

A k t e n n o t i z

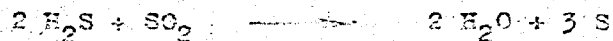
105

betr.

Untersuchungen über die Lage des chemischen
Gleichgewichtes beim Clausprozeß.

- Inhalt:
- I. Berechnung des Gleichgewichtes
 - II. Messung des Gleichgewichtes
 - III. Auswertung der Zahlen
 - IV. Zusammenfassung.

Über Veranlassung von Herrn Dr. Braus wurde auf rechnerische und experimentelle Weise versucht, zahlenmäßige Unterlagen über das Gleichgewicht der Reaktion



erhalten. Ziel der Untersuchungen sollte es dabei sein, festzustellen, inwiefern eine Abscheidung von Schwefel und gegebenenfalls auch Wasser aus dem umzusetzenden Gas die Lage des Gleichgewichtes und damit auch die Menge ausbringbaren Schwefels beeinflusst. Es wurde sowohl auf rechnerischen als auch auf experimentellen Wege versucht, das Gleichgewicht zu bestimmen.

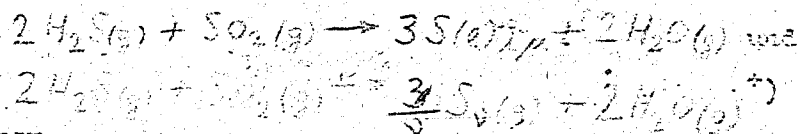
I. Die Berechnung des Gleichgewichtes.

Die rechnerische Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten im technisch bedeutsamen Temperaturgebiet erfolgte

1. aus den freien Bildungsenergien der beteiligten Stoffe bei 25°C und
2. aus gemessenen Werten der Gleichgewichtskonstante nach einer Arbeit von Lewis und Randall (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 362, 1918).

In beiden Fällen wurde die Umrechnung auf die interessierende Temperatur sowohl graphisch als auch numerisch durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die graphische Umrechnung in einem beschränkten Temperaturgebiet auch unter der vereinfachten Annahme einer temperaturunabhängigen Wärmezunahme angewandt werden kann.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante und bei den folgenden Auswertungen der Ergebnisse ist es zweckmäßig, zwischen den Reaktionen:



*) Hier und im Folgenden bedeuten die Beisätze (g) und (l) in chemischen Gleichungen den gasförmigen bzw. flüssigen (liquiden) Zustand. Mit λ_p ist die Gleichgewichtsflüssigkeit der beiden Schwefelmodifikationen bezeichnet.

zu unterscheiden. Beim Siedepunkt des Schwefels verschwindet naturgemäß dieser Unterschied.

In der folgenden Tabelle 1 sind die bei den Berechnungen zugrundegelegten thermischen Daten zusammengestellt. Versendet wurden die Angaben der International Critical Tables Bd. 7, ferner v. Landolt Börnstein und Lewis Randall, Thermodynamik, Seite 559. Der Dampfdruck und das Molegewicht des Schwefeldampfes (siehe Tabelle 2) wurde der Arbeit von Freuner und Schupp (Z. phys. Chem. 66, 129 (1910)) entnommen.

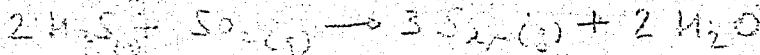
Tabelle 1.

	Wärmeinhalt cal/mol	Freie Energie cal/mol F ₂₉₈	Molwärme F
H ₂ S (g)	-4800	-7840	8,81 + 0,0019T + 0,0000022 T ² 3,44
SO ₂ (g)	-70910	-69560	7,0 + 0,0071T - 0,0000186 T ² 3,95
H ₂ O (g)	-57840	-54507	8,81 - 0,0019T + 0,0000022 T ² 3,44
	+ 500	+ 93	~ = 6,9 ~ 5,4 + 0,005 T
S ₂ (g)	+ 29690	+ 18280	6,50 + 0,0019 T
S ₆ (s)	+ 22600	+ 11900	
S ₈ (s)	+ 20000	+ 10000	
	0	0	= 5,37 4,12 + 0,0047 T

Tabelle 2.

