de geleidbaarheidscel aangebracht. De cel is verbonden met een meter en een recorder, waarop het bereiken van de stationaire toestand in het monstervaatje is af te lezen. Zinvol is deze meting alleen bij het gebruik van water als absorptievloeistof, omdat dan de sprong en het constant blijven van de geleidbaarheid van betekenis zijn voor een stationaire toestand. Indien in de toekomst verdund zuur als absorptievloeistof wordt gebruikt, moet een monster worden genomen na een zeker tijdsverloop. Deze periode kan geschat worden, zoals door de Waal is gedaan, door ideale menging te veronderstellen en dan nog een veiligheidsmarge in te voeren.

Bij monsternamen wordt het monstervaatje kortgesloten, en komt de vloeistof direct in de overloop en dan in het glazen opvangvat. Dit vat kan in het riool geleidigd worden.

Door water uit de trechter  $T$  toe te laten stromen, kan lucht uit de leidingen worden verdreven. Dit is ook het doel van de overloop.



Tijdens de meting doorstromen gas en vloeistof de reactor continu. Het gas kan zijn hetzij  $\text{SO}_2$ , hetzij  $\text{NOCl}$  of  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

b) De gang van het gas

$\text{SO}_2$  volgt een andere weg dan  $\text{NOCl}$  (of  $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Een schematische weergave is figuur 2.  $\text{SO}_2$  wordt betrokken uit een cylinder, gaat door een thermostaatbak ter voorverwarming en komt in de verzadiger. Hier wordt  $\text{SO}_2$  met waterdamp verzadigd. Het gas kan nu ineens in de afvoerleiding komen, maar kan ook een gecalibreerde buret doorstromen op weg naar de reactor. Indien nu de kraan in de afvoerleiding achter de reactor wordt gesloten, stroomt langs laatstgenoemde weg alleen het gas, dat geabsorbeerd wordt in de vloeistofstraal. De overmaat  $\text{SO}_2$  volgt de directe verbinding met de waterstraalluchtpompen.

Uit een rubber voorraadslang kan juist voor de buret een zeepvlies van teepol in de baan van het gas worden gebracht. Temperatuurveranderingen van het gas worden vermeden door verzadiger, buret en reactor te voorzien van mantels, waarin water uit de thermostaatbak circuleert.

$\text{NOCl}$  <sup>★</sup> komt uit een kleine cylinder, kan eveneens in een spiraalvormige leiding in de thermostaatbak worden verwarmd en komt via een geïsoleerde leiding in de reactor. Het gas doorstroomt de reactor in benedenwaartse richting en passeert na het verlaten van de reactor een rotameter. Voor en achter de reactor zijn thermometers in de leidingen aangebracht. De rotameter geeft indicatie over de doorstroming, zonder de juiste gasstroom aan te wijzen. Het gas komt tenslotte in de afvoerleiding naar de waterstraalluchtpompen. Deze afvoerleiding is ook verbonden met een leiding, waarop de kwikmanometer is aangesloten, terwijl de leiding eindigt in een wasfles. Door de wasfles, die gevuld is met olie, lekt

★ Noot:  $\text{N}_2\text{O}_4$  komt uit een stalen vat, de weg van dit gas is verder identiek aan die van  $\text{NOCl}$

lucht het apparaat binnen en juist in die hoeveelheid, dat afgevoerd NOCl niet in contact komt met het kwik van de manometer.

Het mengsel van lucht en reactiegassen wordt gezamenlijk afgevoerd naar de pompen. Met kraan  $K_3$  is de leklucht bij de pompen te regelen en daarmee de druk in het apparaat.

Een oliepomp en drie waterstraalluchtpompen verzorgen het vacuüm in de apparatuur. Deze pompen staan met elkaar in verbinding, wanneer lucht uit het apparaat wordt gezogen of water moet worden gepompt naar het voorraadvat. Indien echter "afgewerkt" NOCl moet worden afgevoerd, wordt met kraan  $K_4$  de oliepomp van het systeem afgesloten. De waterstraalluchtpompen onderhouden dan alleen de lage druk in het gehele apparaat en voeren het opgeloste gas af naar het riool.

### III.2 De ijking van het straaltje

Het volume  $SO_2$ , dat in de reactor geabsorbeerd wordt, is gemeten door de snelheid van een stijgend zeepvlies in een gecalibreerde buret van 50 cc te meten.

De temperatuur van het water is ca.  $20^{\circ} C$ , die van het gas is eveneens rondom  $20^{\circ} C$ . Beide temperaturen worden nauwkeurig gemeten.

De druk is 1 atm., zodat de partiëlespanning van  $SO_2$  volgt door de atmosferische druk te verminderen met de waterdampspanning, behorende bij de temperatuur van het gas.

Zoals Nysing (10) berekende, is de temperatuur aan het vloeistofoppervlak ten gevolge van het warmte-effect bij de absorptie  $1^{\circ} C$  hoger dan de gemeten gemiddelde temperatuur van de vloeistof. De correctie op de gemeten absorptiesnelheid komt neer op het in rekening brengen van de vermindering van  $C_{SO_2} \sqrt{D}$  met 2 % per  $^{\circ} C$  temperatuurstijging.

De gemeten  $\phi_{\text{SO}_2}$  volgt uit:

$$(\phi_{\text{SO}_2})_{\text{gem.}} = \phi_{\text{v gem.}} \int \text{SO}_2 \quad (\text{kg/s})$$

De gestandaardiseerde  $\phi_{\text{SO}_2}$  volgt dan uit:

$$(\phi_{\text{SO}_2})_{\text{stand.}} = (\phi_{\text{SO}_2})_{\text{gem.}} \times \frac{760}{p_{\text{SO}_2}} \times \frac{100}{100 - 2(T_{\text{gr.}} - 20)} \quad (\text{kg/s})$$

waarin  $T_{\text{gr.}}$  de temperatuur van het grensvlak is, dus =  $(T_{\text{water}} + 1)^\circ \text{C}$ .

De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 1.\*  
De factor  $F_t$  blijkt = 1 te zijn, zodat de aanstroamlengte  $l_a$  van de straalpijp zeer klein moet zijn. Het straaltje kan dus als "perfect" beschouwd worden bij de overige metingen.

### III.3 De metingen met NOCl - H<sub>2</sub>O \*

#### a) De uitvoering

De apparatuur wordt onder verminderde druk gebracht. Oliepomp en waterstraalluchtpompen zijn dan beide ingeschakeld. De leidingen worden ontlucht, waarna de regelkraan  $k_1$  gesloten wordt. Vervolgens openen wij de kraan in de toevoerleiding van het water en stellen nu het straaltje in door manipulatie met kraan  $k_2$ . Tevoren moeten dan de capillairen in de juiste stand worden gedraaid. Er dient voor gezorgd te worden, dat weinig water over het kelkje van het opvangcapillair stroomt. Weliswaar is het mogelijk water af te voeren onderuit de reactor, maar er blijft dan in de huidige uitvoering altijd water achter. Het is onwaarschijnlijk, dat hieruit een storing ontstaat, maar is toch beter te vermijden.

\* De absorptie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  in water is voor één contacttijd gemeten (zie appendix 5).

Bij het juiste debiet en goede instelling wordt  $\text{NOCl}$  uit de cylinder toegevoerd. Dit moet voorzichtig gebeuren teneinde inslaan van het straaltje te voorkomen.

Met de koelmachine en de thermostaat worden water en gas op de gewenste temperaturen gebracht en gehouden.

De druk wordt ingesteld door regeling van het luchtlek bij de waterstraalluchtpompen.

De reactor en de leidingen worden bij de aanvang van de metingen tenminste 15 min. doorspoeld met gas. Dit om eventueel aanwezig vocht te verwijderen ofwel water onder in de reactor te verzadigen.

Voor ieder punt geeft de recorder de geleidbaarheid aan, meestal kan na ca. 10 min. een monster genomen worden. Het kortgesloten monstervaatje wordt geledigd door openen van de daartoe dienende kranen. Nauwkeurig 100 ml wordt opgevangen in een maatkolf van 200 ml, waarin tevoren 100 ml gesteld (0,2 of 0,1 N) loog is gepipetteerd. Het monstervaatje wordt bijgevuld uit de trechter .

Op het moment van monsternamen worden druk, temperaturen en vloeistofdebiet, die tijdens de meting constant moeten zijn, afgelezen.

Voor en na de meting(en) wordt de gassamenstelling bepaald door gas te leiden door twee lange (400 ml) wasflessen, gevuld met gestelde loog. Een derde wasfles dient ter controle. Indien alle  $\text{NOCl}$  en  $\text{N}_2\text{O}_4$  in de eerste twee wasflessen wordt geabsorbeerd, kan de gassamenstelling uit een analyse van de vloeistof worden berekend (zie appendix 3).

b) De meetcondities

De metingen worden uitgevoerd onder verminderde drukken variërend van 0,06 tot 0,30 atm. Lage druk werkt gunstig, daar hiermee een te grote temperatuurstijging, en eventuele mistverschijnselen kunnen worden voorkomen. De temperatuur van het water is voor alle proeven constant gehouden, en wel op  $20 \pm 0,1^{\circ}$  C. De gastemperatuur is  $20^{\circ}$  C, maar behoeft niet nauwkeurig bekend te zijn. De temperatuur aan het grensvlak is vrijwel gelijk aan de temperaturen in het midden van de vloeistofstraal.

Het debiet W is voor iedere serie metingen constant. De contacttijd is gevariëerd door verandering van de lengte van het straaltje. Voor iedere lengte wordt een ander opvangcapillair gebruikt, dat op kortere of langere afstand van het uitstroomcapillair begint.

Er is gemeten bij drie contacttijden: 0,0057, 0,0140 en 0,0223 (sec) resp. met straaltjeslengten van 2,75, 5,2 en 8,3 cm.

Het uitstroomcapillair heeft een diameter van 0,95 mm.

c) De laboratoriumanalyse

Nauwkeurig 100 ml monster wordt opgevangen in een maatkolf van 200 ml, waarin 100 ml gesteld 0,1 N NaOH is gepipetteerd.

In 25 ml monster worden bepaald:

- $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + \text{HCl}$  door terugtitreren met 0,1 N HCl met fenolftaleïne als indicator.
- Chloride volgens Mohr met 0,1 N  $\text{AgNO}_3$ .
- Nitriet door oxidatie tot nitraat met een overmaat chlooramine- $\text{T}$  in azijnzuur milieu. De overmaat chlooramine- $\text{T}$  wordt na toevoeging van KJ met thio getitreerd.

Opmerkingen:

NO moet vóór de analyse uit de oplossing worden verwijderd, omdat het gas reageert met oxydatiemiddelen. Doorblazen met stikstof is voor de alkalische monsters voldoende.

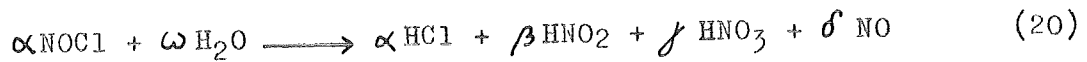
Aanvankelijk is de totale hoeveelheid nitriet en nitraat in de monsters bepaald volgens Parnas en Wagner, waarbij  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$  worden gereduceerd tot  $\text{NH}_3$ . Ammoniak wordt gedestilleerd, opgevangen in boorzuur en getitreerd met HCl. De bepaling is bewerkelijk en de reproduceerbaarheid niet groot.

De bovenvermelde drie bepalingen zijn ook uitgevoerd in het gasmonster.

De berekeningen van een meetpunt en een gasmonster zijn vermeld in appendix 3 .

### III.4 Resultaten met conclusie

Indien de balans:

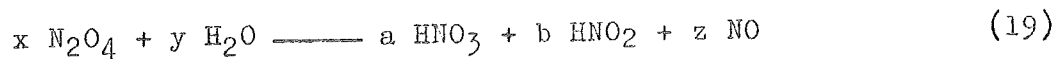


juist is, - dus er ontstaat geen  $\text{N}_2\text{O}_4$  òf de hoeveelheid daarvan is te verwaarlozen (zie slot) -, kan  $\phi''_{\text{NOCl}}$  op twee manieren worden berekend: I.6

$$1. \quad \overline{\phi''_{\text{NOCl}}} = \frac{W}{A} \times \alpha \quad (\text{kmol/m}^2\text{s})$$

$$2. \quad \overline{\phi''_{\text{NOCl}}} = \frac{W}{A} \times (\beta + 3\gamma) \quad (\text{kmol/m}^2\text{s})$$

We weten thans, dat ook  $\text{N}_2\text{O}_4$  in het gas aanwezig is, hetgeen nog een extra absorptie tot gevolg heeft:



Uit de analyse van het vloeistofmonster kunnen kwantitatief worden bepaald:

$$3. \quad c_{\text{HCl}} = \alpha$$

$$4. \quad c_{\text{HNO}_2} = \beta + a$$

$$5. \quad c_{\text{HCl}} + c_{\text{HNO}_2} + c_{\text{HNO}_3} = \alpha + (\beta + b) + (\gamma + a)$$

De nevenabsorptie bezorgt geen moeilijkheden bij de berekening van  $\phi''_{\text{NOCl}}$  volgens methode 1. Althans onder de voorwaarde dat  $\text{N}_2\text{O}_4$  geen remmende of versnellende invloed heeft op NOCl in de gasfase (zie ook appendix 1 over de gasfase weerstand).

In de berekeningen volgens methode 2. is de extra absorptie van  $\text{H}_2\text{O}_4$  verwaarloosd. Eventuele correcties op  $c_{\text{HNO}_2}$  en  $c_{\text{HNO}_3}$

zijn toch klein, gezien de lage partiaalspanning van  $N_2O_4$  in het gasmengsel. In tabel 9 zijn voor enige representatieve punten de partiaalspanning van  $N_2O_4$  en de berekende concentraties van  $HNO_2$  en  $HNO_3$  uit de door Blind (9) gemeten  $N_2O_4$ -absorptie vermeld.

De absorptiesnelheid  $\overline{\phi}_{NOCl}''$  kan nu uit  $(\beta + 3\gamma)$  worden berekend met:

$$3'. \quad c_{HCl} = \alpha$$

$$4'. \quad c_{HNO_2} = \beta$$

$$5'. \quad c_{HNO_2} + c_{HNO_3} + c_{HCl} = \alpha + \beta + \gamma$$

Het verband  $\overline{\phi}_{NOCl}'' - p_{NOCl}^*$  is weergegeven in de grafieken 1 t/m 7 en waarnemingen en berekeningen zijn opgenomen in tabellen 1 t/m 7. De meetcondities zijn daarbij vermeld.

