

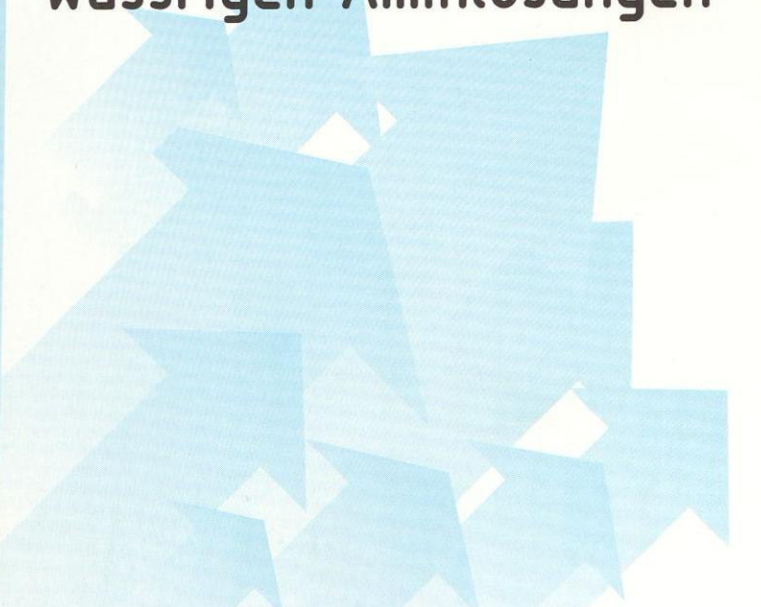
Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Wolfram Böttinger,
Burghausen

Nr. 851

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen





Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Wolfram Böttinger,
Burghausen

Nr. 851

**NMR-spektroskopische
Untersuchung
der Reaktivabsorption
von Kohlendioxid in
wässrigen Aminlösungen**

VDI Verlag

Böttlinger, Wolfram

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 851. Düsseldorf: VDI Verlag 2006.

226 Seiten, 125 Bilder, 59 Tabellen.

ISBN 3-18-385103-2, ISSN 0178-9503,

€ 69,00 / VDI-Mitgliederpreis € 62,10.

Für die Dokumentation: NMR-Spektroskopie – Reaktivabsorption – Kohlendioxid – Aminlösungen – Speziesverteilung

Vor dem Hintergrund des globalen Treibhauseffekts kommt Verfahren zu CO₂-Abtrennung aus Abgasströmen eine immense Bedeutung zu. Hierzu werden Reaktivabsorptionsverfahren eingesetzt, die mit wässrigen Aminlösungen arbeiten. Die dabei in der Flüssigphase ablaufenden Haupt- und Nebenreaktionen sind aufgrund bisher fehlender Analytikmöglichkeiten nicht vollständig bekannt. Diese Arbeit stellt mit der quantitativen NMR-Spektroskopie eine Methode vor, die erstmals eine quantitative Bestimmung der wahren Speziesverteilung unter Prozessbedingungen ermöglicht. Dazu werden Messungen an industriell eingesetzten Aminsyste-men durchgeführt. Die geschaffene Datenbasis dient der Erweiterung und Überarbeitung existierender Stoffdatenmodelle mit dem Ziel, chemisches Gleichgewicht und Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht simultan zu modellieren. Die so verbesserten Modelle erlauben auch Voraussagen für andere Betriebsbedingungen sowie weitere Aminsyste-me und ermöglichen damit eine verbesserte Prozessauslegung.

Die Reihen der FORTSCHRITT-BERICHTE VDI:

- | | |
|---|---|
| 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente | 13 Fördertechnik/Logistik |
| 2 Fertigungstechnik | 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik |
| 3 Verfahrenstechnik | 15 Umwelttechnik |
| 4 Bauingenieurwesen | 16 Technik und Wirtschaft |
| 5 Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe | 17 Biotechnik/Medizintechnik |
| 6 Energietechnik | 18 Mechanik/Bruchmechanik |
| 7 Strömungstechnik | 19 Wärmetechnik/Kältetechnik |
| 8 Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik | 20 Rechnerunterstützte Verfahren
(CAD, CAM, CAE, CAP, CAQ, CIM, ...) |
| 9 Elektronik/Mikro- und Nanotechnik | 21 Elektrotechnik |
| 10 Informatik/Kommunikation | 22 Mensch-Maschine-Systeme |
| 11 Schwingungstechnik | |
| 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik | |

D 93

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2006

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9503

ISBN 3-18-385103-2

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts „Durchfluss-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Speziesverteilung bei Reaktivabsorption von CO₂ in wässrigen Aminlösungen“ sowie im Rahmen des EU-Projektes „CASTOR“. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit sowie für das mir während meiner Tätigkeit am ITT entgegen gebrachte Vertrauen. In unseren zahlreichen Diskussionen konnte ich viel von seinem Wissen profitieren und erhielt wertvolle Anregungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Für die Unterstützung bei Konstruktion und Aufbau der Versuchsanlage möchte ich mich bei Kay Braun, Andreas Fenkl und Siegfried Buck bedanken. Insbesondere Kay Braun hat mit seinem technischen Sachverstand und seiner großen Hilfsbereitschaft einen maßgeblichen Anteil am Gelingen der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dr. rer. nat. Michael Maiwald, Dr. rer. nat. Heiko Oertling, Dr.-Ing. Young-Kyu Kim, Dr. rer. nat. Rudolf Köhling, Vladimir Knjasev und Dieter Höhn für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung beim experimentellen Teil der Arbeit, insbesondere den NMR-Experimenten. Hervorheben möchte ich hier Michael Maiwald, der in seiner geduligen und hilfsbereiten Art einen äußerst wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat.

Den Studien- und Diplomarbeitern Frank Böhm, Michael Wartmann und Julia Niedermann möchte ich für ihren nicht zu unterschätzenden Beitrag zu den experimentellen Daten dieser Arbeit danken. Mein Dank gilt außerdem Philipp Matt, Ines Kreienkamp und Jawwad Sabir für ihre Unterstützung während meiner Tätigkeit am ITT.

Für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen im Rahmen des EU-Projektes „CASTOR“ möchte ich mich bei Dr.-Ing. Iven Clausen, Dr.-Ing. Norbert Asprien, Dr.-Ing. Sven Unterberger und ganz besonders bei Ralf Notz bedanken.

Meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, vor allem Dr. rer. nat. Michael Maiwald, Frank Schaal, Ralf Notz, Markus Schmitt, Michael Ott und Petra Genske möchte ich für die

zahlreichen fachlichen Diskussionen danken. Hervorheben möchte ich hier die im Rahmen ihrer Ressorttätigkeit als Systemadministrator geleistete Unterstützung bei Dr.-Ing. Armin Beier, Dr.-Ing. Michael Hackner, Thorsten Schnabel und Martin Bidner bedanken.

Abschließend danke ich allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am ITT für die angenehme Zeit. Der freundschaftliche Umgang miteinander sowie zahlreiche gemeinsame Unternehmungen trugen erheblich zu dem äußerst angenehmen Klima am Institut bei. Meine Zeit am ITT werde ich sicher in sehr guter Erinnerung behalten.

Stuttgart, im November 2005

Inhaltsverzeichnis

FORMELZEICHEN	XI
ABSTRACT	XIV
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Absorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen	3
2.1.1 Hintergrund	3
2.1.2 Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen.....	3
2.1.3 Reaktionen in der Flüssigphase.....	5
2.1.4 Datenbasis	6
2.1.5 Messungen der Speziesverteilung	10
2.1.6 Bildung von Neben- und Degradationsprodukten.....	12
2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....	14
2.2.1 Physikalische Grundlagen.....	14
2.2.2 Chemische Verschiebung.....	17
2.2.3 Qualitative Informationen der Spektren.....	17
2.2.4 Qualitative Informationen der Spektren.....	22
2.3 Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie	23
2.3.1 Einsatz im Reaktions- und Prozessmonitoring.....	23
2.3.2 Literaturübersicht	24

2.4	Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts	24
2.4.1	Modellierung chemisch reagierender Systeme	25
2.4.2	Elektrolyt-NRTL-Modell	26
2.4.3	Erweitertes Pitzer-Modell	29
2.4.4	Weitere Modelle	30
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER SPEZIESVERTEILUNG IN WÄSSRIGEN AMINLÖSUNGEN	32
3.1	Versuchsapparatur und Online-NMR-Spektroskopie	32
3.2	Überblick über die Untersuchungen	34
3.3	Auswertung der Spektren	36
3.3.1	Qualitative Auswertung	36
3.3.2	Quantitative Auswertung	40
3.3.3	Fehlerdiskussion	42
3.4	Identifizierung der Nebenprodukte	43
3.4.1	System MEA – H ₂ O – CO ₂	43
3.4.2	System DEA – H ₂ O – CO ₂	45
3.4.3	System MDEA – H ₂ O – CO ₂	46
3.5	Ergebnisse der Untersuchungen der Speziesverteilung	48
3.5.1	Ternäre Systeme	49
3.5.2	Quaternäre Systeme	53
3.6	Modellierung	55
3.6.1	Verwendete Modellparameter	55
3.6.2	Bestimmung von chemischen Gleichgewichtskonstanten	57
3.6.3	Bestimmung von Wechselwirkungsparametern	59
3.6.4	Übersicht über die diskutierten Modelle	62
4	DISKUSSION DER SPEZIESVERTEILUNGEN	64
4.1	Ternäre Systeme	64
4.1.1	System MEA – H ₂ O – CO ₂	64
4.1.2	System DEA – H ₂ O – CO ₂	67
4.1.3	System MDEA – H ₂ O – CO ₂	69

4.1.4	System PIP – H ₂ O – CO ₂	71
4.2	Quaternäre Systeme	73
4.2.1	System MDEA – MEA – H ₂ O – CO ₂	73
4.2.2	System MDEA – DEA – H ₂ O – CO ₂	77
4.2.3	System MDEA – PIP – H ₂ O – CO ₂	78
4.3	Vergleich mit Messwerten aus der Literatur.....	83
5	DISKUSSION DER DAMPF-FLÜSSIGKEITS GLEICHGEWICHTE	84
5.1	Ternäre Systeme.....	84
5.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	84
5.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	87
5.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	90
5.2	Quaternäre Systeme	95
5.2.1	System MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	95
5.2.2	System MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	99
5.2.3	System MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	103
5.3	Bewertung	106
6	ZUSAMMENFASSUNG	107
6.1	Zusammenfassung.....	107
6.2	Ausblick	109
7	EPILOG	110
7.1	CO ₂ -Abtrennung aus Rauchgasen.....	110
7.2	Identifizierung neuer Lösungsmittel.....	110
7.3	Pilotanlage.....	111

4.1.4	System PIP – H ₂ O – CO ₂	71
4.2	Quaternäre Systeme	73
4.2.1	System MDEA – MEA – H ₂ O – CO ₂	73
4.2.2	System MDEA – DEA – H ₂ O – CO ₂	77
4.2.3	System MDEA – PIP – H ₂ O – CO ₂	78
4.3	Vergleich mit Messwerten aus der Literatur.....	83
5	DISKUSSION DER DAMPF-FLÜSSIGKEITS GLEICHGEWICHTE	84
5.1	Ternäre Systeme.....	84
5.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	84
5.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	87
5.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	90
5.2	Quaternäre Systeme	95
5.2.1	System MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	95
5.2.2	System MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	99
5.2.3	System MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	103
5.3	Bewertung.....	106
6	ZUSAMMENFASSUNG	107
6.1	Zusammenfassung.....	107
6.2	Ausblick.....	109
7	EPILOG	110
7.1	CO ₂ -Abtrennung aus Rauchgasen.....	110
7.2	Identifizierung neuer Lösungsmittel.....	110
7.3	Pilotanlage.....	111

ANHANG

A	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	127
A.1	Verwendete Chemikalien	114
A.2	Apparateliste	115
A.3	Herstellung der Versuchslösungen	116
A.4	Durchführung der Messungen.....	117
A.5	Aufsetzen und Durchführung der NMR-Experimente.....	118
A.5.1	Pulswinkel.....	118
A.5.2	Shimmap	119
A.5.3	Akquisitionsparameter der Spektren.....	119
A.6	Beispielspektren.....	121
A.6.1	Ternäre Systeme.....	121
A.6.2	Quaternäre Systeme	123
A.7	Dichteberechnung für CO ₂ -beladene wässrige Aminlösungen.....	129
B	MODELLIERUNG	130
B.1	Elektrolyt-NRTL-Modell.....	130
B.1.1	Gleichgewichtskonstanten	130
B.1.2	Henry-Konstante	133
B.1.3	Partielle molare Volumina	133
B.1.4	Dampfdrücke von Wasser und Aminen	134
B.1.5	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten	134
B.1.6	Parameter für den Pitzer-Debye-Hückel- und den Born-Term.....	136
B.1.7	Bestimmung weiterer Parameter für den NRTL-Term	137
B.1.8	Wechselwirkungsparameter.....	138
B.1.9	Berechnung der Fugazitätskoeffizienten.....	141

B.2	Erweitertes Pitzer-Modell	142
B.2.1	Gleichgewichtskonstanten	142
B.2.2	Henry-Konstante	144
B.2.3	Partielle molare Volumina	145
B.2.4	Dampfdruck und Dichte von Wasser	145
B.2.5	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten	146
B.2.6	Berechnung des Debye-Hückel-Parameters	146
B.2.7	Wechselwirkungsparameter	147
B.2.8	Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten	151
C	TABELLARISCHER VERGLEICH VON EINWAAGE UND MESSUNG	154
C.1	Ternäre Systeme	154
C.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	154
C.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	157
C.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	158
C.2	Quaternäre Systeme	160
C.2.1	System MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	160
C.2.2	System MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	161
C.2.3	System MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	162
D	GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER SPEZIESVERTEILUNGEN	164
D.1	Ternäre Systeme	164
D.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	164
D.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	167
D.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	168
D.2	Quaternäre Systeme	173
D.2.1	System MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	173
D.2.2	System MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	176
D.2.3	System MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	177

E	GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER DAMPF-FLÜSSIGKEITS GLEICHGEWICHTE	180
E.1	Ternäre Systeme.....	180
E.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	180
E.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	182
E.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	184
E.2	Quaternäre Systeme.....	192
E.2.1	System MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	192
E.2.2	System MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	194
E.2.3	System MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	196
F	LITERATURVERZEICHNIS	197

Formelzeichen

Lateinisch

A_ϕ	Osmotischer Koeffizient der Debye-Hückel-Gleichung
a	Parameter einer kubischen Zustandsgleichung
a_i	Aktivität der Komponente i
$B_{i,j}$	zweiter Virialkoeffizient
b	Parameter einer kubischen Zustandsgleichung
b	empirischer Parameter im erweiterten Pitzer-Modell
C	Faktor bei der quantitativen Auswertung der Spektren
c_i	Molarität der Komponente i
d	Durchmesser
e	Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
f_i	Fugazität der Komponente i
G	Gibbssche Enthalpie
$G_{i,j}$	Parameter im Elektrolyt-NRTL-Modell
g	molare Gibbssche Enthalpie
g_i	partielle molare Gibbssche Enthalpie der Komponente i
$H_{i,j}$	Henrykonstante der Komponente i im Lösungsmittel j
Δh^{sol}	isotherme Lösungsenthalpie von CO_2 in wässrigen Aminlösungen
I	Ionenstärke
K_a	aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion
k_2	Pseudo-first-order Reaktionskonstante
k	Boltzmann-Konstante $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	Länge
M_i	Molmasse der Komponente i
m	Masse
m_i	Molalität der Komponente i
m°	Standard-Molalität, $m^\circ = 1$ mol/kg
N	Anzahl, insbesondere Anzahl der Komponenten
N_A	Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{+23}$ 1/mol

n	Molmenge
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
p_i^s	Dampfdruck der reinen Komponente i
R	Universelle Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol K}$
r	Radius, Abstand
r_{CO_2}	pseudo-first-order Reaktionsrate
T	Temperatur in Kelvin
V	Volumen
v	Spezifisches bzw. molares Volumen
v_i	Partielles molares Volumen der Komponente i
X_i	effektiver Molanteil im Elektrolyt-NRTL-Modell
x_i	Massen- bzw. Molanteil der Komponente i in flüssiger Phase
y_i	Molanteil der Komponente i in der Gasphase
Z	Realgasfaktor
z_i	Ladungszahl der Komponente i

Griechisch

α	empirischer Parameter im erweiterten Pitzer-Modell
α_i	Nonrandomness Factor im Elektrolyt-NRTL-Modell
$\beta_{i,j}$	Binärer Wechselwirkungsparameter im erweiterten Pitzer-Modell
γ	Aktivitätskoeffizient
μ_i	Chemisches Potential der Komponente i
$\nu_{i,\text{Peak}}$	stöchiometrische Wertigkeit eines Peaks bzgl. der Komponente i
$\nu_{i,R}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Reaktion R
ρ	spezifische bzw. molare Dichte
ω	azentrischer Faktor
σ	Größenparameter
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
$\tau_{i,j}$	Energieparameter im Elektrolyt-NRTL-Modell
$\tau_{i,j,k}$	ternärer Wechselwirkungsparameter im erweiterten Pitzer-Modell

Indizes (hochgestellt)

o	unbeladene Lösung
'	schwere Phase
"	leichte Phase
*	normiert nach Art Henry
E	Exzess-Größe
rein	reine Komponente
(n)	molbezogen
(m)	molalitätsbezogen
(x)	molanteilsbezogen

Indizes (tiefgestellt)

a	anionische Spezies im Elektrolyt-NRTL-Modell
c	kationische Spezies im Elektrolyt-NRTL-Modell
c	kritisch, am kritischen Punkt
i	Komponente i
LM	Lösungsmittel
m	molekulare Spezies im Elektrolyt-NRTL-Modell
W	Wasser

Definitionen

Pauschale Beladung der Flüssigphase:

$$\bar{m}_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} + x_{\text{HCO}_3} + x_{\text{Carbamat}} + x_{\text{OXA}} + x_{\text{HEOD}}}{x_{\text{Amin}} + x_{\text{AminH}^+} + x_{\text{Carbamat}}}$$

Abweichung zwischen pauschaler Einwaage und Messung

$$\Delta x_{\text{Amin}}^{\circ} = \frac{\bar{x}_{\text{Amin, Einwaage}} - (x_{\text{Amin}} + x_{\text{AminH}^+} + x_{\text{Carbamat}})_{\text{Messung}}}{\bar{x}_{\text{Amin, Einwaage}}}$$

Abstract

Removing sour gases such as carbon dioxide or hydrogen sulphide from flue gases is a task of great industrial importance. Typical applications are found in the production of synthesis gas or in cleaning of natural gas. In the light of the Kyoto protocol and the greenhouse effect, removing carbon dioxide from the exhaust gases of fossil-fuelled electric power plants becomes more and more important. This requires the cleaning of gas streams of new orders of magnitude, which is a challenge for the separation processes.

Separation processes like removing sour gases are usually performed by reactive absorption by means of aqueous amine solutions in which sour gases are mostly bound chemically. For designing such absorption processes, physical property models are needed which are able to correctly describe the vapor-liquid equilibrium as well as the chemical reactions in the liquid phase.

Despite being used successfully for more than four decades, the chemistry in the liquid phase between amine, water and carbon dioxide is still not fully understood. Literature does not provide sufficient quantitative data on the complex reaction system in the liquid phase. Due to the lack of an appropriate analytical method, literature data are often derived from indirect analysis. The formation of byproducts and degradation reactions are often neglected despite they are of great industrial importance. Furthermore, formulated amines are of increasing importance. Describing such mixtures of two or more amines will only be successful with reliable information on the chemical reactions.

Quantitative online NMR spectroscopy is the only promising methods to gather detailed information on the complex reactive mixtures containing amine and carbon dioxide. While with gas chromatography only the overall concentrations of amine and carbon dioxide can be determined, with NMR spectroscopy the true concentrations of the most species in the liquid phase can be obtained quantitatively. In particular molecular amine and its carbamate can be distinguished as well as molecular carbon dioxide and bicarbonate. Online coupling to the process equipment provides non-invasive measurements under industrially relevant conditions concerning temperature, pressure and concentration. Systems containing amine, water and carbon dioxide were investigated by NMR spectroscopy by only a few researchers. Rochelle and Bishnoi [10], [11], [13], Ermatchkov et al. [47] and Poplsteinova [123] have performed systematic, quantitatively reliable investigations using conventional NMR spectroscopy with sample tubes. The present work is the first in which online NMR spectroscopy is used for studies of reactive absorption of carbon dioxide in aqueous amines.

An apparatus was designed for determining the speciation in aqueous mixtures of amine, water and carbon dioxide by NMR spectroscopy. It mainly consists of a thermostated and pressurizable cell that is connected to the NMR spectrometer and that contains the aqueous solution of amines. The pressure in this cell is controlled by a plunger, so that there is only liquid phase in the cell. The amount of carbon dioxide and amines is determined by weighing. The connection to the NMR probehead is realized by a capillary which leads from the cell to NMR and back. This enables a direct and non-invasive observation of the speciation in the cell.

With this apparatus chemical equilibrium of carbon dioxide (CO₂) in aqueous solutions of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), N-methyldiethanolamine (MDEA) and piperazine (PIP) were investigated. The temperature ranged between 20 °C and 80 °C, the amine concentration between 20 and 40 mass percent and the overall CO₂ loading between 0,0 and 1,3 mol_{CO₂}/mol_{Amin}. In all cases, the formation of byproducts was observed.

Physical properties of systems containing amine, water and carbon dioxide are usually described by G^E models which account for the chemical reactions and the ionic species in the liquid phase. In this work, the extended Pitzer model and the electrolyte NRTL model are used. Due to the lack of appropriate analytical methods, parameter sets that are published in the literature were determined only from overall amine and carbon dioxide concentration, temperature and carbon dioxide partial pressure. The prediction of the speciation from these models therefore often diverges from the measured values. Using the speciation data obtained by NMR spectroscopy and on published data of the vapor-liquid equilibrium, new interaction parameter sets for the extended Pitzer model were determined. In addition to that, the formation of byproducts was included in the models.

Equilibrium constants were determined from the NMR data for the formation of the byproducts 2-oxazolidone, 3-hydroxyethyl-2-oxazolidone and dimethyl-diethanolamine. Furthermore, new values for the equilibrium constants for the formation of MEA-carbamate and DEA-carbamate, for the protonation of DEA were determined. Simulation with the extended Pitzer model gives good results for the vapor-liquid equilibrium in the systems MEA-H₂O-CO₂ (interaction parameter set by Jou et al. [70]) and MDEA-H₂O-CO₂ (interaction parameter set by Pérez-Salado et al. [116]). In the latter system, the vapor-liquid equilibrium is correlated very well, but the predicted speciation in the liquid phase does not fit to the experimental data. So a new set of interaction parameters was determined from literature VLE data and speciation data obtained in the present work by NMR spectroscopy for this system and also for DEA-H₂O-CO₂.

The G^E models optimised for representing ternary systems were used for the prediction of speciation and vapor-liquid equilibrium of quaternary systems. The simulation results were compared to speciation data from NMR spectroscopy from the present work and VLE data from the literature. Speciation and vapor-liquid equilibrium of MDEA-MEA-H₂O-CO₂ are

described very well by the extended Pitzer ([70] and this work) model as well as by the electrolyte NRTL model (Austgen et al. [5], [6]). The electrolyte NRTL model (Austgen et al. [5], [6], Bishnoi [10]) predicts the speciation of MDEA-DEA-H₂O-CO₂ and MDEA-PIP-H₂O-CO₂ better than the extended Pitzer model (parameter sets from this work and by Pérez-Salado et al. [117]), which, however, correlates the vapor-liquid equilibrium much better in both cases.

The data obtained in this work by NMR spectroscopy provide a data basis for the true species concentration in the liquid phase of the preferentially used amines. New parameter sets were determined for the extended Pitzer model in order to correlate correctly the speciation as well as the vapor-liquid equilibrium. For the first time, the formation of byproducts has been included. Simultaneous correlation of chemical and phase equilibrium in systems containing amine, water and carbon dioxide was proved to be possible. Both electrolyte NRTL and extended Pitzer model describe the chemistry correctly. The correlation of the CO₂ partial pressure revealed no systematic differences between the models used in this work. As the published VLE data scatter strongly, further improvement of any G^E model will depend on the availability of reliable VLE data. Due to its simple structure and thermodynamically consistency, the extended Pitzer model seems to be the best available choice for an optimized correlation of chemical and vapor-liquid equilibrium.

1 Einleitung

Die Entfernung saurer Gase wie Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff aus Abgasströmen ist eine in der industriellen Technik wichtige Trennaufgabe, z.B. in der Abgasreinigung bei der Synthesegasherstellung oder bei der Aufarbeitung von Erdgas. Durch die Diskussion um den Treibhauseffekt rückt zunehmend auch die Entfernung von Kohlendioxid aus Abgasen fossil befeuerter Kraftwerke ins Blickfeld. Dabei müssen Gasströme in bislang nicht erreichten Größenordnungen behandelt werden. Für die dazu eingesetzten Verfahren stellen sich also neue Herausforderungen.

Für die Aufgabe, saure Gase aus Abgasströmen abzutrennen, haben sich Reaktivabsorptionsverfahren durchgesetzt, die mit wässrigen Aminlösungen arbeiten. Die sauren Gase liegen in diesen Absorptionsmitteln vorwiegend chemisch gebunden vor. Zur Auslegung derartiger Verfahren werden Stoffdatenmodelle benötigt, die die thermodynamischen Eigenschaften sowohl hinsichtlich des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts als auch der chemischen Reaktionen zutreffend beschreiben.

Trotz des jahrzehntelangen erfolgreichen Einsatzes von Reaktivabsorptionsverfahren mit wässrigen Aminlösungen zur Abtrennung saurer Gase sind die bei der Absorption in der Flüssigphase ablaufenden Vorgänge nicht vollständig verstanden. Zuverlässige quantitative Angaben über das auftretende Reaktionsnetzwerk sind in der Literatur kaum zu finden und beruhen oftmals nur auf indirekten Analysen. Insbesondere die Problematik der Entstehung von Neben- und Degradationsprodukten ist von großem industriellem Interesse. Zudem kommen vermehrt so genannte formulierte Aminlösungen zum Einsatz, bei denen durch Mischungen mehrerer Amine bestimmte Eigenschaften des Lösungsmittels erzielt werden. Deren thermodynamische Beschreibung ist sinnvoll nur mit zuverlässigen Angaben über die chemischen Reaktionen möglich.

Die quantitative Online-NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, detaillierte Informationen über die chemischen Vorgänge in den komplexen reagierenden Mischungen aus Amin, Wasser und Kohlendioxid zu erhalten. Die NMR-Spektroskopie ermöglicht die quantitative Bestimmung der wahren Spezieskonzentrationen. Insbesondere bei der Unterscheidung der im Reaktionsgleichgewicht vorliegenden Spezies molekulares Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat sowie der Unterscheidung von molekularen Formen der Amine und Carbamaten ist die NMR-Spektroskopie allen anderen analytischen Verfahren überlegen. Durch die Online-Kopplung an Versuchsanordnungen besteht zudem die Möglichkeit, noninvasiv unter technischen Bedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und

pauschaler Zusammensetzung zu messen. In der vorliegenden Arbeit wird ohne deuterierte Lösungsmittel mit unverdünnten, wässrigen Lösungen bei teilweise sehr hohen Elektrolyt-Konzentrationen gearbeitet, was hohe Anforderungen an die Messungen stellt. Bislang wurden nur wenige NMR-spektroskopische Untersuchungen an Aminlösungen durchgeführt. Quantitative, systematische Messungen wurden von Rochelle und Bishnoi [10], [11], [13], Ermatchkov et al. [47] und Poplsteinova [123] durchgeführt. Messungen an technischen Systemen in Verbindung mit einer Online-Kopplung wurden auf dem Gebiet der Reaktivabsorption bislang nicht durchgeführt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Messungen der Speziesverteilung in der Flüssigphase kohlendioxidhaltiger wässriger Aminlösungen im Reaktionsgleichgewicht durchgeführt. Die Messungen erfolgen bei Bedingungen, die auch im industriellen Einsatz anzutreffen sind. Untersucht werden wässrige Lösungen von Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) bzw. N-Methyldiethanolamin (MDEA) sowie wässrigen Lösungen von MDEA und MEA, MDEA und DEA bzw. MDEA und Piperazin (PIP). Der Aminanteil in der unbeladenen Lösung liegt zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent, die pauschale CO_2 -Beladung zwischen 0,0 und 1,3 $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$, der Temperaturbereich zwischen 20 °C und 80 °C, der Druck beträgt bis zu 25 bar. Die Messungen liefern die wahren Spezieskonzentrationen sowohl für die bekannten Hauptreaktionen als auch einiger Nebenprodukte.

Die Modellierung der Stoffeigenschaften erfolgt mit G^E -Modellen, die die Reaktionen in der Flüssigphase mit den dabei entstehenden ionischen Spezies berücksichtigen. In der vorliegenden Arbeit werden das erweiterte Pitzer-Modell sowie das Elektrolyt-NRTL-Modell verwendet. Die in der Literatur vorhandenen Parametersätze für diese Modelle sind mangels geeigneter analytischer Verfahren nur anhand pauschaler Messgrößen wie Temperatur, CO_2 -Partialdruck und pauschaler Amin- und CO_2 -Konzentrationen parametrisiert. Die Vorhersagen der Speziesverteilung weichen daher teilweise deutlich von den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werten ab. Auf Basis der gemessenen wahren Spezieskonzentrationen und von in der Literatur veröffentlichten Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht wird das Erweiterte Pitzer-Modell neu parametrisiert. Zudem erfolgt eine Erweiterung des Modells um die jeweils beobachteten Nebenreaktionen. Zum Vergleich werden zusätzlich Simulationsrechnungen mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell durchgeführt.

Das Ziel dieser Arbeit besteht zum einen in der Schaffung einer verlässlichen Basis experimenteller Daten, zum anderen in der Bereitstellung physikalisch-chemisch sinnvoller Stoffdatenmodelle zur Beschreibung von Speziesverteilung und Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht in CO_2 -haltigen wässrigen Aminlösungen im Hinblick auf eine verbesserte Prozessauslegung.

2 Grundlagen

2.1 Absorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen

2.1.1 Hintergrund

Das Trennverfahren der Absorption basiert auf der selektiven Löslichkeit einer oder mehrerer Gaskomponenten in einem Lösungs- bzw. Absorptionsmittel (Solvent). An den Absorptionsprozess schließt sich in der Regel ein Desorptionsschritt an, in dem das Lösungsmittel wieder gereinigt wird. Die Absorption erfolgt entweder auf physikalischem Wege oder, unterstützt durch Reaktionen zwischen Lösungsmittel und absorbiertem Gas, auf chemischem Wege. Diese Verfahren werden als Reaktivabsorption bezeichnet. Im Allgemeinen eignen sich Absorptionsverfahren, die auf physikalischem Wege arbeiten, besonders für Gasströme mit Partialdrücken über 5 - 10 bar, während Reaktivabsorption üblicherweise bei niedrigeren Partialdrücken zum Einsatz kommen.

Der Anteil an CO_2 im Abgas kohlegefeuerter Kraftwerke liegt bei ca. 10 - 12 Volumenprozent, bei gasgefeuerten bei ca. 3 - 4 Volumenprozent, in anderen Anwendungsfällen wie Synthesegas- oder Ammoniakherstellung oftmals noch darunter. Für die Abtrennung saurer Gase aus solchen Gasströmen haben sich Reaktivabsorptionsverfahren durchgesetzt, die mit basischen wässrigen Aminlösungen arbeiten. Neben einfachen Lösungen, bestehend aus jeweils einem Amin und Wasser, kommen vermehrt auch so genannte Blends oder formulierte Amine zum Einsatz. Dabei dient jeweils ein Amin mit hoher Aufnahmekapazität als Speicherverbindung und ein weiteres als Promotor zur Beschleunigung der Absorption.

2.1.2 Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen

Für den Einsatz in der Reaktivabsorption wurde eine Vielzahl von verschiedenen Aminen in der Literatur beschrieben, viele davon befinden sich auch im industriellen Einsatz. Entsprechend ihrer molekularen Struktur lassen sich die Amine in verschiedene Klassen mit unterschiedlichen Eigenschaften einteilen. In der vorliegenden Arbeit wurden stellvertretend für die jeweiligen Klassen vier der gebräuchlichsten Amine ausgewählt und untersucht, siehe Abbildung 2.1.

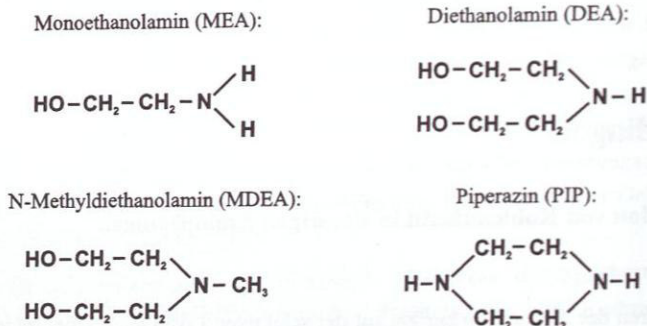


Abbildung 2.1: Strukturformeln der untersuchten Amine MEA, DEA, MDEA und PIP.