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	v (= mittlere Atomzahl)
100	373	0,0085	7,77
125	398	0,053	-
150	423	0,23	7,65
175	448	0,70	-
200	473	2,26	7,52
225	498	4,6	-
250	523	12,0	7,40
275	548	27	-
300	573	48	7,26
325	598	77	-
350	623	128	7,05
400	673	378	6,80
450	723	828	6,71

I. Gleichgewicht der Reaktion:



nach den Werten der Tabelle ist $\Delta F_{298}^\circ = 22725 \text{ cal}$

daraus ergibt sich nach der Beziehung

$$\Delta F = -RT \ln K \quad \text{I.}$$

die Gleichgewichtskonstante $K_{298}^\circ = 8,7 \cdot 10^{-12}$ *)

Zur Berechnung der Konstanten bei 580 °K nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{II.}$$

führt man für die negative Wärmetönung die Reaktion bei einer beliebigen Temperatur

$$\Delta H = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (T - 298) \quad \text{III.}$$

kombiniert die Gleichungen II. und III. und integriert. Man erhält dann

$$\log \frac{K_{298}^\circ}{K_T} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2.303RT} - \frac{\Delta C_p}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad \text{IV.}$$

wobei

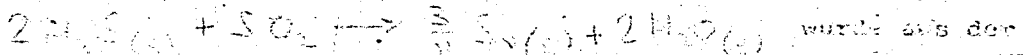
$$y' = \frac{2982 - T}{4,5757 \cdot 298,2 T} \quad \text{V.}$$

$$\int y' = 2,312 \log 298,2 \quad \text{VI. **)}$$

Zur numerischen Berechnung wurden die tabellierten Werte der Funktionen und (vgl. Lewis Randall, Thermodynamik (Anhang) verwendet.

Nach obigen ergibt sich $K_{580}^\circ = 23,8$ während die Umrechnung der Messung von Lewis und Randall $K_{580}^\circ = 23,9$ ergibt.

II. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

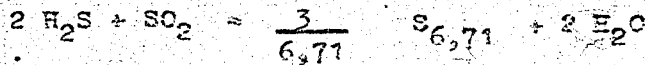


wurde als der von Lewis und Randall gemessenen Gleichgewichtskonstante berechnet. Beim Siedepunkt des Schwefels hat nach Messungen von Freund und Schupp (vgl. Tabelle 1) der Schwefel eine mittlere Atomzahl $\bar{v} = 6,7$ (vgl. Tabelle 2).

*) Hier und im Folgenden ist unter Gleichgewichtskonstante die aus den Partialdrücken errechnete zu verstehen.

***) Mit R ist hier und im Folgenden die molare Gaskonstante bezeichnet.

Die vorstehend erwähnte Gleichung wäre daher zu schreiben



und die von Lewis und Randall gemessene Konstante kann auch

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{SO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{S}]^{3/2}}$$
 aufgeschrieben werden

wobei beim Siedepunkt des Schwefels das Glied $[\text{S}]^{3/2}$ gleich 1 wird. Bei beliebigen Temperaturen ergibt sich dann die Konstante des Gleichgewichtes mit gasförmigem Schwefel aus der des Gleichgewichtes mit flüssigen Schwefel nach der Beziehung

$$K_T^* = \frac{K_T}{[\text{S}]^{3/2}}$$
 wobei für $[\text{S}]$ VII.

der Partialdruck des Schwefeldampfes bei der betreffenden Temperatur einzusetzen wäre. Nach obigem wurde $K_{580} = -4,66$ errechnet.

Die graphische Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte in einem Diagramm, in dem $-\text{Rln } K$ gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen ist. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gleichung II. und der Konstanz von ΔH besteht dann ein linearer Zusammenhang zwischen den auf den Achsen des Diagrammes aufgetragenen Größen.

II. Messung des Gleichgewichtes.

Die experimentelle Untersuchung des Gleichgewichtes bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Siedepunkt des Schwefels liegen, mußte insofern auf Schwierigkeiten stoßen als die zu erwartende Adsorption des Schwefeldampfes zu falschen Werten für seine Konzentration in der Gasphase und damit zu fehlerhaften Ergebnissen führen mußte. Statische Methoden für die Gleichgewichtsmessung schießen also von vornherein aus.

Bei einer Messung des Gleichgewichtes im strömenden Gas konnte aber ein Kontakt nicht entbehrt werden, und damit war eine gewisse Unsicherheit bezüglich des vollständigen Reaktionsablaufes und der Temperaturmessung gegeben. (Bei der Reaktion an einem Kontakt wäre als Reaktionstemperatur naturgemäß die an oder doch in der Nähe der aktiven Stellen einzusetzen. Diese Temperatur ist aber gerade bei einem relativ kleinen Kontaktofen praktisch nicht zu messen und weil die Reaktion stark exotherm ist, sicher nicht identisch mit der gemessenen mittleren Temperatur im Ofenraum).