De metingen zijn weinig reproduceerbaar en geven geen aanleiding tot conclusies over het reactiemechanisme en de numerieke waarden  $k$  en  $H$ , maar toch is de grootte  $H\sqrt{kD}$  wel met redelijke nauwkeurigheid te bepalen.

De series, gemeten bij dezelfde contacttijd en berekend volgens 1. uit  $c_{HCl}$ , wijken onderling aanzienlijk af, terwijl ook in de serie zelf hier en daar grote afwijkingen optreden. Dit is in aanmerkelijk mindere mate het geval bij de punten berekend met methode 2. uit  $(c_{HNO_2} + 3 c_{HNO_3})$ . Hier stemmen vooral bij contacttijd  $\tau = 0,0140$  (s) de series redelijk met elkaar overeen.

Teneinde nu toch tot een voorlopige conclusie te komen, zijn de meetresultaten als volgt verwerkt.

Door iedere serie punten berekend volgens 1. of 2. is de beste rechte lijn getrokken. Deze lijnen moeten ook door de oorsprong gaan. Dit levert voor de contacttijd  $0,0057$  (s) één, en voor



0,0140 (s) en 0,0223 (s) verschillende hellingen  $\frac{\overline{\Delta \phi_{\text{NOCl}}''}}{\Delta P_{\text{NOCl}}''}$  van lijnen op. In tabel 8 zijn de hellingen van de lijnen naar contacttijd en datum van de meetserie gerangschikt. Tevens is de nauwkeurigheid geschat uit de grafieken van  $\phi_{\text{NOCl}}'' - P_{\text{NOCl}}''$ .

Voor de laatste twee contacttijden kan een gemiddelde helling worden opgegeven.

Hierbij moet het volgende opgemerkt worden.

a) De lijn voor  $\tau = 0,0057$  (s) is vrij speculatief, omdat er te weinig bruikbare meetpunten zijn. De berekende waarden van  $\phi_{\text{NOCl}}''$  zijn voor twee punten zo hoog, dat deze zonder meer zijn afgekeurd. Alle punten zijn onder ongunstige omstandigheden gemeten. Het gewicht gas in de bombe is hier nog gering, de concentratie van  $\text{N}_2\text{O}_4$  in het gas bijgevolg relatief hoog (ongeveer 25 mol.%).

b) Terwijl voor  $\tau = 0,0140$  (s) de punten berekend uit  $c_{\text{HCl}}$  nogal verspreid liggen, stemmen de series berekend uit  $(c_{\text{HNO}_2} + 3 c_{\text{HNO}_3})$  redelijk goed overeen. Het verwachte lineaire verband tussen  $\overline{\phi_{\text{NOCl}}''}$  en  $P_{\text{NOCl}}''$  is bij deze contacttijd nog het best te zien. Een waarde voor  $\frac{\overline{\Delta \phi_{\text{NOCl}}''}}{\Delta P_{\text{NOCl}}''}$  is hier nog vrij nauwkeurig te bepalen.

c) De metingen bij contacttijd 0,0223 (s) zijn lastig te interpreteren. De spreiding in de meetpunten is veel groter dan bij de vorige contacttijd. Het gemeten percentage  $\text{N}_2\text{O}_4$  varieert hier van 10 t/m 24 mol. %.

De helling uit de metingen gevonden  $\frac{\Delta \phi_{\text{NOCl}}^n}{\Delta p_{\text{NOCl}}} = H \sqrt{k_I D} \left(1 + \frac{1}{2k_I \tau}\right)$

is voor iedere contacttijd uitgezet tegen de reciproke waarden van die contacttijden in grafiek 8. Het afgesneden stuk van de ordinaat vertegenwoordigt de waarde van  $H \sqrt{k_I D}$  en de helling van de lijn levert  $H \sqrt{k_I D} / 2k_I$ .

In deze grafiek zijn ook de onder- en bovengrens van de hellingen gegeven. Hiermee wordt een schatting verkregen van de nauwkeurigheid, waarmee  $H \sqrt{k_I D}$  en  $H \sqrt{k_I D} / 2k_I$  bepaald kunnen worden.

De lijn door de punten, die correspondeert met  $\tau = 0,0140$  en  $\tau = 0,0223$  s lijkt onder de omstandigheden nog de beste, zodat volgt:

$$H \sqrt{k_I D} = (2,8 \pm 0,3) 10^{-3} \quad (\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$$

$$\frac{H \sqrt{k_I D}}{2k_I} \approx 4 \times 10^{-6} \quad (\text{kmol/m}^2 \text{ atm})$$

In de appendix 4. is met de formule van Wilke en Chang (24) de diffusiecoëfficiënt van NOCl berekend, zodat ook H te berekenen is.

De berekende diffusiecoëfficiënt is:  $D_{\text{NOCl}} = 1,39 \cdot 10^{-9} \quad (\text{m}^2/\text{s})$

Met het nodige voorbehoud kunnen als voorlopige waarden van k en H worden opgegeven:

$$k_I \approx 350 \quad (\text{s})^{-1}$$

$$H \approx 4 \quad (\text{kmol/m}^3 \text{ atm})$$

### III.5 Discussie en aanbevelingen

Op grond van een te verwachten overeenkomst tussen de absorptie van  $N_2O_4$  en  $NOCl$  in water en zuur zijn absorptiemetingen met  $NOCl$  in water gedaan. Deze overeenkomst wordt door de resultaten niet tegengesproken. Een éénduidige conclusie ten aanzien van het gestelde doel, - verbetering van het inzicht van  $N_2O_4$ - en  $NOCl$ -absorptie -, is echter niet mogelijk. De waarde van de reactiesnelheidsconstante vertoont wel overeenstemming met het resultaat van Blind, die  $k = 250 \pm 30 \text{ (s)}^{-1}$  vindt bij  $20^\circ \text{ C}$ . De nauwkeurigheid van de huidige metingen is echter niet zodanig, dat een duidelijke identiteit van  $k_I$  uit mijn metingen met  $NOCl$  en de  $k_I$  uit de metingen van Blind met  $N_2O_4$  kan worden vastgesteld. De oplosbaarheidscoëfficiënt is groter dan die voor  $N_2O_4$ , nl. 4 ten opzichte van  $(1,4 \pm 0,1) \text{ (kmol/m}^3 \text{ atm)}$ . Dit is theoretisch niet te verwachten, daar  $N_2O_4$  een hoger kookpunt heeft en bijgevolg een grotere oplosbaarheid zou moeten hebben.

De opgedane ervaringen met de  $NOCl-H_2O$ -absorptie geven aanleiding tot de volgende opmerkingen:

- a) De meetopstelling voldoet in het algemeen wel. De meting van de druk kan wellicht nauwkeuriger geschieden. De afleesfout voor de manometer wordt thans geschat op  $\pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ (ata)}$ . Er is ondanks de nodige voorzorgen, toch vorming van  $HgCl$  geconstateerd in de buis; de aflezing wordt hierdoor lastiger.

De meting van de geleidbaarheid ondervindt hinder van gasbellen, die in de leidingen van de reactor en in het monster vaatje uit de vloeistof desorberen t.g.v. een geringe drukverlaging.

- b) De aanwezigheid van "vreemde" gassen beïnvloedt de metingen ongunstig. De spreiding in de meetpunten berekend volgens

methode 1. uit  $c_{\text{HCl}}$  is wellicht te verklaren door de aanwezigheid van chloorhoudende gassen andere dan  $\text{NOCl}$ . Dit kunnen zijn:

- chloor, dat met water reageert tot  $\text{HCl}$  en  $\text{HClO}$
- $\text{HCl}$ , dat als zodanig wordt geabsorbeerd

Het opgegeven percentage  $\text{Cl}_2$  is ongeveer 0,1 % en mede op grond hiervan is er geen kwalitatieve bepaling gedaan op  $\text{Cl}_2$  in het gas.

$\text{HCl}$  kan ontstaan in druppels water in de leidingen en in condensaatdruppels in de reactor. Desorbeert  $\text{HCl}$  uit de druppels, dan kan dit in het straaltje weer geabsorbeerd worden. Het lijkt onwaarschijnlijk, dat dit de oorzaak kan zijn van de spreiding in de meetpunten.

$\text{N}_2\text{O}_4$  is zeker in het gas aanwezig, terwijl het percentage verandert met het verbruik aan gas.

De samenstelling van het gasmengsel  $\text{NOCl}-\text{N}_2\text{O}_4$  is vóór en na de meting redelijk nauwkeurig te bepalen. De correctie op de druk, die moet worden uitgevoerd, levert de grootste fout op. Deze fout bedraagt tenminste  $\pm 0,3 \cdot 10^{-2}$  ata, corresponderend met een meting van de gassamenstelling op 1 mol.%  $\text{N}_2\text{O}_4$  nauwkeurig.

Samen met de afleesfout geeft dit een gemiddelde relatieve fout van 3 % in  $p_{\text{NOCl}}$ .

De veranderingen in de concentraties van  $\text{HNO}_2$  en  $\text{HNO}_3$  t.g.v. de extra absorptie zijn gering door de lage partiaalspanning van het gas.

De invloed van het  $\text{N}_2\text{O}_4$  blijft een onzekere factor en kan de oorzaak zijn van de spreiding van de meetpunten en van het verschil in de absorptiesnelheden van  $\text{NOCl}$ , berekend volgens de methoden 1. en 2.

De resultaten en bevindingen van de absorptiemetingen leiden tot de volgende aanbevelingen:

- 1<sup>o</sup>) De meetopstelling ijken met een "bekend" gas waarmee o.m. ontwerp van de reactor en de drukmeting getoetst kunnen worden. De afwijkende uitkomsten bij de  $N_2O_4$ -absorptiemeting onderstrepen nog eens het belang van een dergelijk experiment.
- 2<sup>o</sup>) De absorptie van  $N_2O_4$  in water verder onderzoeken, waaruit wellicht ook gegevens kunnen volgen die van nut zijn voor het genoemde onder 1<sup>o</sup>).
- 3<sup>o</sup>) De gasanalyse kritisch bezien.
- 4<sup>o</sup>)  $N_2O_4$  en eventueel  $Cl_2$  uit het gasmengsel verwijderen. Dit vereist een destillatie bij lage druk en temperatuur.
- 5<sup>o</sup>) De absorptie van  $NOCl$  in zuur meten, waaruit belangrijke gegevens te halen zijn, voor een in de praktijk belangrijk pH gebied.

## APPENDIX 1

### Stofoverdracht bij absorptie, zonder of met chemische reactie

#### I.1 Beschrijving met de penetratietheorie

Voor niet-stationaire absorptie van een gas in een vloeistof, waarbij tevens in de vloeistoffase en niet-omkeerbare reactie van de tweede orde ( $A + B \longrightarrow$  ) optreedt, kan, onder bepaalde voorwaarden, voor een reactant opgesteld worden de differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - k_{II} c_A c_B$$

Hierbij wordt dan verondersteld, dat:

- de niet-stationaire diffusie in een halfoneindige, stilstaande vloeistoflaag plaats heeft,
- de verzadiging van het grensvlak met gas instantaan is,
- de diffusiecoëfficiënt  $D$  onafhankelijk is van de concentratie,
- warmte-effecten verwaarloosd mogen worden,
- in de reactie  $A + B \longrightarrow$  ,  $A$  het oplosende gas en  $B$  de niet-vluchtige reactant in de vloeistoffase is.

Bovenstaande vergelijking wordt tot een eenvoudiger op te lossen geval teruggebracht wanneer geen chemische reactie optreedt. Wij krijgen de diffusievergelijking voor fysische absorptie:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} ,$$

bekend uit de penetratietheorie.

De beginvoorwaarde is:  $t = 0 \quad x \geq 0 \quad c_A = c_{A_0}$   
en de randvoorwaarden zijn:  $x = 0 \quad t > 0 \quad c_A = c_A^*$   
 $x = \infty \quad t \geq 0 \quad c_A = c_{A_0}$

De oplossing levert:

$$c_A = c_A^* + (c_{A_0} - c_A^*) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Voor de absorptiesnelheid per eenheid van grensvlak volgt dan:

$$\phi_m'' = -D \left( \frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{x=0} = (c_A^* - c_{A_0}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

En de gemiddelde stofstroomdichtheid door het grensvlak is:

$$\overline{\phi_m''} = \frac{\int_0^{\tau} (c_A^* - c_{A_0}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt}{\tau} = 2 (c_A^* - c_{A_0}) \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}}$$

Een andere vereenvoudiging treedt op, wanneer de concentratie van B in de reactiezône tijdens het absorptieproces constant is. De reactie is dan op te vatten als een pseudo eerste orde proces, en is bovendien, zoals gezegd, niet-omkeerbaar.

De vergelijking wordt dus nu:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - k_I c_A$$

De begin- en randvoorwaarden zijn:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \geq 0 & c_A = c_{A_0} \\ x = 0 & t > 0 & c_A = c_A^* \\ x = \infty & t \geq 0 & c_A = c_{A_0} \end{array}$$

Danckwerts (21) heeft dit geval behandeld.

Voor  $k\tau > 1$  geldt voor de gemiddelde absorptiesnelheid

$$\overline{\phi_m''} = c_A^* \sqrt{kD} \left( 1 + \frac{1}{2k\tau} \right)$$

waarbij  $c_{A_0} = 0$  is in dit geval, terwijl voor  $c_A^*$  nog geschreven kan worden:

$$c_A^* = p_A^* \cdot H$$

De vergelijking wordt dus:

$$\overline{\phi_m''} = p_A^* \cdot H \sqrt{kD} \left( 1 + \frac{1}{2k\tau} \right)$$

De oplossing van de differentiaalvergelijking is onder meer ook gegeven door Kramers en Schenk (22).

( vervolg Appendix 1 )

## 1.2 Gasfaseweerstand en warmte-effect.

In het te absorberen NOCl-gas is  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) aanwezig, zodat de vraag kan rijzen of gasfaseweerstand optreedt in het absorptieproces. De invloed van de componenten op elkaar is niet gemakkelijk te voorspellen.

$N_2O_4$  lost ook op in water en volgens de theorie beter dan NOCl. In dat geval zou NOCl meegevoerd worden door  $N_2O_4$ , hetgeen extra transport betekent boven het normale diffusieve transport.

