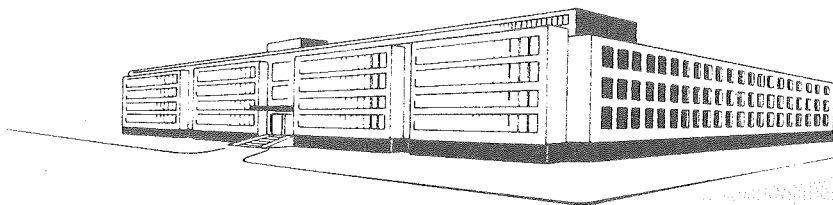


archief (213)

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

DE KINETIEK VAN DE OXYDATIE VAN EEN SULFIET OP-
LOSSING

R. LUBBINGE
AFSTUDEERVERSLAG
oktober 1966



Laboratorium voor Technische Natuurkunde
LORENTZWEG
DELFT

De kinetiek van de oxydatie
van een sulfietoplossing.

Afstudeerverslag
R. Lubbinge
Delft, oktober 1966

Laboratorium voor Fysische Technologie
te Delft.

<u>Inhoud</u>	<u>blz.</u>
Samenvatting	1
1. Inleiding	2
1.1. Doel van het onderzoek	2
1.2. Theorie	3
2. Meetopstelling en analyse van de meetresultaten	5
2.1. Meetopstelling	5
2.2. Analyse van de meetresultaten	11
3. Meetresultaten	12
4. Conclusies en aanbevelingen	21
Literatuurlijst	22
Symbolenlijst	23
Appendix I ; Bereiding sulfietoplossing	24
Appendix II ; Bevochtiging filmreactor	25
Appendix III ; Zeepvliesvorming in de gasburet	26

Samenvatting

Het doel van dit werk is het onderzoek naar de reactiekinetiek van de oxydatie van een sulfietoplossing, gekatalyseerd door cobaltionen, m.b.v. een filmreactor.

Zowel de orde van de reactie in zuurstof als de reactiesnelheidsconstante bij verschillende temperaturen en cobaltconcentraties is bepaald.

Gewerkt is met partiaal-spanningen van zuurstof, variërend van $0,180 \cdot 10^5$ - $1,013 \cdot 10^5$ N/m² en een sulfietconcentratie van $0,8$ kmol/m³ bij pH = 8.

Bij cobaltconcentraties variërend van $5,67 \cdot 10^{-4}$ - $11,35 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ werd een tweede orde reactie in zuurstof gevonden.

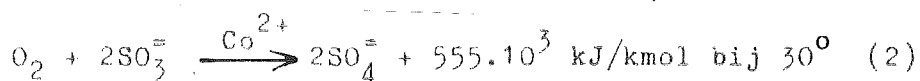
De Waal en Okeson (1) berekenden uit experimenten bij overigens gelijke condities maar met zuivere zuurstof abusievelijk eerste orde reactiesnelheid-constanten. Echter na een herberekening tot tweede orde reactiesnelheidconstanten bleek er een goede overeenstemming te zijn tussen de door genoemde auteurs verkregen resultaten en de hier beschreven metingen te bestaan.

1. Inleiding

1.1 Doel van het onderzoek

Eén van de methoden voor het bepalen van het contactoppervlak in gas-vloeistofreactoren is het gebruik van een modelreactie.

Bevindt zich water in de vloeistoffase dan blijkt de oxydatie van sulfiet in de waterfase door zuurstof uit de gasfase, gekatalyseerd door cobaltionen, een geschikte modelreactie. De bruto reactievergelijking luidt;



Om die modelreactie te kunnen gebruiken is het nodig de kinetiek hiervan te kennen.

De Waal en Okeson (1) gingen bij hun kinetisch onderzoek uit van een pseudo eerste-orde reactie in zuurstof en een nulde-orde reactie in sulfiet; zij berekenden uit absorptiemetingen in een filmreactor eerste-orde reactiesnelheidsconstanten in zuurstof bij diverse temperaturen, pH waarden en cobaltconcentraties.

Astarita c.s. (3) vonden een nulde-orde reactie in zuurstof bij sulfietconcentraties $0,06 \text{ kmol/m}^3$, een eerste-orde reactie in zuurstof bij sulfietconcentraties van $0,25 \text{ kmol/m}^3$ en een tweede-orde reactie in zuurstof bij sulfietconcentraties van $0,25 - 1 \text{ kmol/m}^3$.

Ouwehand (4) vond bij verlaagde zuurstofdruk (7 cm Hg) contactoppervlakken die ongeveer een factor drie kleiner waren dan die welke bij atmosferische druk door hem waren gemeten.

De resultaten van Astarita en Ouwehand hebben twijfel doen rijzen aan de juistheid van de veronderstelling van een pseudo eerste-orde reactie in zuurstof welke door de Waal en Okeson is gemaakt. Dit is dan ook de reden waarom het onderzoek naar de reactiekinetiek is voortgezet.

In het tweede deel van dit hoofdstuk wordt de theorie besproken en in hoofdstuk 2 wordt de meetopstelling beschreven en de analyse methode behandeld. De meetresultaten vindt men in hoofdstuk 3, waar behalve de orde van de reactie en cobaltconcentraties ook de activeringsenergie is bepaald.

De conclusies en aanbevelingen staan in hoofdstuk IV en na 3 appen-

dices over de bereiding van de sulfietoplossing, bevochtiging van de filmreactor en zeepvliesvorming in de gasburet, vindt men tenslotte een literatuur- en symbolenlijst.

1.2 Theorie

Zeer in het kort zullen hier de theoriën besproken worden die gebruikt zijn voor de interpretatie van de meetresultaten. De niet stationaire massabalans voor een oneindig klein volume-elementje vloeistof in de buurt van het gas-vloeistof grensvlak, bij kleine afstanden x van dit grensvlak, is

$$\mathbb{D} \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial x^2} = \frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} + f(c_{O_2}) \quad (1)$$

$$t=0, x > 0 : c_{O_2} = 0 \quad (2a)$$

$$\text{met randvoorwaarden} \quad t > 0, x = 0 : c_{O_2} = c_{O_2}^* \quad (2b)$$

$$t > 0, x = \infty : c_{O_2} = 0 \quad (2c)$$

$c_{O_2}^*$ is de oplosbaarheid van zuurstof.

Bij het opstellen van de massabalans is gebruik gemaakt van het feit, dat de snelheid van omzetting van de zuurstof onafhankelijk is van de sulfietconcentratie (grote overmaat sulfiet), zodat deze snelheid alleen afhangt van de zuurstofconcentratie in de vloeistof.

We stellen algemeen:

$$f(c_{O_2}) = k_r \cdot c_{O_2}^n$$

Indien nu de molenstroom zuurstof voor het grootste gedeelte door reactie wordt weggenomen en maar een klein deel dient voor de verandering van de zuurstofconcentratie in de vloeistof, geldt:

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} \ll f(c_{O_2}) \quad (3)$$

Deze aanname is geoorloofd als $k_r \cdot c_{O_2}^* \tau > 5$.

Nu volgt uit de differentiaalvergelijking (3) met de randvoorwaarden (2b) en (2c) de massastroom zuurstof ϕ_{mol, O_2} door het oppervlak A(3):

hier hoort een n in de midden

$$\phi_{\text{mol}, O_2} \Big|_{x=0} = A \cdot c_{O_2}^* \sqrt{\frac{2k_r D O_2}{n+1}} \quad (4)$$

In hoofdstuk III zal uiteengezet worden dat vgl. (3) voor onze experimenten geldig is. Tevens zal blijken dat de penetratiediepte van de zuurstof, $\sqrt{Dt}$ bij alleen fysische absorptie, zo veel kleiner is dan de dikte δ van de vloeistoffilm in de filmreaktor, dat aan de randvoorwaarde (2c) reeds bij $x = \delta$ is voldaan, zodat de dunne vloeistoffilm voor gasabsorptie zonder chemische reactie reeds als oneindig dik is te beschouwen; dit geldt zeker voor absorptie met chemische reactie. Tijdens de experimenten is onder zodanige condities gewerkt, dat de gasfase weerstand was te verwaarlozen.