Monoethanolamin (MEA) ist das „klassische“ Amin der Reaktivabsorption. Es gehört zu den primären Aminen, es ist chemisch gesehen ein einfach substituiertes Ammoniak-Molekül. MEA wird bereits seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt (DuPart et al. [42], [43], Jou et al. [70], z.B. im CO₂ Recovery Process (ABB Lummus Global Inc., Gemmins [51]) oder in der Reinigung von Erdgas vor dessen Verflüssigung. Seine Vorteile liegen in der hohen Reaktivität und der Fähigkeit, auch kleinste Spuren (weniger als 50 ppm) an sauren Gasen entfernen zu können. Die niedrige Molmasse minimiert den notwendigen Lösungsmittelstrom. Nachteilig sind der hohe Energiebedarf bei der Desorption, die Neigung zu Degradation, die starke Korrosivität und die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit.

Das sekundäre Amin Diethanolamin (DEA) wurde eine Zeit lang als Ersatz für MEA gehandelt, da man sich davon einen geringeren Energieaufwand für die Desorption und eine geringere Degradationsneigung versprach. Es befindet sich auch heute noch im Einsatz, z.B. im HiPure Benfield Process (UOP, Gemmins [51]), sein Marktanteil ging jedoch seit Beginn der 1980er Jahre stark zurück (DuPart et al. [43]).

N-Methyldiethanolamin (MDEA) gehört als tertiäres Amin zu den sterisch gehinderten Aminen. Der Vorteil dieser Amine gegenüber primären und sekundären liegt in ihrer wesentlich höheren Aufnahmekapazität für saure Gase (Sartori und Savage [136]). Zudem lässt sich MDEA für die selektive Entfernung von H₂S verwenden, da die Kinetik der H₂S-Aufnahme sehr viel schneller ist als die von CO₂ (Blauwhoff et al. [14]). Der Marktanteil des MDEA nahm in den letzten 20 Jahren stark zu (Du Part et al. [43]), es ist heute das gebräuchlichste Amin. Einsatzbeispiele sind der aMDEA-Prozess (BASF AG) oder der Beavon-MDEA-Prozess (Parsons Energy & Chemicals Group, Inc., Gemmins [51]).

Zunehmend kommen so genannte formulierte Amine zum Einsatz, um die Energieeffizienz des Absorptionsprozesses zu steigern. Hierbei handelt es sich um Mischungen mehrerer Amine, deren Eigenschaften gezielt ausgenutzt und kombiniert werden. Stets wird dabei ein sterisch gehindertes Amin, meist MDEA, als Speicherverbindung genutzt sowie mindestens

ein reaktiveres Amin als Promotor. Dafür eignen sich z.B. MEA oder DEA (Chakravarty et al. [25], Critchfield [32], Murieta-Guevara et al. [104]). Auch das zyklische Amin Piperazin (PIP) kommt dafür zum Einsatz. Es besitzt zwei Stickstoffatome und somit zwei reaktive Zentren und ist entsprechend reaktiv, gegenüber den o.g. Aminen kann es in sehr geringer Konzentration verwendet werden. Beispiel ist der Activated-MDEA-Prozess (amDEA) der BASF AG (Appl et al. [2]), der u.a. in der Ammoniakproduktion eingesetzt wird.

2.1.3 Reaktionen in der Flüssigphase

Die Absorptionwirkung der Aminlösungen ist im Wesentlichen auf die in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen zurückzuführen. Im Folgenden werden die Reaktionsgleichgewichte aufgeführt, die sich bei der Absorption von CO_2 in wässrige Aminlösungen einstellen. Beim Lösen von CO_2 sind zunächst die Dissoziation des Wassers (I) und die Bildung von Hydrogencarbonat (II) und Carbonat (III) zu beachten.

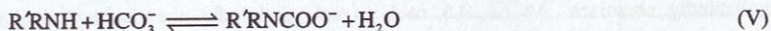


Diese Reaktionen laufen in allen betrachteten Systemen ab. Die Gleichgewichtskonstanten werden der Literatur entnommen, sie sind im Anhang B.1.1 und B.2.1 aufgeführt.

Alle Amine haben basischen Charakter, was die Aufnahme des sauren Gases CO_2 begünstigt. Durch Protonierung desamins (IV) verschiebt sich der Umsatz der Reaktionen (II) und (III) auf die Seite von Hydrogencarbonat bzw. Carbonat, was die Absorption von CO_2 fördert.

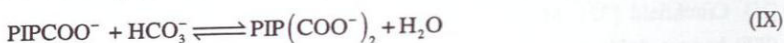


Bei primären und sekundären Aminen kommt es durch das freie H-Atom am Stickstoff zu einer Reaktion zwischen CO_2 und dem Amin selbst, es entsteht ein Carbamat (V).



Die Bildung von Carbamaten bei primären und sekundären Aminen begünstigt die Absorption von CO_2 zusätzlich. Daher sind Lösungen mit primären und sekundären Aminen im Gegensatz zu solchen mit tertiären Aminen in der Lage, auch Spuren von CO_2 zu lösen. Piperazin hat aufgrund zweier reaktiver Zentren insgesamt fünf verschiedene Möglichkeiten zu reagieren. Ein Piperazinmolekül kann einfach (VI) und doppelt (VII) protoniert werden, wobei letzteres nicht immer berücksichtigt wird. Es kann zu einer einseitigen (VIII) und zu einer beidseitigen (IX) Carbamatbildung kommen sowie zur Bildung eines Zwitterions (X), das auf der einen Seite protoniert ist, auf der anderen eine Carbamatgruppe besitzt.





Aufgrund dieser zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten und der geringen sterischen Hinderung besitzt Piperazin eine sehr schnelle CO_2 -Absorptionskinetik und eignet sich daher besonders als Promotor für tertiäre Aminlösungen.

2.1.4 Datenbasis

In den vergangenen Jahrzehnten wurden intensive Untersuchungen des Verhaltens CO_2 -beladener Aminlösungen durchgeführt. In der Literatur steht eine umfangreiche Datenbasis zu folgenden Größen zur Verfügung: Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht, isotherme Reaktionsenthalpie und Kinetik.

Als zentrale Größe des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht CO_2 -beladener wässriger Aminlösungen wird in der Literatur der CO_2 -Partialdruck p_{CO_2} über einer Aminlösung angegeben. Nur wenige Autoren geben den Gesamtdruck bzw. die Zusammensetzung der Gasphase an. Der Partialdruck p_{CO_2} ist ein Maß für die pauschale Löslichkeit, er wird im Allgemeinen als Funktion der Aminkonzentration in der unbeladenen Lösung, der pauschalen CO_2 -Beladung in $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ und der Temperatur angegeben. Die pauschale Löslichkeit ist für die Prozessauslegung der wichtigste Parameter, sie ermöglicht die Bestimmung der notwendigen Anzahl theoretischer Trennstufen. Nahezu alle bisherigen Phasengleichgewichtsmodelle sind daher auf die Wiedergabe von p_{CO_2} bei vorgegebener Temperatur und Zusammensetzung der Flüssigphase optimiert. Für die Auslegung von Prozessen über Gleichgewichtsstufenmodelle ist die Kenntnis dieses Wertes entscheidend und ausreichend. Die Zusammenhänge zwischen Partialdruck und Performance der Amine werden anhand Abbildung 2.2 diskutiert.

Reaktive primäre Amine wie MEA binden bei niedrigen Beladungen das gelöste Gas nahezu vollständig chemisch. Ab ca. $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ ist die chemische Aufnahmekapazität erschöpft, es kommt zu einem starken Anstieg des CO_2 -Partialdrucks. Das tertiäre Amin MDEA kann keine chemische Verbindung mit CO_2 eingehen, daher liegt p_{CO_2} bei niedrigen Beladungen deutlich höher als bei MEA. Der Anstieg des Partialdrucks mit der Beladung ist jedoch sehr viel flacher, bei $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ liegt p_{CO_2} um eine Größenordnung unter dem in einem vergleichbaren MEA-System. Es lässt sich also bei gleichem Druck mehr Gas in der Flüssigkeit aufnehmen, die Kapazität der tertiären Amine ist also höher. Sekundäre Amine wie DEA liegen im Verhalten zwischen primären und tertiären, sie haben eine höhere Kapazität als primäre und eine höhere Reaktivität als tertiäre Amine.

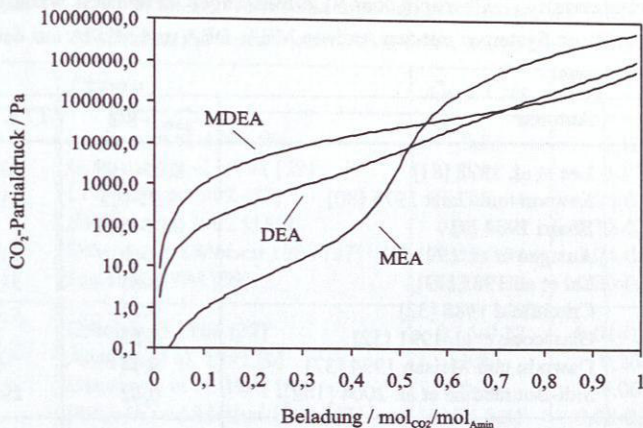


Abbildung 2.2: CO_2 -Partialdruck über wässrigen CO_2 -haltigen Aminlösungen mit $x_{\text{Amin}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Pitzer-1).

Zu den in dieser Arbeit behandelten Stoffsystemen wurden in den vergangenen Jahrzehnten zahlreiche Untersuchungen der pauschalen CO_2 -Löslichkeit durchgeführt. Eine Übersicht über die Untersuchungen geben Tabelle 2.1 (ternäre Systeme) und Tabelle 2.2 (quaternäre Systeme). Die Untersuchungen deckten weite Bereiche der Aminkonzentration, Temperatur und CO_2 -Beladung ab. Viele der Untersuchungen an DEA- und MDEA-Systemen sind Teil von Untersuchungen zur selektiven Absorption aus Gasströmen, die sowohl H_2S als auch CO_2 enthalten.

Tabelle 2.1: Übersicht über VLE-Messungen an ternären, wässrigen, CO_2 -haltigen Systemen mit den Aminen MEA, DEA und MDEA aus der Literatur.

System	Autoren	$x_{\text{Amin}}^0 / \text{g/g}$	T / K
MEA- H_2O - CO_2	Mason und Dodge 1936 [95]	0,03-0,74	273-348
	Muhlbauer und Monaghan 1957 [103]	0,15	298-373
	Jones et al. 1959 [66]	0,15	313-413
	Lee et al. 1974 [82]	0,15-0,30	313-413
	Lawson und Garst 1976 [80]	0,15-0,30	311-394
	Lee et al. 1976 [83]	0,06-0,30	298-373
	Isaacs et al. 1980 [65]	0,16	353-373
	Bhairi 1984 [9]	0,16	298-353
	Austgen et al. 1991 [6]	0,15	313-353
	Shen und Li 1992 [141]	0,15	313
	Dawodu und Meisen 1994 [37]	0,26	373
	Jou et al. 1995 [70]	0,30	298-373

Tabelle 2.1 (Fortsetzung): Übersicht über VLE-Messungen an ternären, wässrigen, CO₂-haltigen Systemen mit den Aminen MEA, DEA und MDEA aus der Literatur.

System	Autoren	x_{Amin}° / g/g	T / K
DEA-H ₂ O-CO ₂	Lee et al. 1972 [81]	0,05-0,81	298-393
	Lawson und Garst 1976 [80]	0,25-0,5	311-393
	Bhairi 1984 [9]	0,05-0,21	298
	Austgen et al. 1991 [6]	0,2	313-353
	Lal et al. 1985 [79]	0,21	313-373
	Critchfield 1988 [32]	0,21	298
	Glasscock et al. 1991 [52]	0,21	298
	Dawodu und Meisen 1994 [37]	0,44	373
	Sidi-Boumedine et al. 2004 [142]	0,42	298-348
MDEA-H ₂ O-CO ₂	Jou et al. 1982 [67]	0,23-0,50	298-393
	Bhairi 1984 [9]	0,12-0,23	298-388
	Chakma und Meisen 1987 [20]	0,50	373
	Critchfield 1988 [32]	0,23	298
	Austgen et al. 1991 [6]	0,29	313-373
	Glasscock et al. 1991 [52]	0,21	298
	McGregor und Mather 1991 [99]	0,50	373
	Shen und Li 1991 [141]	0,30	313-373
	Jou et al. 1993 [68]	0,35	313-393
	Dawodu und Meisen 1994 [37]	0,47	373-393
	Kuranov et al. 1996 [77]	0,24-0,47	313-373
	Rho et al. 1997 [128]	0,05-0,75	323-373
	Rogers et al. 1998 [131]	0,23-0,50	313-323
	Silkenbäumer et al. 1998 [143]	0,24	313
	Xu et al. 1998 [159]	0,35-0,50	313-373
	Lemoine et al. 2000 [84]	0,24	298
	Park and Sandall 2001 [110]	0,50	298-373
	Pérez-Salado et al. 2001 [116]	0,45-0,97	313-393
Sidi-Boumedine et al. 2004 [142]	0,26-0,47	298-348	

Tabelle 2.2: Übersicht über VLE-Messungen an quaternären, wässrigen, CO₂-haltigen Systemen mit den Aminen MEA, DEA, MDEA und PIP aus der Literatur.

System	Autoren	x_{MDEA}° / g/g	x_{Amin2}° / g/g	T / K
MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	Austgen et al. 1991 [6]	0,23	0,12	313-353
	Glasscock et al. 1991 [52]	0,41	0,17	293
	Li und Shen 1992 [87]	0,12-0,24	0,06-0,18	313-373
	Shen und Li 1992 [141]	0,06-0,18	0,12-0,24	313-373
	Dawodu und Meisen 1994 [37]	0,25-0,38	0,04-0,13	353-463
	Jou et al. 1994 [69]	0,00-0,30	0,00-0,30	298-393
MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	Critchfield 1988 [32]	0,16-0,22	0,01-0,06	298
	Austgen et al. 1991 [6]	0,23	0,20	313-353
	Glasscock et al. 1991 [52]	0,16	0,06	298
	Dawodu und Meisen 1994 [37]	0,24-0,35	0,08-0,21	353-463
	Murrieta-Guevara et al 1998 [104]	0,10-0,35	0,10-0,20	293-393
	Sidi-Boumedine et al 2004 [142]	0,38	0,08	298-248
MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	Xu et al. 1998 [159]	0,48	0,00-0,04	313-373
	Liu et al. 1999 [90]	0,16-0,54	0,01-0,06	303-363
	Bishnoi 2000 [10]	0,45	0,05	313-343
	Bishnoi und Rochelle 2000 [11]	0,00	0,05	313-343
	Bishnoi und Rochelle 2002 [13]	0,45	0,05	313
	Pérez-Salado et al. 2003 [117]	0,00	0,17-0,33	313-393

Die isotherme Absorptionenthalpie Δh^{sol} ist eine weitere Größe, die zur Prozessauslegung benötigt wird. Die Kenntnis von Δh^{sol} und der Wärmekapazität der Lösung ermöglicht eine Enthalpieberechnung und damit die Auslegung der Wärmetauscher und Verdampfer. Insbesondere für den im Desorptionsschritt notwendigen Energieaufwand liefert Δh^{sol} einen Anhaltspunkt. Je größer der absolute Wert, desto größer ist i.a. der Energieaufwand für die Strippping. In Tabelle 2.3 sind einige experimentelle Werte aufgeführt. Zum Vergleich sei hier auch die Verdampfungsenthalpie von reinem CO₂ bei 25 °C angegeben: $\Delta h_v(25^\circ\text{C}) = 5,35 \text{ kJ/mol}$.

Tabelle 2.3: Isotherme Absorptionenthalpien von CO₂ in wässrigen Aminlösungen:

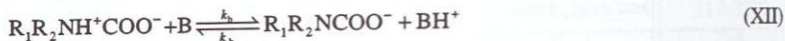
$x_{\text{Amin}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$ für ternäre Lösungen bzw. $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,27 \text{ g/g}$ und $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,07 \text{ g/g}$ für quaternäre (Carson et al. [18], Mathonat et al. [96], [97], Oscarson et al. [106]).

	MEA	DEA	MDEA	MDEA+MEA
$\Delta h^{\text{sol}}(25^\circ\text{C}) / \text{kJ/mol}_{\text{CO}_2}$	-82,0	-70,3	-48,7	-73,7
$\Delta h^{\text{sol}}(80^\circ\text{C}) / \text{kJ/mol}_{\text{CO}_2}$	-90,0	-75,0	-55,0	-

Die Kinetik der CO_2 -Umsetzung in der Flüssigphase wird im Wesentlichen durch die Bildung von HCO_3^- und von der Protonierung bzw. der Carbamatbildung am Amin bestimmt. Dabei wird die Bildung eines Zwitterions angenommen [35]:



Anschließend erfolgt die Deprotonierung des Zwitterions durch eine Base B, in diesem Fall Wasser, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine [89]:



Daraus wird folgender Ausdruck für die (pauschale) Reaktionsrate der Vorwärtsreaktion abgeleitet, formuliert in pauschalen Molaritäten:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}] \cdot [\text{CO}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_b \cdot [\text{B}]}} \quad (\text{2.1})$$

Für primäre und sekundäre Amine wird oft vereinfachend $k_{-1} \ll \sum k_b \cdot [\text{B}]$ angenommen. Da die Reaktionsrate für die Bildung von HCO_3^- unabhängig vom betrachteten Stoffsystem ist, kann die pseudo-first-order-Reaktionskonstante k_2 als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden, siehe Tabelle 2.4. Der Wert für Piperazin liegt nahezu eine Größenordnung über dem von MEA und DEA, die Umsetzung von CO_2 erfolgt mit diesem Amin am schnellsten. Für MDEA wird eine Reaktion zweiter Ordnung angenommen, die Reaktionskonstanten sind daher nicht vergleichbar.

Tabelle 2.4: Pseudo-first-order-Reaktionskonstanten bei 25 °C.

	$k_2 / \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{s}$	Quelle
MEA	7,0	Hikita et al. [59]
DEA	1,2	Sada et al. [135]
PIP	53,7	Bishnoi und Rochelle [11]

2.1.5 Messungen der Speziesverteilung

Im Gegensatz zu pauschalen Löslichkeitsmessungen von CO_2 in wässrigen Aminlösungen wurden bislang erst wenige Untersuchungen der wahren Speziesverteilung in der Flüssigphase von Systemen Amin- H_2O - CO_2 durchgeführt. Die Schwierigkeit liegt hier insbesondere darin, eine geeignete Analytik für die komplexe reagierende Mischung zu finden. In vielen Fällen war dies nicht möglich, so dass die Reaktionsgleichgewichtskonstanten oftmals nur an Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht angepasst wurden.

Über Messungen des pK_a -Wertes waren in der Vergangenheit bereits direkte, quantitative Untersuchungen der Protonierungsreaktionen möglich. Über potentiometrische Methoden (z.B. Anufrikov und Kuranov [1], Schwabe et al. [140]) bzw. aus Messungen der elektromotorischen Kraft (z.B. Bates und Pinching [7], Bower et al. [15], Hetzer et al. [58], Pérez-Salado und Maurer [114], Pérez-Salado [115]) wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Protonierungsreaktionen aller hier betrachteter Amine sowie der Bildung von Hydrogencarbonat und Carbonat bestimmt. Diese Werte werden in der vorliegenden Arbeit übernommen.

Für die gleichzeitige quantitative Bestimmung aller auftretender Spezies, insbesondere der Carbamate, hat sich die NMR-Spektroskopie bislang als einzig geeignete Analytik erwiesen. Alle bisher in der Literatur beschriebenen Messungen an Aminsyste men wurden in der „klassischen“ NMR-Technik mit Röhrchen-Probenkopf und deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Erste Messungen wurden von Batt et al. 1980 [8] und von Maddox et al. 1987 [91] durchgeführt. Sie untersuchten das System MEA - D₂O - CO₂ bzw. Systeme mit Deuteriochloroform als Lösungsmittel mit der mit dem Ziel, ein qualitatives Verständnis für die Vorgänge zu erhalten. Sartori und Savage 1983 [136] bestimmten Carbamatbildungskonstanten für MEA und DEA aus ¹³C-NMR-Messungen. Bishnoi [10] sowie Bishnoi und Rochelle [11], [13] führten einige ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen an den Systemen PIP-D₂O-CO₂ und MDEA-PIP-D₂O-CO₂ durch. Sie verifizierten damit ihre Modellvorhersagen für das System PIP-H₂O-CO₂ und bestimmten die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Bicarbamats. Cullinane 2002 [33] bzw. Cullinane und Rochelle [34] untersuchten die CO₂-Löslichkeit in deuterierter Kalilauge mit Piperazin als Promotor. Aus ¹H-NMR-Messungen leiteten sie CO₂-beladungsabhängige Vorfaktoren für die Pseudo-Carbamatbildungskonstanten für PIP ab. Ermatchkov et al. 2003 [47] führten systematische ¹H-NMR-Messungen am System PIP-D₂O-CO₂ durch und ermittelten daraus die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Carbamat, Zwitterion und Bicarbamat.

Suda et al. [148] führten als erste Messungen an wässrigen Systemen primärer und sekundärer Amine durch, um die Bildung der Carbamate quantitativ zu beobachten. Talzi und Ignashin [151] untersuchten Proben aus industriellen Anlagen mit ¹H- und ¹³C-NMR-Technik zum qualitativen Nachweis der Nebenproduktbildung am System MEA-H₂O-CO₂. Poplsteinova [123] untersuchte u.a. die Systeme MEA-H₂O-CO₂ und MDEA-H₂O-CO₂ mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie. Hier lag erstmals der Fokus auf der quantitativen Bestimmung sämtlicher Spezieskonzentrationen einschließlich Hydrogencarbonat und molekularem Kohlendioxid. Es wurde in druckfesten Röhrchen bei teilweise sehr hohen Beladungen gemessen. Die Verlässlichkeit der Daten bei Temperaturen von 20°C wurde als gut bezeichnet, bei höheren dagegen bezweifelt. Die gemessenen Speziesverteilungen dienten zur Überprüfung und Parametrierung eines G^E -Modells.

In der vorliegenden Arbeit werden systematische Untersuchungen an allen für den industriellen Einsatz relevanten Aminsystemen durchgeführt. Es kommen wässrige Lösungen zum Einsatz, auf deuterierte Lösungsmittel wird verzichtet. Die Online-Kopplung von NMR-Spektrometer und Versuchsapparatur ermöglicht noninvasive Messungen über weite Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereiche. Der Fokus liegt auf der quantitativen Bestimmung aller vorkommenden Spezies einschließlich eventueller Neben- und Degradationsprodukte. Die Ergebnisse dienen der Parametrierung eines G^E -Modells mit dem Ziel, quantitativ verlässliche Aussagen über die Speziesverteilung im Gleichgewicht und den CO_2 -Partialdruck zu erhalten.

2.1.6 Bildung von Neben- und Degradationsprodukten

Die Bildung von Neben- und Degradationsprodukten stellt im industriellen Einsatz von wässrigen Aminlösungen für die Sauer gaswäsche ein wichtiges Problem dar. Die Folgen sind neben dem Aminverlust verstärkte Korrosionsneigung insbesondere im Desorber, Fouling in Zonen geringer Strömungsgeschwindigkeit, verstärkte Neigung zu Schaumbildung und verminderte Aufnahmekapazität und erhöhte Viskosität des Solvents (Chakma et al. [19], DuPart et al. [42], Polderman et al. [121]). Die Degradation kann erhebliche Ausmaße annehmen, z.B. berichten Holub et al. [61] von Untersuchungen an einem Solvent mit MDEA und DEA, in dem 22 % der Amine als Abbauprodukte vorlag. Die stärkste Neigung zur Degradation haben Solvents mit DEA bzw. Blends aus MDEA und DEA, gefolgt von MEA und MDEA (Du Part et al [44]). Degradation wird begünstigt durch hohe Temperaturen, wie sie z.B. im Reboiler auftreten, hohe Sauer gaskonzentrationen und hohe Aminkonzentrationen (DuPart et al. [44], Holub et al. [61]).

Bei Sauer gaswäschen kommt es zu Reaktionen zwischen dem Amin und dem gelösten sauren Gas (CO_2 - oder H_2S -induzierte Degradation) sowie zwischen Sauerstoff und Amin (oxidative Degradation). In der Flüssigphase vorliegende Metallionen katalysieren Degradationsreaktionen. Die Bildung höhermolekularer Substanzen und so genannter heat-stable salts stellt eine weitere Ursache von Aminverlusten in industriellen Anlagen dar. Diese Substanzen haben meistens einen sehr hohen Siedepunkt und sind nur unter großem Aufwand wieder zu entfernen (Stewart und Lanning [146]), ihre Bildung ist stets irreversibel (Holub et al. [61], Hsu und Kim [62]). Ein weiterer Mechanismus ist die Vergiftung desamins durch SO_2 . Aufgrund seiner wesentlich höheren Affinität zu den Aminen blockiert dieses Molekül die reaktiven Zentren und setzt somit die Kapazität der Lösung zunehmend herab.

Jüngste Untersuchungen über die Degradation von MEA unter industriellen Einsatzbedingungen ergaben unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Talzi und Ignashin 2002 [151] benutzten die NMR-Spektroskopie zur Analyse von Proben aus industriellen Anlagen. Zusätzlich führten sie einige Laborexperimente mit CO_2 -, H_2S - und COS -gesättigten Proben durch. Als Hauptreaktion wiesen sie die reversible Bildung von 2-Oxazolidon nach. Die Komponenten 5-Amino-3-Azo-1-Pentanol, $\text{N,N}'$ -Di(hydroxyethyl)urea, 1-(2-

Hydroxyethyl)-2-Imidazolidinon und 1,3-Dioxolanon entstehen in irreversiblen Folge-Reaktionen. Talzi und Ignashin wiesen darauf hin, dass ein Großteil der Verunreinigungen auf Schwefelverbindungen zurückzuführen ist.

Strazisar et al. 2003 [147] benutzen GC-MS und Ionenchromatographie zur Untersuchung von Proben aus industriellen Anlagen. Sie wiesen ebenfalls 2-Oxazolidon und 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Imidazolidinon nach, allerdings in geringen Mengen. Im Unterschied zu den bisherigen Untersuchungen (Polderman et al. [121], Talzi und Ignashin [151]) fanden sie jedoch auch andere Degradationsprodukte und schlugen einen weiteren Reaktionsmechanismus vor. Carboxylsäure entsteht unter Sauerstoffeinfluss und führt zur Bildung von N-Acetyethanolamin. Über einen Radikalmechanismus entsteht daraus 2-Hydroxyethylamino-N-Hydroxyethyl-Acetamid. Dieses bildet über einen Ringschluss 1-Hydroxyethyl-2-Piperazinon bzw. 4-Hydroxyethyl-2-Piperizinon.

Untersuchungen zur oxidativen Degradation von MEA und deren Kinetik wurden von Chi und Rochelle 2001 [30] sowie Supap et al. 2001 [149] durchgeführt. Sie beschrieben einen Mechanismus, nach dem über die Zwischenstufen Peroxid-Radikal und Peroxid ein Imin und H_2O_2 entsteht, das zu Formaldehyd und NH_3 bzw. Hydroxyacetaldehyd und NH_3 weiterreagiert.

Zahlreiche Autoren haben Untersuchungen zur Degradation von DEA-Lösungen unter dem Einfluss saurer Gase vorgenommen (Hakka et al. [57], Hsu und Kim [62], Kennard und Meisen [72], [73], Kim und Sartori [75], Polderman und Steele [122]), die umfassendste stammt von Kennard und Meisen 1985 [73]. Sie bestimmten den Degradationsmechanismus und dessen Kinetik in Abhängigkeit von Aminkonzentration, Temperatur und CO_2 -Partialdruck. Insgesamt wiesen sie 14 verschiedene Abbauprodukte nach, davon drei in größeren Mengen. Sie schlugen mehrere Abbaumechanismen vor. Über einen molekularen Abbaueg reagiert DEA über DEA-Carbamat reversibel zu 3-Hydroxyethyl-2-Oxazolidone (HEOD). DEA-Carbamat reagiert ferner irreversibel weiter zu N,N,N-Trishydroxyethyl-Ethylendiamine (THEED), das seinerseits zu N,N-Bishydroxyethyl-Piperazine (BHEP) weiterreagieren kann. Über einen thermischen Abbaueg entsteht über die Zwischenstufe N-Hydroxyethyl-Ethylenimin (HEM) ebenfalls THEED und zusätzlich BHEAE. Der ionische Abbaueg bezieht den Einfluss des pH-Werts der Lösung mit ein. Mit einem vergleichbaren experimentellen Vorgehen kamen Hsu und Kim 1985 [62] zu ähnlichen Ergebnissen, sie wiesen aber zusätzlich die Bildung von Triaminen nach.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Chakma und Meisen 1988 [21] und 1997 [23] sowie Dawodu und Meisen 1996 [38] für MDEA durchgeführt. Sie bestimmten mittels Gaschromatographie und Massenspektroskopie 17 Abbauprodukte, die auf verschiedenen Wegen entstehen. Aus protoniertem und molekularem MDEA entstehen DEA und die instabile Zwischenstufe DMDEA (Gleichung (7)). DMDEA zerfällt zu N,N-Dimethylethanolamin (DMAE) und Ethylenoxid (EO) bzw. Ethylenglykol (EG). DEA

reagiert nach dem oben geschilderten Mechanismus zu Carbamat, HEOD, THEED und BHEP. DMAE reagiert ähnlich weiter wie MDEA, über eine Zwischenstufe bildet sich Methylaminoethanol (MAE) und Trimethylamin (TMA) sowie EO (Gleichung (9)). MAE bildet als sekundäres Amin seinerseits ein Carbamat.

Dawodu und Meisen 1996 [38] untersuchten Blends bestehend aus MDEA und MEA bzw. MDEA und DEA. Sie bestimmten fünf weitere Spezies, die nur in diesen quaternären Systemen vorkommen. Auch DuPart et al. 1999 [44] führten Studien an MDEA/DEA-Blends aus industriellen Anlagen und Laborversuchen durch. Sie fanden hauptsächlich DEA-Degradationsprodukte wie HEOD, THEED und BHEP. Untersuchungen zur oxidativen Degradation von MDEA, DEA und MEA wurden von Rooney et al. [132] durchgeführt. Sie beschreiben einen Mechanismus, der vom Amin über Glycolate zu Oxalaten führt.

2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (NMR: nuclear magnetic resonance) beruht auf dem Prinzip der Resonanz von Atomkernen. NMR-Spektren bieten eine Fülle von qualitativen und quantitativen Informationen bezüglich der funktionellen Gruppen und deren Anordnung im Molekül, die für die Strukturaufklärung in der Chemie von großem Nutzen sind. Als quantitative analytische Methode ist sie zunehmend auch für ingenieurtechnische Anwendungen interessant. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen kurz erläutert, für eingehendere Informationen sei auf die Literatur verwiesen (Claridge [31], Friebolin [50], Günther [55]).

Die Bedeutung der NMR-Spektroskopie für die quantitative Analytik wird oft unterschätzt. Im Gegensatz zu anderen Verfahren ist keine Kalibrierung erforderlich, gerade im Hinblick auf kurzlebige und nicht isolierbare Zwischenstufen ein unschätzbbarer Vorteil. Außerdem bietet sich dank der noninvasiven Messung die Möglichkeit, komplexe Reaktionsgleichgewichte zu beobachten, während viele andere Analysemethoden nur pauschale Zusammensetzungen wiedergeben können. Die hohe Dispersion der NMR-Spektroskopie erlaubt es, Signale chemisch sehr ähnlicher Molekülgruppen aufzulösen und zu unterscheiden. Die Genauigkeit der Messung hängt stark von den individuellen Bedingungen der Probe ab, ist aber oft besser als 1,0 % relative Abweichung in den Stoffmengenanteilen. Die Reproduzierbarkeit ist oft besser als 0,1 % (Maiwald et al. [94]).