Dit onderzoek levert als voorlopig resultaat echter een grotere oplosbaarheid van NOCl dan van  $N_2O_4$ , zodat  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ) juist een remmende werking zou hebben.

Door een aantal onzekere factoren is over een mogelijke gasfaseweerstand weinig te zeggen. Gezien de lage partiaalspanningen van de verontreinigingen is aangenomen, dat <sup>er</sup> geen drukgradiënt bestaat.

Bij de absorptie van NOCl in water zal aan het grensvlak warmte ontwikkeld worden ten gevolge van het oplossen en de reactie. Behalve stofdifusie heeft in de vloeistof ook diffusie van warmte plaats.

Bij fysische absorptie geldt voor:

$$\begin{aligned} \text{stofdifusie} & : \quad \Phi_m'' = \Delta c \cdot \sqrt{D/\pi t} & (\text{ kmol/m}^2\text{s} ) \\ \text{warmtedifusie} & : \quad \Phi_w'' = \Delta T \cdot \sqrt{\lambda c_p \rho / \pi t} & (\text{ J/m}^2\text{s} ) \end{aligned}$$

Stofstroom- en warmtestroomdichtheid zijn met elkaar verbonden

$$\text{door:} \quad \Phi_w'' = \Phi_m'' \cdot r ,$$

waarin  $r$  de oploswarmte voorstelt.

Uit de vergelijkingen volgt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta T} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{\lambda c_p \rho}{D}}$$

De numerieke waarden voor de constanten bij  $T_{\text{water}} = 25^\circ\text{C}$  zijn:  
 $\lambda = 0,61$  (  $\text{W/m}^\circ\text{C}$  ),  $c_p = 4,2 \cdot 10^3$  (  $\text{J/kg}^\circ\text{C}$  ),  $\rho = 1000$   $\text{kg/m}^3$ .



Voor zuiver fysische absorptie van b.v.  $\text{SO}_2$  met:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ ( m}^2/\text{s )} \text{ volgt: } \frac{\Delta c}{\Delta T} = \frac{1}{r} \cdot 4 \cdot 10^7 \text{ ( kmol/m}^3 \text{ }^\circ\text{C )}$$

Uit  $r \approx 3 \cdot 10^7 \text{ ( J/kmol )}$  en de verzadigingsconcentratie van  $\text{SO}_2$  aan het grensvlak  $c_{\text{SO}_2} = 1,5 \text{ ( kmol/m}^3 \text{ oplossing )}$  volgt, dat  $\Delta T \approx 1 \text{ }^\circ\text{C}$  bedraagt.

Bij de NOCL-absorptie is  $r$  groter, daar ook reactiewarmte wordt ontwikkeld. De betrekking krijgt nu de gedaante:

$$\frac{\Delta c}{\Delta T} = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{\lambda c_p \rho}{D}} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{k_I \tau}}$$

De factor  $1/2\sqrt{k_I \tau}$  verschijnt i.v.m. de chemische reactie.

Met een goede benadering is  $r = 3 \cdot 10^7 \text{ ( J/kmol )}$  ( dit is de waarde, die Blind geeft voor de  $\text{N}_2\text{O}_4$ -absorptie ) en verder is:  $D = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ ( m}^2/\text{s )}$  en  $k_I \approx 350 \text{ ( 1/s )}$

Voor de langste contacttijd, die wij gebruiken, is  $\tau = 0,02 \text{ ( s )}$  en wordt:

$$\frac{\Delta c}{\Delta T} \approx 0,5$$

Met  $H = 4 \text{ ( kmol/m}^3 \cdot \text{atm )}$  en de hoge partiaalspanning van NOCl van 0,25 ata, volgt dat de stijging van de temperatuur in dit geval

$$\Delta T = \frac{H \cdot p_{\text{NOCl}}}{0,5} = 2 \text{ }^\circ\text{C} \text{ bedraagt.}$$

In verband met een aantal onzekere factoren, o.a. de juiste numerieke waarde van  $H$ , is voor een temperatuurstijging niet gecorrigeerd.

APPENDIX 2Aspecten van de vloeistofstraal

Zoals onder I.5 reeds is aangegeven treden in de laminair stromende straal hydrodynamische afwijkingen van het ideale gedrag op. Door wrijving met de wand kan zich in de straal bij het verlaten van het capillair een grenslaag instellen. De snelheid aan het oppervlak van de straal blijft dan achter bij die van het hart van de vloeistof. Dit inloopeffect sterft geleidelijk uit door impulsoverdracht tussen de vloeistof-elementen, naarmate de afstand tot de opening groter wordt.

Belangrijk voor ons is nu of de niet-uniforme snelheidsverdeling en de contractie van de straal ten gevolge van de zwaartekracht invloed hebben op de meetresultaten, dus op de absorptiesnelheid van het gas. Samentrekking van de straal zou in een verminderde absorptiesnelheid moeten resulteren, ware het niet dat deze invloed wordt genivelleerd, doordat de versnelling, m.a.w. de verjonging van de leeftijd van het grensvlak, juist een grotere absorptiesnelheid tot gevolg heeft. (Beek (23)). Blijft dus over het eventuele effect van de grenslaag. De gevormde straal wordt nu geijkt door SO<sub>2</sub> te absorberen van welk gas fysische grootheden als de diffusiecoëfficiënt bekend zijn.

De absorptie van SO<sub>2</sub> in water kan worden beschouwd als een zuiver fysisch proces (Nysing (10)). Indien de snelheidsverdeling in het laminair stromende straaltje uniform is, worden snelheid en contacttijd gegeven door:

$$v_{\text{opp}} = v = \frac{4W}{\pi d^2} \quad \text{en} \quad \tau = \frac{l}{v}$$

en de absorptiesnelheid door:

$$\phi_{\text{SO}_2} = \phi_{\text{SO}_2}'' \cdot \pi d l = 2(c_{\text{SO}_2}^* - c_{\text{SO}_2,0}) \sqrt{\frac{D \cdot v}{\pi \cdot l}} \cdot \pi d \cdot l = 4c_{\text{SO}_2}^* \sqrt{D \cdot W \cdot l}$$

$c_{\text{SO}_2} = 0$ , hetgeen dus betekent dat de vloeistof op het tijdstip  $t=0$  niets van het/absorberen gas bevatte.

Beek voert het inloopeffect terug op de aanstroomlengte  $l_a$  bij de mond van de straalpijp. Een correctiefactor, waarmee de berekende absorptiesnelheid voor een ideale straal vermenigvuldigd moet worden, is een functie van  $\frac{0,14 l_a}{l}$ , waarin  $l$  de straallengte is (Beek).

Dus:

$$(\phi_{\text{SO}_2})_{\text{gemeten}} \cdot \frac{1}{F_t} = (\phi_{\text{SO}_2})_{\text{berekend}} = 4c_{\text{SO}_2}^* \sqrt{D \cdot W \cdot l}$$

en de correctiefactor  $F_t$  is  $\leq 1$ .

Wij willen voor verschillende straallengten, om ook rekening te houden met een mogelijke variatie van  $\frac{0,14 l_a}{l}$ , de absorptiesnelheid van  $\text{SO}_2$  in water meten en daaruit de diffusiecoëfficiënt berekenen. Tesaamen met de bekende, langs andere weg bepaalde,  $D$  wordt dan  $F_t$  berekend. Voor onze proeven blijkt  $F_t = 1$ , zodat niet gecorrigeerd hoeft te worden (zie verder onder III).

Indien het straaltje stabiel, zonder meesleuring van gas, wordt opgevangen door het opvangcapillair, treedt geen eindeffect op.

Een beschrijving van de ijkmeting wordt gegeven in het ~~thans volgende~~ hoofdstuk over het experimentele werk.

### APPENDIX 3

#### 3.1 Berekening van een meetpunt

Voorbeeld voor punt 25-7-1.

#### Bepaling van $c_{\text{HCl}} + c_{\text{HNO}_2} + c_{\text{HNO}_3}$

Voorgelegd:	100 ml 0,1123 N NaOH	11,230 (mg.eq)
Terugtitratie:	13,4 ml 0,0819 N HCl	
	voor 25 ml monster, dus in 200 ml	<u>8,780 (mg.eq)</u>
Totale hoeveelheid zuur in 100 ml oorspronkelijk monster:		2,450 (mg.eq)

$$c_{\text{HCl}} + c_{\text{HNO}_2} + c_{\text{HNO}_3} \quad \underline{\underline{2,450 \cdot 10^{-2}}} \quad (\text{mmol/ml})$$

#### Bepaling van $c_{\text{HCl}}$

Titratie:	3,78 ml 0,05 N $\text{AgNO}_3$	
	voor 25 ml monster; in 200 ml :	1,512
	blanco :	<u>0,034</u>
		1,478 (mg.eq)
$c_{\text{HCl}}$	<u><u>1,478 \cdot 10^{-2}</u></u>	(mmol/ml)

$$\text{dus } c_{\text{HNO}_2} + c_{\text{HNO}_3} \quad \underline{\underline{0,972 \cdot 10^{-2}}} \quad (\text{mmol/ml})$$

#### Bepaling van nitriet

Blanco titratie:	16,55 ml 0,1115 N thio	
Titratie 25 ml monster:	14,84 ml 0,1115 N thio	
Voor 25 ml:	1,71 ml 0,1115 N thio in 200 ml:	1,525 (mg.eq)
Omdat 1 mg.eq $\text{NO}_2^- = 2 \text{ mg.ion } \text{NO}_2^-$ :		0,762 (mg.eq)
$c_{\text{HNO}_2}$ in 100 ml oorspronkelijk monster:		<u><u>0,762 \cdot 10^{-2}</u></u> (mmol/ml)
$c_{\text{HNO}_3}$ in 100 ml oorspronkelijk monster:		<u><u>0,210 \cdot 10^{-2}</u></u> (mmol/ml)

1)  $\phi_{\text{NOCl}}''$  uit  $c_{\text{HCl}}$  :

$$\begin{aligned}\phi_{\text{NOCl}}'' &= \frac{W}{A} \times c_{\text{HCl}} \\ &= \frac{2,64 \cdot 10^{-6}}{0,95 \cdot 10^{-3} \cdot 5,2 \cdot 10^{-2}} \cdot 1,48 \cdot 10^{-2} \\ &= 1,702 \cdot 10^{-2} \cdot 1,48 \cdot 10^{-2} \\ &= 25,2 \cdot 10^{-5} \quad (\text{kmol/m}^2 \text{s})\end{aligned}$$

2)  $\phi_{\text{NOCl}}''$  uit  $(c_{\text{HNO}_2} + 3c_{\text{HNO}_3})$

$$\begin{aligned}\phi_{\text{NOCl}}'' &= \frac{W}{A} \times (c_{\text{HNO}_2} + 3c_{\text{HNO}_3}) \\ &= 1,702 \cdot 10^{-2} \times (0,76 + 0,63) \cdot 10^{-2} \\ &= 23,6 \cdot 10^{-5} \quad (\text{kmol/m}^2 \text{s})\end{aligned}$$

### 3.2 Berekening van een gassamenstelling

Het gasmengsel NOCl-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wordt geleid door twee lange wasflessen gevuld met gestelde loog, waarbij een poreus glasfilter het gas in fijne bellen verdeelt. Een derde wasfles dient ter controle; hierin mogen bij analyse slechts geringe hoeveelheden reactieproducten worden aangetroffen.

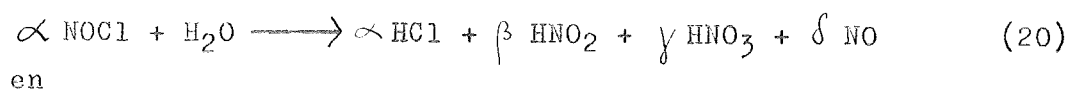
De drie bepalingen, - op chloride, totaal zuur en nitriet -, worden op de zelfde wijze uitgevoerd als bij de analyse van een vloeistofmonster.

Op 22/10 is een monster genomen van het gas, dat komt uit een geheel gevulde cylinder.

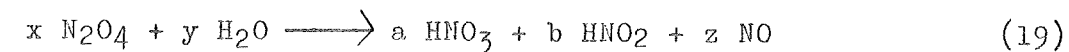
Uit de analyse blijkt:

- chloride	: 23,68 gmol/l
- totaal zuur	: 44,60 gmol/l
- nitriet	: 15,78 gmol/l

Uit de stofbalansen voor NOCl en N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



en



is afgeleid:

$$(c_{\text{NOCl}})_{\text{abs}} = \alpha$$

$$(c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs}} \quad x = \frac{3a + b}{4}$$

Verder volgt uit (20):

$$\alpha = \beta + 3\gamma$$

Door titratie worden bepaald:

$$(c_{\text{HNO}_3} + c_{\text{HNO}_2}) = q = \gamma + a + \beta + b$$

$$c_{\text{HNO}_2} = r = \beta + b$$

$$c_{\text{HCl}} = \alpha$$

Er volgt na substitutie van  $\beta = \alpha - 3\gamma$ :

$$\begin{aligned} q &= \gamma + a + \alpha - 3\gamma + b \\ &= \alpha - 2\gamma + a + b \end{aligned}$$

Verder is:  $\gamma = q - r - a$

dus:  $q = \alpha - 2(q - r - a) + a + b$

zodat:  $3a + b = 3q - \alpha - 2r$

In dit geval is:  $3a + b = 3(44,60 - 23,68) - 23,68 - 2 \times 15,78$   
 $= 7,52$

$$(c_{\text{N}_2\text{O}_4})_{\text{abs.}} = \frac{7,52}{4} = 1,88 \quad \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)$$

$$(c_{\text{NOCl}})_{\text{abs.}} = \frac{23,68}{\quad} \quad \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)$$

$$25,56$$

$$\underline{\text{Mol.\% N}_2\text{O}_4 = 7,35 \%}$$

$$\underline{\text{Mol.\% NOCl} = 92,65 \%}$$

#### APPENDIX 4

#### Berekening van $D_{\text{NOCl}}$

De diffusiecoëfficiënt  $D$  van NOCl in water wordt berekend met de formule van Wilke en Chang (24), die luidt:

$$D \pm 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\cdot M)^{\frac{1}{2}} T}{\eta \cdot V^{0,6}} \quad \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$$

waarin:

= de associatieparameter, voor water 2,6.

$M$  = het moleculairgewicht van het oplosmiddel.