Voor $c_{O_2}^*$ is te schrijven $c_{O_2}^* = \frac{p_{O_2}}{RT_{He}}$.

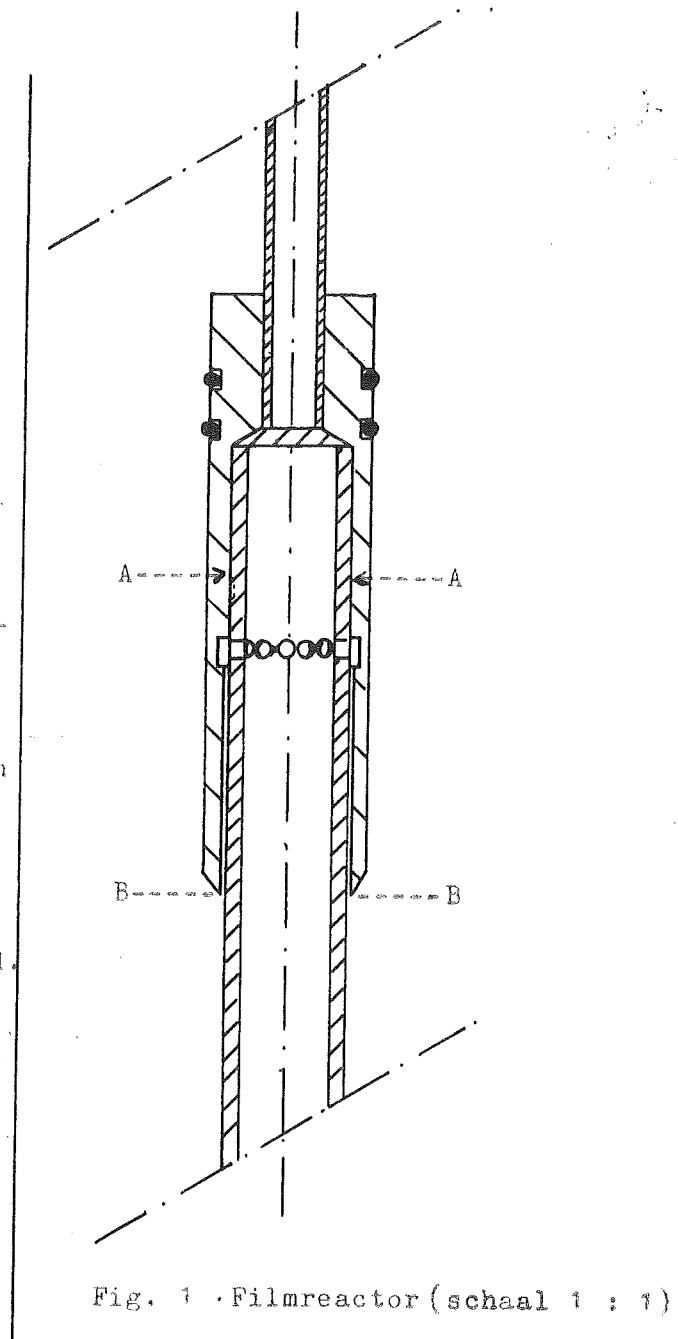
2. Meetopstelling en analyse van de meetresultaten

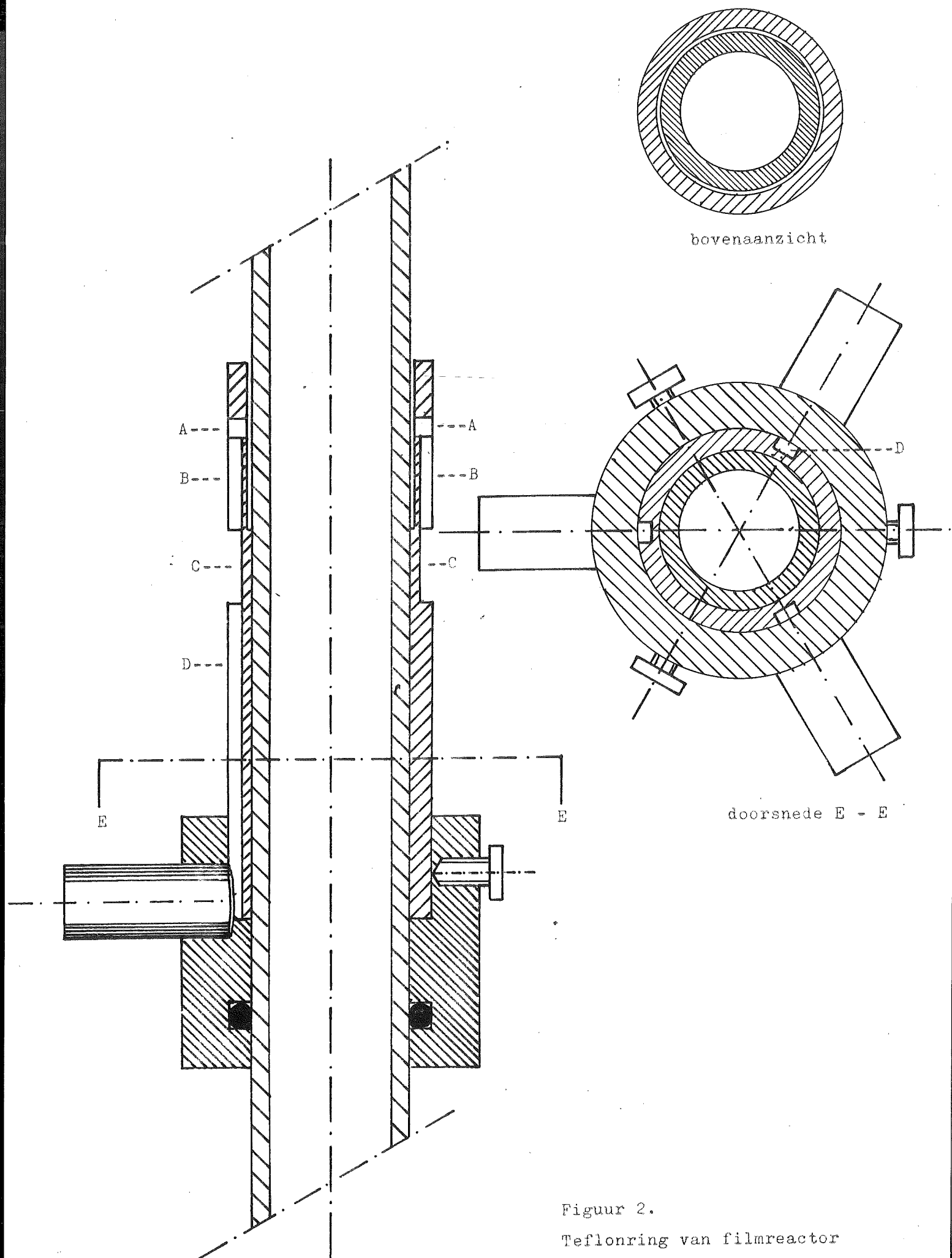
2.1. Meetopstelling

De proeven zijn verricht in een natte wandkolom, waarin het gas in contact wordt gebracht met een laminair vallende film met een bekend grensvlak. De filmreaktor (zie fig. 1) is een roestvrij-stalen buis met een uitwendige diameter van 1,685 cm. Op enkele centimeters van de bovenkant zijn een aantal gaatjes geboord. De buis klemt bij A in een verdeelkap, eveneens van roestvrij staal. De sulfietoplossing wordt via de binnenzijde van de buis omhoog gepompt en stroomt, via de gaatjes, aan de buitenkant naar beneden. Met behulp van de verdeelkap is de aan-

vang van het gas-vloeistofcontact (bij B) zeer goed gedefiniëerd. Fig. 2 geeft weer hoe een goed gedefiniëerde ondergrens aan het gas-vloeistofcontact wordt verkregen. Rondom de buis bevindt zich een teflon ring, die bovenaan iets wijder is dan de buis (zie bovenaanzicht). Via een aantal gaatjes bij A stroomt de sulfietoplossing door een aantal verticale gootjes (B) aan de buitenkant van de ring naar de horizontale goot C.