2.2.1 Physikalische Grundlagen

Die Voraussetzung für ein Detektieren des Signals im NMR-Spektrometer ist eine ungerade Kernladungszahl der Atomkerne wie z.B. bei ^1H , ^{13}C , ^{17}O oder ^{19}F . Zusammen mit dem Kernspin L entsteht bei diesen Kernen ein magnetisches Moment μ . Kernspin und magnetisches Moment sind gequantelt und bestimmen die möglichen Zustände, die ein Atom im Magnetfeld einnehmen kann. Im einfachsten Fall sind dies genau zwei Zustände, z.B.

beim ^1H -Kern. Drehimpuls und magnetisches Moment werden im gyromagnetischen Verhältnis γ zusammengefasst.

$$\gamma = \frac{\mu}{L} \quad (2.2)$$

Je größer dieses Verhältnis ist, desto empfindlicher kann der entsprechende Kern untersucht werden. Beim Anlegen eines starken, zeitlich konstanten Magnetfelds B_0 richten sich die magnetischen Momente der Kerne in Richtung oder in Gegenrichtung von B_0 aus, wobei die in Feldrichtung von B_0 ausgerichteten eine niedrigere Energie haben als die entgegen ausgerichteten. Für die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (2.3)$$

Die Energie der elektromagnetischen Strahlung, die zum Übergang in den angeregten Zustand benötigt wird, liegt im Radiofrequenzbereich. Beim hier verwendeten Magneten mit $B_0 = 9,4 \text{ T}$ liegt die Protonenfrequenz bei 400 MHz, die von ^{13}C bei 100,7 MHz. Das Verhältnis der Anzahl der Kerne im Grundzustand N_α zur Anzahl der Kerne im angeregten Zustand N_β wird durch die Boltzmannverteilung beschrieben:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (2.4)$$

Abbildung 2.3 gibt schematisch die Populationen der Energieniveaus und die notwendige Energiedifferenz ΔE an. Hieraus ist zu erkennen, dass die Empfindlichkeit der Messmethode mit steigenden Feldstärken zunimmt. Gleiches gilt für tiefe Temperaturen.

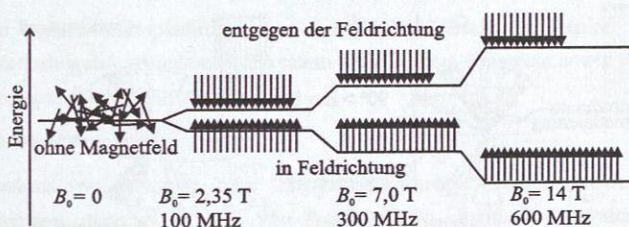


Abbildung 2.3: Population der Energieniveaus.

Beim Einbringen der Probe in das Magnetfeld stellt sich zunächst die Boltzmann-Verteilung ein, dabei bilden die magnetischen Momente μ die Kontur eines Doppelkegels. Die magnetischen Momente kreisen mit der Larmor-Frequenz bzw. Resonanzfrequenz um die Vorzugsachse in Richtung des B_0 -Feldes (z -Achse) und sind bezüglich der x - y -Ebene statistisch gleichverteilt. Die resultierende Magnetisierung hat wegen des geringen Überschusses an Atomkernen im energetisch günstigeren parallelen Zustand die gleiche

Orientierung wie das von außen angelegte Feld B_0 (longitudinale Magnetisierung), siehe Abbildung 2.4.

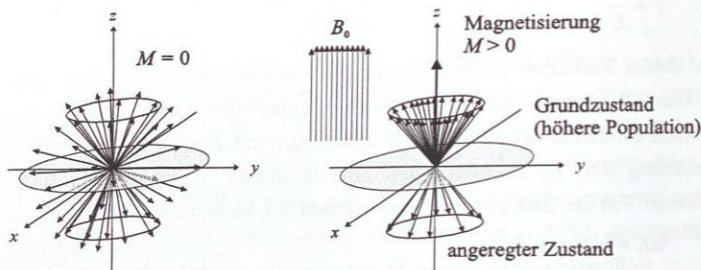


Abbildung 2.4: Longitudinale Magnetisierung.

Durch kurzzeitiges Einstrahlen einer elektromagnetischen Strahlung B_1 wird die Gesamtmagnetisierung um den Pulswinkel α ausgelenkt, siehe Abbildung 2.5 (a). Die Einstrahldauer wird so gewählt, dass der Pulswinkel $\alpha = 90^\circ$ beträgt und eine reine Quermagnetisierung erzeugt wird (transversale Magnetisierung) (Abbildung 2.5 (b)). Dazu werden vorab Experimente zur Bestimmung der nötigen Impulsdauer für einen solchen 90° -Puls durchgeführt.

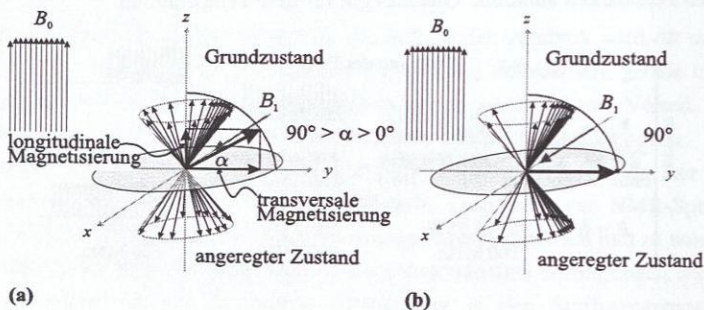


Abbildung 2.5: Anregung und Relaxation.

Nach Beendigung der Einstrahlung (auch Scan genannt) stellt sich nach einiger Zeit wieder die Boltzmann-Verteilung ein. Dabei nimmt die transversale Komponente der Gesamtmagnetisierung ab, und die longitudinale Komponente nähert sich wieder dem Grundzustand. Der Abfall der transversalen Komponente (FID, free induction decay) wird durch eine Empfängerspule detektiert. Da die transversale Magnetisierung mit der Larmor-Frequenz um die z-Achse kreist, wird von der Empfängerspule eine gedämpfte Sinusschwingung registriert. Diese stellt, über der Zeit aufgetragen, den FID dar. Dieser wird mittels diskreter Fourier-

Transformation aus dem Zeit- in den Frequenzbereich transformiert. Damit erhält man das NMR-Spektrum. Gegebenenfalls müssen zur Eliminierung des Grundrauschens mehrere Scans durchgeführt und deren Ergebnisse überlagert werden.

2.2.2 Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung ist die Grundlage der NMR-Spektroskopie als analytische Methode. Alle Atomkerne sind von einer abschirmenden Elektronenhülle umgeben, die je nach Strukturgruppe unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Daraus ergeben sich unterschiedlich starke lokale Magnetfelder mit der Folge, dass die Resonanzfrequenzen unterschiedlich groß sind. Die Resonanzfrequenz von Atomkernen hängt von ihrer Position im Molekül ab, daraus ergibt sich eine Fülle von Informationen über das betrachtete Molekül. Aus Gründen der Vergleichbarkeit von NMR-Spektren verschiedener Spektrometer mit unterschiedlichen Magnetfeldstärken wird diese Verschiebung der Resonanzfrequenzen als chemische Verschiebung δ angegeben. Als Referenz wird dafür meist Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (2.5)$$

Die chemische Verschiebung ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Zuordnung von Signalen. Je stärker die Protonen im Molekül abgeschirmt sind, zu desto höheren ppm-Werten sind die zugehörigen Signale im Spektrum verschoben.

2.2.3 Qualitative Informationen der Spektren

Im Folgenden werden exemplarisch einige Spektren dargestellt. In Kapitel 3.3.1 und in Anhang A.6 befinden sich zu jedem Stoffsystem zwei weitere Beispiele sowie Angaben über die chemischen Verschiebungen der Peaks.

Protonenspektrum

Bei der Aufnahme von Protonen- oder ^1H -Spektren werden sämtliche in den Molekülen enthaltene Protonen angeregt. Signale von Protonen, die chemisch äquivalent sind (z.B. aufgrund der Symmetrie des Moleküls), fallen zusammen. Protonen kommen mit einer Häufigkeit von 99,98 % aller Wasserstoffatome vor. Aufgrund des sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ergeben sich daher mit nur einem Scan bereits gute Spektren. Aufgrund des schnellen Protonenaustausches ist eine Unterscheidung von protonierten und nicht protonierten Formen von Aminen nicht möglich, die Signale beider Spezies addieren sich zu einem Signal. Ebenso sind die Signale von $-\text{OH}$ - oder $-\text{NH}$ -Gruppen sowie die von HCO_3^- aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht von denen des Wassers zu unterscheiden.

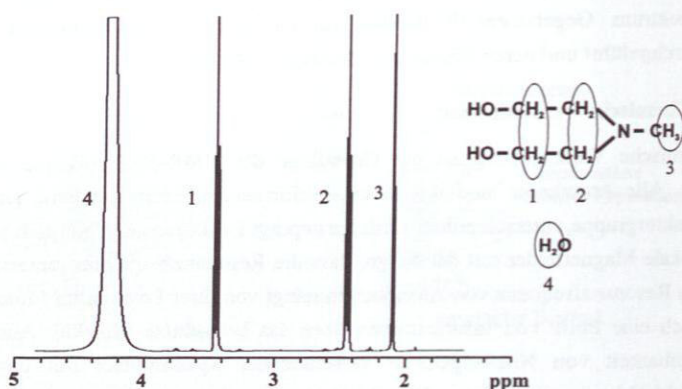


Abbildung 2.6: ^1H -Spektrum einer unbeladenen wässrigen MDEA-Lösung bei $T = 293$ K.

Kohlenstoffspektrum

Nur das mit einer Häufigkeit von 1,108 % aller Kohlenstoffatome vorkommende ^{13}C -Isotop ist NMR-aktiv. Dies hat zur Folge, dass Kohlenstoffspektren ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis haben als Protonenspektren. Erst durch die Überlagerung zahlreicher Spektren (ca. 500) sinkt das Grundrauschen auf akzeptable Werte, und die Peaks treten hervor. Auch im ^{13}C -Spektrum sind protonierte von nichtprotonierten Formen der Amine nicht unterscheidbar.

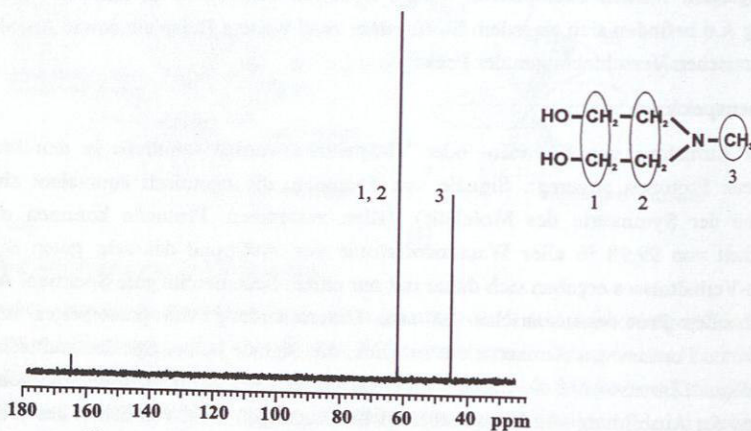


Abbildung 2.7: ^{13}C -Spektrum einer unbeladenen wässrigen MDEA-Lösung bei $T = 293$ K.

Feinstrukturen

Die Signalformen in NMR-Spektren sind meistens auch abhängig von anderen Kernen, die im beobachteten Molekül vorhanden sind. Es findet eine Kopplung über Bindungselektronen hinweg statt, was zu einer Feinaufspaltung der Signale führt. Diese liefert Informationen über die Struktur des Moleküls. Am Beispiel eines MDEA-Moleküls soll dies erklärt werden. Dieses Molekül erzeugt im Protonenspektrum drei Signale: jeweils eines für die HO-CH₂- und für die -CH₂-N Gruppe der beiden Ethanolketten sowie eines für die -CH₃-Gruppe. Die Protonen der HO-CH₂-Gruppe koppeln jeweils über die beiden C-Atome hinweg mit den beiden Protonen der -CH₂-N-Gruppe. Je nach Ausrichtung der koppelnden Spins kommt es zu einer Verschiebung des Signals gegenüber der mittleren Frequenz. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der jeweiligen Energieniveaus liefert die Statistik. Im betrachteten Fall sind dies drei Möglichkeiten, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 1:2:1 auftreten, es kommt somit zu einer Triplet-Aufspaltung. Kopplungen über N- oder O-Atome hinweg lassen sich nicht feststellen, daher unterliegt die -CH₃-Gruppe keiner Aufspaltung.

Bei der Interpretation von Protonenspektren müssen zudem Kopplungen zwischen C- und H-Atomen berücksichtigt werden. Sie werden als ¹³C-Satelliten bezeichnet. Diese Satelliten treten in definierten Abständen symmetrisch zu den Hauptsignalen auf, siehe Abbildung 2.8. Die Fläche unter beiden ¹³C-Satelliten macht entsprechend der Häufigkeit des ¹³C-Isotops 1,1% des gesamten Signals aus. ¹³C-Satelliten zeigen die gleiche Feinstruktur wie das zugehörige Hauptsignal.

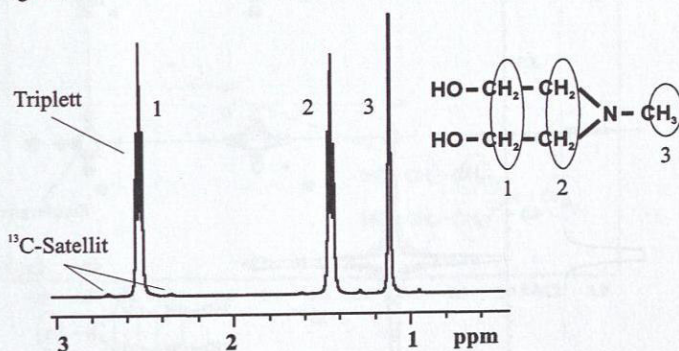


Abbildung 2.8: Triplet-Aufspaltung und ¹³C-Satelliten im Protonenspektrum einer unbeladenen MDEA-Lösung bei $T = 293$ K.

Auch in Kohlenstoffspektren lassen sich prinzipiell Aufspaltungen beobachten. Die chemische Verschiebung zwischen den einzelnen Signalen ist jedoch, verglichen mit denen in Protonenspektren, sehr groß. Dies führt zu schwer interpretierbaren Spektren. Da diese Informationen nicht benötigt werden, werden sie in Kohlenstoffspektren durch Breitband-Entkopplung unterdrückt.

^1H - ^1H -Korrelationsspektren

Die ^1H - ^1H -Korrelationsspektren sind ein wertvolles Hilfsmittel bei der Zuordnung der einzelnen Signale zu den beobachteten Molekülen. Sie erlauben im vorliegenden Fall Aussagen darüber, welche CH_2 -Gruppen nebeneinander angeordnet sind. Mit einer geeigneten Pulssequenz („gCOSY“) kann man die im vorangegangenen Kapitel erwähnten Kopplungen von Protonen über zwei C-Atome hinweg gezielt anregen und sichtbar machen. Bei diesen zweidimensionalen Spektren wird auf Ordinate und Abszisse jeweils das Protonenspektrum aufgetragen. Die Signale erhalten dadurch eine räumliche Struktur, sie werden als Höhenlinien dargestellt. Auf der Winkelhalbierenden erhält man das gewohnte Protonenspektrum. Koppelnde Kerne bilden zusätzlich sog. Kopplungs- oder Kreuzpeaks aus. Abbildung 2.9 zeigt ein Beispiel einer unbeladenen MDEA-Lösung mit einem koppelnden Signalpaar, das zu molekularem bzw. protoniertem Amin gehört.

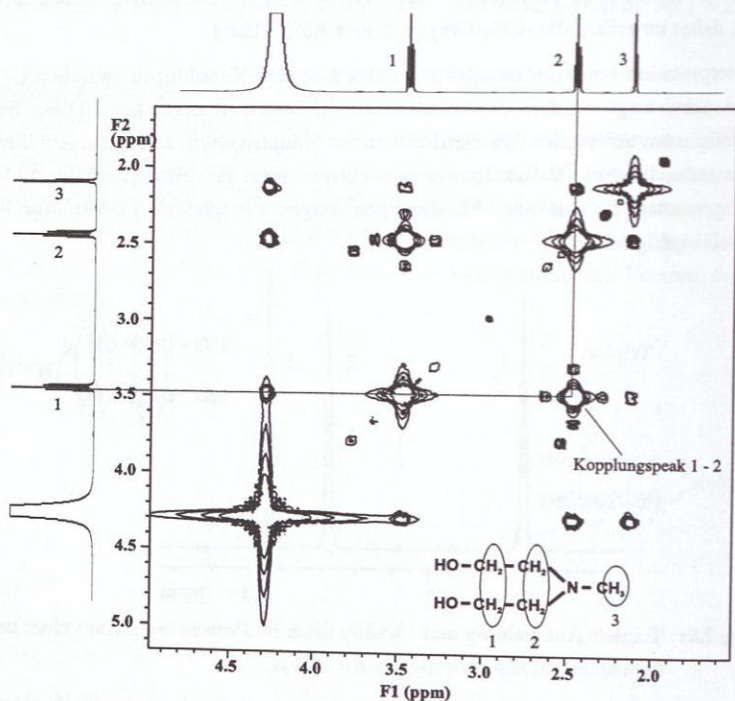


Abbildung 2.9: ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum einer unbeladenen wässrigen MDEA-Lösung bei $T = 293\text{ K}$.

^1H - ^{13}C -Korrelationspektren

^1H - ^{13}C -Korrelationspektren dienen dazu, Informationen aus Protonen- und Kohlenstoffspektren zusammenzuführen. Diese Spektren machen durch eine geeignete Pulssequenz („gHSQC“) die C-H-Kopplungen sichtbar, die auch für die ^{13}C -Satelliten verantwortlich sind. Im vorliegenden Fall kann man damit zuordnen, welche Signale zur selben CH_2 - oder CH_3 -Gruppe gehören. Abbildung 2.10 zeigt dies am Beispiel einer unbeladenen MDEA-Lösung.

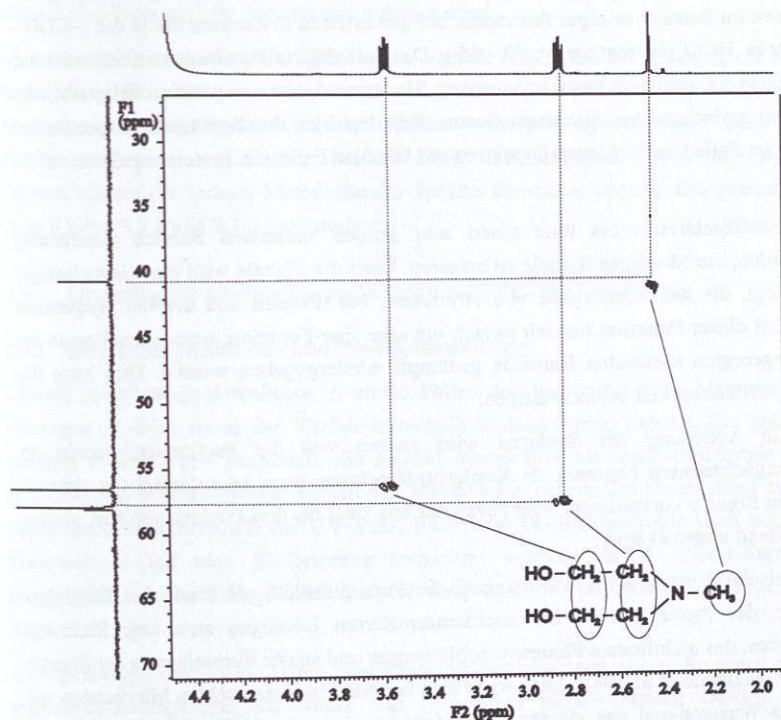


Abbildung 2.10: ^1H - ^{13}C -Korrelationspektrum einer unbeladenen wässrigen MDEA-Lösung bei $T = 293\text{ K}$.

2.2.4 Qualitative Informationen der Spektren

Einflussgrößen

Um quantitativ verwertbare Aussagen zu erhalten, muss sichergestellt sein, dass zwischen den einzelnen Scans ausreichend Zeit bleibt, damit die Magnetisierung aller Kerne wieder den Grundzustand erreichen kann. Diese Zeit wird Spingitterrelaxationszeit T_1 genannt und ist besonders bei Kohlenstoffspektren von Bedeutung. Sie hängt stark von verschiedenen Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol, Spin-Rotation oder Wechselwirkungen ungepaarter Elektronen ab. Bei den Kernen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen der Amine liegt die Spingitterrelaxationszeit im Bereich weniger Sekunden, bei quaternären C-Atomen wie in der $-\text{COO}^-$ -Gruppe oder in HCO_3^- beträgt sie ca. 30 - 45 s. Die Spingitterrelaxationszeiten müssen vorab durch geeignete Experimente bestimmt werden. Sie legen den pre-acquisition delay fest, also die Wartezeit zwischen den einzelnen Scans. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde diese im Falle von Kohlenstoffspektren auf 60 s, im Falle von Protonenspektren auf 3 s gesetzt.

Bei Kohlenstoffspektren muss über einen sehr großen spektralen Bereich gleichmäßig angeregt werden, um sämtliche Signale zu erfassen. Über die Signale wird eine Gewichtungsfunktion gelegt, die die Wiedergabe von Artefakten bei höheren und tieferen Frequenzen verhindert. Bei dieser Funktion handelt es sich um eine sinc-Funktion, weswegen Signale am Rand des angeregten spektralen Bereichs gedämpft wiedergegeben werden. Dies kann die quantitative Auswertbarkeit beeinträchtigen.

Die spektrale Auflösung der Spektren wird zudem von der maximalen Anzahl an Diskretisierungselementen begrenzt. In Kohlenstoffspektren kann es aufgrund der generell sehr schmalen Signale vorkommen, dass Peaks nur aus zwei bis drei Punkten gebildet werden und entsprechend ungenau sind.

Physikochemische Eigenschaften wie magnetische Suszeptibilität, pH-Wert oder Elektrolytkonzentration der Probe können bei hochkonzentrierten Lösungen zum sog. Radiation Damping führen, das nichtlineare Phasenverschiebungen und starke Verbreiterung der Signale zur Folge hat (Maiwald et al. [94]). Dies wirkt sich bei den hier untersuchten Mischungen vor allem auf das Wassersignal aus, dessen Quantifizierung in der vorliegenden Arbeit jedoch keine Rolle spielt.

Nicht zu letzt hängt die Signalbreite auch stark von der Homogenität des Magnetfelds im Probenvolumen ab. Für eine gute Auflösung muss daher zwingend eine sehr große Feldhomogenität sichergestellt sein (siehe Anhang A.5).

Auswertung der Spektren

Der Vorteil der NMR-Spektroskopie liegt darin, dass die Fläche der Signale direkt proportional zur Zahl der beobachteten Kerne ist. Zur Auswertung muss jedoch die Struktur

des betrachteten Moleküls bekannt sein. Kerne wie die drei Protonen in CH_3 -Gruppen sind chemisch äquivalent und nicht unterscheidbar, sie ergeben ein Signal. Dasselbe gilt beispielsweise für Protonen bzw. Kohlenstoffatome der CH_2 -Gruppen, die auf je einer der beiden Ethanolketten von DEA oder MDEA liegen. Auch sie sind äquivalent.

Die Signalgröße erhält man durch Integration der Flächen unter den Peaks. In den meisten Fällen kann dies durch numerische Integration geschehen. Insbesondere bei quaternären Lösungen kommt es beim Protonenspektrum jedoch zu Überlagerungen mehrerer Peaks. In diesen Fällen werden an die Peaks mehrere Gauß-Lorenz-Funktionen angepasst, wodurch oftmals eine Trennung der Signale erst möglich wird.

Über die stöchiometrischen Wertigkeiten der Signale erfolgt die Umrechnung auf so genannte Intensitäten, die wiederum proportional zur Stoffmenge des beobachteten Moleküls sind. Sämtliche in dieser Arbeit betrachteten Spezies erscheinen entweder im Protonen- oder im Kohlenstoffspektrum, manche in beiden. Diese Informationen lassen sich kombinieren, dadurch können die wahren Molanteile der Spezies berechnet werden. Das genaue Vorgehen ist in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 beschrieben.

2.3 Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie

2.3.1 Einsatz im Reaktions- und Prozessmonitoring

Obwohl die NMR-Spektroskopie in vielen Fällen den konventionellen Messtechniken weit überlegen ist, wird sie in der Verfahrenstechnik bislang wenig genutzt. Sie gehört zu den wenigen noninvasiven Methoden, die sowohl quantitative als auch strukturelle chemische Informationen über komplexe reagierende Mischungen liefern. Im Unterschied zu optischen Spektroskopieverfahren wie der UV-VIS-, NIR- oder IR-Spektroskopie kann bei der NMR-Spektroskopie auf eine Kalibrierung verzichtet werden, da die NMR-Signale direkt proportional zur Stoffmenge des Analyten sind und die Proportionalitätsfaktoren in aller Regel gleich sind.

Aussagekräftige analytische Daten lassen sich oft nur gewinnen, wenn die durch den Prozess gegebenen Bedingungen wie Druck und Temperatur nicht verändert werden. Durch die Entwicklung von Durchfluss-NMR-Zellen lässt sich eine direkte Kopplung von NMR-Spektrometer und Labor-, Technikums- oder Industrieanlage herstellen. Der Forderung einer noninvasiven und rückwirkungsfreien Messmethode kommt man damit sehr nahe. Derzeit verfügbare Zellen können bis zu 130 °C und 30 bar (Varian) bzw. 80 °C und 300 bar (Bruker) eingesetzt werden, auch für sehr aggressive Medien (Maiwald et al. [93], [94]).

Daneben bietet die Online-NMR-Technik Zeitvorteile gegenüber der klassischen NMR-Technik mit Röhrchen und anderen Analysemethoden. Es sind nur wenige Vorbereitungs-schritte zu erforderlichlich, die Temperierung der Probe und Homogenisierung des Magnetfelds vor jeder Messung entfällt.

Anders als bei der Routine-NMR-Spektroskopie, die meist auf qualitative Informationen abzielt, scheidet der sonst übliche Einsatz deuterierter Lösungsmittel bei der Untersuchung in verfahrenstechnischer Prozesse meist aus. Zum einen sind dafür Kostengründe verantwortlich, zum anderen ist der Einfluss deuterierter Lösungsmittel auf interessierende Gleichgewichte und Reaktionen oft unbekannt. Bei entsprechender Wahl der NMR-Parameter lassen sich jedoch auch unverdünnte, technische Lösungen untersuchen, auch solche mit hohen Elektrolytkonzentrationen und extremen pH-Werten. Daraus ergeben sich einige Besonderheiten gegenüber der Routine-NMR-Spektroskopie. Das Fehlen der üblichen Feld- bzw. Frequenzstabilisierung („Lock“) wird durch die hohe zeitliche Feldstabilität moderner Kryomagneten ausgeglichen. Die Homogenisierung des Magnetfelds („Shimmen“), ein meist sehr zeitraubender Schritt, kann weitgehend durch Protonen-Feldmapping automatisiert werden. Anhand der Analyse der Phasenverschiebung eines dominanten Lösungsmittelsignals können die wichtigsten Shim-Gradientenspulen für die entsprechende Probe optimiert werden. Dies wird durch das, im Gegensatz zum konventionellen 5-mm-Röhrchen, stets fixierte Probenvolumen zusätzlich erleichtert. Einflüsse durch magnetische Suszeptibilität, pH-Wert oder Elektrolytkonzentration der Probe können zum sog. Radiation Damping führen, das nichtlineare Phasenverschiebungen und starke Verbreiterung der Signale zur Folge hat. Mit geeigneten Einstellungen wie kleinem Pulswinkel oder bewusstem Verstimmen des Schwingkreises lassen sich diese Effekte minimieren (Maiwald et al. [94]).

2.3.2 Literaturübersicht

Applikationen der Online-NMR-Spektroskopie im Reaktions- und Prozessmonitoring werden von Maiwald et al. [92], [93], [94] beschrieben. Im Rahmen von Studien zur Reaktivdestillation wurde der Veresterung in reagierenden Mischungen Butanol, Essigsäure, Wasser und Butylacetat untersucht (Grob [53]). Für die technisch bedeutenden wässrigen oder methanolischen Formaldehydlösungen sind Kenntnisse der Kettenlängenverteilung der sich bildenden Oligomere (Ott et al. [107]) und der Umsetzungskinetik (Ott et al. [108]) für die Prozessauslegung von großer Wichtigkeit. Hier dient die NMR-Spektroskopie auch dem Prozessmonitoring bei der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren (Schilling et al. [139]).

2.4 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts

In der Literatur gibt es zahlreiche Ansätze, das Dampf-Flüssigkeit Gleichgewicht CO_2 -haltiger wässriger Aminlösungen zu modellieren. Alle neueren Ansätze berücksichtigen die sich in der Flüssigphase einstellenden Elektrolyt-Gleichgewichte, sämtliche Modelle wurden auf die Wiedergabe des Partialdrucks von CO_2 in der Gasphase optimiert. Bei den hier betrachteten Systemen handelt es sich um verhältnismäßig hoch konzentrierte Elektrolytlösungen mit teilweise dissoziierten Spezies. Kern aller Elektrolyt- G^E -Modelle ist die Theorie von Debye und Hückel 1923 [39], die die Nichtidealitäten in unendlich verdünnten Lösungen bis etwa $I^{(m)} = 0,005 \text{ mol/kg}$ prädiktiv aus elektrostatischen Größen

beschreibt. Empirische Erweiterungen nach Debye und Hückel 1923 [40], Guggenheim und Stokes 1958 [54] und Pitzer 1973 [119] erweitern den Gültigkeitsbereich auf bis zu etwa $I^{(m)} = 0,1 \text{ mol/kg}$. Für die Einbeziehung kurzreichweitiger Wechselwirkungen und den Übergang auf G^E -Modelle ohne Elektrolyte gibt es mehrere Ansätze. In der vorliegenden Arbeit werden das Elektrolyt-NRTL-Modell und das erweiterte Pitzer-Modell verwendet, für eine nähere Beschreibung, siehe Kapitel 2.4.2 und 2.4.3.

2.4.1 Modellierung chemisch reagierender Systeme

Im Folgenden werden die Grundlagen der Modellierung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten dargestellt, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Auf eine ausführliche Herleitung wird verzichtet, hierfür sei auf die Literatur verwiesen. Für die Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten reaktiver Mischungen gelten, sofern die Bildung fester Phasen vernachlässigt werden kann, allgemein die folgenden Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigphase:

- Thermisches Gleichgewicht:

$$T' = T'' \quad (2.6)$$

- Mechanisches Gleichgewicht:

$$p' = p'' \quad (2.7)$$

- Stoffliches Gleichgewicht:

$$\mu'_i = \mu''_i \quad (2.8)$$

- Chemisches Gleichgewicht in der Flüssigphase:

$$\sum_i \nu_{i,R} \mu'_i = 0 \quad R = 1 \dots N \quad (2.9)$$

Die chemischen Potentiale für die Komponenten der flüssigen Phase in Gleichungen (2.8) und (2.9) werden in einen Anteil im Referenzzustand und einen Korrekturterm, formuliert in Aktivitäten, aufgeteilt:

$$\mu'_i(T, p, \text{Konz.}) = \mu_i^{\text{ref}}(T, p) + R \cdot T \cdot \ln a_i(T, p, \text{Konz.}) \quad (2.10)$$

Für die Gleichgewichtsbedingung bzgl. des Stoffaustausches zwischen den beiden Phasen (2.8) ergeben sich die folgenden Ausdrücke. Für die gelösten Gase gilt das Henrysche Gesetz:

$$H_{i,LM}(T) \cdot \exp\left(\frac{v_{i,LM}^{\infty} \cdot (p - p_{LM}^S)}{R \cdot T}\right) \cdot x_i \cdot \gamma_i^* = p \cdot y_i \cdot \phi_i^* \quad (2.11)$$

und für die Komponente(n) des Lösungsmittels das Raoult'sche Gesetz:

$$p_{LM}^S \cdot \phi_{LM}^S \cdot \exp\left(\frac{v_{LM}^S \cdot (p - p_{LM}^S)}{R \cdot T}\right) \cdot a_{LM} = p \cdot y_{LM} \cdot \phi_{LM}^* \quad (2.12)$$

Die chemischen Potentiale gelöster Gase und ionischer Komponenten werden auf unendliche Verdünnung im Lösungsmittel normiert. Für das Lösungsmittel wird eine Normierung im Sinne des Raoult'schen Gesetzes verwendet, d.h. im Referenzzustand liegt das Lösungsmittel in reiner flüssiger Form vor. Für das chemische Potential einer Komponente in der Gasphase wird als Referenzzustand das reine ideale Gas bei der Temperatur der Mischung und bei einem Standarddruck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ gewählt.

Unter Verwendung der Formulierung für die chemischen Potentiale der Komponenten in flüssiger Phase ergibt sich aus der Bedingung für das chemische Gleichgewicht (2.9):

$$K_a(T, p) = \exp\left(-\frac{1}{R \cdot T} \left(\sum_i \nu_{i,R} \cdot \mu_i^{\text{Ref}}(T, p) \right)\right) = \prod_i a_i^{\nu_{i,R}} \quad (2.13)$$

Der Einfluss des Drucks auf das chemische Potential einer in flüssiger Phase vorliegenden Komponente wird vernachlässigt, daher gilt:

$$K_a(T, p) \approx K_a(T) = \prod_i a_i^{\nu_{i,R}} \quad (2.14)$$

Die sich daraus für die jeweiligen Stoffsysteme ergebenden Gleichgewichtsbedingungen finden sich im Anhang.