$T$  = de absolute temperatuur in ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$\eta$  = de viscositeit in

$V$  = het moleculair volume van de opgeloste stof in  $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)$

Het moleculair volume  $V$  voor NOCl volgt uit:

$$V = \frac{M}{\rho_L} = \frac{65,5}{1,273} = 51,5 \quad \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)$$

$$D_{\text{NOCl}}^{20^{\circ}\text{C}} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(2,6 \cdot 18)^{\frac{1}{2}} \cdot 293}{1 \cdot (51,5)^{0,6}}$$

$$= 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot 293 \cdot 0,643$$

$$= \underline{\underline{1,39 \cdot 10^{-5}}} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$



## APPENDIX 5

### De meting met N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Het verband  $\phi_{\text{N}_2\text{O}_4} - p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  is voor de absorptie van N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in water bij één contacttijd  $\tau = 0,0140$  (s) gemeten. De absorptiesnelheid wordt berekend uit:

$$\phi_{\text{N}_2\text{O}_4}'' = \frac{W}{A} \times \frac{3c_{\text{HNO}_3} + c_{\text{HNO}_2}}{4} \quad (\text{kmol/m}^2 \text{ s})$$

en de partiëlespanning volgt uit een meting van de totale druk:

$$P = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{ata})$$

en de evenwichtsrelatie:

$$K_P = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad (\text{ata})^{-1} \quad \text{bij } T = 20^\circ \text{ C}$$

De resultaten zijn vermeld in tabel 10 en grafiek 10.

De punten in de serie liggen goed, maar de getrokken rechte gaat niet door de oorsprong. De corresponderende lijn van Blind toont duidelijk het grote, systematische verschil tussen beide metingen.

Een verklaring voor het afwijkende verband tussen  $\phi_{\text{N}_2\text{O}_4}''$  en  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  is niet gezocht door het ontbreken van resul-

taten uit metingen bij andere contacttijden.

Voorlopig is het resultaat opgevat als een duidelijke aanwijzing, dat de meetopstelling geijkt moet worden met een "bekend" gas.

T A B E L 1\* (ijking met SO<sub>2</sub>)

l	W	$4\sqrt{Wl}$	$\overline{D}_{SO_2}^{20^\circ C}$ 76 cm Hg
(10 <sup>-2</sup> m)	(10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /s)	(10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> /s <sup>1/2</sup> )	(10 <sup>-6</sup> kg/s)
2,7	3,04	1,15	4,38
5,2	3,04	1,59	6,02
8,2	3,04	2,00	7,71
9,9	3,04	2,19	8,75
2,7	3,44	1,22	4,59
5,2	3,44	1,69	6,52
8,2	3,44	2,13	8,14
9,9	3,44	2,33	9,17

Opmerking: Bovenstaande resultaten zijn representatief voor een groot aantal metingen bij verschillende W en l.

Uit de helling van de lijn in grafiek 1 volgt:

$$c^* \sqrt{D} = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ (kg/m}^2\text{s}^{1/2}\text{)}, \text{ zodat met } c^* = 98,5 \text{ (kg/m}^3\text{)}:$$

$$D = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2\text{/s)}.$$

Deze waarde stemt overeen met langs andere weg gevonden waarden van de diffusiecoëfficiënt (Nysing (10)).

T A B E L 1

PUNT	P (10 <sup>-2</sup> ata)	c <sub>HCl</sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	c <sub>HNO<sub>2</sub></sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	c <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	$\frac{c_{HNO_2}}{c_{HNO_3}}$
17-7-1	30,5	3,87	2,14	0,57	3,8
17-7-2	22,5	2,32	1,48	0,48	3,0
17-7-3	19,7	2,26	1,36	0,32	4,1
17-7-4	17,7	2,30	1,29	0,41	3,1
17-7-5	15,5	1,91	1,11	0,36	3,1
17-7-6	14,2	1,81	0,97	0,68	1,4

T A B E L 2

25-7-1	9,5	1,48	0,76	0,21	3,9
25-7-2	11,3	1,33	0,81	0,18	4,5
25-7-3	13,5	2,19	1,22	0,19	6,4
25-7-4	18,6	2,79	1,58	0,28	5,6
25-7-5	24,9	4,04	2,17	0,44	4,9
25-7-6	28,2	4,66	2,57	0,46	5,6
25-7-7	26,5	4,21	2,34	0,63	3,7

Experimentele condities bij tabellen 1 en 2:

l = 5,20 ± 0,05 (cm)

watertemperatuur T = 20 (°C)

d = 0,95 ± 0,01 (mm)

contacttijd  $\tau$  = 0,0140 (s)

W = 2,64 · 10<sup>-6</sup> (m<sup>3</sup>/s)

P<sub>H<sub>2</sub>O, 20°C</sub> = 2,3 · 10<sup>-2</sup> (ata)

$\Delta$ (10 <sup>-3</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	<sup>*</sup> mol% N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (+NO <sub>2</sub> )	P <sub>NOCl</sub> (10 <sup>-2</sup> ata)	<sup>*</sup> $\bar{\Phi}''$ NOCl (1) (10 <sup>-5</sup> kmol/m <sup>2</sup> s)	<sup>**</sup> $\bar{\Phi}''$ NOCl (2) (10 <sup>-5</sup> kmol/m <sup>2</sup> s)	OPMERKINGEN
+0,02	7	26,2	65,9	66,6	
-0,56	7	18,7	39,5	49,2	$\bar{\Phi}''(2) > \bar{\Phi}''(1) ?$
-0,09	8	16,0	38,5	39,6	
-0,22	8	14,1	39,1	42,7	
-0,28	9	12,0	32,5	36,9	
-1,20	9	10,8	30,8	51,0	$\bar{\Phi}''(2)$ afgekeurd
+0,11	10	6,5	25,2	23,6	
-0,02	10	8,1	22,6	23,2	
+0,49	11	10,0	37,3	30,7	
+0,37	11	14,4	47,5	41,0	
+0,55	12	19,9	68,8	59,5	
+0,71	12	22,6	79,3	67,5	
-0,02	13	21,0	71,7	71,8	

<sup>\*</sup>  $\Delta = c_{HCl} - c_{HNO_2} - 3 \cdot c_{HNO_3}$

<sup>\*</sup>  $\bar{\Phi}''$  NOCl (1) = W/A · c<sub>HCl</sub>

<sup>\*\*</sup>  $\bar{\Phi}''$  NOCl (2) = W/A · (c<sub>HNO<sub>2</sub></sub> + 3 · c<sub>HNO<sub>3</sub></sub>)

T A B E L 3

PUNT	P ( $10^{-2}$ ata)	$c_{\text{HCl}}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}_2}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}_3}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$\frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{HNO}_3}}$	$\Delta$ ( $10^{-3}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$\frac{\text{mol}\%}{\text{N}_2\text{O}_4}$ (+NO <sub>2</sub> )	$p_{\text{NOCl}}$ ( $10^{-2}$ ata)	$\overline{\Phi''}_{\text{NOCl}}(1)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	$\overline{\Phi''}_{\text{NOCl}}(2)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	OPMERKINGEN
31-7-1	20,0	3,26	1,66	0,44	3,8	+0,28	13	15,3	55,5	50,5	
31-7-2	20,1	3,10	1,52	0,41	3,7	+0,35	14	15,3	52,8	46,7	
31-7-3	22,8	4,36	2,21	0,60	3,7	+0,35	14	17,5	74,2	68,5	
31-7-4	20,9	3,38	1,87	0,48	4,0	+0,07	15	15,8	57,5	56,4	
31-7-5	23,1	4,08	2,03	0,45	4,5	+0,70	15	17,6	69,4	57,5	
31-7-6	24,1	4,28	2,18	0,44	5,0	+0,78	16	18,3	72,8	59,7	
31-7-7	18,8	3,14	1,58	0,33	4,7	+0,56	16	13,7	53,4	43,9	
31-7-8	15,5	2,37	1,26	0,28	4,5	+0,27	17	11,0	40,3	35,6	

Experimentele condities bij tabel 3 :

$$l = 5,20 \pm 0,05 \text{ (cm)}$$

$$d = 0,95 \pm 0,01 \text{ (mm)}$$

$$W = 2,64 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$$

$$\text{watertemperatuur } T = 20 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$\text{Contacttijd } \tau = 0,0140 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ (ata)}$$

voor alle punten:

$$\Phi''(1) > \Phi''(2)$$

T A B E L 4

PUNT	P (10 <sup>-2</sup> ata)	c <sub>HCl</sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	c <sub>HNO<sub>2</sub></sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	c <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (10 <sup>-2</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	c <sub>HNO<sub>2</sub></sub> c <sub>HNO<sub>3</sub></sub>
13-8-1	21,2	5,58	2,95	0,51	5,8
13-8-2	22,8	5,64	3,06	0,57	5,3
13-8-3	25,5	6,24	3,16	0,83	3,8
13-8-4	28,8	6,52	3,38	0,73	4,6
13-8-5	29,8	6,25	3,42	1,29	2,7
13-8-6	18,2	3,82	1,92	0,68	2,8

$\Delta$ (10 <sup>-3</sup> kmol/m <sup>3</sup> )	mol% N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (+NO <sub>2</sub> )	P <sub>NOCl</sub> (10 <sup>-2</sup> ata)	$\Phi''$ NOCl (1) (10 <sup>-5</sup> kmol/m <sup>2</sup> s)	$\Phi''$ NOCl (2) (10 <sup>-5</sup> kmol/m <sup>2</sup> s)	OPMERKINGEN
+1,10	16	15,9	59,5	47,7	
+0,86	16	17,1	60,1	50,9	
+0,58	17	19,3	66,5	60,4	
+0,22	18	21,9	69,5	59,4	
-1,03	18	22,5	66,6	77,6	$\Phi''(2) > \Phi''(1)?$
-0,14	18	13,0	40,7	42,2	
+0,21	19	3,6	15,1	13,1	
+0,84	19	5,6	32,8	23,9	
+0,51	20	7,2	26,9	21,5	
-0,82	20	9,3	41,4	50,1	afgekeurd
-0,16	21	10,3	39,1	40,8	
-0,16	22	13,0	41,7	43,4	
+0,20	22	12,0	35,7	33,5	
+0,10	23	15,2	50,5	49,5	
-0,30	23	17,5	47,5	50,7	

T A B E L 5

15-8-1	6,8	1,42	0,52	0,23	2,2
15-8-2	9,3	3,08	1,31	0,31	4,2
15-8-3	11,5	2,52	0,99	0,34	2,9
15-8-4	14,0	3,88	1,70	1,00	1,7
15-8-5	15,4	3,66	1,62	0,74	2,2
15-8-6	18,8	3,91	1,82	0,75	2,4
15-8-7	17,6	3,35	1,67	0,50	3,4
15-8-8	22,0	4,74	2,40	0,75	3,2
15-8-9	25,1	4,46	2,32	0,81	2,9

Experimentele condities bij tabellen 4 en 5 :

l = 8,3 ± 0,1 (cm)	watertemperatuur T = 20 (°C)
d = 0,95 ± 0,01 (mm)	contacttijd $\tau$ = 0,0223 (s)
W = 2,64 · 10 <sup>-6</sup> (m <sup>3</sup> /s)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 20°C = 2,31 · 10 <sup>-2</sup> (ata)

TABEL 6

PUNT	P ( $10^{-2}$ ata)	$c_{\text{HCl}}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}_2}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}_3}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>2</sup> )	$\frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{HNO}_3}}$	$\Delta$ ( $10^{-3}$ kmol/m <sup>3</sup> )	mol% N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )	$P_{\text{NOCl}}$ ( $10^{-2}$ ata)	$\bar{\Phi}''_{\text{NOCl}} (1)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	$\bar{\Phi}''_{\text{NOCl}} (2)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	OPMERKINGEN
22-10-1	27,0	5,43	2,92	0,43	6,8	+1,22	11	22,0	57,8	44,9	
22-10-2	27,0	5,75	3,03	0,41	7,4	+1,49	12	21,8	61,3	45,4	
5-11-1	17,7	5,63	2,29	0,42	5,5	+1,08	14	13,3	60,0	48,5	
5-11-2	17,9	5,45	2,00	0,61	3,3	+1,62	14	13,4	58,1	40,8	
11-11-1	12,1	3,92	1,80	0,18	10,0	+1,58	16	8,2	41,7	24,9	
11-11-2	12,1	3,86	1,77	0,18	9,8	+1,58	17	8,1	41,1	24,6	

Experimentele condities bij tabel 6:

$$l = 8,3 \pm 0,1 \text{ (cm)}$$

$$\text{watertemperatuur } T = 20 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$d = 0,95 \pm 0,01 \text{ (mm)}$$

$$\text{contacttijd } \tau = 0,0223 \text{ (s)}$$

$$W = 2,64 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{/s)}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}, 20^\circ\text{C} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ (ata)}$$

T A B E L 7

PUNT	P ( $10^{-2}$ ata)	$c_{\text{HCl}}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}_2}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{\text{HNO}}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$\frac{c_{\text{HNO}_2}}{c_{\text{HNO}_3}}$
20-8-1	20,4	0,98	0,58	0,20	2,9
20-8-2	24,8	1,08	0,77	0,29	2,7
20-8-3	27,8	1,16	0,83	0,49	1,7
20-8-4	29,7	1,17	0,82	1,15	0,7
20-8-5	32,4	1,22	0,88	0,27	3,2

Experimentele condities bij tabel 7 :

$$l = 2,75 \pm 0,05 \text{ (cm)}$$

$$d = 0,95 \pm 0,01 \text{ (mm)}$$

$$W = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$$

$$\text{watertemperatuur } T = 20 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$\text{contacttijd } \tau = 0,0057 \text{ (s)}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ (ata)}$$

$\Delta$ ( $10^{-3}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$\frac{\text{mol}\%}{\text{N}_2\text{O}_4}$ (+NO <sub>2</sub> )	$P_{\text{NOCl}}$ ( $10^{-2}$ ata)	$\overline{\Phi''}_{\text{NOCl}}(1)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	$\overline{\Phi''}_{\text{NOCl}}(2)$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	OPMERKINGEN
-0,20	24	13,7	41,3	49,7	
-0,55	24	17,1	45,5	68,7	
-1,13	25	19,2	48,6	96,2	afgekeurd
-3,10	25	20,6	49,1	179,1	afgekeurd
-0,48	25	22,6	51,2	71,2	voor alle punten:

$\Phi''(2) > \Phi''(1)$ ,

$\Phi''(1)$  laag,

$\frac{\text{mol}\%}{\text{N}_2\text{O}_4}$  hoog

TABEL 8

SERIE	contacttijd (sec)	$\frac{\overline{\Phi''_{\text{NOCl}}}}{P_{\text{NOCl}}}$	$\frac{\overline{\Phi''_{\text{NOCl}}}}{P_{\text{NOCl}}}$ (gekozen)
		$\left(\frac{10^{-3} \text{ kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{ata}}\right)$	$\left(\frac{10^{-3} \text{ kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{ata}}\right)$
17-7	0,0140	~ 2,8 ~ 3,0	?
25-7	0,0140	~ 3,5 3,0 ± 0,1	?
31-7	0,0140	3,2 ± 0,1 ~ 3,8	3,1 ± 0,1
13-8	0,0223	3,1 ± 0,2	
15-8	0,0223	~ 2,9 ~ 3,9	?
22-10	0,0223	~ 3,2	3,0 ± 0,2
5-11		3,0	
11-11			
20-8	0,0057	~ 3,3	~ 3,3



T A B E L 9

PUNT	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ( $10^{-2}$ ata)	mol% $\text{N}_2\text{O}_4$ (+ $\text{NO}_2$ )	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ( $10^{-2}$ ata)	$\Phi''_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> s)	$c_{\text{HNO}_2} \approx c_{\text{HNO}_3}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>2</sup> )
17-7-1	28,2	7	0,3	~ 0,5	< 0,05
31-7-8	13,2	17	0,4	~ 0,5	< 0,05
13-8-1	18,9	16	0,6	~ 0,5	~ 0,05
15-8-4	11,6	20	0,4	~ 0,5	~ 0,05
20-8-5	30,1	25	2,6	2,5	~ 0,6

Bij het ongunstige punt 20-8-5 is  $c_{\text{HNO}_2} (\approx c_{\text{HNO}_3})$  in de orde van grootte van de gevonden waarden van deze concentraties in de NOCl-absorptie.