Deze horizontale goot zorgt er voor dat aan de bovenkant van de teflon ring de vloeistof gelijkmatig wegstroomt en zij voorkomt opeenhoping van de sulfietoplossing. Via de drie verticale gootjes (D) in de onderste helft van de teflon ring gaat de vloeistof





Figuur 2.

Teflonring van filmreactor

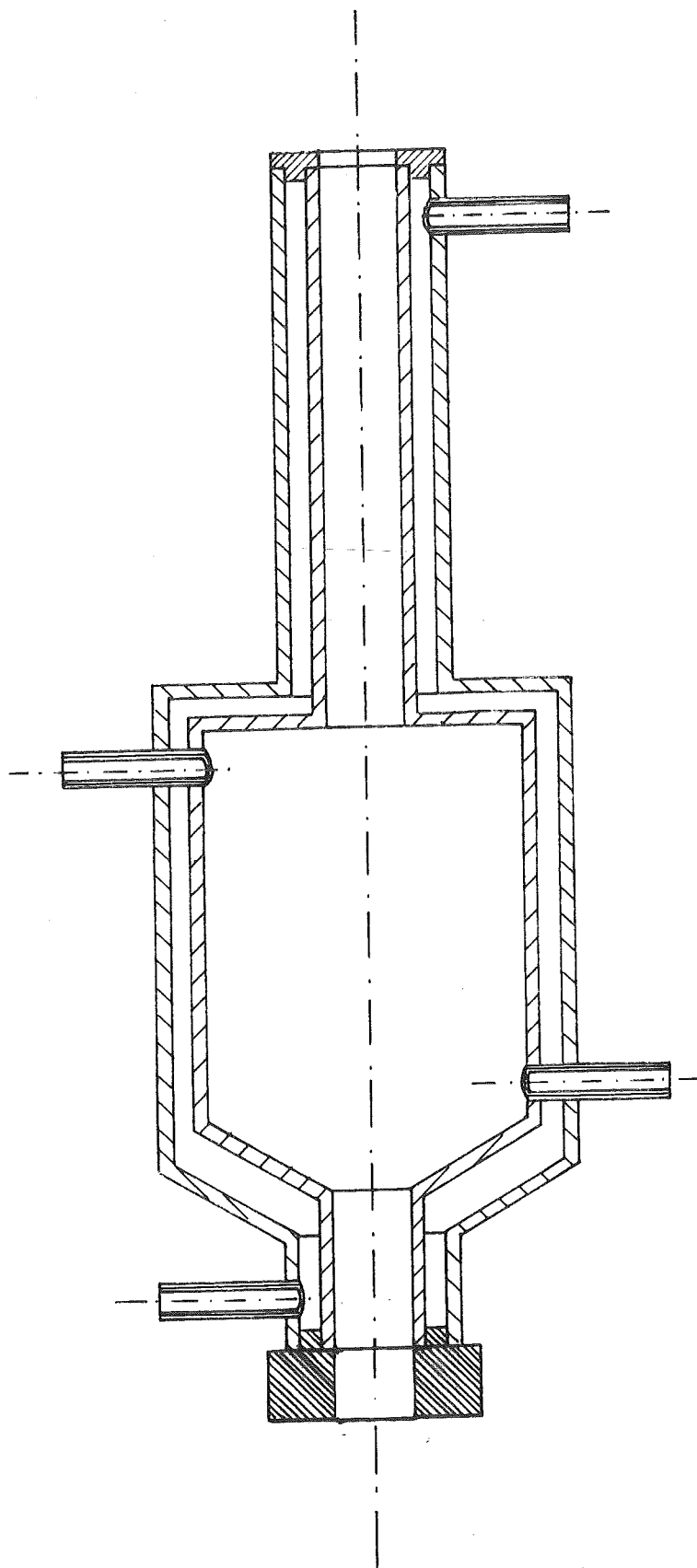
Schaal 2 : 1

door drie P.V.C. pijpjes, waaraan slangetjes zijn bevestigd, naar een overloop, waarmee het niveau aan de bovenkant van de teflon ring ingesteld kan worden. Rondom de filmreactor bevindt zich een dubbelwandige reactormantel, zoals geschetst in fig. 3. Het volume van de gasruimte om de film bedraagt 700 cm^3 . Voor de proeven met zuivere zuurstof werd in het begin een reactormantel gebruikt, welke over de gehele hoogte een zelfde doorsnede had, gelijk aan het bovenstuk van de reactormantel uit fig. 3.

Om bij proeven met $\text{N}_2\text{-O}_2$ mengsels de afname van de partiaalspanning aan zuurstof gedurende de meting te kunnen verwaarlozen, werd een reactormantel gebruikt zoals geschetst in fig. 3. De maximale hoeveelheid zuurstof die bij proeven met $\text{N}_2\text{-O}_2$ mengsels gebruikt werd bedroeg 1,5% van de aanwezige hoeveelheid zuurstof, meestal echter lag dit percentage beneden 1%. De lengte van de film werd tijdens de metingen gevarieerd door de filmreactor in de reactormantel op en neer te schuiven.