Bei der Messung im strömenden Gas waren ferner die Gaskonzentrationen, bei denen gemessen werden konnte, eng begrenzt; nach oben durch die Konzentration, bei der eine Ausscheidung von flüssigen Schwefel eintreten mußte, die den Kontakt unwirksam gemacht hätte, nach unten durch die Konzentration, unterhalb der der Kontakt nicht mehr oder nicht gleichmäßig arbeitet. Praktisch konnten Gase mit etwa 1 - 10 % Gesamtschwefel untersucht werden, Wasserdampf wurde bis 40 % zugesetzt.

Die Versuchsöfen waren teils mit elektrischer Heizung eingerichtet, teils wurde, um die Temperaturkonstanz besser zu gewährleisten, ein Siedebad von techn. Antkracen (324°C) benutzt. Bei den Messungen war die Kontaktbelastung nur 1/4 bis weniger als 1/20 der normalen (Normalbelastung 500 l Gas/a u. Liter Kontakt). Vor den Messungen wurde jeweils der Kontakt längere Zeit mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefahren, bis sich ein stationärer Zustand hinsichtlich der vom Kontakt aufgenommenen Gase und Dämpfe eingestellt hatte. Die Analyse vor und hinter dem Kontakt erfolgte in der üblichen Weise durch Absorption von H₂S + SO₂ in Jodlösung, wobei die Menge des zur Analyse angeordneten Gases jeweils der Menge Gesamtschwefel angepaßt wurde.

Die Gleichgewichtskonstante errechnet sich aus den analytischen Zahlen nach

$$K = \frac{[(a-a') + (b-b')]^3}{[a] \cdot [b] \cdot [c]} \quad \text{VIII.}$$

dabei bedeutet: der Partialdruck des H₂S in Atmosphären a
 " " SO₂ " " b
 " " Wassers " " c

a' und b' bedeuten die entsprechenden Werte nach der Reaktion

Den Ausdruck (a - a') + (b - b') kann man durch c - c' ersetzen, wobei c bzw. c' den Gesamtschwefel bedeutet.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Werte der Messung mit denen der Berechnung zusammengefaßt. Die gemessenen Werte bzw. deren Mittelwerte stimmen im allgemeinen gut mit dem berechneten Wert überein. Zu den einzelnen Messungen wäre noch zu bemerken:

Bei der Meßreihe A wurde ein Elektroofen benutzt, die Kontaktbelastung war

*) Wenn man statt den Partialdruck für a, b u. c die Volumenprocente einsetzt, dann hat man das Resultat mit 100 $(1 - \frac{3}{5})$ zu multiplizieren bzw. zum Logarithmus der Konstanten den Wert 1,1680 zu addieren.

etwa 1/4 der normalen, der Gesamtschwefel des Gases wurde zwischen 8 und 0,5 % variiert und das Gas enthielt 40 % H₂O-Dampf.

Reihe B unter den gleichen Verhältnissen wie oben, jedoch ohne Wasserzusatz mit 7 - 10 % Gesamtschwefel. Der Wasserdampf im Endgas ist dabei unter der Annahme berechnet, daß das Rohgas bei 25°C mit Wasserdampf gesättigt war.

Als Reihe C sind Versuchswerte bezeichnet, die bei Reihenversuchen mit neu entwickelten Kontakten erhalten wurden. Die Temperatur war 250°C. Wie zu erwarten war, ist infolge der hohen Belastung der Umsatz nicht zu Ende gegangen. Die erhaltene Konstante liegt zwar etwas tief, paßt sich aber doch, wenn man das obige berücksichtigt, gut den anderen Werten an.

Reihe D wurde bei 324°C ohne Wasserdampfzusatz mit extrem niedrigen Belastungen des Kontaktes erhalten. Gesamtschwefel vor dem Kontakt etwa 10%.

Tabelle 3.