TABEL 10 (absorptiemeting met  $N_2O_4$ )

PUNT	P ( $10^{-2}$ ata)	$c_{HNO_2}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )	$c_{HNO_3}$ ( $10^{-2}$ kmol/m <sup>3</sup> )
4-9-1	17,4	0,520	0,773
4-9-2	17,2	0,440	0,760
4-9-3	14,4	0,328	0,682
4-9-4	14,5	0,352	0,648
4-9-5	27,4	0,848	1,266
4-9-6	27,2	0,808	1,371
5-9-1	23,4	0,676	1,071
5-9-2	23,5	0,720	1,080
5-9-3	19,9	0,532	0,937
5-9-4	19,1	0,496	0,879

$\frac{c_{HNO_2}}{c_{HNO_3}}$	$P_{N_2O_4}$ ( $10^{-2}$ ata)	$\overline{q''}_{N_2O_4}$ ( $10^{-5}$ kmol/m <sup>2</sup> .s)
0,7	7,1	11,9
0,6	7,0	11,4
0,5	5,2	9,91
0,5	5,3	9,59
0,7	13,9	19,4
0,6	13,9	20,5
0,6	11,1	16,2
0,7	11,1	16,5
0,6	8,7	14,0
0,6	8,2	13,1

Experimentele condities bij tabel 10:

$l = 5,3 \pm 0,1$  (cm)      watertemperatuur  $T = 20$  ( $^{\circ}C$ )  
 $d = 0,95 \pm 0,01$  (mm)      contacttijd  $\tau = 0,0142$  (s)  
 $W = 2,64 \cdot 10^{-6}$  (m<sup>3</sup>/s)       $P_{H_2O}, 20^{\circ}C = 2,3 \cdot 10^{-2}$  (ata)

en  $K_P = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = 11,1$  (ata<sup>-1</sup>) ( $T = 20^{\circ}C$ )

$\bar{\rho}_m (\text{SO}_2) \quad (10^{-6} \text{ kg/s})$

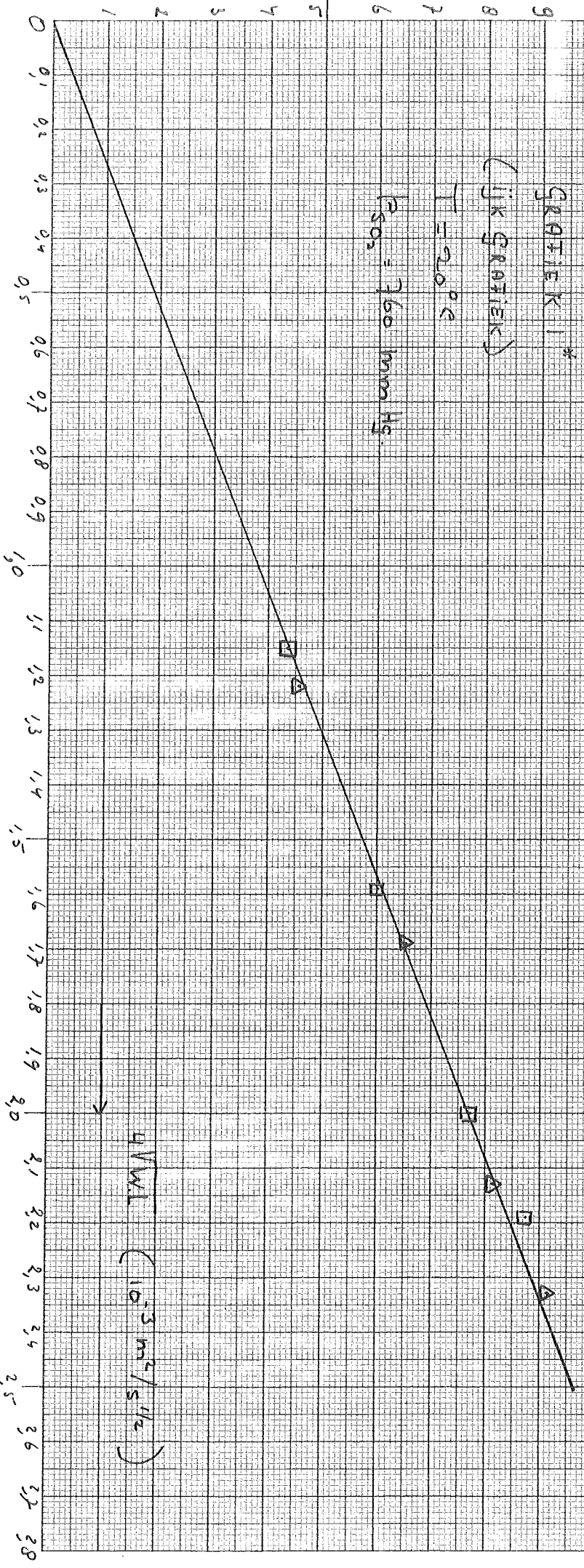
$\bar{Q} : W = 3,04 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3/\text{s})$  bij VERSCHILLENDE  $L_s$   
 $\Delta : W = 3,44 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3/\text{s})$

GRAFIJK I \*

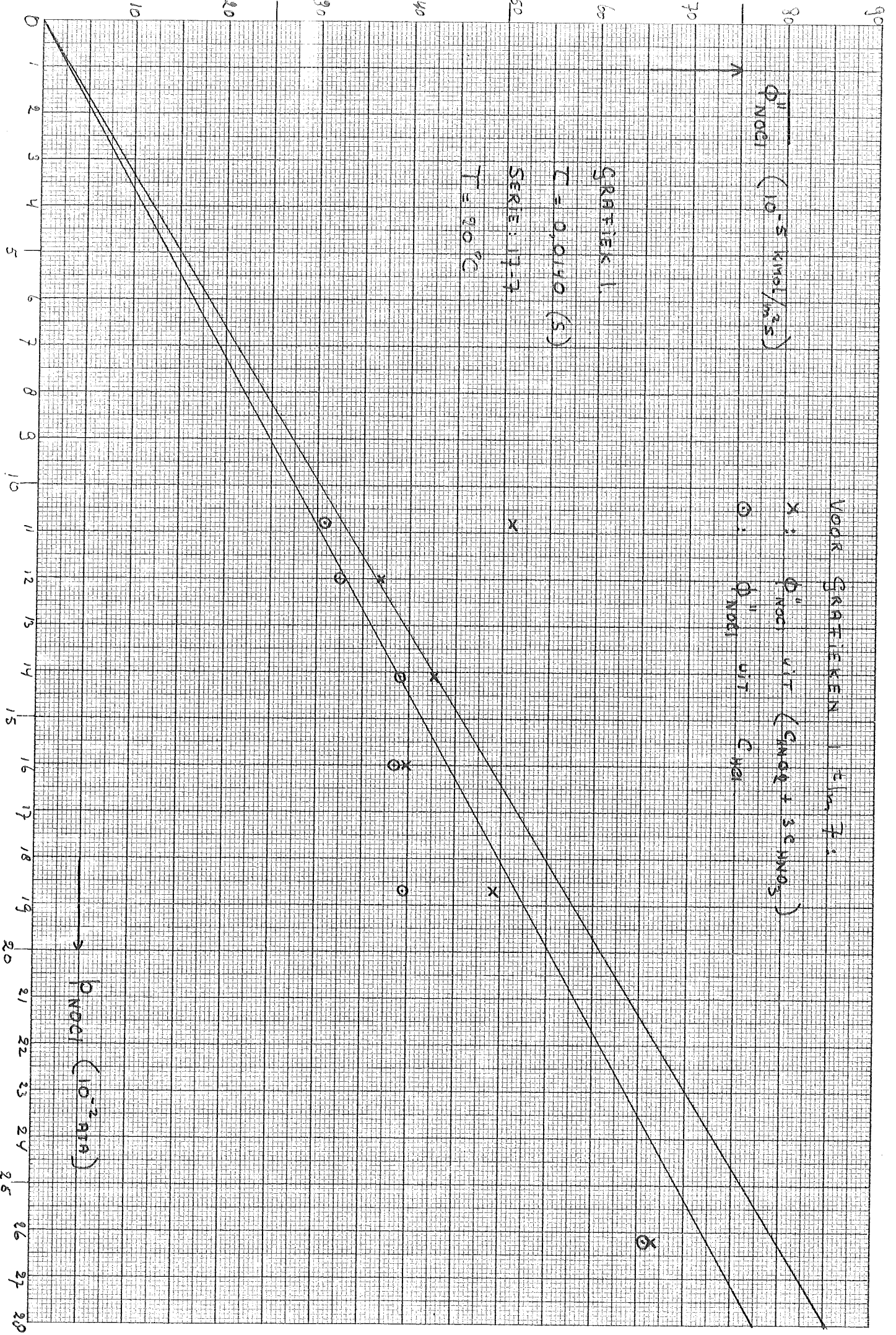
(jik GRAFIJK)