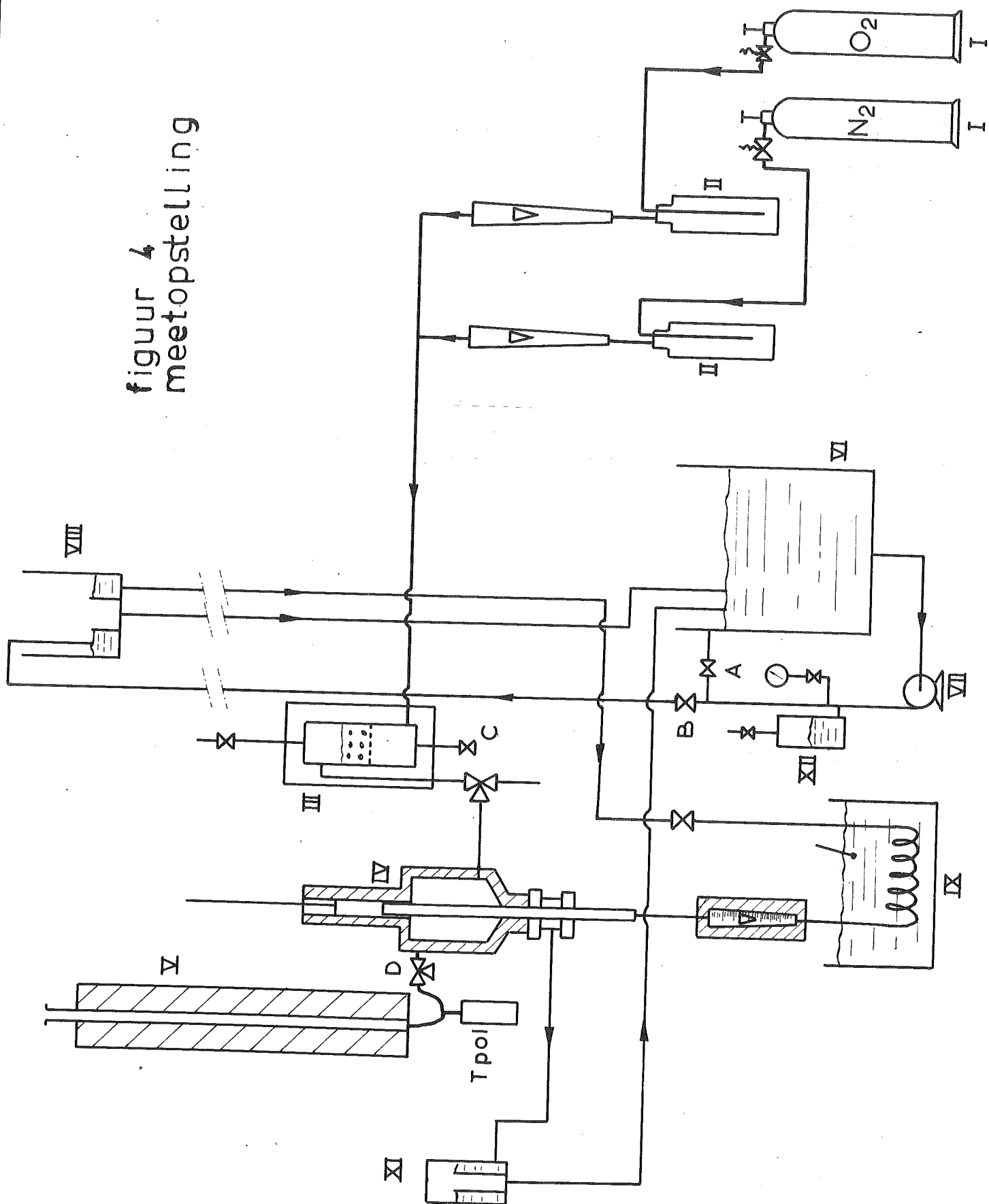
De stikstof- en zuurstofstroom (afkomstig uit bombes I) worden na het passeren van twee lege wasflesjes (II), voor het opvangen van eventuele verontreinigingen, met behulp van twee rotameters gemeten (fig. 4). Hierna wordt het gas met waterdamp verzadigd (verzadiger III) en stroomt het vervolgens in de reactor. Wanneer niet gemeten wordt, stroomt het gas via een 50 ml. buret (V) naar buiten.

De sulfietoplossing bevindt zich in een voorraadvat (VI) van ongeveer 20 l en wordt hieruit door de opstelling gecirculeerd. Met behulp van een P.V.C. pomp wordt de oplossing naar een overloopvat (VIII) gepompt. Hierna wordt de vloeistof op de gewenste temperatuur gebracht door middel van een spiraal in de thermostaatbak en stroomt hij via een rotameter (X) naar de filmreactor. Bij de proeven werd een constante vloeistofstroom van $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sec}$ ingesteld. Van de filmreactor stroomt de sulfietoplossing via een overloop XI (voor het instellen van het vloeistofniveau bij de teflon ring) terug naar het voorraadvat.



Figuur 3.
Reactormantel
Schaal 1 : 2

figuur 4
meetopstelling



De eerste proeven werden uitgevoerd zonder gebruikmaking van een overloopvat (VIII). Het debiet werd geregeld met de kranen A en B en door middel van een windketel (XII) werd de pulserende werking van pomp VII gedempt.

Wanneer gemeten wordt, wordt eerst in de buret met behulp van een T-pol oplossing een zeepvliesje gevormd, dat met de gasstroom mee omhoog gaat.

Wordt de gastoevoer afgesloten met behulp van kraan C, dan daalt het zeepvliesje ten gevolge van zuurstofabsorptie in de film. De snelheid waarmee het zeepvliesje daalt is een maat voor de absorptiesnelheid van zuurstof in de film. Na iedere meting moet de reactormantel weer gevuld worden met een gasmengsel van de gewenste samenstelling. Hiertoe werd de reactor doorstroomd met dit gewenste mengsel gedurende vijf maal de gemiddelde verblijftijd van deze gasstroom in de mantel. Tijdens dit doorspoelen was de aangevoerde zuurstofstroom altijd zeer veel groter (minimaal 24 maal) dan de tijdens het doorspoelen in de film geabsorbeerde zuurstofstroom. Dit betekent dat de uiteindelijk bereikte zuurstofpartiaalspanning in de mantel maximaal 4% kleiner zal zijn dan die van de aanvoerstroom. Met deze afwijking is bij de berekeningen geen rekening gehouden.

Voor het bepalen van het oppervlak van de vloeistoffilm werd gebruik gemaakt van een kathetometer waarmee de lengte van de film werd gemeten. Met behulp van de laminaire filmtheorie werd de dikte van de film berekend: $\delta = 0,25 \text{ mm}$. De oppervlakte van de film per cm filmlengte bedroeg $5,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

De temperatuur in de reactormantel werd met behulp van thermostaatwater, dat door de mantel stroomde, ingesteld. Bij de reactie tussen zuurstof en sulfiet komt warmte vrij, waardoor het filmoppervlak boven en onder in temperatuur zal verschillen. Uit de experimenten blijkt echter (zie hoofdstuk III), dat deze toename van de temperatuur (en dus van k_r) van het filmoppervlak in de stromingsrichting een niet te meten invloed heeft op de absorptiesnelheid.

Door de mantels rondom de buret om de verzadiger en om de rotameter voor de sulfietoplossing stroomde eveneens thermostaatwater. Het gasmengsel werd in de verzadiger op temperatuur gebracht, terwijl

de sulfietoplossing in het voorraadvat op temperatuur werd gebracht d.m.v. een spiraal waar doorheen thermostaat water werd gepompt. Op deze wijze werd gemeten bij 20, 30 en 60°C. Alle proeven werden bij pH = 8,00 uitgevoerd.

2.2 Analyse van de meetresultaten

De massabalans over de reactor volgt uit vgl. (5):

$$\phi_{\text{mol}, A_2} = A \sqrt{\frac{2}{n+1} k_r ID_{O_2}} \cdot \frac{p_{O_2}}{RTHe} \cdot \frac{n+1}{2} \quad (5)$$

De gasstroom is verzadigd met waterdamp. De partiëlespanning van O_2 kan nu als volgt berekend worden uit de volumestroom ϕ'_{N_2} en ϕ'_{O_2} en uit de verzadigingspanning van de waterdamp:

$$p_{O_2} = \frac{\phi'_{O_2}}{\phi'_{N_2} + \phi'_{O_2}} \cdot (p_{\text{bar.}} - p_{H_2O}) \quad (6)$$

Gemeten wordt de vermindering van het volume onder het zeepvlies per tijdseenheid: ϕ_v . Hieruit kan men de geabsorbeerde molenstroom O_2 als volgt berekenen:

$$\phi_{\text{mol}, O_2} = \phi_v \cdot \frac{p_{\text{bar}} - p_{H_2O}}{RT} \quad (7)$$

Vgl. (7) geldt voor alle partiëlespanningen van zuurstof, aangezien de daling van het zeepvliesje bij atmosferische druk wordt gemeten.

Uit vgl. (5), (6) en (7) volgt:

$$\phi_v = \frac{A \sqrt{\frac{2 k_r ID_{O_2}}{n+1}} \left(\frac{\phi'_{O_2}}{\phi'_{N_2} + \phi'_{O_2}} \right) (p_{\text{bar}} - p_{H_2O})^{\frac{n+1}{2}}}{RT^{\frac{n-1}{2}} He^{\frac{n+1}{2}} (p_{\text{bar}} - p_{H_2O})} \quad (8)$$

$$\text{Dus: } \phi_v = \text{const. } p_{O_2}^{\frac{n+1}{2}} \quad (9)$$

Bij constante A en n.

Door ϕ_v te meten bij verschillende partiaalspanningen van zuurstof kunnen n en k_r berekend worden.