T	T	berechnet		Mittelwert	gemessen	Meßreihe
		aus ΔF	aus K_{718}			
- RlnK	298	78,1	80,0			
	580	23,8	23,5			
- RlnK	718				12,87	
- RlnK	298	63,7				
	580	21,3	21,3	22,1	21,2	A
	580				20,9	
- RlnK	580				24,7	
	580		21,3	18,8	19,3	B
	580				18,8	
	580				18,4	
- RlnK	523		26,0	24,0	(23,0)	C
	523				(24,5)	
	523				(24,7)	
- RlnK	597		20,0	19,6	20,4	D
	597				20,5	
	597				18,8	
	597				19,5	
	597				19,6	

Beim Vergleich der Meßreihen miteinander fällt auf, daß es so scheint, als ob das Gleichgewicht sich bei der Anwesenheit von Wasserdampf leichter einstellen würde. Diese Tatsache würde gut mit den Anschauungen übereinstimmen, die über die Wirkungsweise des Kontaktes an verschiedenen Stellen geäußert sind. Auf diese Erscheinung wird im Zusammenhang mit den Versuchen zur Auffindung eines neuen Kontaktes näher eingegangen.

Hinsichtlich der Genauigkeit in der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten muß noch bemerkt werden, daß die Stelle hinter dem Dezimalpunkt des Wertes von $-R \ln K$ unsicher ist. Die stellenweise gute Übereinstimmung der errechneten mit den experimentellen Werten und die gegenseitige Abweichung dieser mag zwar eine größere Genauigkeit vertauschen, es ist aber andererseits auch zu berücksichtigen, daß eine Anzahl Versuche erheblich abweichende Zahlen geliefert hatten; die wegen ihrer relativ großen Fehler nicht verwertet wurden. Dabei ist es nicht immer gelungen, einen Grund für diese Abweichung zu finden.

III. Auswertung der Zahlen.

Zur Berechnung des Gleichgewichtes werden am besten Werte der Konstanten dem Diagramm 1 entnommen. Je nachdem, ob im vorliegenden Beispiel der geförderte Schwefel gasförmig oder flüssig vorliegen soll, ist dabei die Konstante K oder K' zu verwenden. Dividiert man die für die Versuchstemperatur abgelesene Zahl durch 4,579, so erhält man den Briggschen Logarithmus und aus diesem K . Setzt man nun den K -Wert in die Formel VIII. ein, dann sind die gesuchten Konzentrationen aus den gegebenen Anfangskonzentrationen zu ermitteln. Allerdings führt die Rechnung wegen der nicht ganzzahligen, scheinbaren Abmahl des Schwefels auf eine transzendente Gleichung. Um die Auswertung der Resultate zu erleichtern, wurde ein Diagramm gezeichnet, dem die im Endgas verbleibende $H_2S + SO_2$ Menge direkt entnommen werden kann. Das Diagramm ist unter der Annahme errechnet, daß das Rohgas 10 % $H_2S + SO_2$ im stöchiometrischen Verhältnis enthält. Es sind Kurven für das Gleichgewicht mit flüssigen und mit gasförmigen Schwefel eingezeichnet, ferner solche für verschiedene Wassergehalte im Rohgas. Ob der Schwefel als Gas oder auch flüssig anfallen wird, ist in Abhängigkeit von der Konzentration im Rohgas und der Temperatur nach den Angaben der Tabelle 1 (Schwefeldampfdruck, und) berechenbar. Für ein Gas mit 10 % $H_2S + SO_2$ im stöchiometrischen Verhältnis ist in Tabelle 4 der tatsächliche Dampfdruck des Schwefels jenem Dampfdruck gegenübergestellt, der sich einstellt (bezw. einstellen würde, wenn keine Kondensation einträte), wenn das Gas quantitativ umgesetzt wird.

Tabelle 4.

$^{\circ}\text{C}$	10 % $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ neben mm Hg S - Druck	S-Dampfdruck mm Hg
150	9,95	0,25
175	10,20	0,70
200	10,35	2,26
250	10,5	12,-
300	10,7	46
350	11,0	128

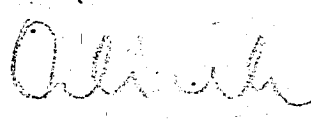
IV. Zusammenfassung:

Die Gleichgewichtskonstanten der Clausenreaktion und ihre Abhängigkeit von der Temperatur werden rechnerisch und experimentell bestimmt.
Hilfsmittel zur graphischen Berechnung des Gleichgewichtes in einer Reihe von wichtigen Fällen werden angegeben. Die Anwesenheit von H_2O und Schwefel beeinflusst die Lage des Gleichgewichtes in der nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartenden Weise.