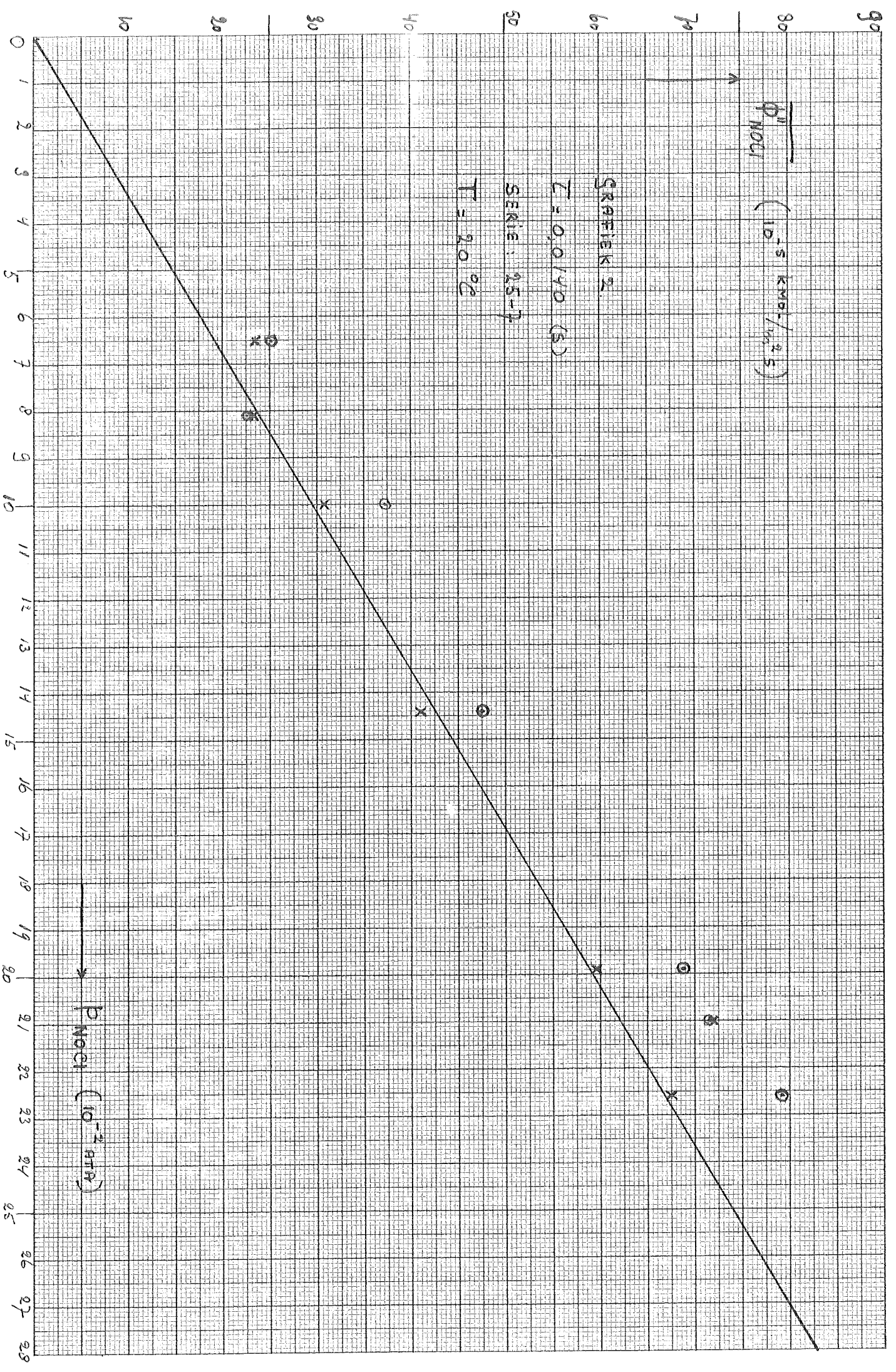
$T = 20^\circ \text{C}$

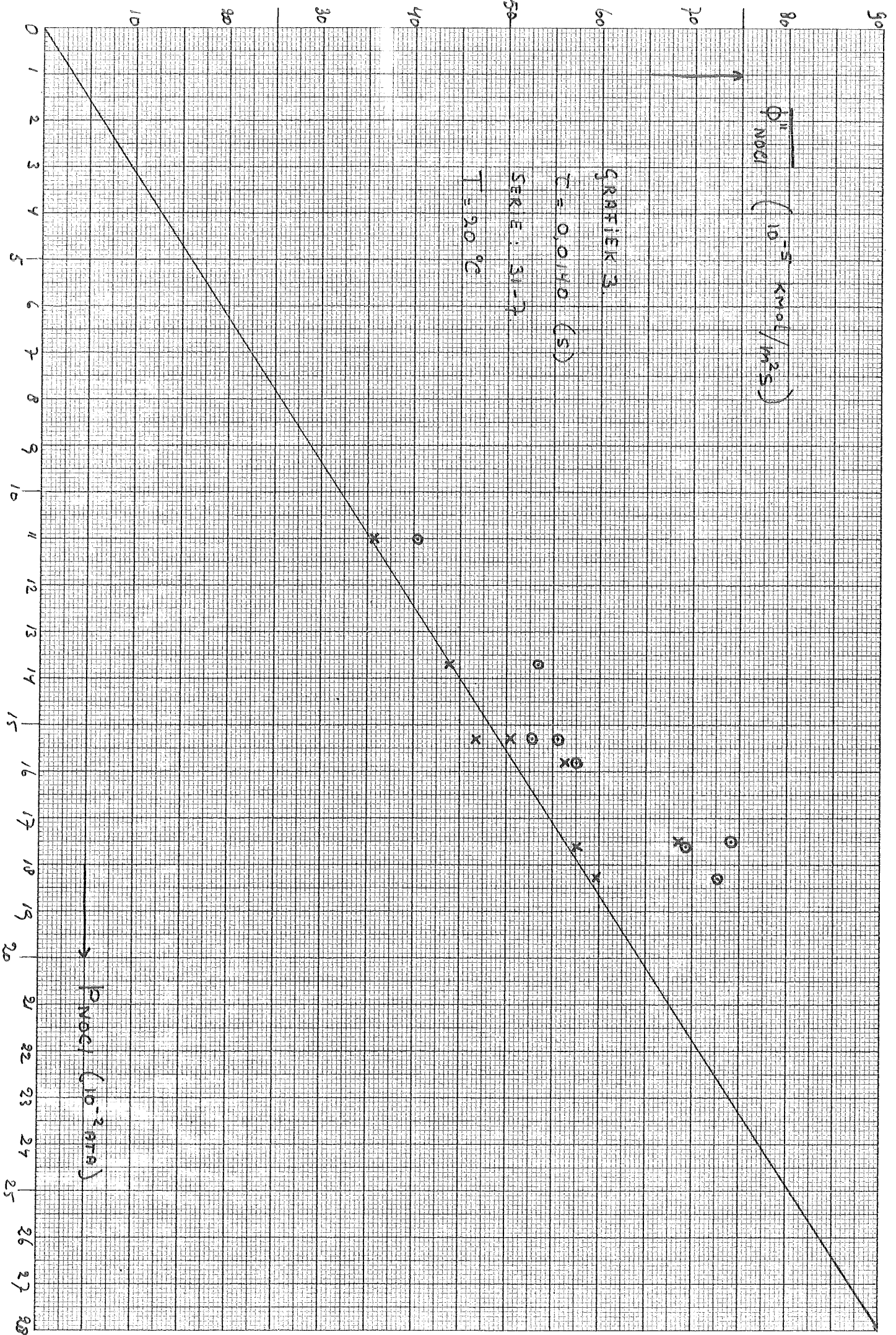
$P_{\text{SO}_2} = 760 \text{ mm Hg}$

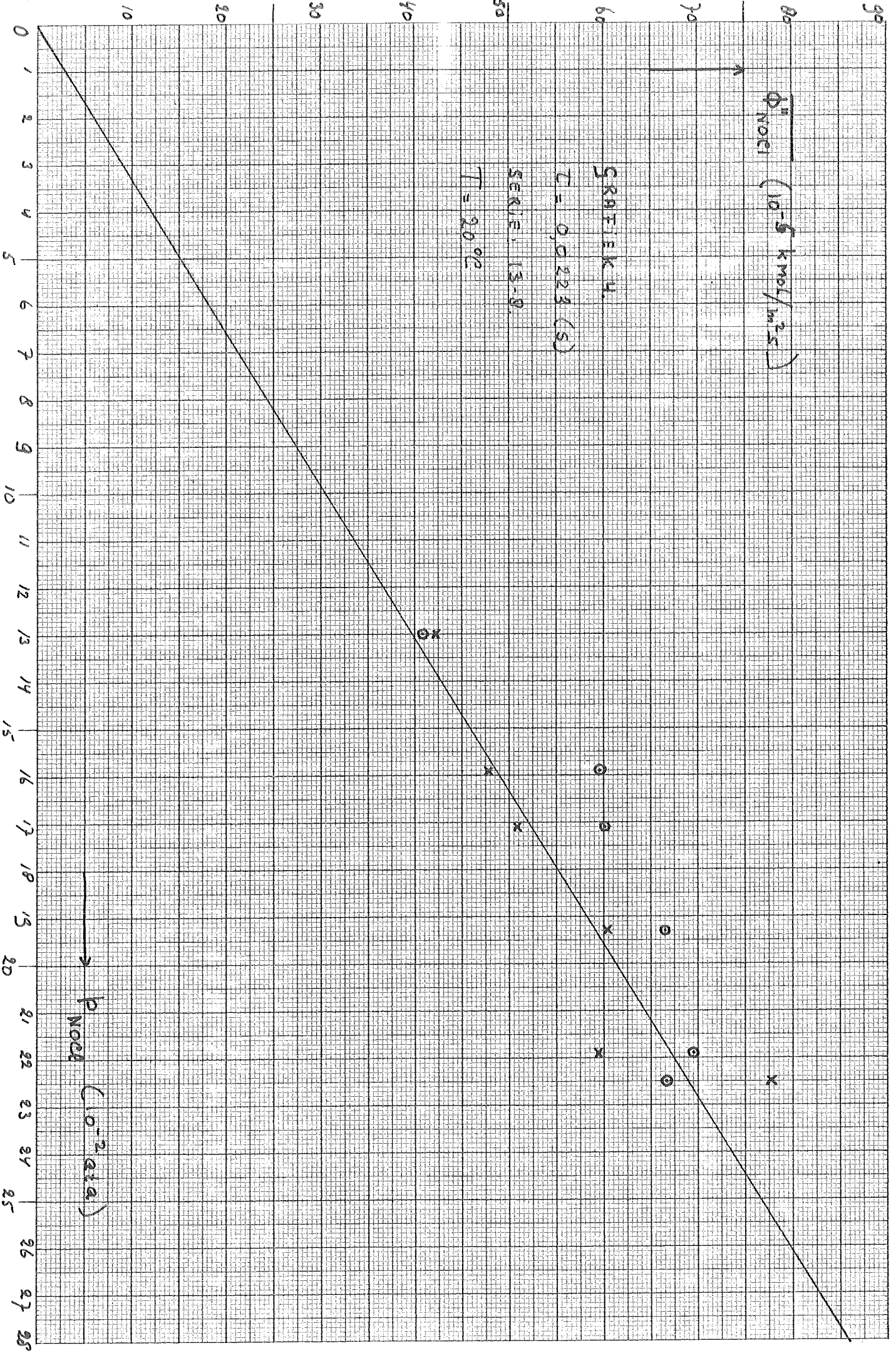


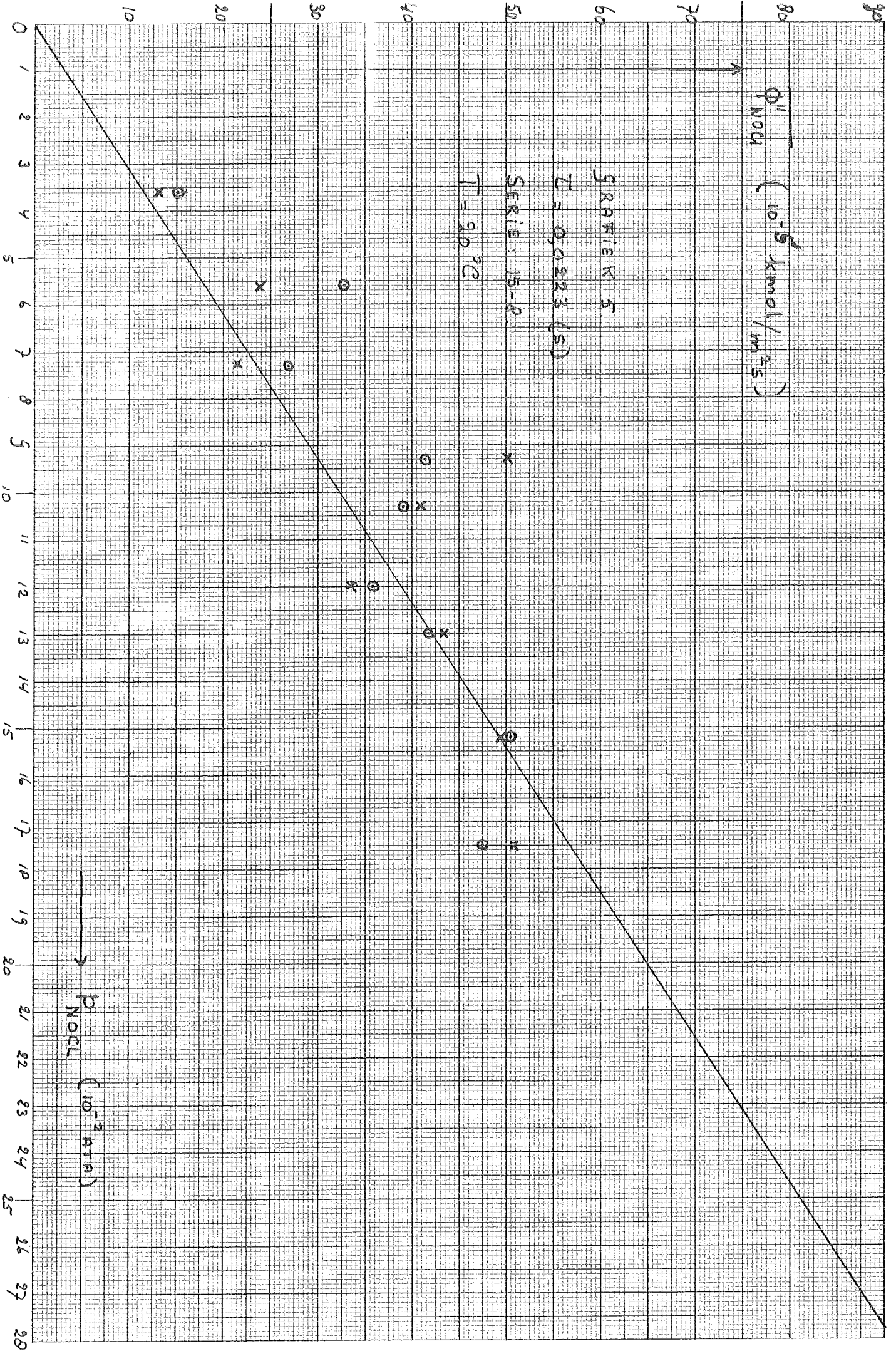
H.V.W.L.  $(10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^{1/2})$