Uit vgl. (8) blijkt, dat bij een eerste-orde reactie in zuurstof geen rekening met de waterdampspanning behoeft te worden gehouden, mits de waterdamp gemakkelijk condenseert. De Waal en Okeson hebben dit abusievelijk wel gedaan.

3. Meetresultaten (Tabel I en II)

Voor de bepaling van n en k_r werd steeds de gemeten ϕ_v tegen de lengte van de film uitgezet (grafiek 1). Behalve bij lage absorptiesnelheden (later zal blijken voor $k_r < 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol}, ^\circ\text{C}$) werd steeds een rechte gevonden, die door het nulpunt loopt. Hieruit blijkt, dat het grootste gedeelte van de molenstroom zuurstof door reactie wordt weggenomen en maar een klein deel dient voor de verandering van de zuurstofconcentratie in de vloeistof:

$$\frac{\delta c_{O_2}}{\delta t} \ll f(c_{O_2}) \quad (3)$$

met
steeds
zelfde
min

Ook blijkt uit de gevonden rechten door het nulpunt dat de temperatuurverhoging van het filmpoppervlak in de stromingsrichting van de film een niet te meten invloed heeft op de waarnemingen (de vloeistof zal aan de wand van de filmreactor op de juiste temperatuur worden gehouden door warmtewisseling met de sulfietoplossing die door de filmreactor omhoog stroomt).

De indringdiepte bij alleen fysische absorptie, $\sqrt{\tau D}$, is bij 30° en de maximum filmlengte van ongeveer $14 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ gelijk aan $4,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.

We zien dus, dat reeds bij fysische absorptie de zuurstofconcentratie bij de wand van de kolom ($\delta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) gelijk aan nul gesteld mag worden. Bij gasabsorptie met chemische reactie zal de indringdiepte nog veel geringer zijn, dus aan de randvoorwaarde

2(c) : $t > 0, \quad x = \delta : c_{O_2} = 0$, is in ons geval zeker voldaan.

De orde der reactie in zuurstof werd bepaald met behulp van proeven bij verschillende partiaalspanningen van zuurstof en bij drie verschillende cobaltconcentraties : $5,67 \cdot 10^{-4}$, $8,51 \cdot 10^{-4}$ en $11,35 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$.

Grafiek I

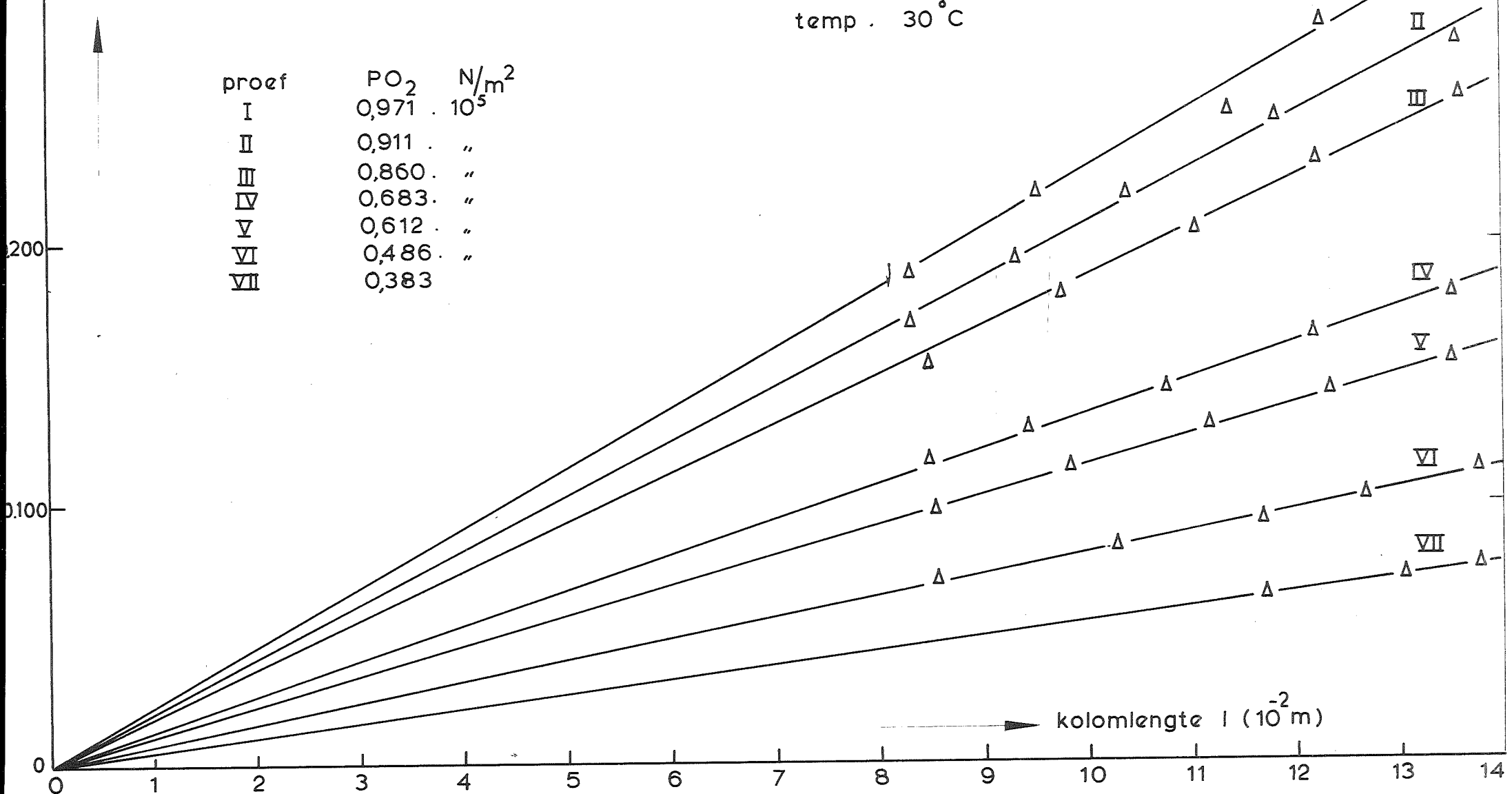
Geabsorbeerde volumestroom gas als functie
van de filmlengte

$$[C_{O^{++}}] = 5,67 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

temp. 30°C

proef	PO_2	N/m^2
I	0,971	$\cdot 10^5$
II	0,911	"
III	0,860	"
IV	0,683	"
V	0,612	"
VI	0,486	"
VII	0,383	"

$\Phi_V [10^{-6} \text{ m}^3/\text{sec}]$



T in °C	He	D_{O_2} m ² /sec	[Co ⁺⁺] in kmol/m ³	p_{O_2} N/m ²	ϕ_v m ³ /sec bij l=10cm	opmerkingen
30°	69	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$	$0,971 \cdot 10^5$ $0,911. "$ $0,860. "$ $0,683. "$ $0,612. "$ $0,486. "$ $0,383. "$	0,228 0,208 0,186 0,135 0,115 0,082 0,055	zie de grafieken I en II
30°	69	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$0,971 \cdot 10^5$ $0,878. "$ $0,805. "$ $0,566. "$ $0,672. "$ $0,382. "$ $0,913. "$ $0,825. "$ $0,553. "$ $0,854. "$	0,281 0,241 0,206 0,127 0,160 0,070 0,252 0,220 0,122 0,226	zie grafiek II
30°	69	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$11,35 \cdot 10^{-4}$	$0,971 \cdot 10^5$ $0,885. "$ $0,851. "$ $0,740. "$ $0,611. "$ $0,552. "$ $0,380. "$ $0,173. "$	0,321 0,282 0,258 0,205 0,165 0,141 0,084 0,0225	zie grafiek II

TABEL I

Absorptiesnelheid als functie van de partiaalspanning
van zuurstof en als functie van de cobaltconcentratie.