2.4.2 Elektrolyt-NRTL-Modell

Das Elektrolyt-NRTL-Modell nach Chen und Evans [29] gehört zu den „Local Composition Models“ und wird häufig zur Beschreibung der Nichtidealitäten in starken Elektrolytlösungen eingesetzt. Das Modell basiert auf dem NRTL-Ansatz von Renon und Prausnitz 1968 [126], ihm liegen zwei grundsätzliche Annahmen über die Gitterstruktur der Flüssigkeit zugrunde. Aus der starken Abstoßung gleichartig geladener Ionen wird abgeleitet, dass die lokale Konzentration von Kationen in der Umgebung eines Kations gleich Null ist, entsprechendes gilt für Anionen. Ferner wird eine lokale Elektroneutralität angenommen. Dies bedeutet, dass die Verteilung von Anionen und Kationen um ein zentrales Molekül eine lokale Nettoladung von Null ergibt. Das Modell wurde von Chen et al. 1986 [29] für die Beschreibung von teilweise dissoziierten Systemen und von Mock et al. 1986 [102] sowie Scaufaire et al. 1989 [138] für gemischte Lösungsmittel erweitert. Parameter für die hier betrachteten Systeme wurden von der Gruppe Rochelle ermittelt, u.a. für MEA-/DEA-H₂O-CO₂ von Austgen et al. 1989 [5], für MDEA-H₂O-CO₂ von Posey und Rochelle 1997 [124], für quaternäre Systeme von Austgen et al. 1991 [6], für MDEA-PIP-H₂O-CO₂ von Bishnoi 2000 [10] bzw. Bishnoi und Rochelle 2000 [11] bzw. 2002 [13].

Die Aktivitäten der Komponenten in der Flüssigphase aus Gleichung (2.14) werden dabei in Molanteilen formuliert, entsprechend sind auch die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen molanteilsbasiert formuliert:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i^{(x)} \quad (2.15)$$

Sowohl Wasser als auch Alkanolamin werden als Lösungsmittel betrachtet, alle anderen Spezies als gelöste oder ionische Komponenten. In der Literatur sind keine Henry-Konstanten für die Löslichkeit von CO_2 in reinen Alkanolaminen vorhanden, außerdem wird ein allgemein gültiger Referenzzustand für ionische Spezies in wässrigen Lösungen der verschiedensten Amine angestrebt. Daher wird für ionische Spezies die unendliche Verdünnung in Wasser als Standardzustand verwendet. Dies führt zu einer unsymmetrischen Normierung. Für die Komponenten des Lösungsmittels ist der Aktivitätskoeffizient nach Raoult normiert:

$$\gamma_i^{(x)} \rightarrow 1 \text{ für } x_i \rightarrow 1 \quad (2.16)$$

Für gelöste und ionische Komponenten gilt für die unendliche Verdünnung in Wasser (Normierung nach „Henry“, Kennzeichnung durch *):

$$\gamma_i^{(x)*} \rightarrow 1 \text{ für } x_w \rightarrow 1 \quad (2.17)$$

Der Ansatz für die molare Gibbssche Exzessenthalpie setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$g^{E*} = g_{\text{PDH}}^{E*} + g_{\text{BORN}}^E + g_{\text{NRTL}}^{E*} \quad (2.18)$$

Die elektrostatischen Wechselwirkungen mit langen Reichweiten zwischen Ion und Ion werden durch folgenden, auf dem Debye-Hückel-Ansatz beruhenden, von Pitzer [119], [120] erweiterten und in Molanteilen formulierten Term beschrieben:

$$g_{\text{PDH}}^{E*} = -R \cdot T \cdot \sum_k x_k \cdot \left(\frac{1000}{M_{\text{LM}}} \right)^{0.5} \cdot \frac{4 \cdot A_\phi \cdot I^{(x)}}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I^{(x)}}) \quad (2.19)$$

Die Konstante A_ϕ ist eine Funktion von relativer Dielektrizitätskonstante und Dichte des gemischten Lösungsmittels, bestehend aus molekularem Amin und Wasser, $I^{(x)}$ die Ionenstärke, ausgedrückt in Molanteilen. Um den Übergang vom Referenzzustand der unendlichen Verdünnung im gemischten Lösungsmittel auf unendliche Verdünnung in reinem Wasser herzustellen, wird der Born-Term eingeführt (Robinson und Stokes [129]):

$$g_{\text{BORN}}^E = R \cdot T \cdot \left(\frac{e^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{LM}}} - \frac{1}{D_w} \right) \cdot \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} \right) \cdot 10^{-2} \quad (2.20)$$

Dabei ist D_{LM} die relative Dielektrizitätskonstante des gemischten Lösungsmittels, D_w diejenige von reinem Wasser. Die Summe der Gleichungen (2.19) und (2.20) geben die Wechselwirkungen mit langen Reichweiten wieder. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen werden durch den NRTL-Term in der Normierung nach Raoult wiedergegeben:

$$\frac{g_{\text{NRTL}}^E}{R \cdot T} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j \cdot G_{jm} \cdot \tau_{jm}}{\sum_k X_k \cdot G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \cdot \sum_j G_{jc,a'c} \cdot \tau_{jc,a'c}}{\left(\sum_{a'} X_{a'}\right) \cdot \left(\sum_k X_k \cdot G_{kc,a'c}\right)} +$$

$$\sum_{a'} X_{a'} \sum_{c'} \frac{X_{c'} \cdot \sum_j G_{ja,c'a} \cdot \tau_{ja,c'a}}{\left(\sum_{c'} X_{c'}\right) \cdot \left(\sum_k X_k \cdot G_{kc,c'a}\right)} \quad (2.21)$$

Die Konzentrationsmaße sind effektive Molanteile, es gilt $X_j = x_j \cdot C_j$ mit $C_j = |z_j|$ für Ionen und $C_j = 1$ für Moleküle. Der Parameter G aus Gleichung (2.21) berechnet sich zu:

$$G_{j,k} = \exp(\alpha_{j,k} \cdot \tau_{j,k}) \quad (2.22)$$

Das Modell enthält die Parameter Nonrandomness-Faktor α und Energieparameter τ . Nach Chen [27] werden dabei die binären Wechselwirkungsparameter $\tau_{m,m'}$ zwischen Molekül und Molekül sowie Molekül und Ionenpaar $\tau_{m,ac}$ bzw. $\tau_{ac,m}$ als anpassbar betrachtet. Für $\tau_{m,m'}$ und $\tau_{m,ac}$ bzw. $\tau_{ac,m}$ werden feste Werte benutzt. Die Wechselwirkungsparameter zwischen Molekül und Ion werden berechnet nach:

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad \text{bzw.} \quad G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (2.23)$$

Die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in der Flüssigphase für die Gleichungen (2.11) und (2.12) berechnen sich nach:

$$\ln \gamma_i^{(s)*} = \frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial (n \cdot g^{E*})}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (2.24)$$

Das von Chen und Evans [29] publizierte Ergebnis der Differentiation laut (2.24) enthält eine thermodynamischen Inkonsistenz (Asprion [4]). Die Parameter G_{cm} und G_{am} nach Gleichung (2.23) werden als Konstanten behandelt und nicht als konzentrationsabhängig. Dadurch fehlen in den Ausdrücken für die Aktivitätskoeffizienten einige Terme.

Die Gasphase wird mit einer kubischen thermischen Zustandsgleichung nach Redlich, Kwong, Soave [127], [145] beschrieben:

$$p = \frac{R \cdot T}{v-b} + \frac{a}{v^2 + b \cdot v} \quad (2.25)$$

Die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten in der Gasphase berechnen sich daraus nach:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{R \cdot T} \int_0^p \left(v_i - \frac{R \cdot T}{p} \right) dp \quad (2.26)$$

Die für dieses Modell verwendeten Parameter sind in Kapitel 3.6.1 und 3.6.4 aufgeführt, der vollständige Gleichungssatz befindet sich im Anhang B 1.

2.4.3 Erweitertes Pitzer-Modell

Das erweiterte Pitzer-Modell nach Edwards et al. [46] stellt einen weiteren, thermodynamisch konsistenten Ansatz dar, Nichtidealitäten in starken Elektrolyt-Lösungen zu beschreiben. Der ursprünglich von Pitzer [119] entwickelte, ionenstärkeabhängige Term dient als Ausgangspunkt für eine Taylorreihen-Entwicklung um den Entwicklungspunkt unendlicher Verdünnung. Dadurch werden zusätzlich Wechselwirkungen zwischen neutralen und geladenen bzw. neutralen und neutralen Spezies beschrieben. Wie im oben beschriebenen Elektrolyt-NRTL-Modell haben die binären und ternären Wechselwirkungsparameter keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Edwards et al. 1978 [46] erweiterten ihr früheres Modell auf schwache Elektrolyte, molekular gelöste Spezies und Salze (Bradley und Pitzer [16], Pitzer [120]). Das Modell enthält zwei anpassbare binäre und einen anpassbaren ternären Wechselwirkungsparameter. In der Gruppe Maurer wurde dieses Modell für zahlreiche Stoffsysteme parametrisiert, u.a. für MDEA-H₂O-CO₂ (Kuranov et al. 1996 [77], Pérez-Salado et al. 2001 [116]) und für PIP-H₂O-CO₂ (Pérez-Salado et al. 2003 [117]).

Die Aktivitäten aller Komponenten in der Flüssigphase (molekular gelöst oder ionisch) außer Wasser werden in Molalitäten formuliert, ebenso die Gleichgewichtskonstanten.

$$a_i = \frac{m_i}{m^o} \cdot \gamma_i^{(m)*} \quad (2.27)$$

Als Lösungsmittel wird Wasser betrachtet, molekulares Amin wird als gelöste Komponente betrachtet. Darüber hinaus wird angenommen, dass das Amin aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks nur in der Flüssigphase vorkommt. Entsprechend dient als Referenzzustand für gelöste und ionische Komponenten die unendliche Verdünnung in Wasser (Normierung nach „Henry“):

$$\gamma_i^{(m)*} \rightarrow 1 \text{ für } x_w \rightarrow 1 \quad (2.28)$$

Der Ansatz für die auf ein Kilogramm Wasser bezogene Gibbssche Exzess-Enthalpie für ionische und molekular gelöste Komponenten lautet wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{R \cdot T} = & f_1(I^{(m)}) + \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot (\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot f_2(I^{(m)})) \\ & + \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot \frac{m_k}{m^o} \cdot \tau_{ij,k} \end{aligned} \quad (2.29)$$

$f_1(I^{(m)})$ ist ein ausschließlich von der in Molalitäten formulierten Ionenstärke abhängiger modifizierter Debye-Hückel-Term:

$$f_1(I^{(m)}) = A_\varphi \cdot \frac{4 \cdot I^{(m)}}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I^{(m)}}) \quad (2.30)$$

$f_2(I^{(m)})$ ist eine empirische, von der Ionenstärke abhängige Funktion:

$$f_2(I^{(m)}) = \frac{2}{\alpha^2 \cdot I^{(m)}} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}} \right) \cdot \exp\left(-\alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}}\right) \right) \quad (2.31)$$

Die molalitätsbezogenen Aktivitätskoeffizienten erhält man durch Differentiation der Gibbssche Exzessenthalpie nach der Molzahl i:

$$\ln \gamma_i^{(m)*} = \frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial (M_w \cdot n_w \cdot g^E)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (2.32)$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser wird thermodynamisch konsistent mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \ln a_w = M_w \cdot \left(2 \cdot A_\varphi \cdot \frac{I^{(m)1.5}}{1 + b \cdot \sqrt{I^{(m)}}} - \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot \left(\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot \exp\left(-\alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}}\right) \right) \right. \\ \left. - 2 \cdot \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot \frac{m_k}{m^o} \cdot \tau_{i,j,k} - \sum_{i \neq W} \frac{m_i}{m^o} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Parameter $\beta_{ij}^{(0)}$ und $\beta_{ij}^{(1)}$ beschreiben binäre Wechselwirkungen zwischen molekular gelösten bzw. ionischen Spezies, der Parameter $\tau_{i,j,k}$ beschreibt ternäre Wechselwirkungen.

Die Gasphase wird mit einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung beschrieben:

$$Z_{\text{mix}} = 1 + \frac{p}{R \cdot T} \cdot B_{\text{mix}} \quad (2.34)$$

mit:

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{ij} \quad (2.35)$$

Für die Fugazitätskoeffizienten gilt daher:

$$\ln \varphi_i^s = \left(2 \cdot \sum_i y_i \cdot B_{ij} - B_{\text{mix}} \right) \cdot \frac{p}{R \cdot T} \quad (2.36)$$

Die für dieses Modell verwendeten Parameter sind in Kapitel 3.6.1 und 3.6.4 aufgeführt, der vollständige Gleichungssatz befindet sich im Anhang B 2.

2.4.4 Weitere Modelle

Einen einfachen, aber immer noch gebräuchlichen Ansatz stellt das Modell von Kent und Eisenberg 1976 [74] bzw. seine Erweiterung nach Park et al. 2002 [111] dar. In diesem Modell werden alle Realeffekte vernachlässigt, die Gleichgewichtskonstanten für die Amin-Reaktionen basieren auf Anpassungen an VLE-Daten. Von Li und Shen 1993 [88] wurden die

Gleichgewichtskonstanten um einen empirischen, beladungsabhängigen Faktor ergänzt und so das Modell auf Systeme mit MDEA erweitert.

Das in Kapitel 2.4.3 beschriebene erweiterte Pitzer-Modell ist eine Weiterentwicklung des Modell von Edwards et al. 1975 [45]. Im Gegensatz zu diesen enthält es nur einen anpassbaren Binärparameter, die Aktivität von Wasser wurde gleich dessen Molanteil gesetzt. Der Debye-Hückel-Term wurde um einen Ausdruck ergänzt, der die räumliche Ausdehnung der Ionen berücksichtigt. Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase werden mit einer Peng-Robinson-Zustandsgleichung berechnet. Dieses Modell wurde von Deshmukh und Mather 1980 [41] eingeführt und für die Beschreibung der Systeme MEA-H₂O-CO₂ (Jou et al. 1995 [70]), MEA/DEA/MDEA-H₂O-CO₂ (Weiland et al. 1993 [157]) und MDEA-PIP-H₂O-CO₂ (Liu et al. 1999 [90]) parametrisiert. Die Clegg-Pitzer-Gleichung, eine Variante mit dem Molanteil als Bezugsgröße, wurde auf TEA-H₂O-CO₂ (Li und Mather 1996 [85]) und MDEA-H₂O-CO₂ (Li und Mather 1997 [86], Lemoine et al. 2000 [84]) angewendet.

Für die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC existiert ebenfalls eine Erweiterung auf Elektrolyte. Aktivitätskoeffizienten für neutrale Spezies werden über den UNIFAC-Ansatz nach Fredenslund et al. 1975 [48] sowie einen Born-Term berechnet, für ionische Spezies über einen erweiterten Debye-Hückel-Term. Die Konsistenz wird über einen zusätzlichen, aus der Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung entstandenen Term hergestellt. Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase werden mit einer Peng-Robinson-Zustandsgleichung berechnet. Dieses Modell wurde von Poplsteinova 2004 [123] für die Systeme MDEA-H₂O-CO₂ und MEA-H₂O-CO₂ parametrisiert.

Weitere Ansätze sind das Quasichemical-Hole-Group-Modell nach Smirnova und Victorov 1987 [144] für MDEA-H₂O-CO₂ (Kuranov et al. 1997 [78]) oder Kombinationen von UNIQUAC und Pitzer-Modell für MEA-H₂O-CO₂ (Kaewsichan et al. 2001 [71]) und MDEA-H₂O-CO₂ (Vrachnos et al. 2004 [155]).

Da alle Modelle eine hohe Zahl an anpassbaren Parametern enthalten, gelingt die Korrelationen von Messwerten immer. Daher ist keine eindeutige Tendenz zugunsten oder zuungunsten eines der erwähnten Modelle erkennbar.

3 Experimentelle Untersuchung der Speziesverteilung in wässrigen Aminlösungen

3.1 Versuchsapparatur und Online-NMR-Spektroskopie

Abbildung 3.1 zeigt das Schema der eingesetzten Versuchsapparatur zur Bestimmung der Speziesverteilung mit Hilfe der quantitativen Online-NMR-Spektroskopie. Diese Apparatur wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und aufgebaut.

In der thermostatisierten, zu Beginn evakuierten Messzelle (Volumen 350 ml, Temperaturbereich 0 – 120 °C, Druckbereich 0 – 100 bar) wird eine unbeladene Aminlösung vorgelegt. Über einen mit Stickstoff beaufschlagten Verdrängerkolben wird der Messzelle von außen ein Druck aufgeprägt, wobei das Druckniveau so gewählt wird, dass in der Messzelle stets nur Flüssigphase vorhanden ist. Anschließend wird durch Umschalten der beiden Vierwegehähne V1 und V2 die Messzelle mit der temperierten Schlaufenleitung zum Probenkopf des NMR-Spektrometers (Daten siehe Anhang A.2) verbunden. Um gleichmäßige Durchmischung zu erreichen, wird die unbeladene Lösung einige Zeit umgepumpt. Anschließend wird CO₂ aus einem druckfesten Behälter über das Befüllsystem zugeben. Die Aufnahme des CO₂ in die Aminlösung wird durch einen Rührer in der Messzelle unterstützt, der Fortschritt kann durch zwei Schaugläser beobachtet werden. Erneutes Umpumpen für ca. 2-3 h stellt sicher, dass sich das Gleichgewicht bei der gewünschten Temperatur eingestellt hat (die CO₂-Absorption in Aminlösungen hat eine z.T. erhebliche Wärmetönung) und dass sowohl in der Messzelle als auch im NMR-Probenkopf dieselben Bedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Zusammensetzung herrschen. Druck und Temperatur werden über je eine Messstelle an der Messzelle und am NMR-Probenkopf kontrolliert. Anschließend werden bei ausgeschalteter Pumpe jeweils ein ¹H-, ein ¹³C- sowie ggf. ein gCOSY- und ein gHSQC-Spektrum mit der jeweils benötigten Anzahl von Scans aufgenommen. Nach diesen Messungen wird die Lösung nochmals für ca. 30 min umgepumpt und zu Reproduktionszwecken ein weiteres ¹H-Spektrum aufgenommen. Die CO₂-Beladung der Lösung wird dann schrittweise erhöht. Das Ende einer Messreihe ist erreicht, wenn bei dem durch die Stabilität des NMR-Probenkopfs bedingten Druck von ca. 25 bar CO₂ nicht mehr vollständig in Lösung zu bringen ist. Die Lösung wird dabei aufgrund der Lichtbrechung an den Mikroblasen undurchsichtig.

Die Mengenbestimmung erfolgt gravimetrisch. Die vorgelegte Menge Aminlösung wird durch Differenzwägung vor und nach der Befüllung bestimmt. Dabei werden die Toträume in der Anlage sowie das in der nicht evakuierbaren Kapillarleitung zum NMR befindliche Wasser berücksichtigt. Die Mengenbestimmung des CO₂ erfolgt ebenfalls durch Differenz-

wägung der Vorratspatrone. Die in den Leitungen der Anlage verbliebene Menge CO_2 wird über das ideale Gasgesetz bestimmt.

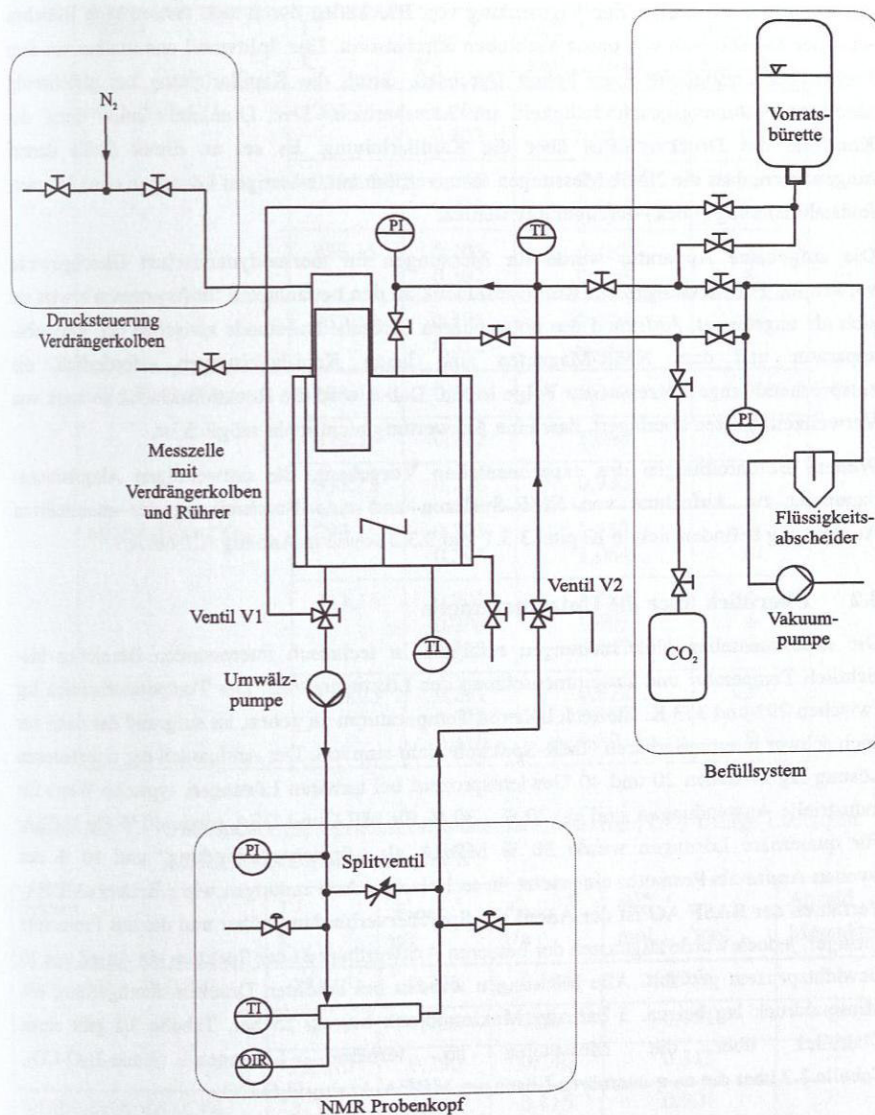


Abbildung 3.1: Schema der Versuchsanlage.

Die Online-Kopplung an das NMR-Spektrometer wird über eine temperierte Kapillarleitung hergestellt. Diese führt von der Messzelle zum NMR-Probenkopf und von diesem wieder zurück in die Messzelle. Zur Vermeidung von Blockaden durch sich festsetzende Bläschen wird der Messbereich von unten nach oben durchströmt. Das Splitventil unmittelbar vor dem Probenkopf ermöglicht einen hohen Durchsatz durch die Kapillarleitung bei gleichzeitig niedriger Strömungsgeschwindigkeit im Messbereich. Der Druckaufnehmer dient der Kontrolle des Druckverlustes über die Kapillarleitung. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die NMR-Messungen an unverdünnten, wässrigen Lösungen ohne Magnetfeldstabilisierung (Lock) durchgeführt werden.

Die aufgebaute Apparatur wurde für Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht verwendet. Für Messungen der Reaktionskinetik an den betrachteten Stoffsystemen erwies sie sich als ungeeignet. Aufgrund des notwendigen Sicherheitsabstands zwischen der Versuchsvorrichtung und dem NMR-Magneten sind lange Kapillarleitungen erforderlich, die entsprechend lange Totzeiten zur Folge haben. Daher wird die Reaktionskinetik so stark von Verweilzeiteffekten überlagert, dass eine Auswertung nicht mehr möglich ist.

Weitere Beschreibungen des experimentellen Vorgehens, die notwendigen Akquisitionsparameter zur Aufnahme von NMR-Spektren und eine Beschreibung der quantitativen Auswertung befinden sich in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 sowie in Anhang A.1 bis A.7.

3.2 Überblick über die Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten in technisch interessanten Bereichen hinsichtlich Temperatur und Zusammensetzung des Lösungsmittels. Der Temperaturbereich lag zwischen 293 und 353 K. Zu noch höheren Temperaturen zu gehen, ist aufgrund der dann nur noch schwer interpretierbaren NMR-Spektren nicht sinnvoll. Der Aminanteil der unbeladenen Lösung lag zwischen 20 und 40 Gewichtsprozent bei ternären Lösungen, typische Werte für industrielle Anwendungen sind ca. 20 % - 30 % für MEA und DEA sowie 40 % für MDEA. Für quaternäre Lösungen wurde 30 % MDEA als „Speicherverbindung“ und 10 % des zweiten Amins als Promotor eingesetzt. In technischen Anwendungen wie z.B. dem aMDEA-Verfahren der BASF AG ist der Anteil der Speicherverbindung höher und die des Promotors geringer, jedoch wurde zugunsten der besseren Auswertbarkeit der Spektren ein Anteil von 10 Gewichtsprozent gewählt. Alle Messungen wurden bei erhöhten Drücken durchgeführt, der Minimaldruck lag bei ca. 5 bar, der Maximaldruck bei ca. 25 bar. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Messungen an ternären Lösungen Amin-H₂O-CO₂, Tabelle 3.2 über die an quaternären Lösungen MDEA-Amin₂-H₂O-CO₂.

Tabelle 3.1: Untersuchungsprogramm für ternäre, wässrige, CO₂-haltige Lösungen mit MEA, DEA oder MDEA.

System	T / K	x_{Amin}° / g/g	$\bar{m}_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$ / mol _{CO₂} / mol _{Amin}	Anzahl Messpunkte.	
MEA-H ₂ O-CO ₂	293,15	0,204	1,074	8	
		0,302	0,974	12	
	313,15	0,195	0,833	10	
		0,295	0,762	8	
333,15	0,203	0,437	5		
	0,302	0,766	8		
353,15	0,195	0,576	6		
	0,312	0,510	6		
	DEA-H ₂ O-CO ₂	293,15	0,206	1,043	9
		313,15	0,222	1,060	9
333,15		0,228	0,932	7	
MDEA-H ₂ O-CO ₂	293,15	0,205	1,368	9	
		0,395	1,064	10	
	313,15	0,201	1,285	6	
		0,300	1,093	6	
		0,385	0,867	9	
	333,15	0,211	0,972	5	
		0,289	0,907	5	
0,410		0,891	8		

Tabelle 3.2: Untersuchungsprogramm für quaternäre, wässrige, CO₂-haltige Lösungen mit MEA, DEA, MDEA und PIP.

System	T / K	x_{MDEA}° / g/g	x_{Amin2}° / g/g	$\bar{m}_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$ / mol _{CO₂} / mol _{Amin}	Anzahl Messpunkte.
MDEA-MEA-H ₂ O-CO ₂	293,15	0,245	0,104	1,276	11
	313,15	0,286	0,088	0,751	8
	353,15	0,290	0,140	0,313	4
MDEA-DEA-H ₂ O-CO ₂	313,15	0,291	0,115	0,904	8
MDEA-PIP-H ₂ O-CO ₂	293,15	0,291	0,133	0,639	8
	313,15	0,297	0,098	0,776	9
	333,15	0,282	0,101	0,609	8

3.3 Auswertung der Spektren

3.3.1 Qualitative Auswertung

Die chemische Verschiebung ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Zuordnung von Signalen. In Protonenspektren sind z.B. die H-Kerne von Wasser weniger stark abgeschirmt und damit zu höheren ppm-Werten verschoben als alle anderen. Genauso sind die Protonen von CH_2 -gruppen, die neben $-\text{OH}$ -Gruppen liegen, weniger stark abgeschirmt als die neben $-\text{NH}_2$ -Gruppen. Protonen von CH_2 -Gruppen in Fünfringverbindungen sind wiederum schwächer abgeschirmt als die von CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft von $-\text{OH}$.

Auch in Kohlenstoffspektren liefern die chemischen Verschiebungen wichtige Hinweise auf die vorliegenden Strukturen. Kaum abgeschirmt, erscheinen die Signale von quaternären C-Atomen wie die $-\text{COO}^-$ -Gruppe von Carbamaten, HCO_3^- und die CO-Gruppe von Fünfringverbindungen bei sehr großen ppm-Werten. CO_2 ist etwas stärker abgeschirmt, daher erscheint dessen Signal bei geringeren ppm-Werten. Für die Signale der CH_2 -Gruppen gilt dasselbe wie bei Protonenspektren.

Die chemische Verschiebung hängt stark vom pH-Wert der Lösung bzw. deren Elektrolyteigenschaften ab. Sie ist im hier vorliegenden Fall somit auch ein Maß für den Protonierungsgrad der Amine. Mit zunehmender CO_2 -Beladung, also abnehmendem pH-Wert verschieben sich das im Protonenspektrum die Signale der $-\text{CH}_2$ -Gruppen der Carbamate gegenüber denen der molekularen bzw. protonierten Form hin zu niedrigeren ppm-Werten.

Aufgrund des schnellen Protonenaustausches zwischen molekularen und protonierten Formen der Amine sowie zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat sind diese Spezies in NMR-Spektren jeweils nicht voneinander zu unterscheiden. Dies gilt für jeweils alle funktionellen Gruppen sowohl in Protonen- als auch in Kohlenstoffspektren. Auch die Signale von Protonen, die Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser eingehen wie $-\text{OH}$ - oder $-\text{NH}$ -Gruppen, lassen sich nicht von denen des Wassers trennen.

Beispiele für NMR-Spektren der betrachteten ternären Systeme Amin- H_2O - CO_2 geben Abbildung 3.2 bis Abbildung 3.7. Weitere Beispiele für quaternäre Lösungen sowie Tabellen mit den typischen chemischen Verschiebungen finden sich im Anhang A.6.

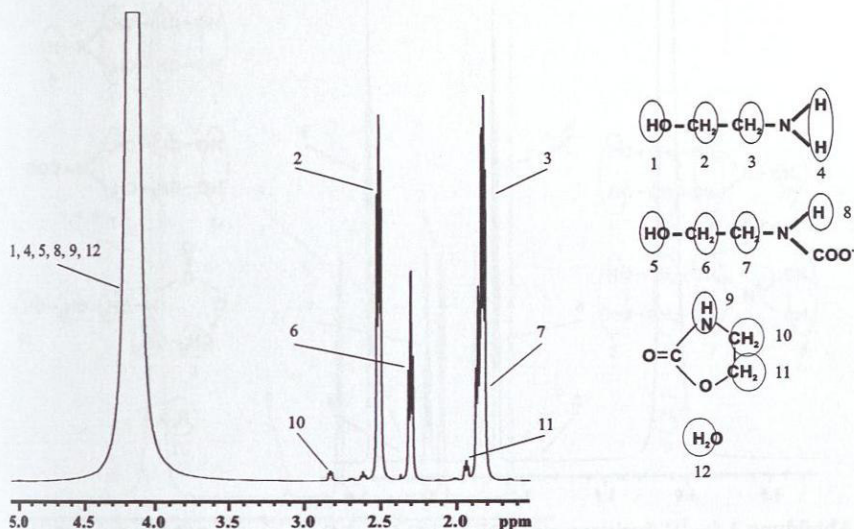


Abbildung 3.2: ^1H -Spektrum einer MEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$,
 $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,704 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$.

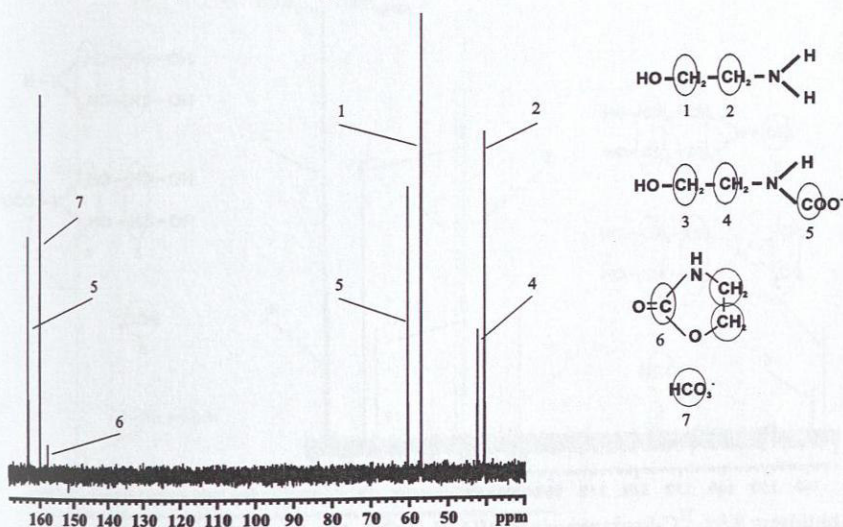


Abbildung 3.3: ^{13}C -Spektrum eines MEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$,
 $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,704 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$.