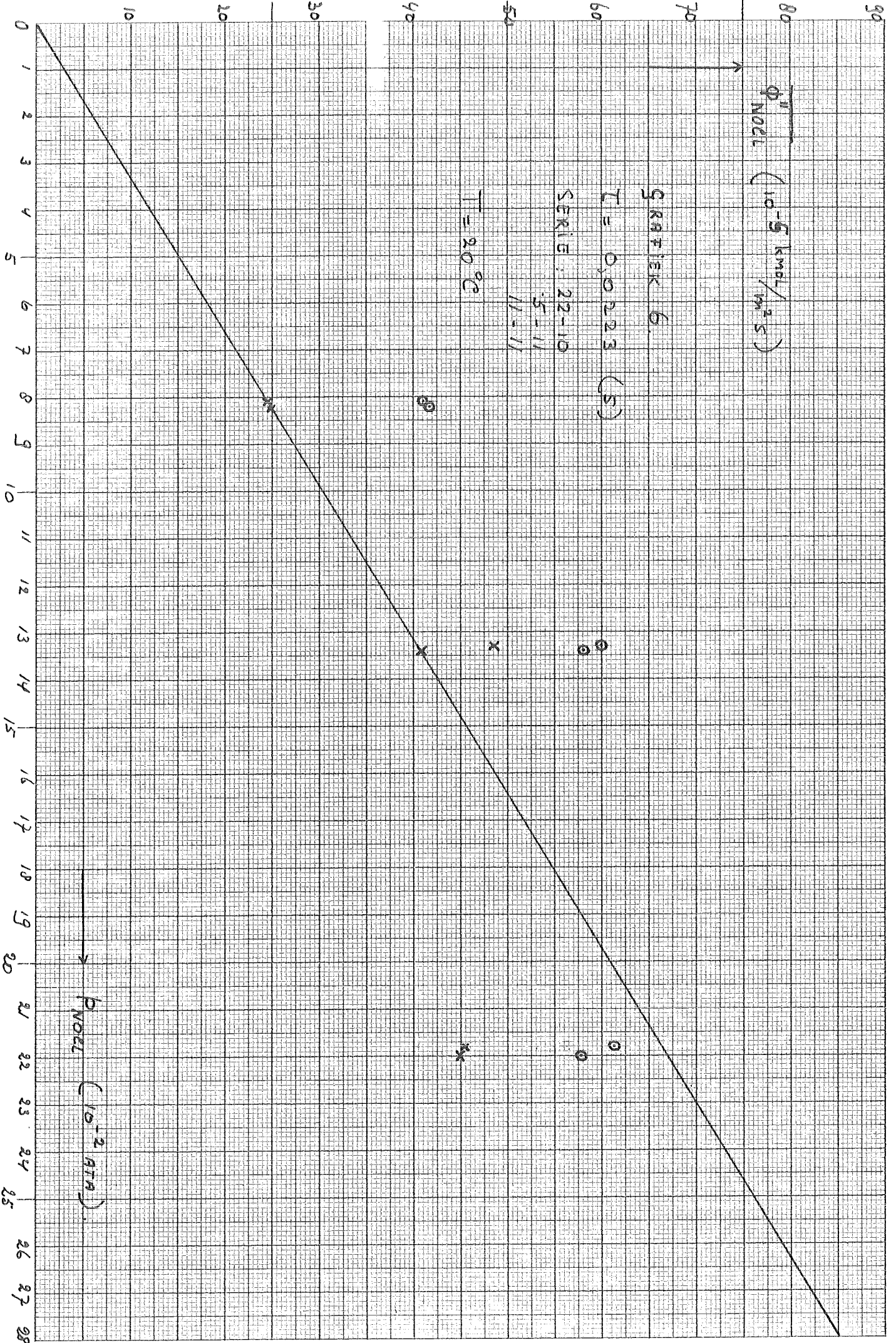




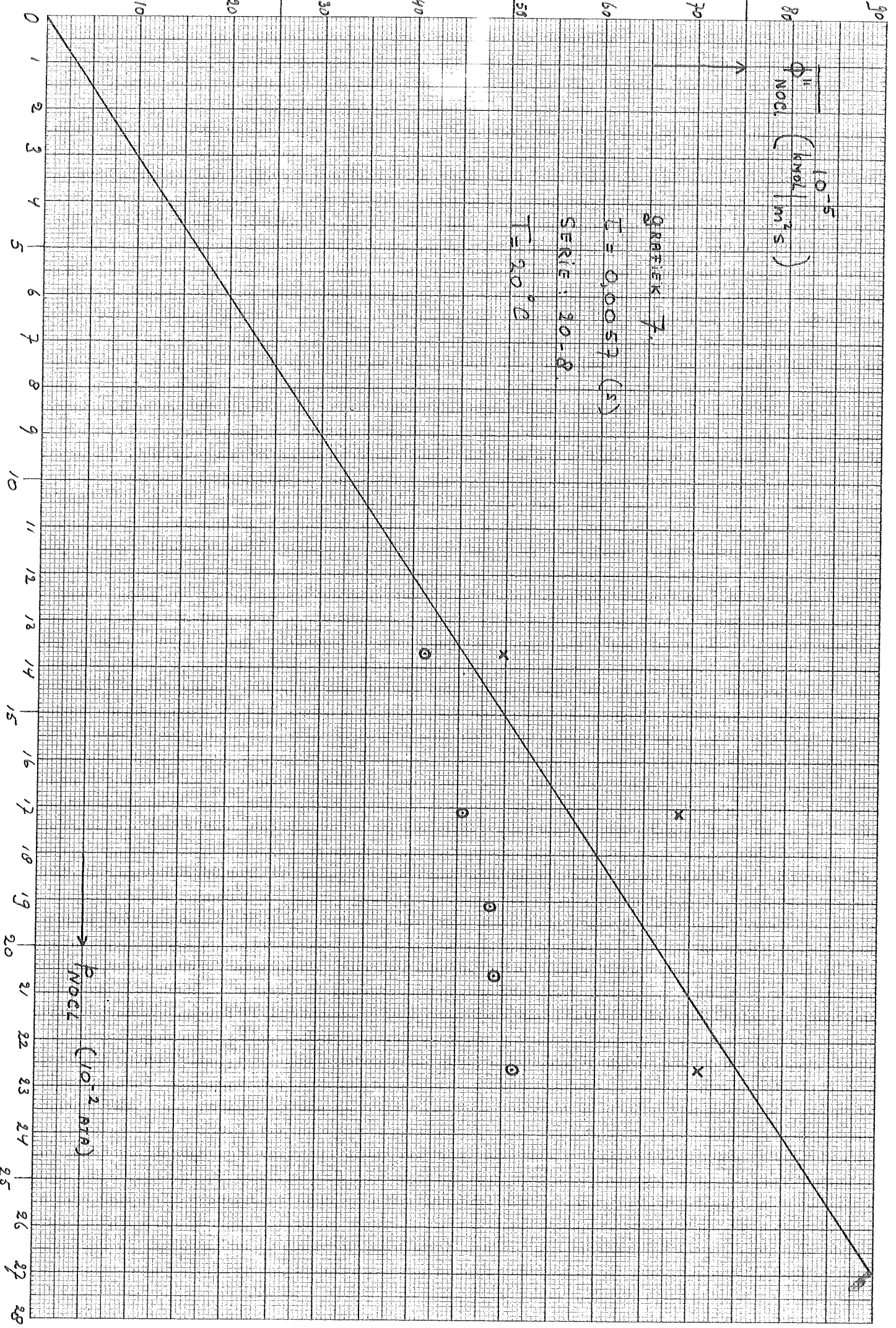


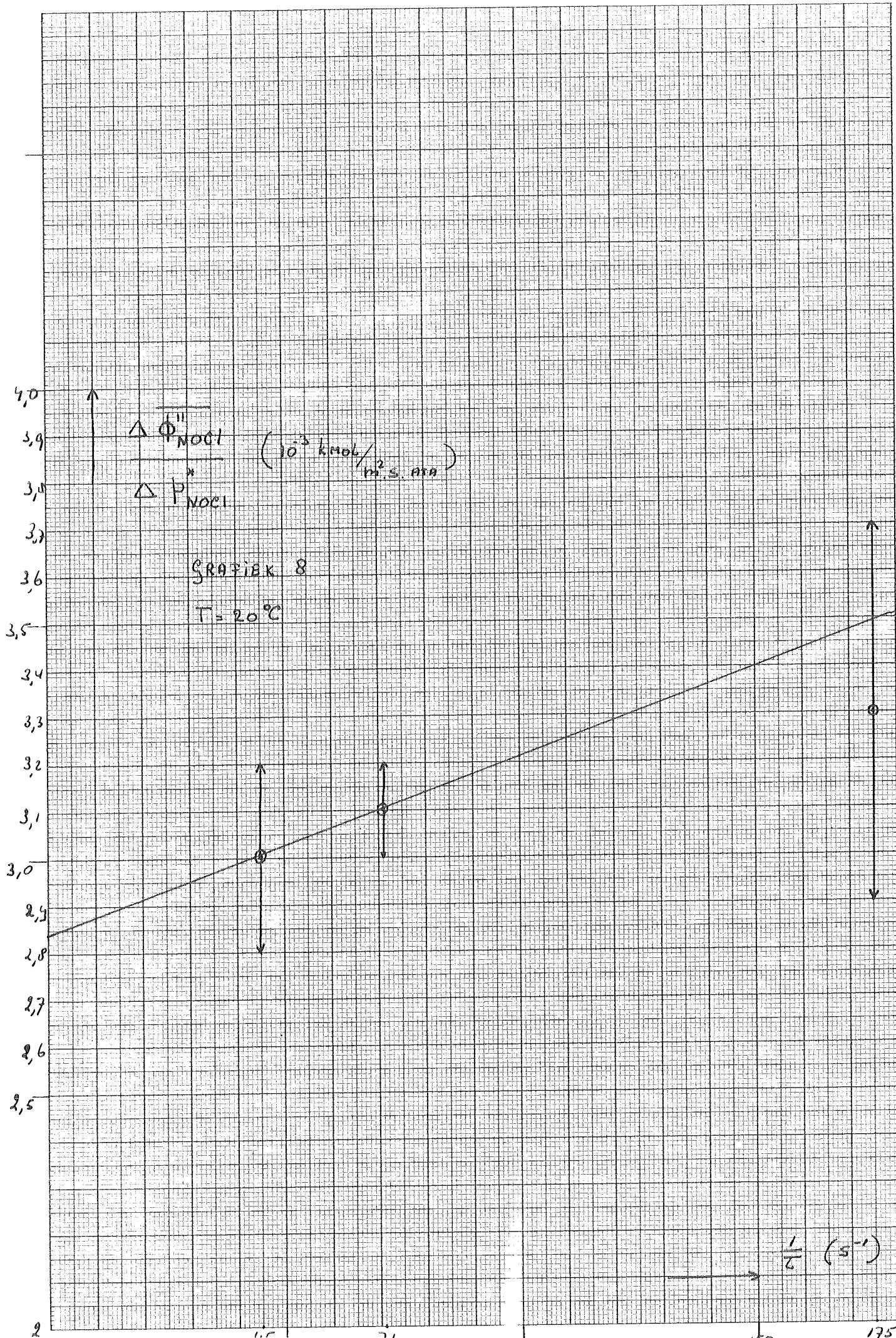


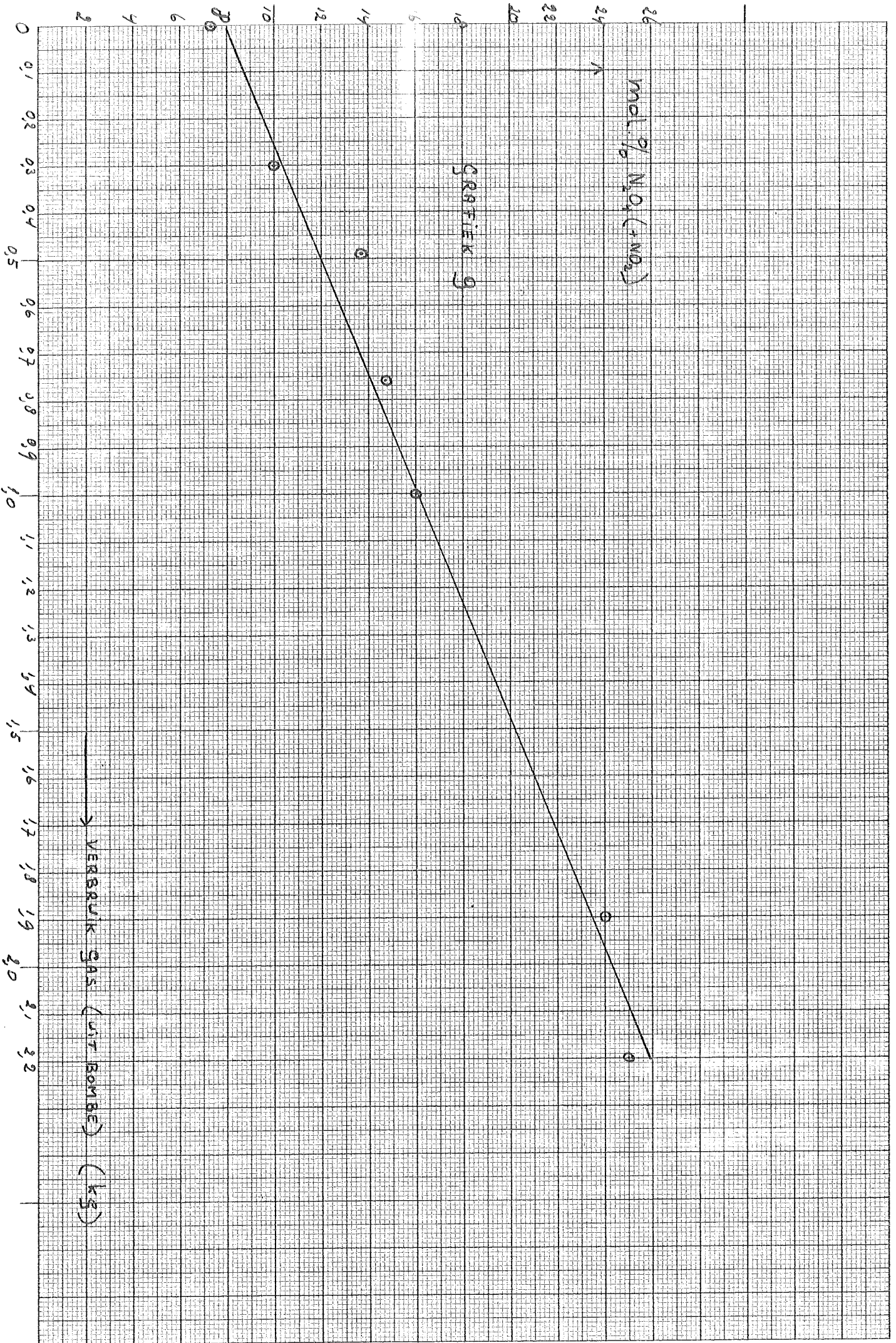


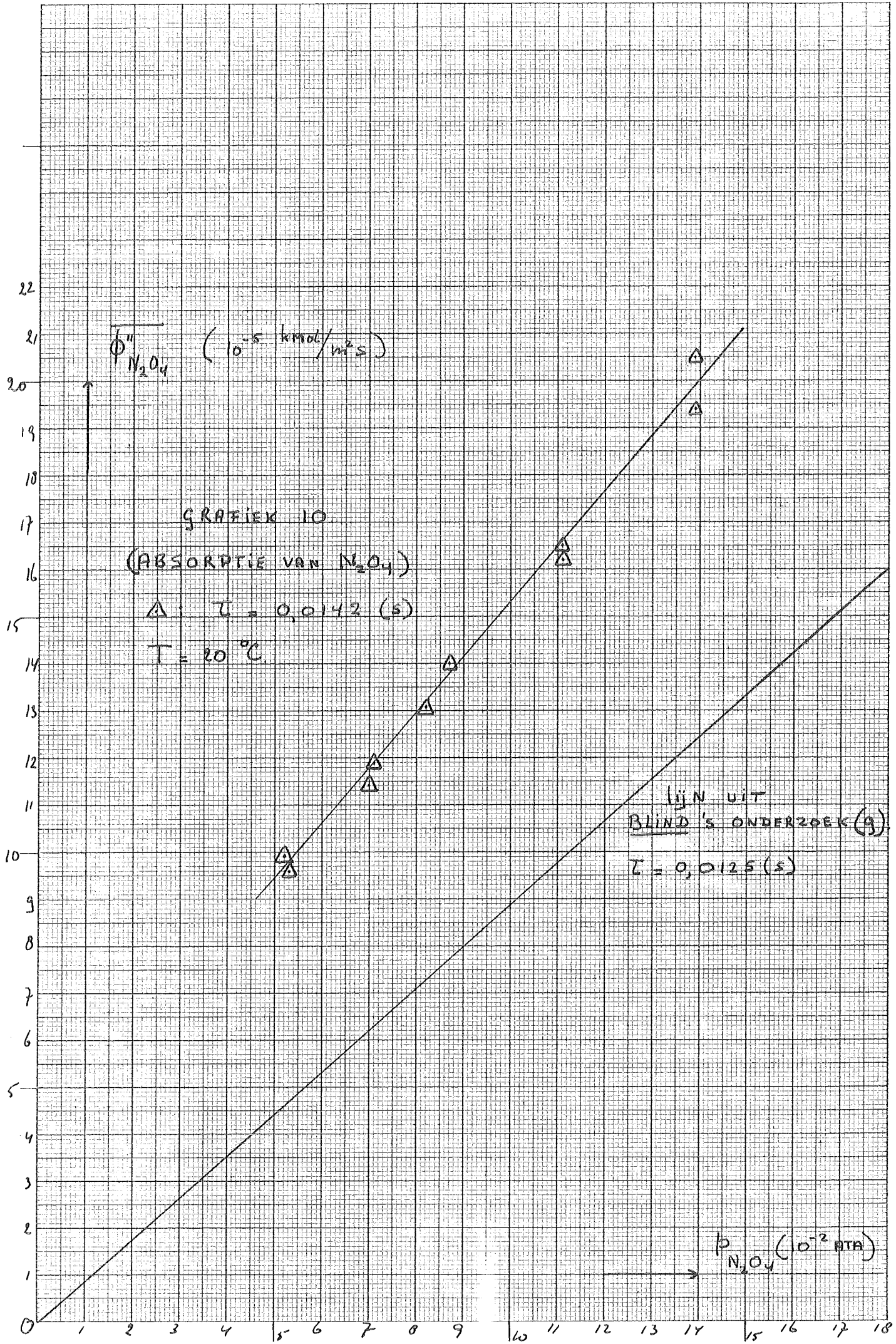


$\phi_{NOEL} (10^{-2} \text{ ATM})$









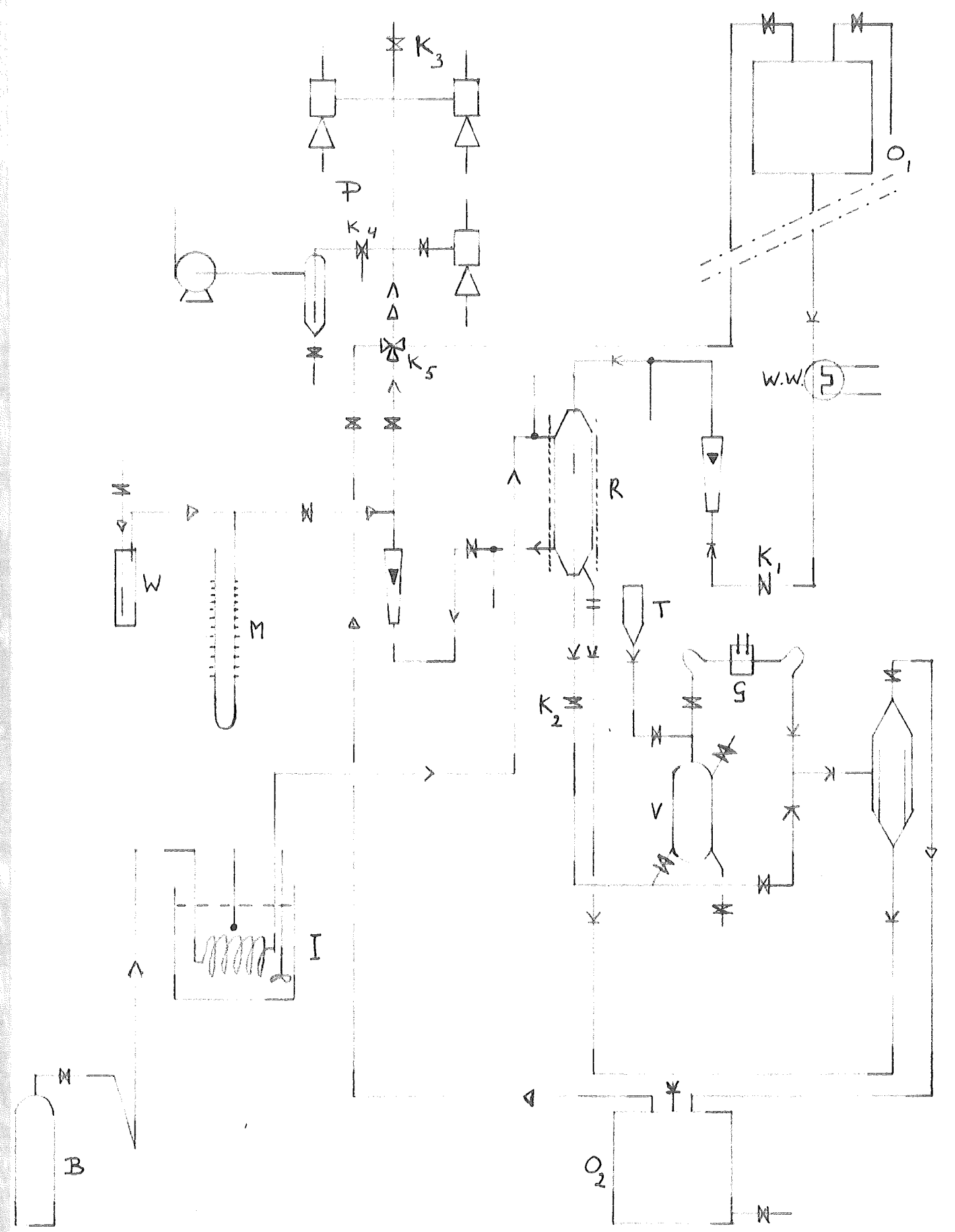




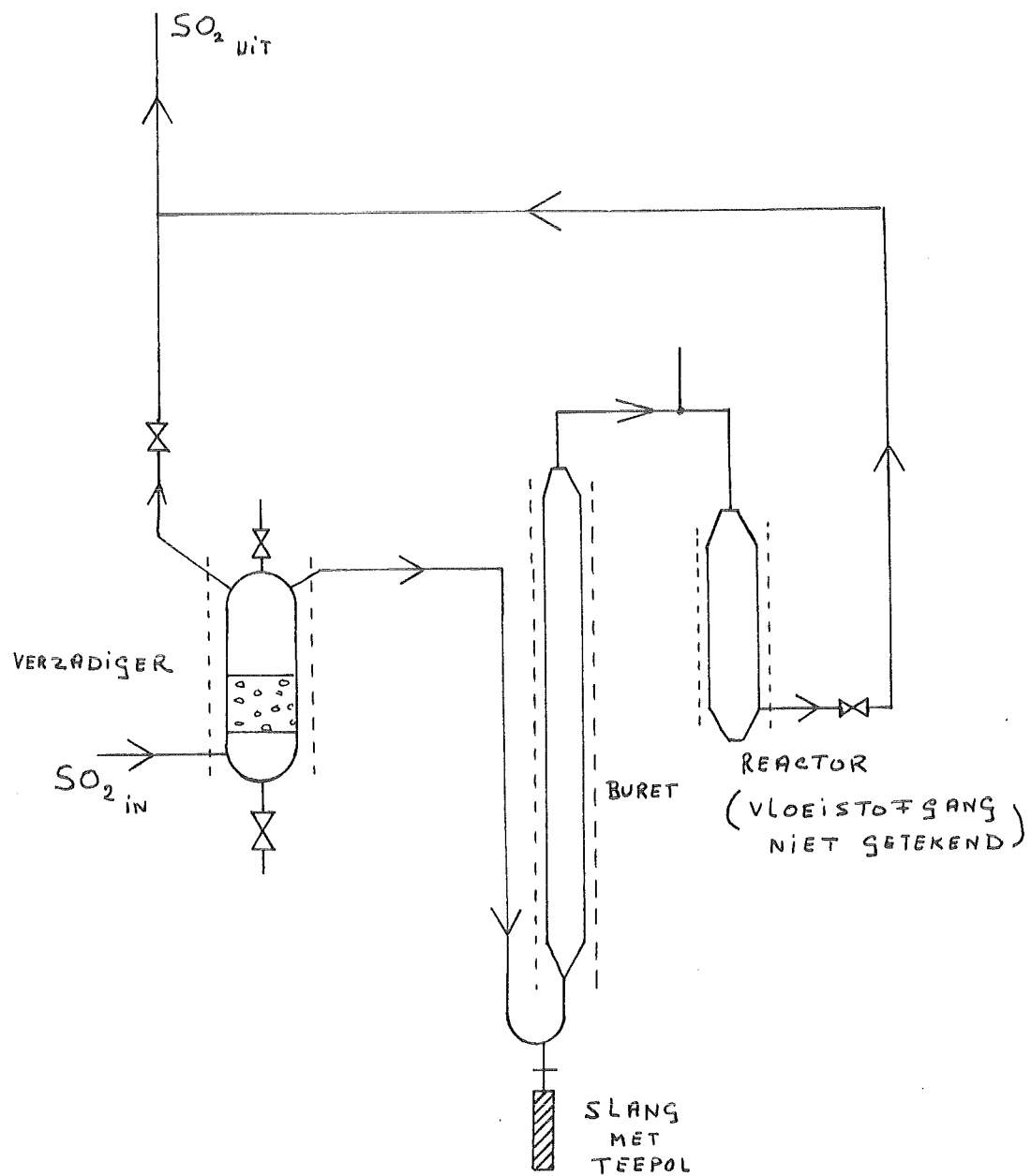
Verklaring van de letters en symbolen bij figuur 1.

- R reactor
- B gascylinder
- I thermostaat
- O<sub>1</sub> voedingsvat
- O<sub>2</sub> opvangvat
- M kwikmanometer
- W wasflesje
- T vultrechter
- V monstervaatje
- G geleidbaarheidscel
- P pompsectie met oliepomp en drie waterstraallichtpompen
- WW warmtewisselaar
- K<sub>1-4</sub> kranen
- K<sub>5</sub> driewegkraan

-  vloeistofstroom
-  gasstroom, NOCl
-  luchtstroom
-  thermostatisch



FIGUUR 1.  
DE MEETOPSTELLING.



FIGUUR 2.

MEETOPSTELLING VOOR  $SO_2$ -ABSORPTIE.

Lijst van symbolen.

Symbol		Dimensie
A	= oppervlak van het straaltje	$m^2$
a	= concentratie van $HNO_3$ t.g.v. $N_2O_4$ -absorptie	$kmol/m^3$
b	= concentratie van $HNO_2$ t.g.v. $N_2O_4$ -absorptie	$kmol/m^3$
$c_A$	= concentratie van A	$kmol/m^3$
$c_A$	= verzadigingsconcentratie van A in de absorptievloeistof	$kmol/m^3$
D	= diffusiecoëfficiënt	$m^2/s$
d	= diameter van het straaltje	m
H	= oplosbaarheidscoëfficiënt	$kmol/m^3 \cdot ata$
$F_t$	= correctiefactor	
$k_I$	= reactiesnelheidsconstante van de eerste orde reactie	1/s
$K_p$	= evenwichtsconstante van $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$ata^{-1}$
l	= lengte van het straaltje	m
$l_a$	= aanstroamlengte van het capillair	m
P	= totaal druk	ata
$p_A$	= partiëlespanning van A	ata
$p_A$	= partiëlespanning van A aan het grensvlak	ata
r	= reactiesnelheid	$kmol/m^3 \cdot s$
T	= temperatuur	$^{\circ}C$
t	= tijd	s
v	= stroomsnelheid van het straaltje	m/s
W	= vloeistofdebiet	$m^3/s$



$\alpha$	= concentratie van HCl	kmol/m <sup>3</sup>