T in °C	He	D_{O_2} m ² /sec	$[Co^{++}]$ kmol/m ³	p_{H_2O} N/m ²	$k_r \cdot 10^3$ m ³ /kmol.sec.
30°	69	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$0,088 \cdot 10^{-4}$	$0,042 \cdot 10^5$	240
"			$0,176 \cdot 10^{-4}$		413
"			0,264. "		560
"			0,528. "		1047
"			1,58. "		3474
"			2,64. "		5713
"			5,27. "		12464
"			10,55. "		23498
20°	65	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$0,023 \cdot 10^5$	1764
"			3,44. "		2793
"			6,89. "		6541
"			10,33. "		9527
60°	83	$4,09 \cdot 10^{-9}$	1,38. "	$0,199 \cdot 10^5$	23642
"			2,07. "		28465
"			3,44. "		50567
"			6,89. "		104296
"			10,33. "		140331

TABEL II

Bepaling van de reactiesnelheidsconstante als functie van de temperatuur en cobaltconcentratie bij proeven met zuivere zuurstof.

Deze cobaltconcentraties zijn zo gekozen, dat bij de laagste partiaalspanning van zuurstof nog een redelijk te meten ϕ_v verkregen werd. Dit betekent, dat bij de hoogste cobaltconcentratie, waarbij de laagst bruikbare partiaalspanning zuurstof behoort, geguan kon worden tot een partiaalspanning van zuurstof van $0,173 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Door ϕ_v bij een filmlengte van 1 is 10 cm af te lezen, uit grafieken waar ϕ_v tegen 1 is uitgezet, werd ervoor gezorgd, dat ϕ_v bij een constant oppervlak werd gemeten. De afgelezen ϕ_v bij 1 is 10 cm werd uitgezet tegen de partiaalspanning van zuurstof (grafiek II).

Daar er dus voor gezorgd is, dat A constant is, kunnen we met behulp van de formule $\phi_v = \text{const. } p_{O_2}^{\frac{n+1}{2}}$ uit de helling van de lijnen in grafiek II, de orde bepalen.

Voor alle drie cobaltconcentraties bleek de helling van de lijnen $\frac{3}{2}$ te zijn, dus $n = 2$.

In tabel II vinden we de proeven, welke alle met zuivere zuurstof zijn gedaan.

Door ϕ_v tegen de filmlengte uit te zetten kan, bij bekende n, de reactiesnelheidsconstante uit de helling van de lijn berekend worden met behulp van formule (8).

Hoewel n slechts bij een beperkt gebied van cobaltconcentraties is bepaald, is ook voor de berekening van k_r bij cobaltconcentraties vermeld in tabel II aangenomen, dat n gelijk aan twee is.

In grafiek III zijn de k_r -waarden uit tabel II tegen de cobaltconcentratie uitgezet. Uit de grafiek blijkt een lineair verband tussen de k_r -waarden en de cobaltconcentraties, aangezien de helling voor alle drie lijnen 45° is. Bij de proef bij 30°C zien we een afwijking bij $k_r \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{sec}$, waarschijnlijk te wijten aan de beperking van de meetopstelling om bij lage gasabsorptiesnelheden nauwkeurig te meten.

Ook de omgerekende waarden van de Waal en Okeson wijken slechts weinig af van onze waarnemingen.

Bij berekende k_r is met behulp van de Arrhenius vgl. de activeringsenergie te berekenen:

$$k_r = k_{r \infty} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

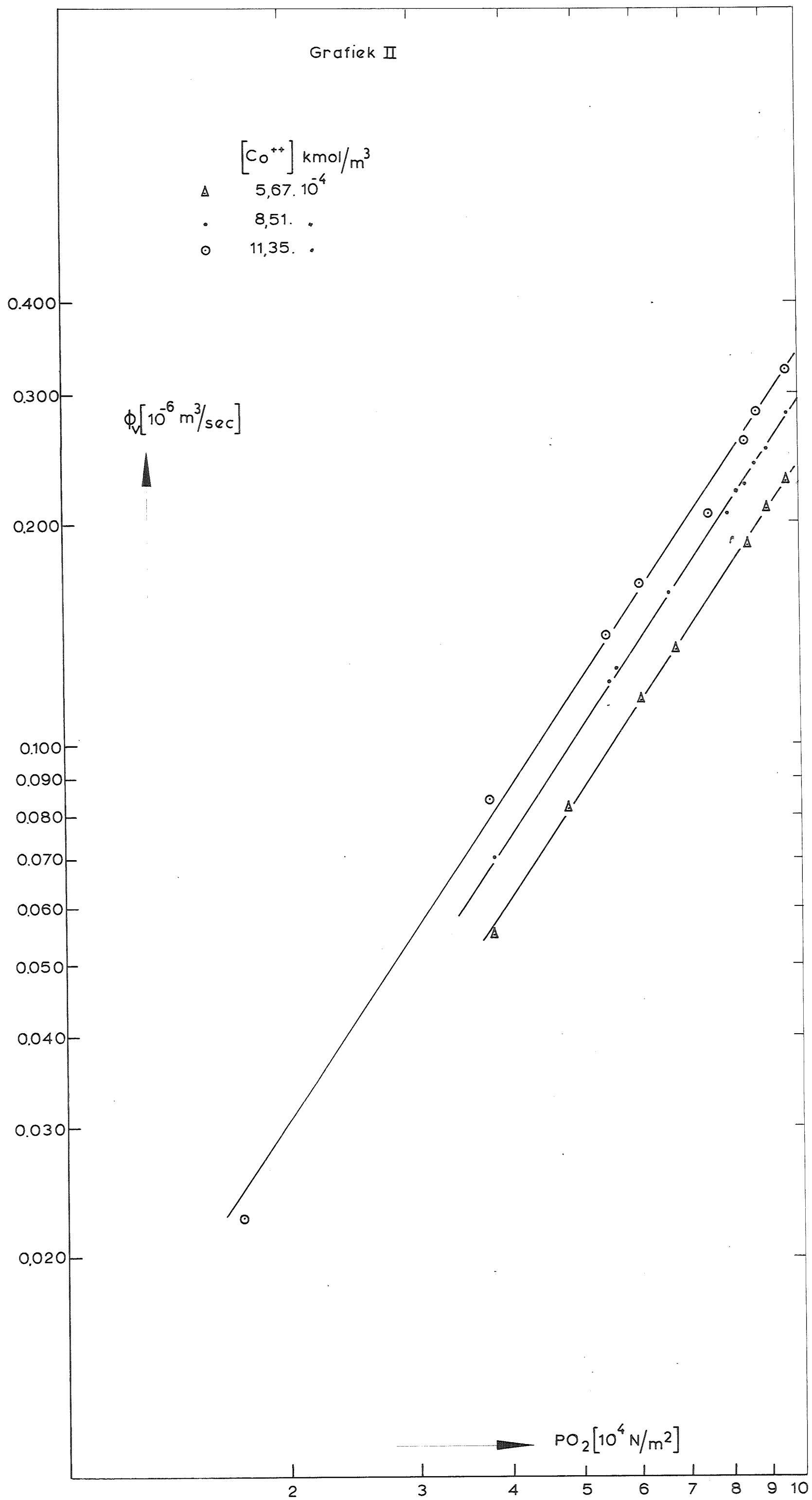
half-ly uitgezet?

In grafiek IV is $\log k_r$ uitgezet als functie van $\frac{1}{T}$. De k_r -waarden zijn uit grafiek III gehaald.