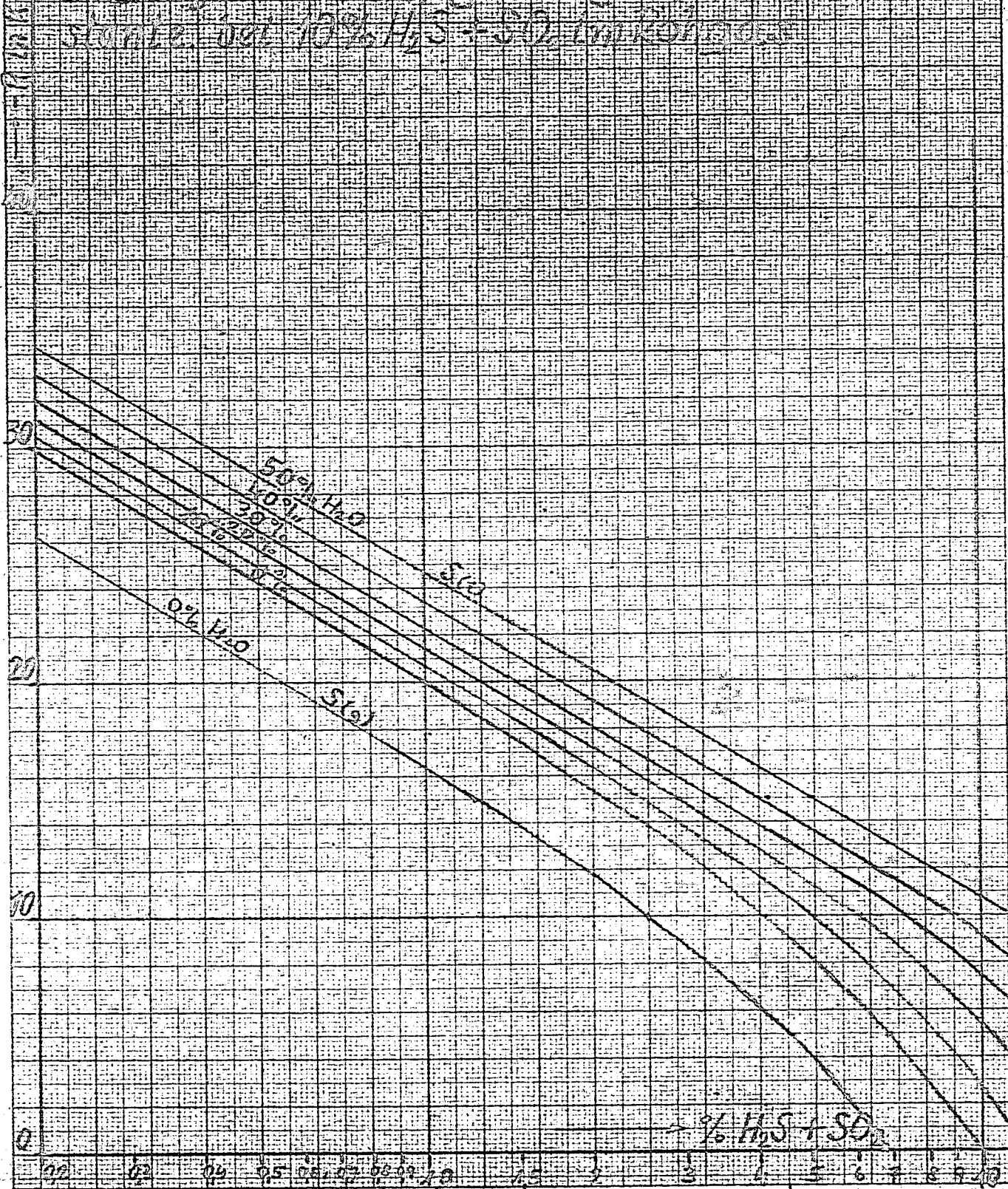
Ø Herren

- Ol. Sabel
- Dr. Braus
- Dr. Herold
- Dr. Jeltsch
- Dr. Menschick
- Dr. Grimm
- Dr. Bankowski
- Dr. Rast
- Dr. Orlicek

3 x Akten.