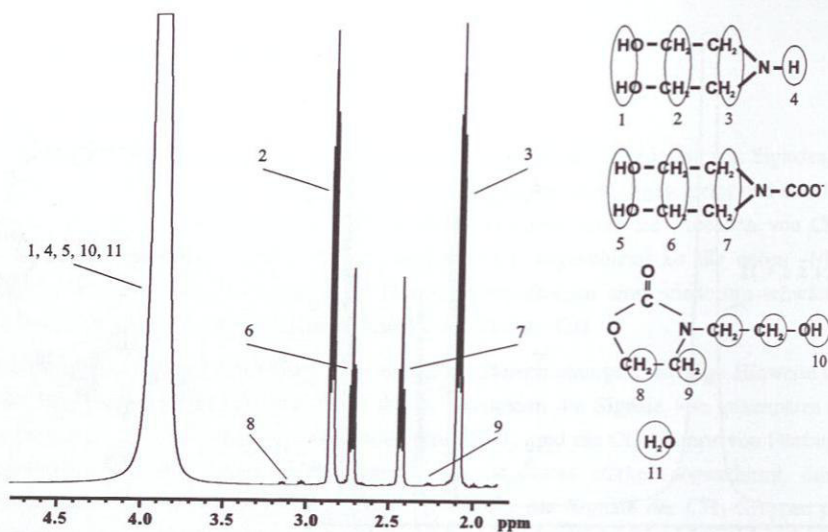


Abbildung 3.4: ^1H -Spektrum eines DEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313 \text{ K}$, $x_{\text{DEA}}^\circ = 0,2 \text{ g/g}$,
 $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,401 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{DEA}}$.

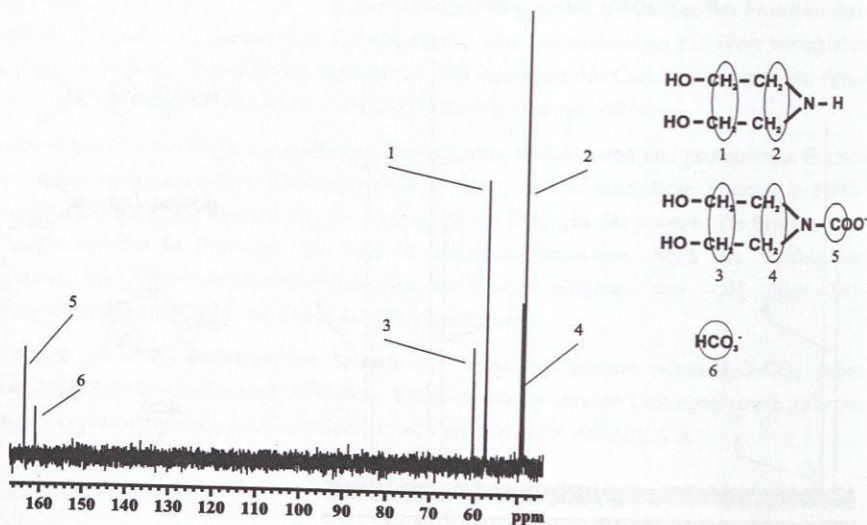


Abbildung 3.5: ^{13}C -Spektrum eines DEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313 \text{ K}$, $x_{\text{DEA}}^\circ = 0,2 \text{ g/g}$,
 $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,401 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{DEA}}$.

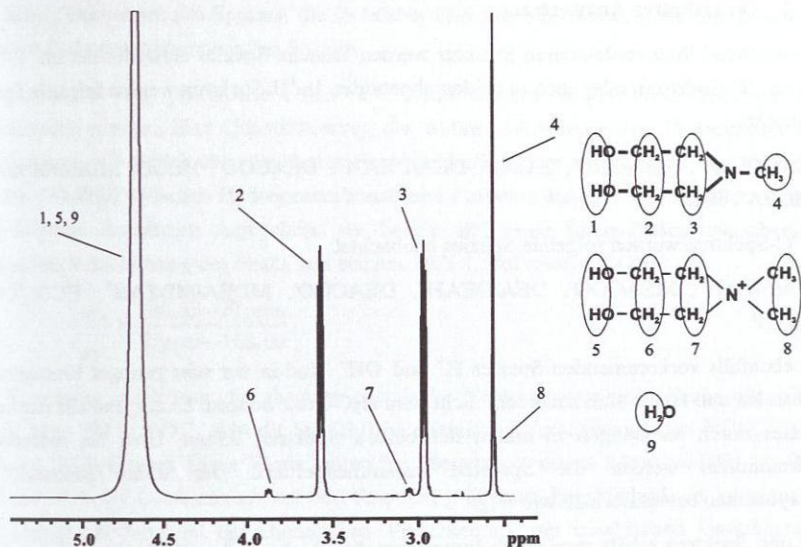


Abbildung 3.6: ^1H -Spektrum eines MDEA-H₂O-CO₂-Mischung. $T = 313\text{ K}$, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,3\text{ g/g}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,967\text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$.

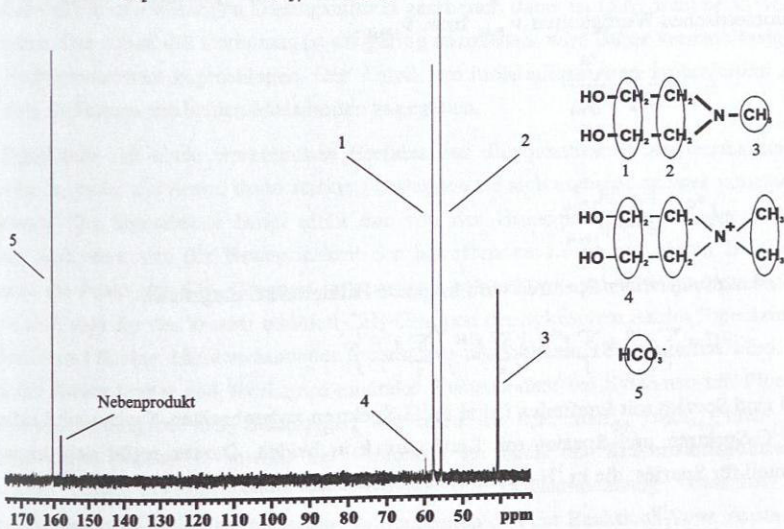


Abbildung 3.7: ^{13}C -Spektrum eines MDEA-H₂O-CO₂-Mischung. $T = 313\text{ K}$, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,3\text{ g/g}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,967\text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$.

3.3.2 Quantitative Auswertung

Entsprechend ihrer molekularen Struktur werden manche Spezies entweder nur im ^1H - oder nur im ^{13}C -Spektrum oder auch in beiden abgebildet. In ^1H -Spektren werden folgende Spezies beobachtet:

MEA/MEA H^+ , MEACOO $^-$, 2-OXA, DEA/DEAH $^+$, DEACOO $^-$, HEOD, MDEA/MDEAH $^+$, DMDEA $^+$, H $_2\text{O}$

In ^{13}C -Spektren werden folgende Spezies beobachtet:

MEA/MEA H^+ , MEACOO $^-$, DEA/DEAH $^+$, DEACOO $^-$, MDEA/MDEAH $^+$, HCO $_3^-$ /CO $_3^-$, CO $_2$, NP

Die ebenfalls vorkommenden Spezies H $^+$ und OH $^-$ sind in nur sehr geringer Konzentration vorhanden und lassen sich außerdem nicht vom H $_2\text{O}$ -Peak trennen. Damit sind alle relevanten Spezies durch Messungen in einem der beiden Spektren erfasst. Über die redundanten Informationen werden die Spektren zusammengeführt. Der wahre Molanteil der Komponenten berechnet sich wie folgt.

Aus den Spektren erhält man durch Integration die Fläche $A_{i,\text{Peak}}^{1\text{H}}$ (^1H -Spektren) bzw. $A_{j,\text{Peak}}^{13\text{C}}$ (^{13}C -Spektren) unter den Peaks. Die Umrechnung auf Intensitäten $I_i^{1\text{H}}$ bzw. $I_j^{13\text{C}}$ erfolgt über eine gewichtete Mittelwertbildung über alle Peaks n der jeweiligen Spezies mit den stöchiometrischen Wertigkeiten $v_{i,\text{Peak}}$ bzw. $v_{j,\text{Peak}}$.

$$I_i^{1\text{H}} = \frac{1}{n} \sum_n \frac{A_{i,\text{Peak}}^{1\text{H}}}{v_{i,\text{Peak}}} \quad (3.1)$$

bzw.

$$I_j^{13\text{C}} = \frac{1}{n} \sum_n \frac{A_{j,\text{Peak}}^{13\text{C}}}{v_{j,\text{Peak}}} \quad (3.2)$$

Zur Verknüpfung beider Spektren wird folgende Hilfsgröße C eingeführt.

$$C = \sum_i I_i^{1\text{H}} + \sum_j I_j^{13\text{C}} \cdot \left(\frac{\sum_k I_k^{1\text{H}}}{\sum_k I_k^{13\text{C}}} \right) \quad (3.3)$$

Dabei sind Spezies mit Laufindex i sind in ^1H -Spektren zu beobachten, Spezies mit Laufindex j in ^{13}C -Spektren und Spezies mit Laufindex k in beiden. Daraus ergibt sich der wahre Molanteil für Spezies, die in ^1H -Spektrum zu beobachten sind:

$$x_i = \frac{I_i^{1\text{H}}}{C} \quad (3.4)$$

und für Spezies, die ausschließlich in ^{13}C -Spektrum beobachtet werden:

$$x_j = \frac{I_j^{13\text{C}}}{C} \cdot \left(\frac{\sum_k I_k^{1\text{H}}}{\sum_k I_k^{13\text{C}}} \right) \quad (3.5)$$

Der Index j bezeichnet alle Spezies, die in beiden Spektren vorkommen, der Index k alle im jeweilige Spektrum vorkommenden Spezies.

Die molekulare bzw. protonierte Form desamins können in den NMR-Spektren nicht unterschieden werden. Eine Quantifizierung der wahren Molanteile von Hydrogencarbonat und Carbonat ist lediglich über die chemische Verschiebung der zugehörigen Peaks möglich. Für das Verhältnis zwischen Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen wurde von Holmes et al. [60] folgende Beziehung angegeben, sie beruht auf einer Interpolation zwischen der chemischen Verschiebung des Peaks von reinem HCO_3^- und reinem CO_3^{2-} :

$$\frac{c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{160,33 - \delta/\text{ppm}}{\delta/\text{ppm} - 168,09} \quad (3.6)$$

Die Konstanten bezeichnen die absolute chemische Verschiebung eines Peaks mit 100 % HCO_3^- bzw. 100 % CO_3^{2-} . δ ist die tatsächliche chemische Verschiebung des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Peaks im ^{13}C -Spektrum. Diese Werte gelten bei Messung in einem Lösungsmittel aus 90 % H_2O und 10 % D_2O , referenziert auf den Standard p-Dioxan. Die Methode ist aufgrund der sehr geringen Differenzen der chemischen Verschiebung mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Diese beträgt beispielsweise für den $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Peaks über den Bereich von 0,0 bis 1,3 $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ maximal 0,5 ppm. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem ohne Standard und mit rein wässrigen Lösungsmitteln gearbeitet, daher ist (3.6) nicht ohne weiteres anwendbar. Der Anteil des Carbonats ist als gering anzusehen, wird daher vernachlässigt und dem Hydrogencarbonat zugeschlagen. Der Anteil von molekularem und protoniertem Amin wird stets als Summe aus beiden Molanteilen angegeben.

Die Signalbreite hat einen wesentlichen Einfluss auf die quantitative Auswertbarkeit der Spektren. Je breiter die Peaks, desto stärker überlappen sie sich und sind schwer voneinander zu trennen. Die Signalbreite hängt nicht nur von der Homogenität des Magnetfelds ab, sondern auch stark von der Beweglichkeit der betreffenden Kerne und deren Bindungen. Während die Peaks der CH_2 -Gruppen in primären, sekundären und tertiären Aminen sehr schmal sind, sind die von Wasser und den CH_2 -Gruppen des zyklischenamins Piperazin sehr viel breiter und flacher. Mit zunehmender Ionenstärke und höheren Temperaturen werden die Peaks der Amine breiter und überlagern einander. Insbesondere bei Systemen mit Piperazin ist eine Auswertung bei CO_2 -Beladungen von mehr als 0,75 $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ nicht mehr möglich. Dieser Effekt ist sowohl bei Protonen- als auch bei Kohlenstoffspektren zu beobachten. Nach Svendsen [150] besteht ein Zusammenhang zwischen der Peakverbreiterung insbesondere bei hohen Temperaturen und der Reaktions- bzw. Austauschgeschwindigkeit. Je rascher der Austausch zwischen molekularem und protoniertem Amin sowie molekularem Amin und dessen Carbamat, desto breiter werden die zugehörigen Peaks.

Die Integration der Flächen unter den Peaks erfolgte meist durch numerische Integration. Bei sich überlappenden Peaks wurden Gauß-Lorentz-Peaks an die einzelnen Signale angepasst, wodurch in den meisten Fällen eine Trennung möglich war.

3.3.3 Fehlerdiskussion

Folgende Größen lassen sich für die Abschätzung der Genauigkeit heranziehen:

- Verhältnisse von Signalen einzelner Moleküle
- Vergleich Einwaage – Spektrum in Bezug auf Amine
- Vergleich Einwaage – Spektrum in Bezug auf CO₂-Beladung
- Vergleich von Protonen- und Kohlenstoffspektrum
- Reproduktionsgenauigkeit

Aufgrund der Proportionalität der Signale zur Anzahl der beobachteten Kerne müssen die Signale in bestimmten, ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen. Ein MDEA-Molekül erzeugt drei Signale für die Gruppen HO-CH₂-, -CH₂-N- und -CH₃. Im Protonenspektrum müssen diese im Verhältnis 4:4:3 stehen, im Kohlenstoffspektrum 2:2:1. Diese Verhältnisse weisen im ersteren Fall Abweichungen von < 1 %, im zweiten Fall Abweichungen < 5 % auf. Dies kann auf eine ungleichmäßige Anregung bzw. Gewichtung der einzelnen Signale zurückgeführt werden.

Über das Verhältnis des Wasser-Signals zum Signal des pauschalen Amins, gebildet aus der Summe aller vorkommenden Aminospezies, lässt sich die Amineinwaage überprüfen. Im Fall ternärer Stoffsysteme war die Abweichung stets kleiner als 2,5 %, bei quaternären Systemen im Bereich von 2,0 % für MDEA und 4,5 % für MEA, DEA oder PIP. Zu höheren Ionenstärken hin wurde die Abweichung größer. Dies wird auf den Effekt des Radiation Damping zurückgeführt, aufgrund dessen der Wasserpeak zu klein wiedergegeben wird. Eine Übereinstimmung von Einwaage und Spektrum lässt sich bei Bedarf durch Skalierung des Wasserpeaks erzielen.

Analog lässt sich die Einwaage des Kohlendioxids überprüfen. Hierzu wird der Quotient aus den Signalen von Carbamaten, Hydrogencarbonat und Kohlendioxid einerseits und Amin (molekular und protoniert) und Carbamat andererseits gebildet und mit der Einwaage verglichen. Die hierbei auftretenden Fehler sind unsystematisch und liegen bei ternären Lösungen unter 5 %, bei quaternären unter 10 %. Abhängig von der Temperatur, nimmt der Fehler jedoch mit steigender pauschaler Beladung zu. Im System MEA-H₂O-CO₂ beispielsweise bei 20 °C übersteigt er 10 % ab 0,97 mol_{CO₂}/mol_{MEA}, bei 40 °C ab ca. 0,76 mol_{CO₂}/mol_{MEA}, bei 60 °C ab ca. 0,61 mol_{CO₂}/mol_{MEA}. Bei quaternären Systemen lag die Abweichung zwischen CO₂-Einwaage und Messung bei bis zu 12 %. Die Gründe dafür liegen hier in der oftmals schlechten Trennbarkeit der Peaks von molekularem Amin und Carbamat.

Insbesondere bei Systemen mit PIP tritt dieses Problem auf, da alle Piperazin-Spezies breite, flache Signale erzeugen.

Das Verhältnis von Amin zu Carbamat muss beim Vergleich von Protonen- und Kohlenstoffspektren stets gleich sein. Wie die Abweichungen zwischen eingewogener und gemessener CO_2 -Beladung sind auch diese Fehler auf schlecht trennbare Peaks zurückzuführen. Die Genauigkeit der Quantifizierung des nicht identifizierten Nebenprodukts, das in Systemen mit MDEA auftrat, beträgt nur etwa 30 %, da der Wert nur auf einem einzigen, schlecht integrierbaren Peak im ^{13}C -Spektrum beruht.

Die Reproduktionsgenauigkeit der Spektren war, bezogen auf die Integralverhältnisse, stets besser als 0,5 %.

Generell gilt, dass alle Fehler mit steigender Ionenstärke und höheren Temperaturen zunehmen. CO_2 -Beladungen größer $1,2 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ bei 293,15 K bzw. $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ bei 353,15 K sind generell aufgrund der sich stark überlagernden und nicht mehr trennbaren Peaks nicht mehr auswertbar. Die Maximalmenge an CO_2 hängt zudem vom benutzten Amin ab, Spektren von Lösungen mit MDEA oder DEA sind generell besser auswertbar als solche mit MEA, die von ternären Mischungen sind besser auswertbar als die von quaternären.

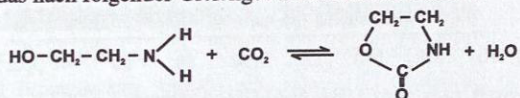
Tabellen mit den Abweichungen zwischen Einwaage und Messung von Amin und Kohlendioxid befinden sich im Anhang C.

3.4 Identifizierung der Nebenprodukte

In allen in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messreihen kam es bei höheren CO_2 -Beladungen zur Bildung von Nebenprodukten. Die Versuche fanden stets unter idealisierten Bedingungen wie Luftabschluss, Vermeidung von Schwefelverbindungen und dem ausschließlichen Einsatz von nur einem reinen sauren Gas statt. Daher kann es sich nur um solche Nebenprodukte handeln, die (unter Sauerstoffabschluss) aus den eingesetzten Aminen, Wasser und Kohlendioxid entstehen.

3.4.1 System MEA - H_2O - CO_2

Das im Ternärsystem MEA- H_2O - CO_2 auftretende Nebenprodukt wurde als 2-Oxazolidon (2-OXA) bestimmt, das nach folgender Gleichgewichtsreaktion entsteht:



2-OXA trat bei Beladungen von größer als $0,5 - 0,7 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ in quantifizierbarer Menge auf. Im ^1H -Spektrum waren stets zwei Triplett-Peaks von gleicher Größe bei chemischen Verschiebungen von typischerweise 2,83 ppm und 1,94 ppm zu sehen, siehe Abbildung 3.8. Der erste Peak wurde der $-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe des 2-OXA zugeordnet. Seine

Kerne sind weniger stark abgeschirmt als die einer HO-CH₂-Gruppe in einem Amin-Molekül, daher ist das Signal zu größeren ppm-Werten verschoben. Der zweite Peak wurde der -CH₂-NH-Gruppe zugeordnet. Die Kopplung zwischen den beiden CH₂-Gruppen wurde über ein ¹H-¹H-Korrelationspektrum nachgewiesen.

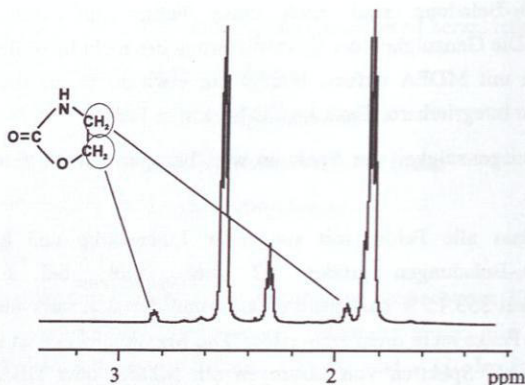


Abbildung 3.8: ¹H-Spektrum eines MEA-H₂O-CO₂-Systems. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,30 \text{ g/g}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,929 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$. Identifizierung von 2-Oxazolidon.

Die Lage der NMR-Signale im ¹³C-Spektrum von 157,6 ppm für die C-O-Gruppe, 61,2 ppm für die CH₂-OH-Gruppe und 38,7 ppm für die CH₂-N-Gruppe entspricht den von Talzi und Ignashin [151] berichteten Werten, siehe Abbildung 3.9.

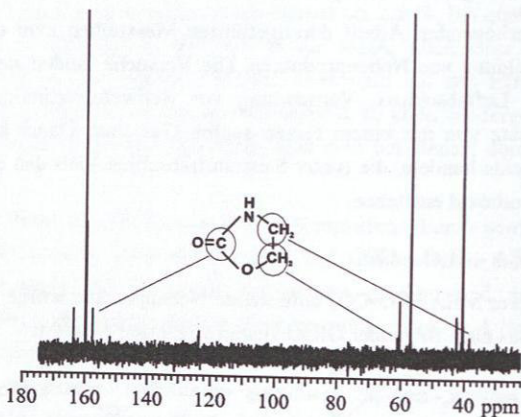


Abbildung 3.9: ¹³C-Spektrum eines MEA-H₂O-CO₂-Systems. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,30 \text{ g/g}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,974 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$. Identifizierung von 2-Oxazolidon.

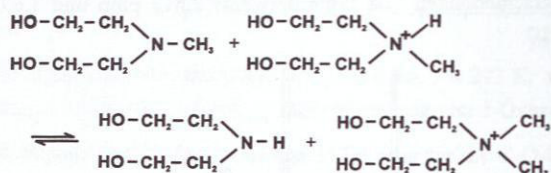
Talzi und Ignashin [151] sowie Strazisar et al. [147] beschreiben die Bildung von 2-Oxazolidon als reversibel. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Die auf

Molanteils von HEOD von maximal $x_{\text{HEOD}} = 0,003$ mol/mol war im ^{13}C -Spektrum nur das Signal der C-O-Gruppe bei 157,1 ppm zu sehen, Signale der anderen Gruppen gingen im Rauschen unter.

Kennard und Meisen [73] beschreiben die Bildung von HEOD als Gleichgewichtsreaktion. Die von ihnen bestimmten Folgeprodukte traten in dieser Arbeit nicht in nachweisbaren Mengen auf, was auf die schonenderen und weniger degradationsfördernden Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Kennard und Meisen [73] führten Messungen bei 175 - 205 °C bei Drücken von bis zu 41,4 bar durch gegenüber 20 - 60 °C und bis zu 20 bar in der vorliegenden Arbeit.

3.4.3 System MDEA - H₂O - CO₂

Die im Ternärsystem MDEA-H₂O-CO₂ auftretenden Nebenprodukte wurden als Dimethyl-Diethanolamin-Ion (DMDEA⁺) und Diethanolamin (DEA) identifiziert, sie entstehen nach folgender Gleichgewichtsreaktion, die von Chakma und Meisen vorgeschlagen wurde [23]:



DMDEA⁺ trat bei Zugabe von CO₂ sofort in Erscheinung, in quantifizierbarer Menge ab einer Beladung von ca. 0,4 mol_{CO₂}/mol_{MDEA}. Die Bildung von DMDEA⁺ wurde als reversibel bestimmt. Im ^1H -Spektrum erschienen fünf zusätzliche Peaks, von denen stets ein oder zwei von den größeren MDEA-Signalen überlagert wurden. Vier Triplets erschienen bei charakteristischen chemischen Verschiebungen von 2,898 ppm, 2,566 ppm, 1,998 ppm, 1,849 ppm sowie ein Singulett bei 1,371 ppm, siehe Abbildung 3.11. Über ein ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum konnte gezeigt werden, dass stets zwei der Triplets zum selben Molekül gehören. Der Peak bei 2,898 ppm wurde den HO-CH₂-Gruppen, der bei 1,849 ppm den -CH₂-N-Gruppen und der bei 1,371 ppm den CH₃-Gruppen des DMDEA⁺-Ions zugeordnet. Sie stehen stets in einem Verhältnis von 4:4:6 zueinander. Die beiden anderen Peaks gehören zu DEA bzw. seinen Folgeprodukten DEA-Carbamat oder HEOD, diese konnten jedoch nicht getrennt erfasst werden. Im ^{13}C -Spektrum war DMDEA⁺ aufgrund seines sehr niedrigen Molanteils von maximal $x_{\text{DMDEA}^+} = 0,0035$ mol/mol nicht nachzuweisen.

Chakma und Meisen [23] bezeichnen DMDEA⁺ als instabile Zwischenstufe und beschreiben eine Weiterreaktion zu Dimethyl-Amino-Ethanol (DMAE) unter Abspaltung von Ethylenoxid (EO) bzw. Ethylenglykol (EG). Dies wird hier als nicht wahrscheinlich betrachtet, da weder das Verhältnis der Flächen der o.g. Peaks demjenigen von DMAE entsprach noch Anhaltspunkte für EO oder EG gefunden wurden. Eine direkte Vergleichbarkeit der Befunde ist nicht gegeben, da die Versuchsbedingungen von Chakma und Meisen mit 100 - 200 °C

und Drücken von bis zu 42,4 bar sich von denen in der vorliegenden Arbeit mit 20 – 80 °C und 12 bar erheblich unterscheiden.

In den ^{13}C -Spektren sowohl ternärer als auch quaternärer MDEA-Lösungen tauchte stets ein Peak bei typischerweise 157,5 ppm auf, siehe Abbildung 3.12. Aufgrund seiner Lage kann angenommen werden, dass es sich um die C-O-Gruppe einer Fünfringverbindung handelt (Kim [76]). Eine genaue Identifizierung gelang jedoch nicht. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich um die Verbindungen 2-Oxazolidon bzw. 2-Hydroxyethyl-3-Oxazolidon handelt (Dawodu und Meisen [38]). Ein quantitativer Zusammenhang zu irgendeiner anderen Komponente konnte, u.a. aufgrund der schlechten Integrierbarkeit des Peaks, nicht festgestellt werden. Auch Poplsteinova [123] beobachtete diesen Peak und bezeichnete ihn als „impurity“. Diese Erklärung ist plausibel, da trotz ansonsten vergleichbarer Versuchsbedingungen und –ergebnisse dieser Peak bei Poplsteinova sehr viel größer ist als in den Messungen der vorliegenden Arbeit.

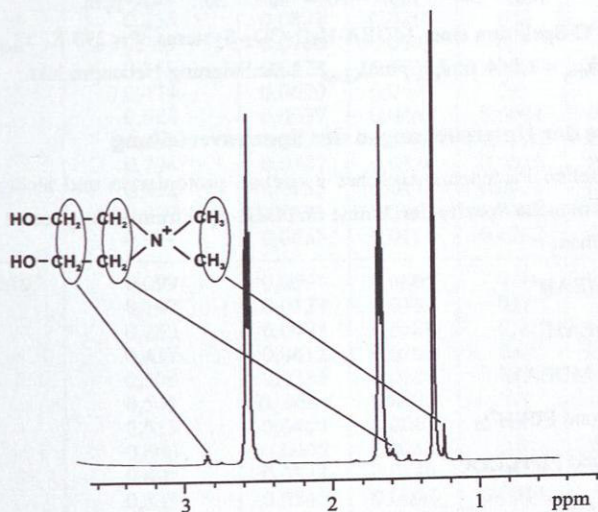


Abbildung 3.11: ^1H -Spektrum eines MDEA- H_2O - CO_2 -Systems. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MDEA}}^\circ = 0,40 \text{ g/g}$,
 $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,831 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MDEA}}$. Identifizierung von Dimethyl-Diethanolamin.

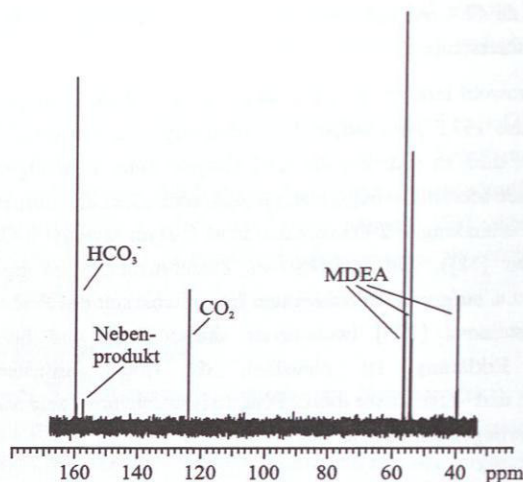


Abbildung 3.12: ^{13}C -Spektrum eines MDEA- H_2O - CO_2 -Systems. $T = 293 \text{ K}$, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,4 \text{ g/g}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 1,064 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MDEA}}$. Lokalisierung Nebenprodukt.

3.5 Ergebnisse der Untersuchungen der Speziesverteilung

Aufgrund des schnellen Protonenaustausches zwischen protonierten und nicht protonierten Formen lassen sich manche Spezies der Amine im NMR-Spektrum nicht getrennt beobachten. Dies sind im Einzelnen:

- MEA und MEA^{H^+}
- DEA und DEA^{H^+}
- MDEA und MDEA^{H^+}
- PIP, PIPH^+ und PIPH^{H^+}
- PIPCOO^- und $\text{PIPH}^+\text{COO}^-$
- HCO_3^- und CO_3^{2-}

In den folgenden Tabellen mit den quantitativen Ergebnissen der Spektrenauswertung sind die entsprechenden Werte daher als Summe dargestellt. Die in Systemen mit MDEA reproduzierbar auftretende, nicht zuordenbare Komponente wird in Tabelle 3.5 bis Tabelle 3.8 als Nebenprodukt (NP) bezeichnet.

3.5.1 Ternäre Systeme

Tabelle 3.3: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MEA}^0	\bar{m}_{CO_2}	$x_{\text{MEA/H}^+}$	x_{MEACOO^-}	$x_{2\text{-OXA}}$	$x_{\text{HCO}_3^-}$	x_{CO_2}
K	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
293,15	0,204	0,228	0,0554	0,0164	0,0	0,0	0,0
		0,267	0,0522	0,0191	0,0	0,0	0,0
		0,332	0,0476	0,0236	0,0	0,0	0,0
		0,474	0,0414	0,0300	0,0	0,0038	0,0
		0,542	0,0413	0,0290	0,0	0,0091	0,0
		0,756	0,0513	0,0166	0,0011	0,0357	0,0
		0,890	0,0569	0,0092	0,0018	0,0524	0,0019
		1,074	0,0590	0,0056	0,0022	0,0576	0,0042
293,15	0,302	0,075	0,1054	0,0086	0,0	0,0	0,0
		0,150	0,0966	0,0171	0,0	0,0	0,0
		0,235	0,0871	0,0267	0,0	0,0	0,0
		0,309	0,0780	0,0349	0,0	0,0	0,0
		0,388	0,0678	0,0430	0,0	0,0	0,0
		0,474	0,0620	0,0493	0,0	0,0	0,0
		0,524	0,0637	0,0467	0,0004	0,0106	0,0
		0,609	0,0696	0,0400	0,0010	0,0254	0,0
		0,704	0,0747	0,0324	0,0016	0,0410	0,0
		0,832	0,0835	0,0198	0,0031	0,0625	0,0
		0,929	0,0883	0,0118	0,0043	0,0785	0,0046
		0,974	0,0885	0,0114	0,0043	0,0876	0,0066
		313,15	0,195	0,099	0,0594	0,0065	0,0
0,197	0,0537			0,0132	0,0	0,0	0,0
0,282	0,0473			0,0186	0,0	0,0	0,0
0,437	0,0412			0,0268	0,0	0,0029	0,0
0,509	0,0386			0,0286	0,0	0,0056	0,0
0,543	0,0404			0,0296	0,0	0,0084	0,0
0,553	0,0406			0,0263	0,0	0,0107	0,0
0,606	0,0405			0,0213	0,0	0,0162	0,0
0,695	0,0523			0,0146	0,0015	0,0299	0,0
0,833	0,0540			0,0095	0,0014	0,0239	0,0
313,15	0,295			0,125	0,1009	0,0144	0,0
		0,205	0,0934	0,0241	0,0	0,0	0,0
		0,236	0,0876	0,0271	0,0	0,0	0,0
		0,280	0,0840	0,0327	0,0	0,0	0,0
		0,343	0,0758	0,0396	0,0	0,0	0,0
		0,354	0,0749	0,0410	0,0	0,0	0,0
		0,460	0,0650	0,0492	0,0	0,0	0,0
		0,466	0,0663	0,0502	0,0	0,0040	0,0
		0,487	0,0646	0,0511	0,0	0,0052	0,0
		0,508	0,0647	0,0483	0,0	0,0091	0,0
		0,663	0,0759	0,0347	0,0033	0,0428	0,0
		0,683	0,0739	0,0323	0,0016	0,0382	0,0
		0,762	0,0807	0,0188	0,0033	0,0596	0,0

Tabelle 3.3 (Fortsetzung): Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MEA-H₂O-CO₂.