	= concentratie van HNO <sub>2</sub> t.g.v. NOCl-absorptie	kmol/m <sup>3</sup>
	= concentratie van NO	kmol/m <sup>3</sup>
$\epsilon$	= concentratie van N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	kmol/m <sup>3</sup>
$\rho$	= dichtheid	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	= contacttijd	s
$\Phi_m$	= absorptiesnelheid	kmol/s
$\bar{\Phi}_m$	= gemiddelde absorptiesnelheid	kmol/m <sup>2</sup> .s
	= concentratie van HNO <sub>3</sub> t.g.v. NOCl-absorptie	

index L doelt op de vloeistoffase

index G doelt op de gasfase

## LITERATUUR

1. F. Seel, Angew. Chem. 68 (1956) 272
2. K.J.A. de Waal, Afstudeerverslag T.H. Delft (1960)
3. F. Seel, Angew. Chem. 69 (1957) 99
4. D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. 2 (1953) 145
5. R.W. King, Trans.Inst. Chem. Engrs 38 (1960) 71  
J.C. Fielding
6. J.J. Carberry, Chem. Eng. Sci. 9 (1959) 189
7. W.A. Dekker, Dissertatie Delft (1958)
8. E. Snoeck, Afstudeerverslag T.H. Delft (1958)
9. M.P.P. Blind, Afstudeerverslag T.H. Delft (1959)
10. R.A.T.O. Nysing, Dissertatie Delft (1957)
11. H.P.P. Blind, Chem Eng. Sci. 14 (1961) 115  
H. Kramers
12. P.G. Caudle, Trans. Faraday Soc. 42 (1953) 39  
K.G. Denbigh
13. E.I. Koval, Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 1011  
H.S. Peters
14. S.P.S. Andrew, Chem. Eng. Sci. 14 (1961) 105  
D. Hanson
15. H.M. Wendel, A.I.Ch.E. Journal 4 (1958) 249  
E.L. Pigford
16. P. Gray, Chem. Rev. 55 (1955) 1069  
A.D. Yoffe
17. F.S. Chambers, Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 1415  
T.K. Sherwood
18. H.S. Peters c.s. A.I.Ch.E. Journal 1 (1955) 105
19. C.M. Beeson J. Chem. Phys. 7 (1939) 44-52  
D.M. Yost
- 20 P.V. Danckwerts Trans. Faraday Soc. 46 (1950) 300
21. H. Kramers, Fysische Transportverschijnselen II (1960) 55  
J. Schenk
22. C.W. Whittaker, Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 1410
23. W.J. Beek, Dissertatie Delft (1962)
24. C.R. Wilke A. I.Ch.E. Journa 1 (1955) 264  
Pin Chang