Uit de helling van de lijnen volgt:

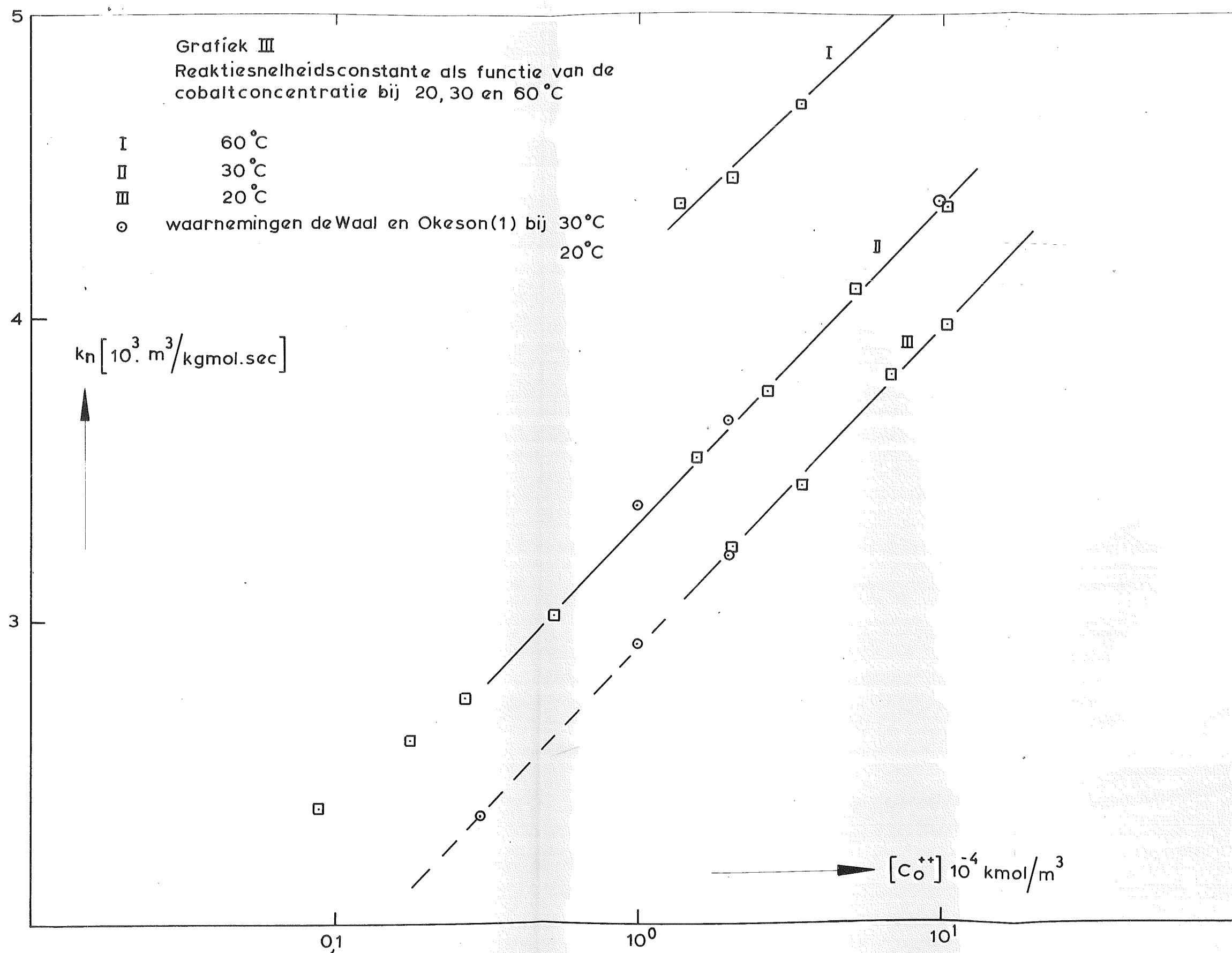
$$E = 5,14 \cdot 10^6 \text{ Joule/kmol.}$$

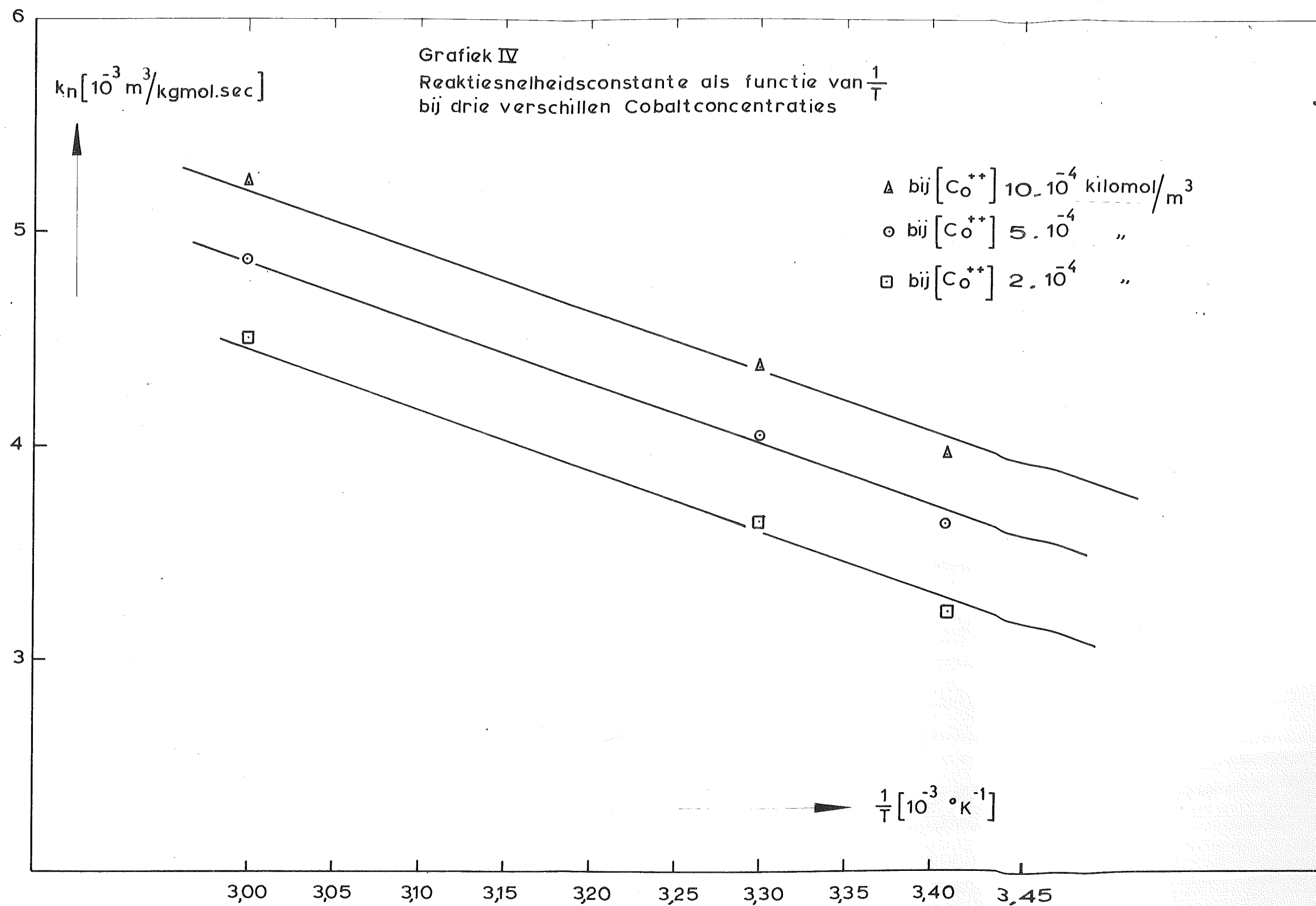
Corrigeren we de waarden van de contactoppervlakken door Ouwehand (4) bij 7 cm H_g gevonden voor een tweede-orde reactie in zuurstof, dan vinden we oppervlakken, die $\sqrt{\frac{76}{3}} = 3,25$ maal groter zijn en dus nu een goede overeenstemming geven met de oppervlakken gemeten bij zuivere zuurstof van 1 atm.



half-log?