T K	x_{MEA}° g/g	\bar{m}_{CO_2} mol _{CO₂} / mol _{Amin}	$x_{\text{MEA/H}^+}$ mol/mol	x_{MEACOO^-} mol/mol	$x_{2\text{-OXA}}$ mol/mol	$x_{\text{HCO}_3^-}$ mol/mol	x_{CO_2} mol/mol
333,15	0,203	0,134	0,0601	0,0093	0,0	0,0	0,0
		0,249	0,0547	0,0181	0,0	0,0	0,0
		0,317	0,0497	0,0231	0,0	0,0	0,0
		0,369	0,0463	0,0270	0,0	0,0	0,0
		0,437	0,0443	0,0263	0,0	0,0045	0,0
333,15	0,302	0,131	0,0974	0,0147	0,0	0,0	0,0
		0,203	0,0905	0,0231	0,0	0,0	0,0
		0,277	0,0791	0,0302	0,0	0,0	0,0
		0,415	0,0687	0,0417	0,0	0,0042	0,0
		0,489	0,0680	0,0424	0,0	0,0072	0,0
		0,559	0,0652	0,0455	0,0	0,0163	0,0
		0,613	0,0678	0,0375	0,0030	0,0304	0,0
		0,766	0,0702	0,0357	0,0036	0,0229	0,0
353,15	0,195	0,054	0,0635	0,0033	0,0	0,0	0,0
		0,110	0,0605	0,0066	0,0	0,0	0,0
		0,262	0,0490	0,0174	0,0	0,0	0,0
		0,324	0,0455	0,0219	0,0	0,0	0,0
		0,472	0,0381	0,0299	0,0	0,0092	0,0
		0,576	0,0612	0,0	0,0057	0,0156	0,0
353,15	0,312	0,064	0,1084	0,0068	0,0	0,0	0,0
		0,141	0,1005	0,0140	0,0	0,0	0,0
		0,245	0,0906	0,0224	0,0	0,0	0,0
		0,336	0,0858	0,0337	0,0	0,0	0,0
		0,398	0,0872	0,0336	0,0	0,0046	0,0
		0,510	0,0721	0,0503	0,0	0,0166	0,0

Tabelle 3.4: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, DEA-H₂O-CO₂

T K	x_{DEA}° g/g	\bar{m}_{CO_2} mol _{CO₂} / mol _{Amin}	$x_{\text{DEA/H}^+}$ mol/mol	x_{DEACOO^-} mol/mol	x_{HBOD} mol/mol	$x_{\text{HCO}_3^-}$ mol/mol	x_{CO_2} mol/mol
293,15	0,206	0,147	0,0362	0,0062	0,0	0,0	0,0
		0,277	0,0333	0,0093	0,0	0,0025	0,0
		0,386	0,0306	0,0119	0,0	0,0045	0,0
		0,466	0,0292	0,0133	0,0	0,0065	0,0
		0,595	0,0295	0,0117	0,0005	0,0146	0,0
		0,686	0,0316	0,0088	0,0010	0,0189	0,0
		0,820	0,0351	0,0057	0,0014	0,0278	0,0
		0,941	0,0375	0,0027	0,0019	0,0299	0,0
		1,043	0,0381	0,0012	0,0020	0,0359	0,0

Tabelle 3.4 (Fortsetzung): Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, DEA-H₂O-CO₂

T	x_{DEA}°	\tilde{m}_{CO_2}	x_{DEAH^+}	x_{DEACO^-}	x_{HBOD}	$x_{\text{HCO}_3^-}$	x_{CO_2}
K	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
313,15	0,222	0,057	0,0433	0,0023	0,0	0,0	0,0
		0,139	0,0398	0,0064	0,0	0,0	0,0
		0,191	0,0384	0,0073	0,0	0,0	0,0
		0,290	0,0350	0,0105	0,0	0,0027	0,0
		0,401	0,0329	0,0122	0,0004	0,0059	0,0
		0,576	0,0330	0,0117	0,0006	0,0140	0,0
		0,774	0,0342	0,0075	0,0011	0,0248	0,0
		0,885	0,0384	0,0044	0,0029	0,0335	0,0
		1,060	0,0418	0,0	0,0008	0,0415	0,0028
		333,15	0,228	0,168	0,0429	0,0059	0,0
0,405	0,0423			0,0058	0,0001	0,0	0,0
0,474	0,0355			0,0116	0,0001	0,0088	0,0
0,587	0,0356			0,0110	0,0004	0,0190	0,0
0,698	0,0378			0,0092	0,0006	0,0217	0,0
0,852	0,0398			0,0050	0,0008	0,0331	0,0
0,932	0,0445			0,0	0,0012	0,0414	0,0

Tabelle 3.5: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MDEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}°	\tilde{m}_{CO_2}	x_{MDEAH^+}	x_{DMDEA^+}	$x_{\text{HCO}_3^-}$	x_{CO_2}	x_{NP}
K	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
293,15	0,205	0,164	0,0376	0,0	0,0043	0,0	0,0
		0,222	0,0375	0,0002	0,0083	0,0	0,0
		0,397	0,0354	0,0004	0,0127	0,0	0,0014
		0,509	0,0354	0,0004	0,0171	0,0	0,0009
		0,663	0,0342	0,0006	0,0228	0,0	0,0022
		0,821	0,0343	0,0008	0,0281	0,0	0,0
		1,012	0,0341	0,0009	0,0359	0,0	0,0013
		1,168	0,0334	0,0008	0,0351	0,0064	0,0020
		1,368	0,0332	0,0008	0,0350	0,0084	0,0020
		293,15	0,395	0,089	0,0850	0,0023	0,0058
0,204	0,0845			0,0014	0,0149	0,0	0,0041
0,302	0,0828			0,0017	0,0238	0,0	0,0038
0,393	0,0822			0,0022	0,0325	0,0	0,0039
0,563	0,0793			0,0024	0,0469	0,0	0,0051
0,644	0,0791			0,0026	0,0564	0,0	0,0041
0,737	0,0752			0,0025	0,0603	0,0	0,0057
0,831	0,0751			0,0025	0,0719	0,0	0,0103
0,978	0,0751			0,0029	0,0769	0,0	0,0072
1,064	0,0750			0,0031	0,0762	0,0060	0,0060

Tabelle 3.5 (Fortsetzung): Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen,
MDEA-H₂O-CO₂.

T K	x_{MDEA}° g/g	\tilde{m}_{CO_2} mol _{CO₂} /mol _{Amin}	$x_{\text{MDEA/H}^+}$ mol/mol	x_{DMDEA^+} mol/mol	$x_{\text{HCO}_3^-}$ mol/mol	x_{CO_2} mol/mol	x_{NP} mol/mol
313,15	0,201	0,237	0,0355	0,0005	0,0084	0,0	0,0
		0,467	0,0355	0,0006	0,0166	0,0	0,0011
		0,680	0,0348	0,0007	0,0237	0,0	0,0011
		0,979	0,0341	0,0008	0,0334	0,0	0,0031
		1,041	0,0345	0,0008	0,0335	0,0024	0,0019
		1,285	0,0343	0,0008	0,0387	0,0054	0,0026
313,15	0,300	0,128	0,0585	0,0005	0,0069	0,0	0,0
		0,258	0,0578	0,0009	0,0151	0,0	0,0021
		0,453	0,0561	0,0012	0,0259	0,0	0,0023
		0,672	0,0554	0,0016	0,0426	0,0	0,0037
		0,967	0,0548	0,0019	0,0549	0,0	0,0047
		1,093	0,0533	0,0020	0,0553	0,0052	0,0035
313,15	0,385	0,035	0,0892	0,0	0,0016	0,0	0,0
		0,105	0,0866	0,0008	0,0074	0,0	0,0
		0,222	0,0854	0,0015	0,0166	0,0	0,0031
		0,287	0,0833	0,0018	0,0212	0,0	0,0044
		0,403	0,0800	0,0024	0,0345	0,0	0,0058
		0,526	0,0797	0,0028	0,0431	0,0	0,0052
		0,647	0,0773	0,0028	0,0519	0,0	0,0060
		0,754	0,0752	0,0031	0,0643	0,0	0,0070
		0,867	0,0754	0,0031	0,0750	0,0	0,0152
333,15	0,211	0,125	0,0357	0,0003	0,0045	0,0	0,0
		0,311	0,0369	0,0006	0,0099	0,0	0,0012
		0,449	0,0360	0,0006	0,0151	0,0	0,0024
		0,622	0,0373	0,0008	0,0214	0,0	0,0016
		0,972	0,0363	0,0009	0,0361	0,0	0,0
333,15	0,289	0,255	0,0539	0,0007	0,0139	0,0	0,0015
		0,403	0,0540	0,0009	0,0138	0,0	0,0022
		0,671	0,0527	0,0015	0,0364	0,0	0,0027
		0,870	0,0520	0,0014	0,0331	0,0	0,0043
		0,907	0,0520	0,0019	0,0488	0,0	0,0022
333,15	0,410	0,104	0,0879	0,0008	0,0	0,0	0,0
		0,171	0,0869	0,0015	0,0148	0,0	0,0032
		0,238	0,0862	0,0020	0,0205	0,0	0,0043
		0,374	0,0838	0,0027	0,0314	0,0	0,0057
		0,534	0,0824	0,0030	0,0440	0,0	0,0079
		0,726	0,0802	0,0033	0,0583	0,0	0,0066
		0,802	0,0818	0,0075	0,0596	0,0	0,0074
		0,891	0,0798	0,0033	0,0711	0,0	0,0079

3.5.2 Quaternäre Systeme

Aufgrund der geringen Konzentration von MEA bzw. DEA in den quaternären Messreihen lagen die Nebenprodukte 2-Oxazolidon bzw. 2-Hydroxyethyl-3-Oxazolidon unterhalb der (quantitativen) Nachweisgrenze. Molekulares CO₂ konnte ebenfalls in keiner der quaternären Messreihen nachgewiesen werden. Daher sind diese Verbindungen in Tabelle 3.6 bis Tabelle 3.8 nicht aufgeführt.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MDEA-MEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° x_{MEA}°	\bar{m}_{CO_2}	$x_{\text{MDEA/H}^+}$	x_{DMDEA^+}	$x_{\text{MEA/H}^+}$	x_{MEACOO^-}	$x_{\text{HCO}_3^-}$	x_{NP}
K	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
293,15	0,245 0,104	0,066	0,0521	0,0	0,0326	0,0075	0,0	0,0
		0,160	0,0522	0,0	0,0249	0,0149	0,0	0,0
		0,258	0,0522	0,0	0,0167	0,0213	0,0021	0,0
		0,357	0,0519	0,0	0,0147	0,0248	0,0064	0,0
		0,472	0,0504	0,0005	0,0158	0,0280	0,0172	0,0
		0,541	0,0499	0,0008	0,0149	0,0250	0,0242	0,0
		0,701	0,0496	0,0009	0,0149	0,0210	0,0349	0,0
		0,774	0,0491	0,0014	0,0181	0,0178	0,0441	0,0
		0,905	0,0482	0,0014	0,0241	0,0096	0,0529	0,0070
		0,924	0,0469	0,0017	0,0293	0,0045	0,0633	0,0073
	1,064	0,0463	0,0019	0,0322	0,0019	0,0817	0,0	
313,15	0,286 0,088	0,072	0,0630	0,0	0,0315	0,0073	0,0	0,0
		0,172	0,0636	0,0	0,0206	0,0175	0,0	0,0
		0,292	0,0639	0,0	0,0155	0,0239	0,0062	0,0
		0,447	0,0601	0,0029	0,0140	0,0251	0,0192	0,0
		0,483	0,0611	0,0010	0,0154	0,0206	0,0263	0,0
		0,636	0,0599	0,0016	0,0135	0,0203	0,0421	0,0046
		0,690	0,0583	0,0017	0,0135	0,0167	0,0544	0,0025
		0,751	0,0590	0,0014	0,0188	0,0161	0,0549	0,0065
353,15	0,290 0,140	0,060	0,0697	0,0	0,0582	0,0067	0,0	0,0
		0,132	0,0706	0,0	0,0511	0,0164	0,0	0,0
		0,215	0,0700	0,0	0,0455	0,0199	0,0	0,0
		0,313	0,0696	0,0	0,0400	0,0246	0,0101	0,0

Tabelle 3.7: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MDEA-DEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° x_{DEA}°	\tilde{m}_{CO_2}	$x_{\text{MDEA/H}^+}$	x_{DMDEA^+}	$x_{\text{DEA/H}^+}$	x_{DEACOO^-}	x_{HCO_3}	x_{NP}
K	g/g		mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
313,15	0,291 0,115	0,104	0,0698	0,0	0,0235	0,0073	0,0022	0,0
		0,213	0,0695	0,0	0,0175	0,0126	0,0084	0,0
		0,322	0,0676	0,0	0,0156	0,0148	0,0175	0,0033
		0,452	0,0660	0,0015	0,0139	0,0147	0,0274	0,0036
		0,556	0,0639	0,0019	0,0140	0,0147	0,0398	0,0067
		0,699	0,0625	0,0023	0,0187	0,0104	0,0550	0,0045
		0,822	0,0590	0,0027	0,0187	0,0062	0,0678	0,0071
		0,904	0,0589	0,0035	0,0229	0,0038	0,0739	0,0072

Tabelle 3.8: Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MDEA-PIP-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° x_{PIP}°	\tilde{m}_{CO_2}	$x_{\text{MDEA/H}^+}$	x_{DMDEA^+}	$x_{\text{PIP/H}^+/\text{H}^+}$	x_{PIPCOO^-}	$x_{\text{PIP}(\text{COO})^-}$	x_{HCO_3}	x_{NP}
K	g/g	mol _{CO₂} / mol _{Amin}	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol
293,15	0,29 0,13	0,064	0,0700	0,0	0,0362	0,0067	0,0	0,0	0,0
		0,130	0,0704	0,0	0,0294	0,0122	0,0012	0,0	0,0
		0,200	0,0701	0,0	0,0240	0,0166	0,0029	0,0	0,0
		0,292	0,0697	0,0	0,0175	0,0197	0,0054	0,0	0,0
		0,376	0,0686	0,0	0,0125	0,0215	0,0077	0,0048	0,0
		0,455	0,0681	0,0005	0,0097	0,0229	0,0096	0,0104	0,0
		0,543	0,0683	0,0005	0,0063	0,0226	0,0110	0,0137	0,0025
		0,639	0,0659	0,0011	0,0071	0,0229	0,0122	0,0246	0,0031
313,15	0,30 0,10	0,0897	0,0684	0,0	0,0233	0,0072	0,0003	0,0	0,0
		0,190	0,0682	0,0	0,0159	0,0122	0,0019	0,0035	0,0
		0,305	0,0692	0,0	0,0103	0,0128	0,0066	0,0024	0,0
		0,376	0,0676	0,0	0,0075	0,0122	0,0066	0,0078	0,0
		0,468	0,0661	0,0007	0,0070	0,0141	0,0090	0,0148	0,0
		0,562	0,0628	0,0013	0,0073	0,0074	0,0080	0,0267	0,0019
		0,668	0,0617	0,0095	0,0049	0,0186	0,0	0,0398	0,0024
		0,776	0,0637	0,0011	0,0006	0,0285	0,0	0,0491	0,0

Tabelle 3.8 (Fortsetzung): Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, MDEA-PIP-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° x_{PIP}°	\bar{m}_{CO_2}	$x_{\text{MDEA}/\text{H}^+}$	x_{DMDEA^+}	$x_{\text{PIP}/\text{H}^+/\text{H}^+}$	$x_{\text{PIP}\text{COO}^-}$	$x_{\text{PIP}(\text{COO})^-}$	$x_{\text{HCO}_3^-}$	x_{NP}
K	g/g	mol _{CO₂} / mol _{Amin}	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol	mol/ mol
333,15	0,28 0,10	0,115	0,0644	0,0	0,0216	0,0091	0,0	0,0	0,0
		0,201	0,0669	0,0	0,0160	0,0145	0,0	0,0040	0,0
	0,288	0,0645	0,0007	0,0100	0,0205	0,0	0,0105	0,0	
	0,374	0,0641	0,0009	0,0142	0,0159	0,0	0,0165	0,0	
	0,476	0,0615	0,0011	0,0062	0,0229	0,0	0,0240	0,0042	
	0,544	0,0604	0,0013	0,0110	0,0184	0,0	0,0286	0,0	
	0,609	0,0610	0,0015	0,0159	0,0139	0,0	0,0357	0,0	

3.6 Modellierung

3.6.1 Verwendete Modellparameter

Im folgenden Kapitel wird die Herkunft der verwendeten Parameter jeweils für das Elektrolyt-NRTL-Modell und für das erweiterte Pitzer-Modell beschrieben. Die vollständigen Gleichungssätze der Modelle sind in Kapitel 2.4, die Zahlenwerte der Parameter im Anhang B.1 und B.2 aufgeführt.

Elektrolyt-NRTL-Modell

Die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Hydrogencarbonat und Carbonat stammen von Maurer [98] und Edwards et al. [46], die Konstanten für die Protonierung von MEA von Bates und Pinching [7], die von DEA von Bower et al. [15], die von MDEA von Schwabe et al. [140] und die von PIP von Pagano et al. [109]. Die Konstanten für die Carbamatbildung von MEA und DEA wurden von Austgen et al. [5] an VLE-Daten angepasst. Die Konstanten für die Bildung von Carbamat und Zwitterion des PIP wurden von Bishnoi [10] an VLE-Daten, die von Bicarbamat an NMR-Daten angepasst. Die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO₂ in Wasser stammt von Chen et al. [26]. Die binären Wechselwirkungsparameter für Gleichung (2.21) und (2.22) für Systeme MEA – bzw. DEA – H₂O – CO₂ wurden von Austgen et al. [5], die für MDEA – H₂O – CO₂ von Austgen et al. [6] und die für PIP – H₂O – CO₂ von Bishnoi [10] an VLE-Daten angepasst.

Die Berechnungen wurden mit der kommerziellen Prozesssimulationssoftware Aspen Plus¹ durchgeführt. Die Implementierung des Modells ist nicht exakt nach zu vollziehen, sie ist jedoch sicher nicht mit dem von Chen und Evans [29] veröffentlichten Gleichungssatz identisch (Asprion [4]). Die Simulationen wurden dennoch damit durchgeführt, da der Fokus dieser Arbeit auf der Betrachtung des einfacheren und thermodynamisch konsistenten erweiterten Pitzer-Modells lag. Ferner werden in der industriellen Praxis Simulationen von Absorptionsprozessen oftmals mit dem in Aspen Plus implementierten Elektrolyt-NRTL-Modell durchgeführt.

Erweitertes Pitzer-Modell

Dieses Modell wurde von verschiedenen Autoren an die hier betrachteten Aminsysteeme angepasst. In dieser Arbeit wurden sämtliche Ansätze zusammengeführt und ergänzt. Die Gleichgewichtskonstante für die Autoprotolyse von Wasser stammt von Edwards et al. [46], diejenigen für die Protolyse von Carbonat und Hydrogencarbonat von Patterson et al. [112], [113]. Die Gleichgewichtskonstante für die Protonierung von MEA wurde von Bates und Pinching [7] übernommen, die von MDEA von Pérez-Salado et al. [114]. Die Konstanten für die einfache bzw. doppelte Protonierung von PIP stammen von Hetzer et al. [58]. Die in der Literatur vorhandenen Gleichgewichtskonstanten für die Protonierung von DEA (z.B. von Bower et al. [15] oder Kent und Eisenberg [74]) führen in Verbindung mit dem erweiterten Pitzer-Modell nicht zu befriedigenden Ergebnissen, daher wurde diese Konstante in dieser Arbeit an Ergebnisse von Messungen der Speziesverteilung neu angepasst.

Die Literaturwerte der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Carbamaten bei MEA und DEA wurden von Kent und Eisenberg [74] mangels Speziesmessungen nur an VLE-Daten angepasst. Sie geben insbesondere im System DEA-H₂O-CO₂ die Speziesverteilung nur unzureichend wieder. Daher wurden diese Konstanten an Ergebnisse von Messungen der Speziesverteilung neu angepasst. Die Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildung im System PIP-H₂O-CO₂ wurden von Ermatchkov et al. [47] übernommen, sie stammen aus einer Anpassung an NMR-Daten.

Die Wechselwirkungsparameter für das G^E -Modell in den Gleichungen (2.29) und (2.33) wurden aus folgenden Veröffentlichungen entnommen. Für das System MEA-H₂O-CO₂ wurde von Jou et al. [70] ein Satz binärer Parameter $\beta_{ij}^{(0)}$ bestimmt. Für die Systeme MDEA-H₂O-CO₂ und PIP-H₂O-CO₂ wurde von Pérez-Salado et al. [114], [117] je ein Satz bestehend aus binären Parametern $\beta_{ij}^{(0)}$ und $\beta_{ij}^{(1)}$ sowie ternären Parametern $\tau_{i,j,k}$ bestimmt. Ferner wurde ein Satz Binärparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ benutzt, der von Liu et al. [90] für das quaternäre System MDEA-PIP-H₂O-CO₂ ermittelt wurde. Für das System DEA-H₂O-CO₂ haben Weiland et al. [157] Wechselwirkungsparameter angegeben, die jedoch nicht zu befriedigenden Resultaten

¹ Aspen Plus, Version 11.1: Prozesssimulationssoftware, Aspen Technology, Cambridge, MA, USA

führen. Daher wurde ein neuer Satz in dieser Arbeit durch Anpassung an VLE-Daten ermittelt. Zudem wurde ein neuer Satz Binärparameter für das System MDEA-H₂O-CO₂ erzeugt.

Die zweiten Virialkoeffizienten $B_{i,j}$ der reinen Komponenten CO₂ und H₂O für die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten nach Gleichung (2.35) wurden mit Korrelationen von Rumpf und Maurer [133], [134] berechnet. Die gemischten Virialkoeffizienten $B_{i,j}$ wurden nach der Methode von Hayden und O'Connell [56] abgeschätzt.

Das erweiterte Pitzer-Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit in die Entwicklungsumgebung Matlab² implementiert.

3.6.2 Bestimmung von chemischen Gleichgewichtskonstanten

Das übliche und für nach „Henry“ normierte Spezies thermodynamisch korrekte Verfahren, chemische Gleichgewichtskonstanten über eine Extrapolation der Pseudogleichgewichtskonstanten auf „unendliche Verdünnung“ zu bestimmen, kann im vorliegenden Fall nicht angewendet werden. Zum einen werden die Molanteile von molekularem und protoniertem Amin nur als Summe wiedergegeben, zum anderen sind manche Konzentrationen wie die von CO₂ zu gering, um messtechnisch erfasst zu werden. Daher wurden die Gleichgewichtskonstanten simultan an sämtliche verfügbaren NMR-Messwerte von ternären Systemen angepasst.

Im Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ wurden die Konstante für die Carbamatbildung neu sowie die Konstante für die Bildung des Nebenprodukts 2-Oxazolidon erstmals bestimmt. Im System DEA-H₂O-CO₂ stellte sich heraus, dass nur eine Neuanpassung sowohl der Protonierungskonstante als auch der Carbamatbildungskonstante zu befriedigenden Ergebnissen führt. Ferner wurde hier die Konstante für die Bildung von 2-Hydroxyethyl-3-Oxazolidon bestimmt. Im System MDEA-H₂O-CO₂ wurde die Konstante für die Bildung von Dimethyldiethanolamin erstmals angepasst, die Weiterreaktion des ebenfalls entstehenden DEA wurde mit den oben bestimmten Konstanten modelliert. Die Gleichgewichtskonstanten wurden in Molalitäten nach Gleichung (3.7) formuliert.

$$\ln K_a = \ln \left(\prod_i \left(\frac{m_i}{m^0} \cdot \gamma_i^{(m)^*} \right)^{\nu_{i,R}} \right) = A_R + \frac{B_R}{T/K} + C_R \cdot (T/K) \quad (3.7)$$

Die Anpassung an die NMR-spektroskopisch bestimmten Spezieskonzentrationen erfolgte durch Minimierung der folgenden Fehlersumme:

$$S = \sum_i \left| \frac{m_{i,\text{exp}} - m_{i,\text{calc}}}{m_{i,\text{calc}}} \right| \quad (3.8)$$

²Matlab: Mathematisches Softwaretool, Math Works Inc., Natick, MA, USA

Für die Bildungskonstanten der Nebenprodukte wurde zunächst für jede Temperatur eine Abschätzung getroffen, die als Startwert für eine erste Anpassung an die Messwerte dienen. Die endgültige Anpassung erfolgte simultan für alle zu bestimmenden Konstanten des jeweiligen Stoffsystems. Dabei zeigte sich, dass die Wechselwirkungsparameter des G^E -Modells erheblichen Einfluss auf das Ergebnis haben. Insbesondere beim Stoffsystem MDEA-H₂O-CO₂ beeinflussen diese stark die errechnete Speziesverteilung. Daher erfolgte die Anpassung der Gleichgewichtskonstanten mit dem vollständig parametrisierten erweiterten Pitzer-Modell. Da die Nebenprodukte in allen ternären Systemen einen sehr kleinen Molanteil haben, wurden sämtliche Wechselwirkungsparameter, die Wechselwirkungen dieser Komponenten beschreiben, zu Null gesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten γ_{2-OXA} und γ_{H_2O} werden daher zu eins, γ_{DMDEA} berechnet sich nur über den ionenstärkeabhängigen Debye-Hückel-Term. Eine Variation der Startwerte führte stets zum gleichen Ergebnis.

Folgende Gleichgewichtskonstanten wurden in der vorliegenden Arbeit bestimmt:

Carbamatbildungskonstante von MEA:

$$K_{MEACOO'}^{(m)} = \frac{m_{MEACOO'}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{MEA}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{HCO_3}} \cdot \frac{\gamma_{MEACOO'}}{\gamma_{MEA} \cdot \gamma_{HCO_3}} \cdot a_w$$

$$= \exp\left(-6,6203 + \frac{3255,31}{T/K} - 4,564 \cdot (T/K)\right) \quad (3.9)$$

Bildungskonstante von 2-OXA:

$$K_{2-OXA}^{(m)} = \frac{m_{2-OXA}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{CO_2}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{MEA}} \cdot \frac{\gamma_{2-OXA}}{\gamma_{MEA} \cdot \gamma_{CO_2}} \cdot a_w$$

$$= \exp\left(-25,0191 + \frac{6822,9}{T/K} + 361,0 \cdot (T/K)\right) \quad (3.10)$$

Protonierungskonstante von DEA:

$$K_{DEAH^+}^{(m)} = \frac{m_{DEA}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m_{H^+}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{DEAH^+}} \cdot \frac{\gamma_{DEA} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{DEAH^+}}$$

$$= \exp\left(-2,4331 - \frac{5649,9}{T/K}\right) \quad (3.11)$$

Carbamatbildungskonstante von DEA:

$$K_{DEACOO'}^{(m)} = \frac{m_{DEACOO'}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{DEA}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{HCO_3}} \cdot \frac{\gamma_{DEACOO'}}{\gamma_{DEA} \cdot \gamma_{HCO_3}} \cdot a_w$$

$$= \exp\left(-14,9018 + \frac{3173,21}{T/K} + 172,42 \cdot (T/K)\right) \quad (3.12)$$

Bildungskonstante von HEOD:

$$K_{\text{HEOD}}^{(m)} = \frac{m_{\text{HEOD}}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{\text{DEA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HEOD}}}{\gamma_{\text{DEA}} \cdot \gamma_{\text{CO}_2}} \cdot a_w$$

$$= \exp\left(-312,658 + \frac{45588,0}{T/K} - 5222,0 \cdot (T/K)\right) \quad (3.13)$$

Bildungskonstante von DMDEA⁺:

$$K_{\text{DMDEA}^+}^{(m)} = \frac{m_{\text{DMDEA}^+}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m_{\text{DEA}}}{m^{\circ}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{\text{MDEA}}} \cdot \frac{m^{\circ}}{m_{\text{MDEAH}^+}} \cdot \frac{\gamma_{\text{DMDEA}^+} \cdot \gamma_{\text{DEA}}}{\gamma_{\text{MDEA}} \cdot \gamma_{\text{MDEAH}^+}}$$

$$= \exp\left(14,3953 - \frac{7143,4}{T/K}\right) \quad (3.14)$$

Die maximale Abweichung im Molanteil zwischen Messung und Modellvorhersage der Nebenprodukte betrug im Fall von 2-OXA -0,0009 mol/mol (-22 %), im Fall von HEOD 0,0003 mol/mol (20 %) und im Fall von DMDEA⁺ 0,0003 mol/mol (27 %).

3.6.3 Bestimmung von Wechselwirkungsparametern

Für die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter im erweiterten Pitzer-Modell stehen neben Daten zur Speziesverteilung insbesondere pauschale Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht zur Verfügung. Meistens wird der Partialdruck von CO₂ in der Gasphase in Abhängigkeit der Zusammensetzung der unbeladenen Lösung, deren pauschaler CO₂-Beladung und der Temperatur angegeben. Die Anpassung der Wechselwirkungsparameter erfolgte simultan durch Minimierung folgender Fehlersumme:

$$S = \sum_n \left| \frac{P_{\text{CO}_2, \text{exp}} - P_{\text{CO}_2, \text{calc}}}{P_{\text{CO}_2, \text{calc}}} \right| \quad (3.15)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden Wechselwirkungsparameter für die Ternärsysteme DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-H₂O-CO₂ bestimmt. Die Parameter von Weiland et al. [157] für DEA erscheinen deutlich zu groß und führen nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Eine Modellierung der Aktivitätskoeffizienten allein über den Debye-Hückel-Term führt jedoch zu CO₂-Partialdrücken, die bis zu einer Größenordnung unter den Messwerten aus der Literatur liegen. Im System MDEA-H₂O-CO₂ wird der CO₂-Partialdruck zwar mit den Parametersätzen von Pérez-Salado et al. [116] oder Liu et al. [90] korrekt wiedergegeben, jedoch stimmen die berechnete Speziesverteilungen nicht mit den gemessenen überein. In beiden Fällen wird ein großer Anteil CO₃⁻ vorhergesagt, was aufgrund des zu niedrigen pH-Wertes unwahrscheinlich ist.

Die Parameter für die binären Randsysteme der oben genannten Ternärsysteme wurden von anderen Autoren übernommen (Liu et al. [90], Pérez-Salado et al. [116]). Wasser und Amin können mit Einschränkungen als ideale Mischung zweier Flüssigkeiten angenommen werden.

Die Parameter für H₂O-H₂O-, DEA-H₂O-, MDEA-H₂O- und MDEA-MDEA-Wechselwirkungen werden daher zu Null gesetzt. Der von Weiland et al. [157] vorgeschlagene Parameter $\beta_{\text{DEA,DEA}}^{(0)}$ wird aus o.g. Gründen nicht verwendet, sondern ebenfalls zu Null gesetzt. Wechselwirkungen zwischen molekularem Amin und molekularem CO₂ werden nicht berücksichtigt, da beide nie zusammen in größeren Mengen auftreten. Wechselwirkungen der CO₂-Moleküle untereinander werden aufgrund der sehr geringen Konzentrationen von molekularem CO₂ vernachlässigt. Wechselwirkungen zwischen Nebenprodukten und anderen Spezies wurden ebenfalls nicht berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde lediglich der erste binäre Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ bestimmt, auf eine Temperaturabhängigkeit wurde verzichtet. Die Identifizierung der anzupassenden Parameter erfolgte durch umfangreiche Parameterstudien. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur Parameter zwischen den Aminspezies und den Kohlensäurespezies sowie den Aminspezies untereinander angepasst wurden, um die Übertragbarkeit der Parameter von ternären auf quaternäre Systeme zu gewährleisten. In allen Fällen wurden stets sowohl die Haupt- als auch die Nebenreaktionen in der Flüssigphase berücksichtigt. Im System MDEA-H₂O-CO₂ wurden während der Anpassung der Wechselwirkungsparameter auch die im System DEA-H₂O-CO₂ bestimmten mit einbezogen.

Für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter wurden Datensätze in technisch interessanten Bereichen zugrunde gelegt, siehe Tabelle 3.9 und Tabelle 3.10. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 angegeben.

Tabelle 3.9: Literaturdaten für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter im Ternärsystem DEA-H₂O-CO₂.

Quelle	$x_{\text{DEA}}^0 /$ g/g	T/ K	$\tilde{m}_{\text{CO}_2} /$ mol _{CO₂} /mol _{DEA}	Anzahl Datenpkt.
Lal et al. 1985 [79]	0,20; 0,21	313; 373	0,005 – 0,367	44
Lawson & Garst 1976 [80]	0,25	311; 352; 380	0,389 – 1,167	19
Lee et al. 1972 [81]	0,21; 0,35	298; 323; 348; 373	0,035 – 1,285	26
Glasscock et al. 1991 [52]	0,20	298	0,227 – 0,390	4
Bhairs 1984 [9]	0,21	298	0,817 – 1,157	10

Tabelle 3.10: Literaturdaten für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter im Ternärsystem MDEA-H₂O-CO₂.