Abgrenzung des 30- H_2S Kondensations
 mit dem 10- H_2S Kondensations
 Punkt bei 10% H_2S - 30 H_2O im Kondensat



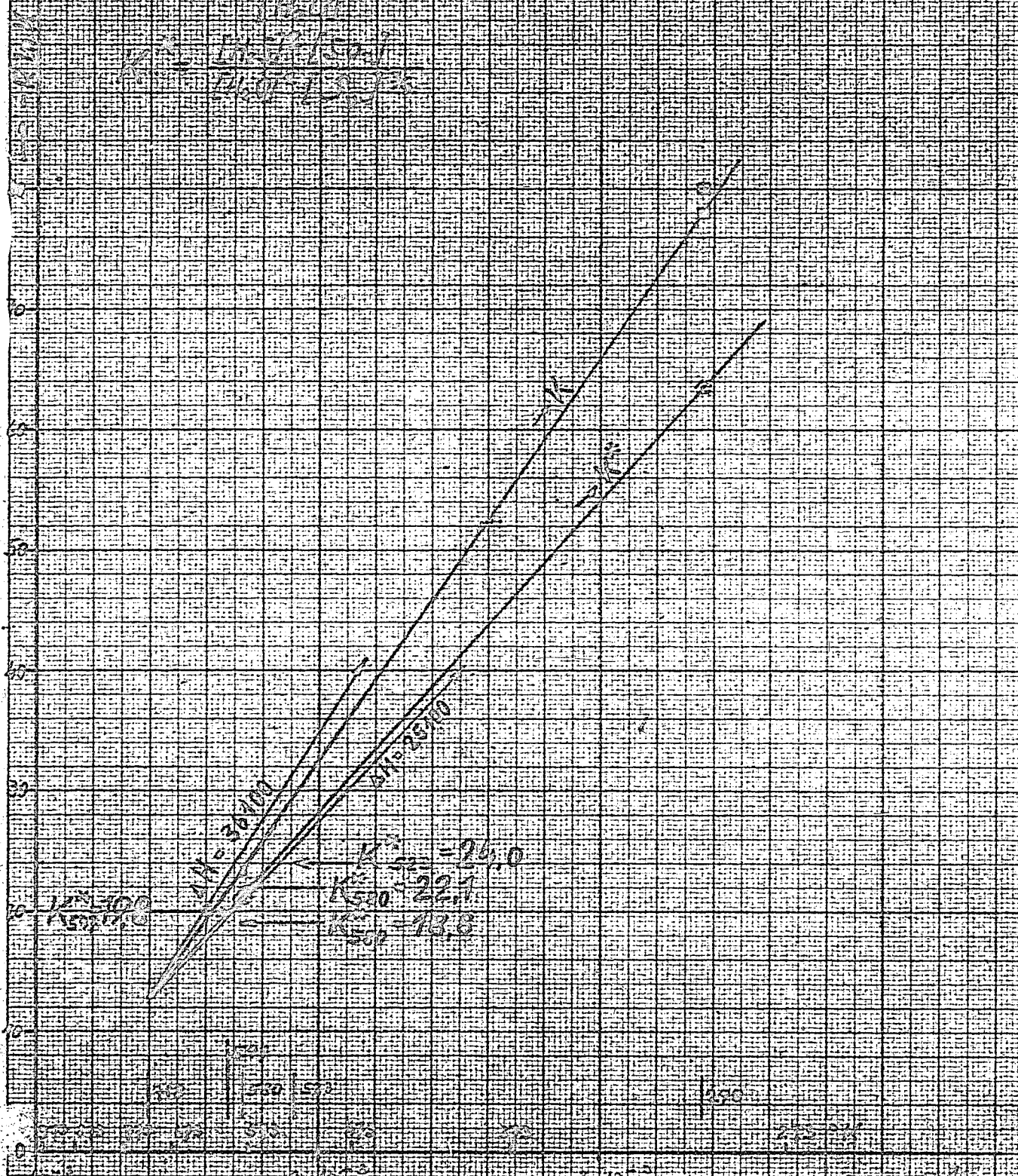
Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Dr. Carl Lehmann

File 437 - S. 1278 6

Temperaturverlauf der Stickstoffkonzentration

$\frac{1}{2} \cdot 1000$
 $\frac{1}{2} \cdot 1000$
 $\frac{1}{2} \cdot 1000$
 $\frac{1}{2} \cdot 1000$



Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

D. O. L. i. a. h. y

Rechn.-Nr. 7218a

10. Juli

2388 A 4 (210x297 mm)