- 19 -





4. Conclusies en aanbevelingen

De veronderstelling van de Waal en Okeson, dat de reactie zuurstof-sulfiet gekatalyseerd door cobaltionen bij een overmaat sulfiet volgens een pseudo-eerste-orde reactie in zuurstof verloopt, is onjuist gebleken bij cobaltconcentraties van $5,67 \cdot 10^{-4}$ - $11,35 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³.

Bij drie proeven, waarbij de zuurstofspanning gevarieerd werd met behulp van N₂ - O₂ mengsels, is een tweede-orde reactie gevonden. Herinterpretatie van de metingen van Ouwehand met behulp van de resultaten van dit onderzoek, blijkt nu een goede overeenstemming te geven tussen oppervlakken gemeten bij zuivere zuurstof van 1 atm. en die gemeten bij lagere zuurstofspanningen.

Gevonden is, dat er tussen k_r en de cobaltconcentratie bij 20°, 30° en 60°C een lineair verband bestaat. Bij lagere k_r wordt hiervan echter afgeweken ($k_r < 10^6$ m³/kmol.sec bij 30°C), wat waarschijnlijk veroorzaakt wordt door de meetmethode, welke bij lage ϕ_v onnauwkeurig wordt.

Het verdient dan ook aanbeveling om deze lagere k_r -waarden op een andere manier te gaan meten.

Hiervoor zou gebruik gemaakt kunnen worden van de methode, welke Astarita c.s. in hun onderzoek toepassen (3).

Een andere mogelijkheid is om de apparatuur te vergroten en met behulp van een groter filmoppervlak ook bij lage k_r 's een redelijke omzetting te verkrijgen.

Literatuurlijst

1. K.J.A. de Waal, J.C. Okeson,
Chemical Engineering Science,
XXI (1966) 6/7.
2. Rossini, F.D., "Selected Values of Chemical Thermodynamic
Properties",
U.S. Government Printing Office, Washington, D. (1952).
3. G. Astarita, G. Marrucci, L. Coletti
Le Chimica e L'Industria,
46 (1964) 9.
4. P.W. Ouwehand, Afstudeerverslag, Delft , 1966.
5. Handbook of Chemistry and Physics,
44th. edition 1963, pag. 2420

Symbolenlijst

A	- oppervlak vloeistoffilm	η^2
c_{O_2}	- concentratie van zuurstof in de vloeistoffase.	kmol/m^3
$c_{O_2}^*$	- evenwichtsconcentratie van zuurstof in de vloeistoffase aan het grensvlak.	kmol/m^3
D_{O_2}	- diffusiecoëfficiënt van zuurstof in de vloeistoffase	$\text{m}^2/\text{sec.}$
E	- activeringsenergie	Joule/kmol
He	- Henrycoëfficiënt $\frac{\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{gas}}}{\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{vlst.}}}$	
k_L	- partiële stofoverdrachtscoëfficiënt voor de vloeistoffase.	$\text{m}/\text{sec.}$
k_r	- reactiesnelheidsconstante	$\text{m}^{3(n-1)}/\text{kmol}^{n-1} \text{ s}$
l	- lengte vloeistoffilm	m
n	- orde van de reactie	
	- druk	N/m^2
R	- gasconstante	$8,31 \cdot 10^3 \text{ J}/\text{kmol}^\circ \text{K}$
T	- temperatuur	$^\circ \text{K}, ^\circ \text{C}$
t	- tijd	sec.
x	- afstand tot fasengrensvlak	m
$\bar{c}$	- contacttijd	sec.
	- dikte vloeistoffilm	m
ϕ_v	- geabsorbeerde volumestroom gas	$\text{m}^3/\text{sec.}$
ϕ_{v, O_2}	- geabsorbeerde volumestroom zuurstof	$\text{m}^3/\text{sec.}$
ϕ_{mol, O_2}	- geabsorbeerde massastroom zuurstof	$\text{kmol}/\text{sec.}$
ϕ'_{O_2}	- zuurstofdebiet	$\text{m}^3/\text{sec.}$
ϕ'_{N_2}	- stikstofdebiet	$\text{m}^3/\text{sec.}$

Appendix I

Bereiding sulfietoplossing

Bij elke proef werd 15 liter sulfietoplossing, die 100 gram Na_2SO_3 per liter bevatte, gecirculeerd.

Deze oplossing werd in het voorraadvat van + 20 liter klaargemaakt. Na de uitstroomopening van het vat met een kurk te hebben afgesloten, werd 13 liter gedestilleerd water in het vat gedaan. Hierin werd 1500 gram Na_2SO_3 opgelost m.b.v. een roerder.

Bij 2 liter gedestilleerd water in een maatcilinder werd de benodigde hoeveelheid cobaltoplossing (Co SO_4 , 7aq) gepipeteerd.

Nadat de sulfietoplossing in het voorraadvat m.b.v. 9N H_2SO_4 op een pH van ongeveer 8 was gebracht, werd de 2 liter cobaltoplossing onder roeren toegevoegd.

Hierna werd de pH van de totale sulfietoplossing op de gewenste waarde gebracht m.b.v. 4N loog of 9N zwavelzuur.

Appendix II

Bevochtiging filmreactor

De grootste moeilijkheid ondervonden bij de filmkolom was om over het gehele oppervlak een vloeistoffilm te krijgen tijdens de proeven.

Op de volgende wijze werd een zeer goed resultaat verkregen:

Allereerst werd de filmkolom uit elkaar gehaald en het onderste deel met warm water en VIM schoon gemaakt. Hierna volgde nog een behandeling met aceton en tetra, waarna vervolgens de filmreactor weer in elkaar werd gezet.

Het deel waarover een vloeistoffilm tijdens de proeven behoort te stromen werd in een gasvlam tot hoge temperatuur verhit.

Na afkoeling werd de kolom bevochtigd door hem in het voorraadvat te houden en vervolgens in de reactormantel geplaatst.

Om goed te kunnen zien of de kolom goed bevochtigd werd, was een lamp aangebracht.

Appendix IIIZeepvliesvorming in de gasburet

Wanneer niet gemeten wordt stroomt het gasmengsel door de gasburet naar buiten. Vooral bij lange wachttijden heeft dit tot oorzaak, dat de buret aan de binnenzijde uitdroogt, waardoor het bijzonder moeilijk kan zijn om een zeepvliesje te vormen. Om bovenstaande te voorkomen is kraan D (fig. 4) aangebracht, waardoor bij lange wachttijden het gasmengsel bij D naar buiten gaat en de buret minder snel uitdroogt.

Labbinge

- 1) Waarom belangstelling voor het systeem waarbij O_2 geabs. wordt in sulfetopl.?
- 2) Wat kan men met dit systeem als meetsysteem bereiken? ^{voor wetten, variabelen} R_{H_2S}
- 3) welke variabelen zijn er?
 - sulfetconcentr.
 - Co. kat - concentr.
 - T
 - P_{O_2}
- 4) Wat is er tot dusver onderzocht?
 - invloed sulfetconcentr. - volkomen hoog
 - invloed Co - concentr. - lineair
 - invloed T - archaïem
- 5) Wat is door U onderzocht en hoe? invloed P_{O_2} in natte w. kol. ^{met variabelen}
6. Conclusie? $r = P_{O_2}^2$! Berekent.

invloed P_{H_2O} , T. effect

Technische Hogeschool Delft Laboratorium voor Technische Natuurkunde
Afstudeerverslag oktober 1966
Lubbinge R. De Kinetiek van de oxidatie van een sulfiet oplossing

reproductie door: Microfilm-afdel.
Bibliotek Th Delft
1 VAN 1 213
Uitsluitend bestemd voor
eigen oefening, studie of gebruik.