Quelle	x_{MDEA}° / g/g	T / K	\tilde{m}_{CO_2} / mol _{CO₂} / mol _{MDEA}	Anzahl Datenpkt.
Austgen et al. 1991 [6]	0,30	313	0,00 – 0,838	8
Bhairi 1984 [9]	0,12; 0,20; 0,23	298; 311; 323; 339	0,369 – 1,507	84
Jou et al. 1982 [67]	0,24	298; 343; 373	0,005 – 1,833	34
Jou et al. 1993 [68]	0,35	313	0,002 – 0,795	22
Glasscock et al. 1991 [52]	0,20	298	0,115 – 0,778	10
Lemoine et al. 2000 [84]	0,24	298	0,017 – 0,263	13
McGregor & Mather 1991 [99]	0,23	313	0,124 – 1,203	5
Rho et al. 1997 [128]	0,205	323; 348; 373	0,0265 – 0,848	32
Shen & Li 1992 [141]	0,30	313; 333; 353; 373	0,186 – 1,108	45
Xu et al. 1998 [159]	0,35; 0,48	313; 328; 343	0,069 – 0,881	30

Tabelle 3.11: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System DEA - H₂O - CO₂ aus dieser Arbeit, gültig für 293 - 333 K.

binäres Wechselwirkungs paar	A_{ij}	B_{ij}
DEA - H ⁺	-0,28571	-
DEA - DEAH ⁺	0,20	-
DEA - OH ⁻	0,28814	-
DEA - CO ₃ ⁻	0,25687	-
DEAH ⁺ - OH ⁻	0,16593	-
DEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,088465	-
DEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,9358	-
DEAH ⁺ - DEACOO ⁻	0,20377	-
DEACOO ⁻ - HCO ₃ ⁻	$0,3445 \cdot 10^{-3}$	-
CO ₂ - OH ⁻	0,22619	-

Tabelle 3.12: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System MDEA – H₂O – CO₂ aus dieser Arbeit, gültig für 293 - 333 K.

binäres Wechselwirkungs paar	A_{ij}	B_{ij}
MDEA - MDEAH ⁺	0,048653	-
MDEA - HCO ₃ ⁻	-8,4154 · 10 ⁻³	-
MDEA - CO ₃ ⁻	0,24312	-
MDEAH ⁺ - CO ₂	-2,1318 · 10 ⁻³	-
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,010059	-
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,19231	-

3.6.4 Übersicht über die diskutierten Modelle

Die in Kapitel 4 und 5 sowie in Anhang D und E diskutierten Modelle werden der Übersichtlichkeit halber klassifiziert, siehe Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14. Die Zahlenwerte zu den erwähnten Wechselwirkungsparametersätzen sind im Anhang B.1.8 und B.2.7 angegeben. In allen Modellen werden dieselben chemischen Reaktionen einschließlich der Nebenproduktbildung berücksichtigt. Die im Elektrolyt-NRTL-Modell bzw. dem erweiterten Pitzer-Modell verwendeten chemischen Gleichgewichtskonstanten sind jeweils gleich, sie sind im Anhang B.1.1 und B.2.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.13: Klassifizierung der Modelle, ternäre Systeme.

Name	Modelltyp	Stoffsystem	Wechselwirkungsparameter
E-NRTL-1	Elektrolyt-NRTL	MEA-H ₂ O-CO ₂ DEA-H ₂ O-CO ₂ MDEA-H ₂ O-CO ₂ PIP-H ₂ O-CO ₂	Austgen et al. [5] Austgen et al. [5] Austgen et al. [6] Bishnoi [10]
Pitzer-1	erweitertes Pitzer-Modell	MEA-H ₂ O-CO ₂ DEA-H ₂ O-CO ₂ MDEA-H ₂ O-CO ₂	Jou et al. [70] diese Arbeit diese Arbeit
Pitzer-2	erweitertes Pitzer-Modell	MDEA-H ₂ O-CO ₂ PIP-H ₂ O-CO ₂	Pérez-Salado et al. [116] Pérez-Salado et al. [117]
Pitzer-3	erweitertes Pitzer-Modell	MDEA-H ₂ O-CO ₂ PIP-H ₂ O-CO ₂	Liu et al. [90] Liu et al. [90]

Tabelle 3.14: Klassifizierung der Modelle, quaternäre Systeme.

Name	Modelltyp	Stoffsystem	WW-Parameter MDEA-H ₂ O-CO ₂	WW-Parameter Amin ₂ -H ₂ O-CO ₂
E-NRTL-11	Elektrolyt- NRTL	MDEA-MEA- H ₂ O-CO ₂	Austgen et al. [6]	Austgen et al. [5]
		MDEA-DEA- H ₂ O-CO ₂	Austgen et al. [6]	Austgen et al. [5]
		MDEA-PIP- H ₂ O-CO ₂	Austgen et al. [6]	Bishnoi [10]
Pitzer-11	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-MEA- H ₂ O-CO ₂	diese Arbeit	Jou et al. [70]
		MDEA-DEA- H ₂ O-CO ₂	diese Arbeit	diese Arbeit
Pitzer-12	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-PIP- H ₂ O-CO ₂	diese Arbeit	Pérez-Salado et al. [117]
Pitzer-13	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-PIP- H ₂ O-CO ₂	diese Arbeit	Liu et al. [90]
Pitzer-21	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-MEA- H ₂ O-CO ₂	Pérez-Salado et al. [116]	Jou et al. [70]
		MDEA-DEA- H ₂ O-CO ₂	Pérez-Salado et al. [116]	diese Arbeit
Pitzer-22	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-PIP- H ₂ O-CO ₂	Pérez-Salado et al. [116]	Pérez-Salado et al. [117]
Pitzer-32	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-MEA- H ₂ O-CO ₂	Liu et al. [90]	Jou et al. [70]
		MDEA-DEA- H ₂ O-CO ₂	Liu et al. [90]	diese Arbeit
Pitzer-33	erweitertes Pitzer- Modell	MDEA-PIP- H ₂ O-CO ₂	Liu et al. [90]	Liu et al. [90]

4 Diskussion der Speziesverteilungen

In den folgenden Kapiteln werden die NMR-spektroskopisch bestimmten Speziesverteilungen und die Modellvorhersagen graphisch dargestellt und diskutiert. Weitere Darstellungen befinden sich im Anhang D.1 und D.2. Eine Auflistung der Modellklassen ist in Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14 angegeben.

4.1 Ternäre Systeme

4.1.1 System MEA - H₂O - CO₂

Für das Ternärsystem MEA-H₂O-CO₂ werden die Ergebnisse exemplarisch am Beispiel der Messungen an einer Lösung mit einem Monoethanolaminanteil von 0,3 g/g dargestellt und diskutiert. Graphische Darstellungen der Messungen an Lösungen mit einem Monoethanolaminanteil 0,2 g/g finden sich im Anhang. In den Schaubildern ist der wahre Molanteil der Spezies über der pauschalen CO₂-Beladung in mol_{CO₂}/mol_{MEA} der Flüssigphase aufgetragen. Das jeweils linke Schaubild zeigt die Aminspezies, das jeweils rechte molekulares CO₂ und Hydrogencarbonat. Die Symbole sind die Messungen aus der vorliegenden Arbeit, die Linien Modellvorhersagen. Zu beachten ist, dass sich protonierte und molekulare Spezies wie MEA und MEAH⁺ im NMR-Spektrum nicht unterscheiden lassen, daher werden sie und die dazugehörigen Simulationsergebnisse als Summe aus beiden Molanteilen dargestellt.

Zunächst sollen die Verläufe der einzelnen Spezies diskutiert werden, siehe Abbildung 4.1. Für kleine CO₂-Beladungen wird das Kohlendioxid rein chemisch in der Flüssigkeit gebunden, es reagiert mit MEA nahezu vollständig zu Carbamat. In gleichem Maße verringert sich die Summenkonzentration aus molekularem und protoniertem MEA. Da die Lösung zunächst alkalisch ist, wird durch Hinzugabe des sauren Gases CO₂ das Säure-Base-Gleichgewicht in Richtung kleinerer pH-Werte verschoben. Bei einer Beladung von ca. 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA} ist das molekulare MEA vollständig zu Carbamat oder protonierten Amin umgesetzt. Hier erreicht die Carbamatkonzentration ihr Maximum, und es beginnt die Bildung von HCO₃⁻. Bei weiterer CO₂-Zugabe verschieben sich die Gleichgewichte, die Carbamatkonzentration nimmt ab, die des protonierten MEA nimmt zu. Bei höheren Beladungen ist die Lösung nicht mehr imstande, weiteres CO₂ chemisch zu binden, die Absorption erfolgt hier weitgehend physikalisch. Ab Beladungen von ca. 0,9 mol_{CO₂}/mol_{MEA} liegt molekulares CO₂ in messbaren Mengen vor. Der notwendige Druck, um das Gas in Lösung zu halten, steigt hier exponentiell an. Bei hohen Beladungen kommt es zur Bildung des Nebenprodukts 2-Oxazolidon (kurz: 2-OXA), vgl. Kapitel 3.4.1.

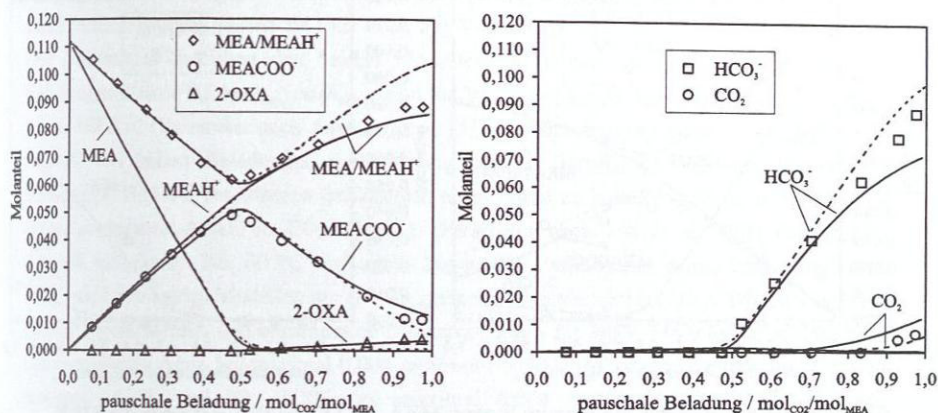


Abbildung 4.1: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

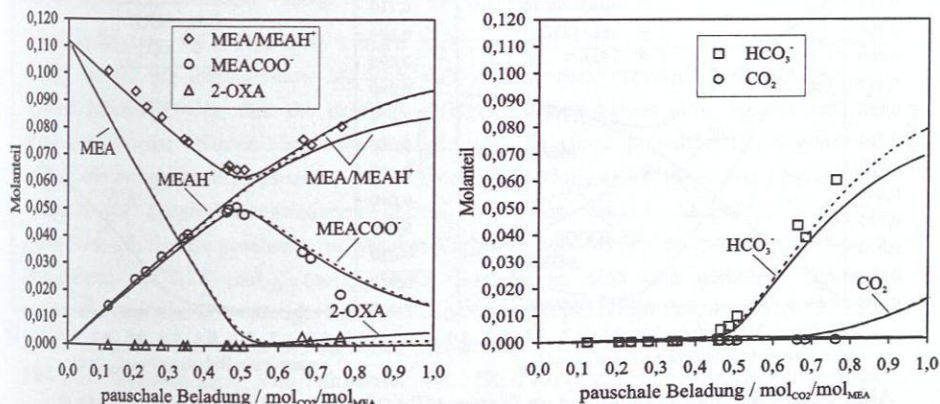


Abbildung 4.2: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Der Vergleich der Speziesverteilungen bei 20 °C (Abbildung 4.1), 40 °C (Abbildung 4.2), 60 °C (Abbildung 4.3) und 80 °C (Abbildung 4.4) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktivabsorption in wässrigen MEA-Lösungen. Da der Lösungsvorgang von CO₂ selbst ein exothermer Vorgang ist, wirkt die Temperaturerhöhung der Carbamatbildung entgegen. Zu höheren Temperaturen hin nimmt deshalb der Anteil des Carbamats ab, gleichzeitig setzt die Bildung von HCO₃⁻ früher ein. Zudem findet sich früher und mehr molekulares CO₂ in den Lösungen. Dadurch lässt sich die Notwendigkeit hoher Temperaturen im Desorber erklären, um die starke chemische Bindung des CO₂ in Form des Carbamats zu lösen.

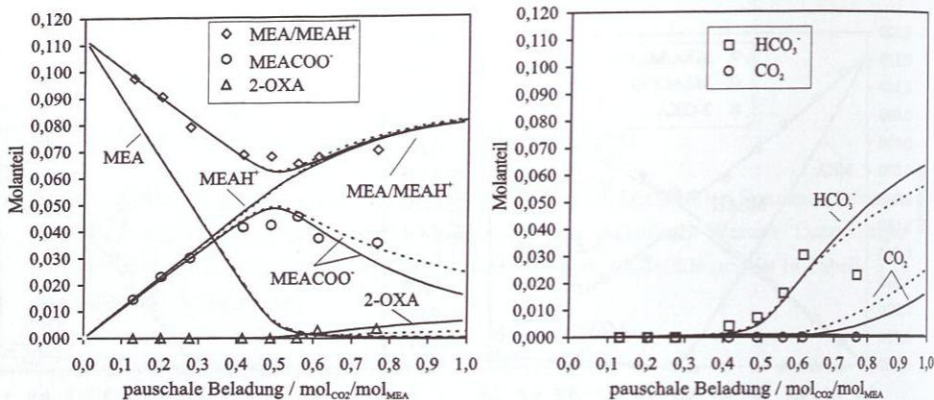


Abbildung 4.3: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

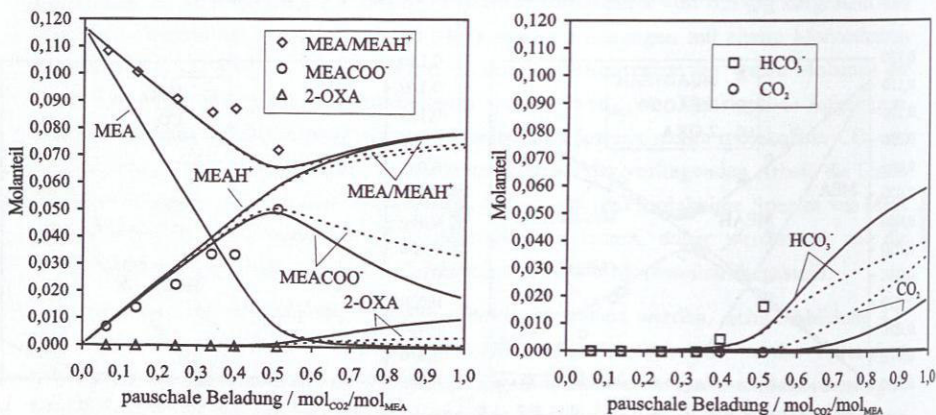


Abbildung 4.4: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Die Genauigkeit der Messungen hängt wesentlich von den Einflussgrößen Temperatur und Elektrolytkonzentration ab. Während die Streuung der Messpunkte bei 20 °C und 40 °C gering ist, ist sie bei 60 °C und 80 °C bereits deutlich zu sehen. Es kommt in den Spektren zu Verbreiterungen und Überlagerungen der Peaks und zu Inkonsistenzen zwischen Protonen- und Kohlenstoffspektrum. Die quantitative Auswertung der Spektren wird dann zunehmend unsicher.

Die Vorhersage der Speziesverteilung erfolgt mit dem erweiterten Pitzer-Modell bzw. dem Elektrolyt-NRTL-Modell, die ursprünglich auf die korrekte Wiedergabe des Dampf-Flüssig-

keits Gleichgewichts optimiert wurden. Da die Modelle auch die Reaktionen in der Flüssigphase berücksichtigen, lassen sie sich auch zur Vorhersage von Speziesverteilungen nutzen. Der Unterschied zwischen den beiden Modellen ist in diesem Stoffsystem gering. Bei Beladungen kleiner $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$ sind die Verläufe nahezu deckungsgleich. Allerdings gibt E-NRTL-1 (Parameter nach Austgen et al. [5]) die Summenkonzentration von MEA und MEAH^+ bei hohen Beladungen nicht richtig wieder. Verglichen mit den Messwerten berechnet E-NRTL-1 bei höheren Beladungen einen etwas zu hohen Anteil an HCO_3^- und zu einem niedrigeren Anteil an CO_2 , Pitzer-1 (Parameter nach Jou et al. [70]) verhält sich dagegen umgekehrt. Bei 60°C und mehr liegen die Verhältnisse genau entgegengesetzt. CO_3^{2-} wird von beiden Modellen nur in sehr geringen Mengen vorhergesagt. Die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Molanteil liegen für beide Modelle für molekulares und protoniertes Amin bei maximal $0,004 \text{ mol/mol}$ (-5%), für Carbamat bei maximal $0,0035 \text{ mol/mol}$ (-6%) und für HCO_3^- bei maximal $0,004 \text{ mol/mol}$. Die Abweichung der vorhergesagten Konzentration von 2-OXA von der der Messung liegt im Falle von Pitzer-1 bei maximal $0,0009 \text{ mol/mol}$, im Falle von E-NRTL-1 bei $0,0035 \text{ mol/mol}$.

4.1.2 System DEA – H_2O – CO_2

Am Ternärsystem DEA- H_2O - CO_2 wurden Messungen an Lösungen mit einem Diethanolanteil von $0,2 \text{ g/g}$ durchgeführt. Im Vergleich zu den oben diskutierten Ergebnissen im System MEA- H_2O - CO_2 fällt die deutlich geringere Konzentration aller Spezies auf. Sie resultieren aus der höheren Molmasse des DEA ($105,14 \text{ g/mol}$ gegenüber $61,04 \text{ g/mol}$ bei MEA), die bei gleichen Massenanteilen zu niedrigeren Molanteilen führt. Die prinzipiellen Verläufe der Spezieskonzentrationen ähneln denen im System MEA- H_2O - CO_2 , vgl. Abbildung 4.5. Relativ gesehen wird weniger Carbamat gebildet, gleichzeitig liegt bereits ab Beladungen von $0,25 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{DEA}}$ HCO_3^- vor. Ferner sind eine geringere Lösungsgeschwindigkeit und eine weniger starke Wärmetönung beim Lösen zu beobachten. Hierfür ist die aufgrund der größeren sterischen Hinderung verminderte Reaktivität des DEA-Moleküls verantwortlich. Die Kapazität der DEA-Lösung ist vergleichsweise groß, molekulares CO_2 tritt erst bei Beladungen von mehr als $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{DEA}}$ in nachweisbaren Mengen auf. Auch bei diesem System kommt es bei hohen Beladungen zur Bildung eines Nebenproduktes, hier 2-Hydroxyethyl-3-Oxazolidon (kurz: HEOD), vgl. Kapitel 3.4.2. Diese Nebenproduktbildung tritt vergleichsweise früher und stärker auf als die im System MEA- H_2O - CO_2 .

Aufgrund der wesentlich geringeren Molmenge der DEA-Spezies ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Kohlenstoffspektrum schlechter als im System MEA- H_2O - CO_2 . Außerdem erzeugt DEA im Protonenspektrum generell breitere Signale als MEA. Dies führt zu schwer integrierbaren Peaks und gerade bei kleinen Beladungen ($< 0,2 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{DEA}}$) zu stärkeren Abweichungen zwischen Kohlenstoff- und Protonenspektrum sowie zwischen eingewogener und gemessener pauschaler CO_2 -Beladung.

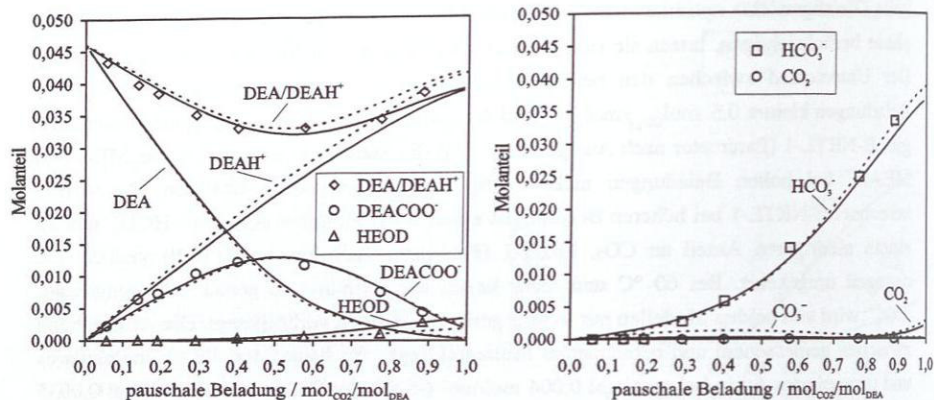


Abbildung 4.5: Speziesverteilung im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Für die Vorhersage der Speziesverteilung mit dem erweiterten Pitzer-Modell erwies sich die Gleichgewichtskonstante für die Carbamatbildung nach Kent und Eisenberg [74] als um etwa drei Größenordnungen zu klein. Dies führte zu einer starken Unterschätzung der Carbamatbildung sowie zu einer deutlichen Überschätzung der Bildung von CO₃⁻, siehe Abbildung 4.6. Daher wurden die Gleichgewichtskonstanten sowohl für die Protonierung von DEA als auch für die Carbamatbildung an die Speziesmessungen angepasst.

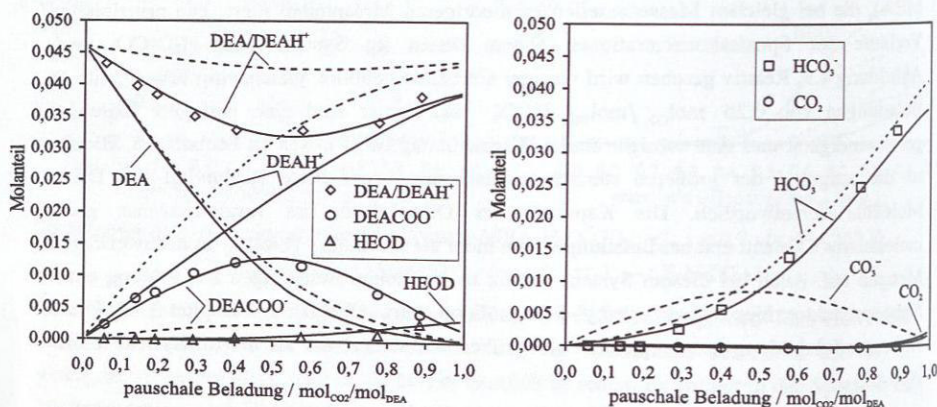


Abbildung 4.6: Speziesverteilung im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: Vorhersage Pitzer-Modell, Kent und Eisenberg [74].

Das verbesserte erweiterte Pitzer-Modell und das Elektrolyt-NRTL-Modell liefern nahezu identische Vorhersagen für die Speziesverteilung, siehe Abbildung 4.5. Bei Beladungen kleiner $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$ sind die Verläufe deckungsgleich. Lediglich die Summenkonzentration von DEA und DEAH^+ bei hohen Beladungen sowie die Konzentration von HEOD gibt E-NRTL-1 nicht richtig wieder. Es überschätzt außerdem den CO_3^- -Anteil, während Pitzer-1 davon nur sehr geringe Mengen vorhersagt. Die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Molanteil liegen bei beiden Modellen für molekulares und protoniertes Amin bei maximal $0,0017 \text{ mol/mol}$ (-5 %), für Carbamat bei maximal $0,0015 \text{ mol/mol}$ (+12 %) und für HCO_3^- bei maximal $0,004 \text{ mol/mol}$. Die Abweichung der vorhergesagten HEOD-Konzentration von der der Messung betrug im Falle des erweiterten Pitzer-Modells maximal $0,0003 \text{ mol/mol}$, im Falle des Elektrolyt-NRTL-Modells bis zu $0,0009 \text{ mol/mol}$.

4.1.3 System MDEA - H₂O - CO₂

Beim ternären System MDEA-H₂O-CO₂ gibt es einen wesentlichen Unterschied hinsichtlich der Reaktionen und damit der auftretenden Spezies gegenüber den beiden oben diskutierten Systemen. Tertiären Aminen fehlt das freie Wasserstoffatom am Stickstoff, sie sind daher nicht in der Lage, Carbamate zu bilden. Daher erfolgt die Absorption hier nur über das Säure-Base-Gleichgewicht von Kohlendioxid. Das Amin selbst wird lediglich protoniert. Die Summe der Konzentrationen aus molekularem und protoniertem MDEA hat einen nahezu linearen Verlauf, siehe Abbildung 4.7. Das zugeführte Kohlendioxid wird fast vollständig in HCO_3^- umgewandelt. Erst ab Beladungen größer $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MDEA}}$ tritt molekulares CO₂ in nachweisbaren Mengen auf. Eine Bildung von CO_3^- in größeren Mengen ist wegen des zu niedrigen pH-Wertes der Lösung über den Messbereich hinweg unwahrscheinlich. Über den gesamten Bereich hinweg tritt in sehr geringen Konzentrationen das Nebenprodukt Dimethyl-Diethanolamin auf, für genauere Informationen siehe Kapitel 3.4.3. Die in Verbindung damit ebenfalls zu erwartenden Spezies DEA/DEAH⁺ und DEA-Carbamat waren zwar in den Spektren sichtbar, sie konnten jedoch nicht von den anderen Peaks getrennt bzw. quantifiziert werden. In den ¹³C-Spektren trat ein weiteres Nebenprodukt auf, dessen Identifizierung vorerst offen bleiben muss. Es ist als Nebenprodukt gekennzeichnet.

Sichtbare Unterschiede bezüglich der Speziesverteilung zwischen verschiedenen Systemtemperaturen bestehen hier nicht, daher sind alle anderen Messergebnisse im Anhang dargestellt. Bei der Beurteilung der Genauigkeit ist zu beachten, dass bei diesem System nur die Summe molekularem und protoniertem Amin sowohl in ¹H- als auch in ¹³C-Spektren auftritt.

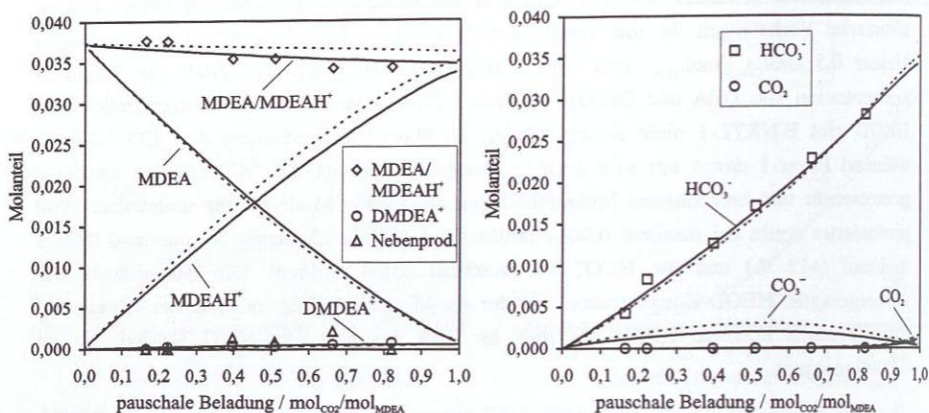


Abbildung 4.7: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Die Nachrechnung der Speziesverteilung mit dem erweiterten Pitzer-Modell ergab z.T. erhebliche Abweichungen zwischen den einzelnen Parametersätzen, siehe Abbildung 4.8. Grundsätzlich überschätzen Simulationen mit den Literaturmodellen Pitzer-2 und Pitzer-3 die Bildung von CO₃⁻, während Simulationen mit den Parametern aus der vorliegenden Arbeit (Pitzer-1) bzw. mit E-NRTL-1 dies nicht tun. Dies wird umso deutlicher, je höher der Gewichtsanteil des Amins in der Flüssigphase ist.

Unabhängig vom Parametersatz gibt das erweiterte Pitzer-Modell die Abnahme der Summenkonzentration von MDEA und MDEAH⁺ mit steigender Beladung besser wieder als das Elektrolyt-NRTL-Modell. Die Abweichungen zwischen Messung und Modell liegen im ersten Fall bei +/-2,5 % bzw. +/-0,002 mol/mol, im zweiten bei bis zu +10 % bzw. 0,0077 mol/mol. Pitzer-2 und Pitzer-3 (Parametersätze von Pérez-Salado et al. [116] und Liu et al. [90]) unterschätzen die Bildung von HCO₃⁻ deutlich mit bis zu -68 % bzw. -0,0086 mol/mol. Bei Verwendung von Pitzer-1 (Parameter aus der vorliegenden Arbeit) liegt diese Abweichung bei nur noch +/-5 % und +/-0,002 mol/mol. Auch das Elektrolyt-NRTL-Modell unterschätzt die HCO₃⁻-Bildung mit bis zu -20 % bzw. -0,0086 mol/mol. Außerdem sagt dieses Modell grundsätzlich geringere Konzentrationen von DMDEA⁺ voraus mit Abweichungen von bis zu -58 % bzw. -0,0044 mol/mol. Das Pitzer-Modell gibt dessen Verlauf besser wieder. Die geringsten Abweichungen treten hier bei Pitzer-1 auf, die Unterschiede liegen im Bereich von 0,0009 mol/mol.

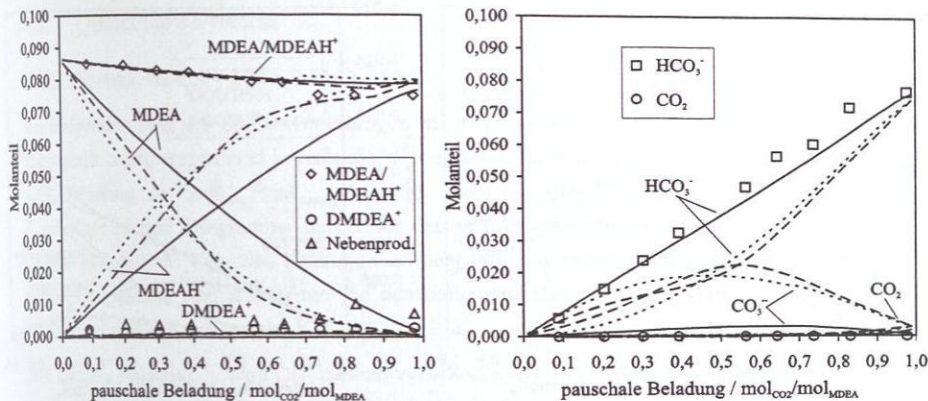


Abbildung 4.8: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, -·-: Pitzer-3.

4.1.4 System PIP – H₂O – CO₂

Die im folgenden Kapitel dargestellten Ergebnisse NMR-spektroskopischer Messungen am System PIP-H₂O-CO₂ stammen von Ermatchkov et al. [47]. Diese Autoren führten umfangreiche Untersuchungen an diesem Stoffsystem durch, daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf Messungen am System PIP-H₂O-CO₂ verzichtet. Die Wiedergabe der Ergebnisse von Ermatchkov et al. [47] erfolgt an dieser Stelle, um das grundsätzliche Verhalten dieses Systems zu erläutern. Darauf wird bei der Diskussion der eigenen Messungen im quaternären System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, Kapitel 4.2.3, Bezug genommen.

Generell bildet Piperazin sechs verschiedene Spezies, von denen drei getrennt voneinander in den NMR-Spektren sichtbar sind. Molekulares, einfach und doppelt protoniertes PIP bilden ein Signal, Carbamat und Zwitterion ein zweites und das Bicarbamat ein drittes. Da Ermatchkov et al. [47] lediglich die Piperazin-Spezies bestimmt haben, wird in Abbildung 4.9 auf die Darstellung von HCO_3^- , CO_3^{2-} und CO_2 verzichtet.

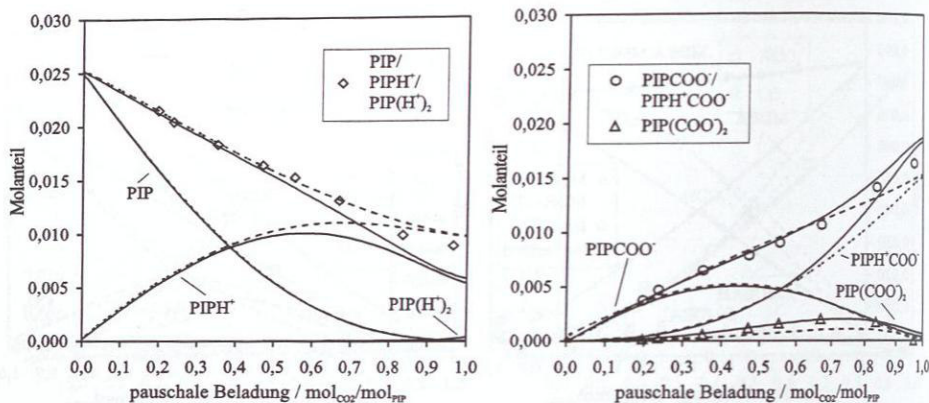


Abbildung 4.9: Speziesverteilung im System PIP-H₂O-CO₂, $x_{PIP}^0 = 0,12 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$.

Symbole: Messungen Ermatchkov [47], —: Pitzer-2, ---: E-NRTL-1.

Auch bei diesem System erfolgt die Absorption von CO₂ zunächst auf rein chemischem Wege durch die Bildung von Carbamat. Dessen Konzentration erreicht bei ca. 0,3 mol_{CO₂}/mol_{PIP} ein Maximum und nimmt danach zugunsten des Zwitterions wieder ab. Diese Form wird bei hohen Beladungen die dominierende Speziesform. Die Summe aus beiden Konzentrationen steigt nahezu linear mit der Beladung an. Zusätzlich bildet sich bei höheren Beladungen in geringen Mengen ein Bicarbamat, dessen Konzentration bei ca. 0,85 mol_{CO₂}/mol_{PIP} ihr Maximum hat. Mit zunehmender Beladung nimmt der Anteil des molekularen Piperazin ab, ist aber bis 0,9 mol_{CO₂}/mol_{PIP} vorhanden. Der Anteil des einfach protonierten Piperazins steigt im Gegenzug bis ca. 0,6 mol_{CO₂}/mol_{PIP} an und bleibt darüber in etwa konstant. Der Anteil des doppelt protonierten Piperazins ist vernachlässigbar gering. Die Summe aus den Konzentrationen dieser drei Spezies hat einen in etwa linearen Verlauf. Erst ab Beladungen von ca. 0,6 mol_{CO₂}/mol_{PIP} erfolgt die Absorption auch durch Bildung von HCO₃⁻.

Die Modellierung der Speziesverteilung erfolgt mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Pitzer-2) sowie mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell (E-NRTL-1). Beide Modelle liefern für dieses Ternärsystem nahezu gleiche Ergebnisse. Das Elektrolyt-NRTL-Modell beschreibt bei hohen Beladungen einen etwas höheren Anteil an protoniertem Piperazin und HCO₃⁻, das erweiterte Pitzer-Modell einen höheren Anteil des Zwitterions. Die Wiedergabe der Messwerte ist in beiden Fällen gut.

4.2 Quaternäre Systeme

4.2.1 System MDEA – MEA – H₂O – CO₂

Im Folgenden sind die Speziesverteilungen im quaternären System MDEA-MEA-H₂O-CO₂ dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die wahren Molanteile der Spezies über der pauschalen CO₂-Beladung in $\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse in drei Diagramme aufgeteilt, das jeweils erste zeigt die MDEA-Spezies, das zweite molekulares CO₂ und Hydrogencarbonat und das dritte die MEA-Spezies. Bei den Modellvergleichen sind jeweils nur die tatsächlich messbaren Größen dargestellt, bezüglich der Verläufe aller Spezies siehe Kap. 4.1.1.

Bei kleinen Beladungen wird CO₂ nahezu vollständig in Form von MEA-Carbamat gebunden, hier zeigt sich der Promotor-Effekt dieses primärenamins. Mit zunehmender Beladung nimmt der Anteil des Carbamats zu und erreicht bei ca. $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$ ein Maximum. Gleichzeitig sinkt der Anteil des molekularen MEA auf Null ab und der des protonierten steigt an. Im Gegensatz zu ternären Lösungen übersteigt die Konzentration des Carbamats im Maximum die von molekularem und protoniertem MEA weit. Ab etwa $0,2 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$ tritt verstärkt HCO_3^- auf, die Speicherwirkung des MDEA kommt zum Tragen. Gleichzeitig nimmt der Anteil des molekularen MDEA ab und der des protonierten zu. MDEA ist jedoch über den gesamten Bereich hinweg noch in molekularer Form vorhanden, worin sich seine gegenüber MEA geringere Reaktivität zeigt. Ab Beladungen von ca. $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$ wurde Dimethyl-Diethanolamin (DMDEA⁺) in geringen Mengen nachgewiesen, bei hohen Beladungen zudem ein weiteres, nicht identifiziertes Nebenprodukt. Molekulares CO₂ konnte über den gesamten Bereich nicht nachgewiesen werden.

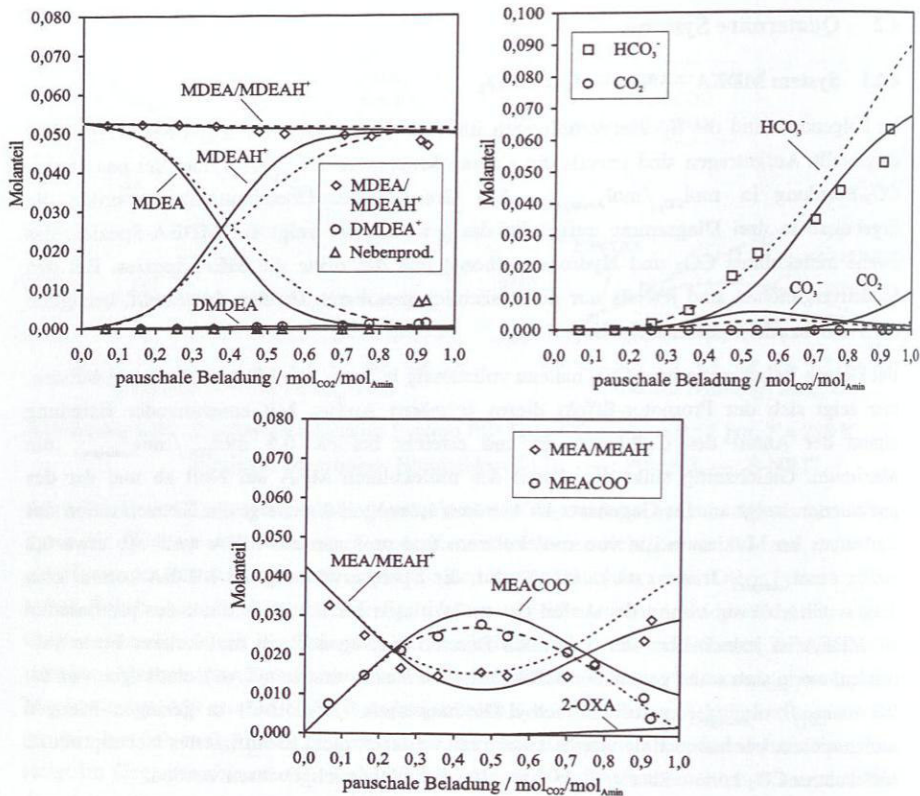


Abbildung 4.10: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,245 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,104 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11, ---: E-NRTL-11.

Die Grenzen der Messmethode werden am Beispiel der Messungen bei 80 °C deutlich, siehe Abbildung 4.11. Ab einer Beladung von 0,3 mol_{CO₂}/mol_{Amin(ges.)} sind die Peaks in beiden NMR-Spektren stark verbreitert und überlagern sich, so dass sie praktisch nicht mehr auswertbar sind. Im Diagramm zeigt sich das in den Sprüngen bei der Konzentration von MEA/MEA⁺ bzw. MEA-Carbat.

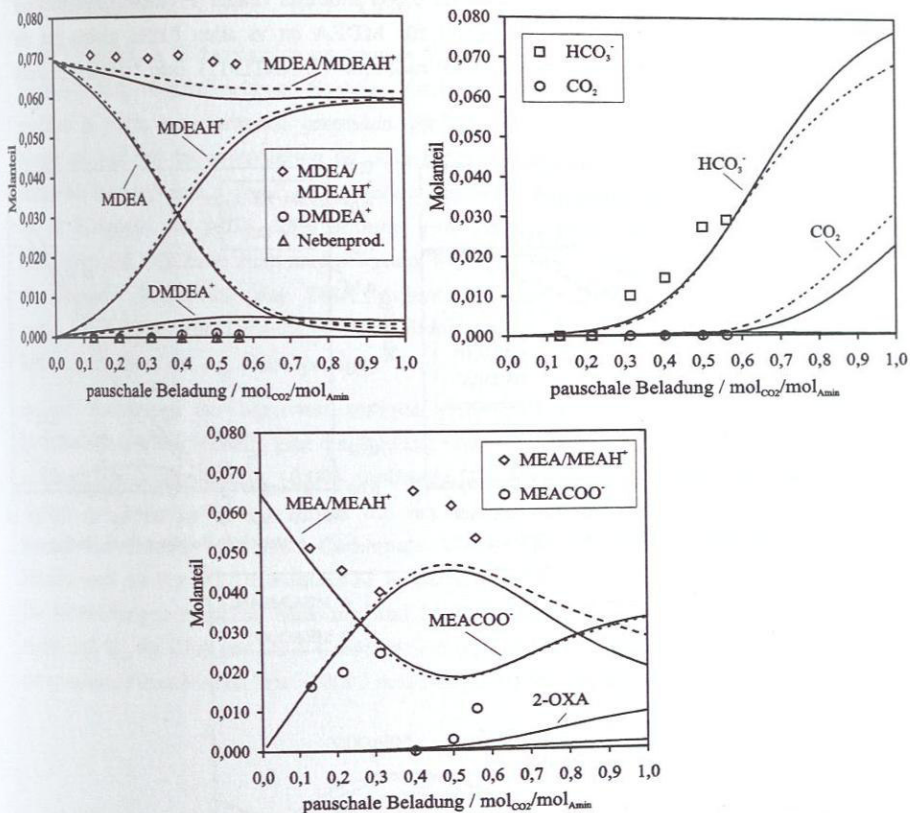


Abbildung 4.11: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,29 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,143 \text{ g/g}$, $T = 353 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11,
 ---: E-NRTL-11.

Die Nachrechnung der Speziesverteilung der quaternären Systeme erfolgt mit den Parametersätzen, die jeweils aus Ternärsystemen gewonnen wurden. Anpassungen an quaternäre Systeme wurden nicht durchgeführt. Es handelt sich hierbei also um Voraussagen der Speziesverteilung. Für das erweiterte Pitzer-Modell wurden für die DEA-Spezies die Parameter aus der vorliegenden Arbeit, für die MEA-Spezies die von Jou et al. [70] verwendet (Pitzer-11). Generell sagt das Elektrolyt-NRTL-Modell bei niedrigen Temperaturen etwas größere Werte für HCO₃⁻ und etwas kleinere für DMDEA⁺ voraus. Die Abweichung zwischen Messung und Modell beträgt für HCO₃⁻ bis zu 0,01 mol/mol (Pitzer-11) bzw. 0,009 mol/mol (E-NRTL-11). Die Übereinstimmung mit den Messwerten für MEA/MEA⁺ und MEA-Carbamat ist etwas besser als die mit dem erweiterten Pitzer-Modell, typische Abweichungen sind für MEA -0,003 mol/mol (Pitzer-11) bzw. -0,005

mol/mol (E-NRTL-11), für MEA-Carbamat 0,001 mol/mol (Pitzer-11) bzw. 0,005 mol/mol (E-NRTL-11). Die Wiedergabe der Werte für MDEA ist in allen Fällen gleich gut, die Abweichungen betragen maximal 0,0035 mol/mol (E-NRTL-11) bzw. 0,0025 mol/mol (Pitzer-11).

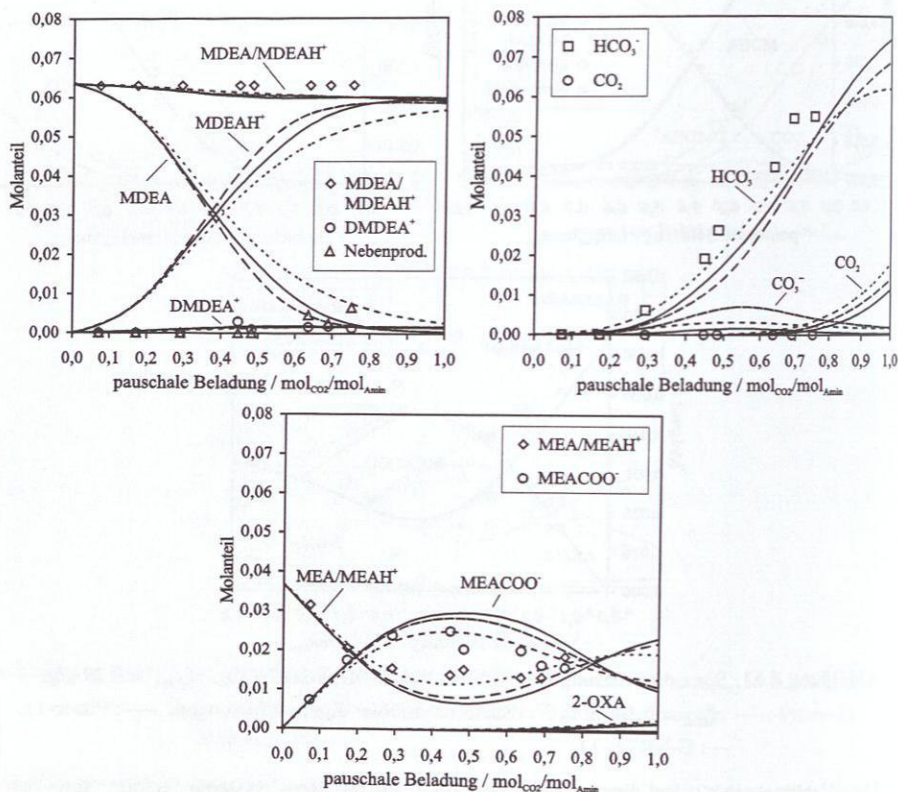


Abbildung 4.12: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,25 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,1 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, - - -: Pitzer-31.

Ein Vergleich zwischen den Vorhersagen des erweiterten Pitzer-Modells mit verschiedenen Parametersätzen zeigt Abbildung 4.12. Die Unterschiede sind gering, sie liegen hauptsächlich in der Verteilung von HCO₃⁻, CO₃²⁻ und MEA-Carbamat. Qualitativ am besten wird die Speziesverteilung von Pitzer-21 (Parametersätze von Pérez-Salado et al. [116] und Jou et al. [70]) wiedergegeben.

4.2.2 System MDEA – DEA – H₂O – CO₂

Das in Abbildung 4.13 dargestellte quaternäre System MDEA-DEA-H₂O-CO₂ ähnelt dem im vorherigen Kapitel beschriebenen System. Auch hier wird CO₂ bei niedrigen Beladungen zunächst in Form von Carbamat gebunden, gleichzeitig nimmt der Anteil der molekularen Amine ab und der der protonierten zu. Die höchste Konzentration erreicht das Carbamat wieder bei etwa $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$, jedoch ist dieses Maximum nicht so stark ausgeprägt wie in Systemen mit MEA. Die Bildung von HCO₃⁻ setzt bereits bei sehr niedrigen Beladungen ein, CO₂ kann nicht nachgewiesen werden. Die Unterschiede sind wesentlich auf die geringere Reaktivität des DEA gegenüber MEA zurückzuführen. Ab ca. $0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}(\text{ges.})}$ tritt Dimethyl-Diethanolamin in geringen Mengen auf, bei höheren Beladungen zudem das o.g. Nebenprodukt.

Bei der Vorhersage der Messwerte zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Modellen. Keines der Modelle gibt die Bildung von DMDEA⁺ quantitativ richtig wieder, die Abweichungen liegen bei ca. -0,003 mol/mol. Die Simulation mit E-NRTL-11 gibt die Verläufe am besten wieder, während die mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Pitzer-11) generell die Bildung des DEA-Carbamats über- und die von HCO₃⁻ unterschätzt. Simulationen mit Pitzer-21 und Pitzer-31 überschätzen zudem die Bildung von CO₃²⁻ stark. Die Abweichungen zwischen Messung und Modell liegen im Fall von MDEA bei 0,004 mol/mol (6 %), für DEA und DEA-Carbamat bei typischerweise -0,0042 mol/mol (-30 %) für das erweiterte Pitzer-Modell bzw. 0,0003 mol/mol (2 %) für das Elektrolyt-NRTL-Modell.

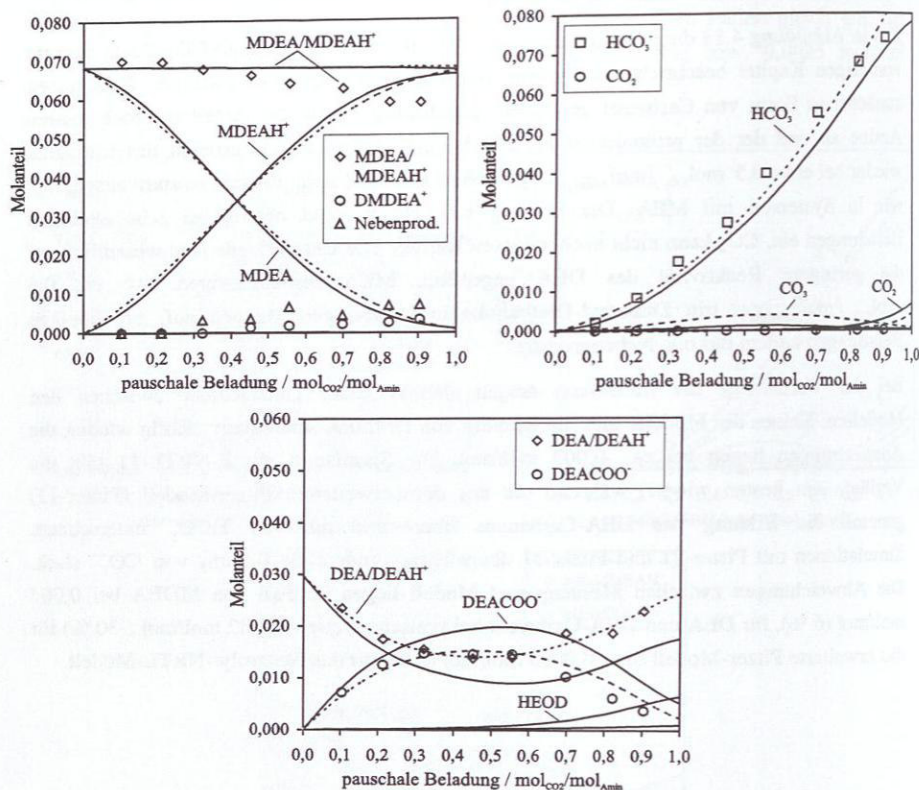


Abbildung 4.13: Speziesverteilung im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,291 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,115 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11, ---: Vorhersage E-NRTL-11.

4.2.3 System MDEA – PIP – H₂O – CO₂

Piperazin hat aufgrund seiner chemischen Struktur mehr Möglichkeiten zu reagieren. Abbildung 4.14 zeigt die Speziesverteilung für 20 °C, die für 40 °C befindet sich im Anhang. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Diagrammen der Piperazin-Spezies nur die NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Summenkonzentrationen dargestellt. Die prinzipiellen Verläufe der einzelnen Spezieskonzentrationen sind in Kapitel 4.1.4 dargestellt.

Die Speziesverteilung im quaternären System MDEA-PIP-H₂O-CO₂ zeigt deutlich die Einteilung in „Speicherverbindung“ MDEA und „Promotor“ PIP, siehe Abbildung 4.14. Bei niedrigen Beladungen erfolgt die Absorption rein auf chemischem Wege. Die Konzentration von PIP-Carbamat und Zwitterion nimmt stark zu und verharrt ab ca. 0,5 mol_{CO₂}/mol_{Amin(ges.)}.

auf einem Wert von etwa 0,07 mol/mol. Gleichzeitig nimmt die Summe der Konzentrationen von PIP, PIPH⁺ und PIP(H⁺)₂ stark ab. Zusätzlich wird Piperazin-Bicarbonat gebildet, dessen Konzentration in ungefähr linear mit der Beladung zunimmt. Protoniertes und molekulares MDEA verhalten sich ähnlich wie in den o.g. Systemen. Bei hohen Beladungen ist in sehr geringer Menge DMDEA⁺ vorhanden. Die Speicherwirkung von MDEA kommt ab etwa 0,4 mol_{CO₂}/mol_{Amin(ges.)} zum Tragen, CO₂ liegt hier zunehmend auch in Form von HCO₃⁻ vor. Molekulares CO₂ kann nicht nachgewiesen werden.

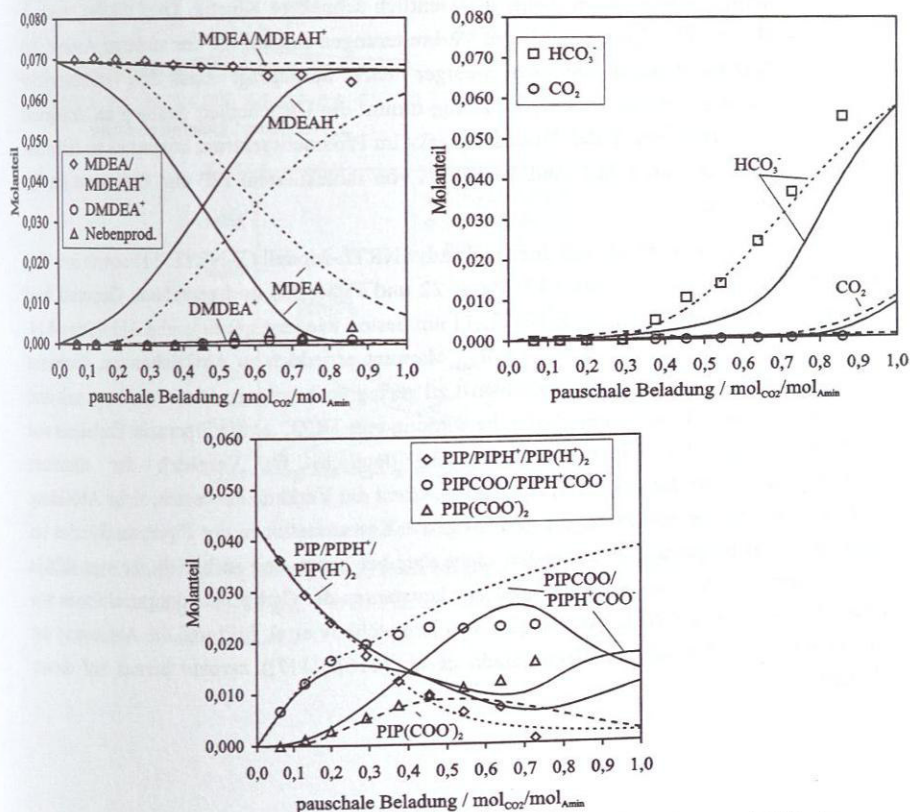


Abbildung 4.14: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,291 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,133 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-13,
 ---: E-NRTL-11.

Die Auswertung von Protonenspektren in technischen, wässrigen MDEA-PIP-Lösungen wird durch die Formen der Piperazin-Signale erschwert. Während MDEA scharfe Signale mit hohen Intensitäten verursacht, erzeugen alle Piperazin-Spezies breite und flache Signale ohne erkennbare Tripletstruktur. Insbesondere bei höheren Temperaturen sind diese Peaks nicht mehr voneinander zu trennen. Auch in den Kohlenstoffspektren können derartige Peakverbreiterungen beobachtet werden. Daher konnte z.B. bei 60 °C kein Bicarbamat nachgewiesen werden und es kommt zu großen Streuungen bei den Messwerten, siehe Abbildung 4.15. Ein Grund für dafür ist die wesentlich höhere Reaktivität des PIP und die daher gegenüber allen anderen Aminen wesentlich schnellere Kinetik. Dies erklärt, weshalb nur die Peaks der PIP-Spezies derartige Verbreiterungen zeigen, die der anderen Amine und der CO₂-Spezies dagegen deutlich weniger stark ausgeprägt sind. Mit zunehmender Temperatur und zunehmender CO₂-Beladung nimmt die Unsicherheit deutlich zu. Aufgrund der schlechten Trennbarkeit der Piperazin-Peaks im Protonenspektrum kommt es zu teilweise großem Differenzen zwischen dem Verhältnis von molekularem PIP und Carbamat im ¹H- und ¹³C-Spektrum.

Die Speziesverteilung wurde mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell (E-NRTL-11) sowie mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Pitzer-13, Pitzer-22 und Pitzer-33) nachgerechnet. Generell wird die Speziesverteilung durch das E-NRTL-11 am besten wiedergegeben, siehe Abbildung 4.14. Ab Beladungen von ca. 0,5 mol_{CO₂}/mol_{Amin} kommt es jedoch zu Abweichungen, Carbamat und Zwitterion werden zu groß, Bicarbamat zu gering vorhergesagt. Die Vorhersage mit dem erweiterten Pitzer-Modell unterschätzt die Bildung von HCO₃⁻ sowie Piperazin-Carbamat und überschätzt die des Piperazin-Bicarbamats deutlich. Im Vergleich der einzelnen Parametersätze trifft der aus der vorliegenden Arbeit die Verläufe am besten, siehe Abbildung 4.16. Die Rechnung mit Pitzer-22 gibt zwar die Konzentrationen der Piperazin-Spezies bei niedrigen CO₂-Beladungen gut wieder, nicht aber bei hohen und auch nicht die von HCO₃⁻. Dies ist erstaunlich, denn die Gleichgewichtskonstanten der Carbamatbildungsreaktionen von Piperazin beruhen auf NMR-Messungen von Ermatchkov et al. [47] und die Anpassung der Parameter des G^E-Modells (Pérez-Salado et al. [116], [117]) beruhte bereits auf diesen Werten.

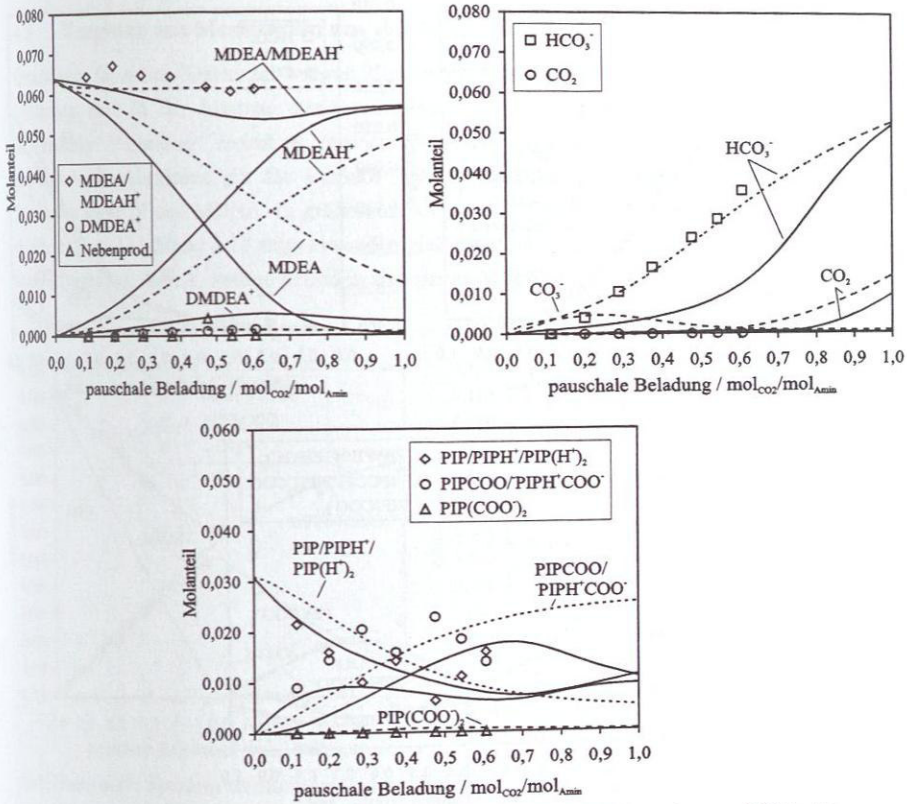


Abbildung 4.15: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,282 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,101 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-31,
 ---: E-NRTL-11.

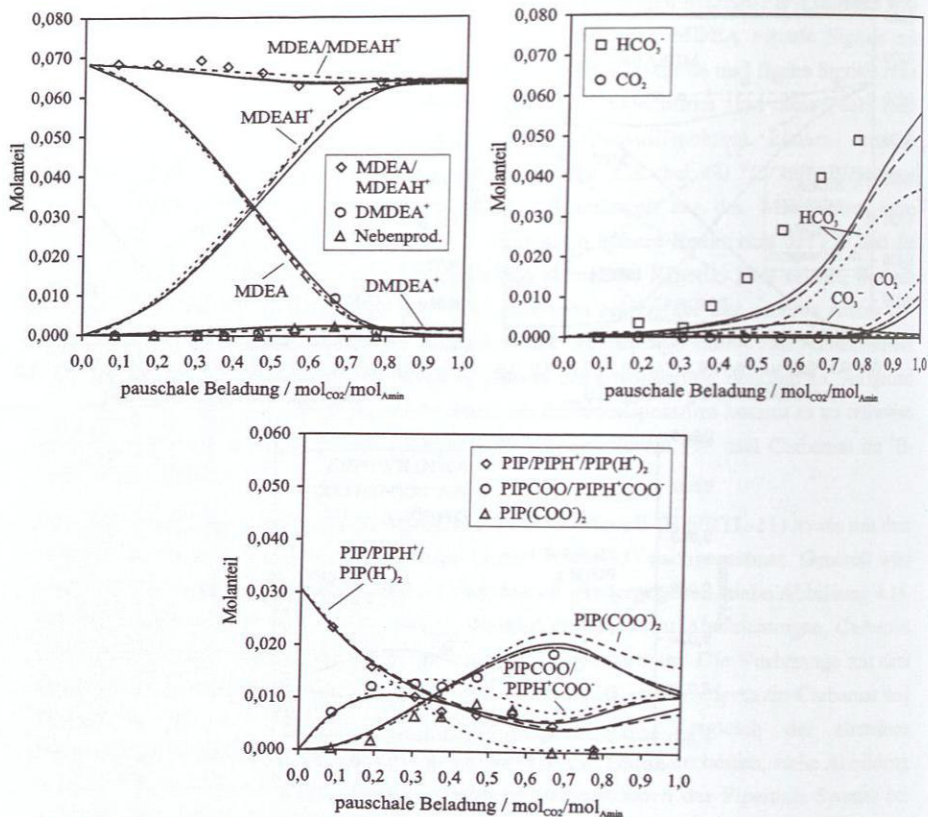


Abbildung 4.16: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,297 \text{ g/g}$, $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,098 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-13, ---: Pitzer-22, -·-: Pitzer-33.

4.3 Vergleich mit Messwerten aus der Literatur

Quantitativ belastbare Daten zur wahren Konzentration der Spezies in den oben betrachteten Systemen sind in der Literatur kaum vorhanden. Suda et al. [148] gaben lediglich die prozentuale Verteilung zwischen molekularem und protoniertem MEA sowie dessen Carbamat an. Ähnliches gilt für Bishnoi [10] bzw. Bishnoi und Rochelle [11], [13] in Systemen mit PIP und MDEA. In größerem Stil wurden Messungen von Poplsteinova [123] durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt einen Vergleich zwischen ihren Messdaten und denen aus der vorliegenden Arbeit, weitere befinden sich im Anhang D.1.

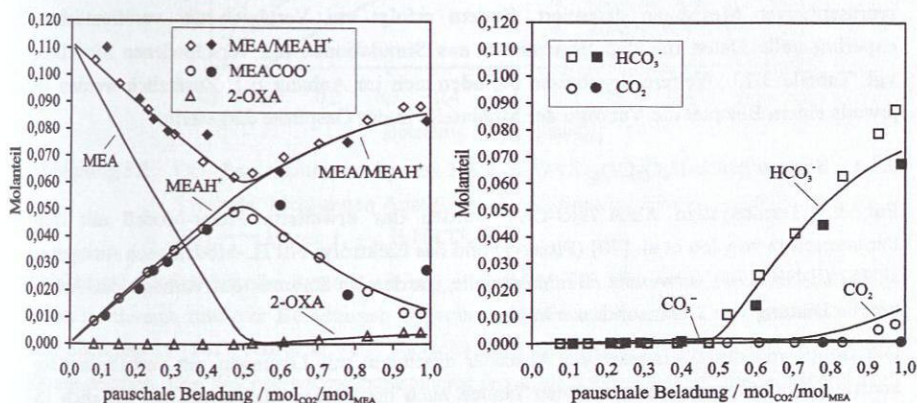


Abbildung 4.17: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.

leere Symbole: eigene Messungen, ausgefüllte Symbole: Messungen Poplsteinova [123], —: Pitzer-1.

Bei niedrigen Beladungen stimmen die Messungen, insbesondere die des Carbamats sehr gut überein. Bei hohen Beladungen sind die Werte von Poplsteinova [123] generell zu etwas kleineren Konzentrationen hin verschoben. Dies gilt für die Summe aus molekularem und protoniertem Amin und v.a. für Hydrogencarbonat. Molekulares Kohlendioxid wurde nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen. Die Streuung der Messungen ist bei Poplsteinova [123] erheblich größer als bei den eigenen. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass sie sich nur auf die teilweise schwer integrierbaren Kohlenstoffspektren bezieht, während in der vorliegenden Arbeit stets die Kombination aus Protonen- und Kohlenstoffspektren herangezogen wurde.

5 Diskussion der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte

5.1 Ternäre Systeme

In den folgenden Kapiteln wird das Phasengleichgewicht in Form des CO_2 -Partialdrucks über einer gesättigten ternären Lösung als Funktion von Temperatur, Aminkonzentration der unbeladenen Lösung sowie der pauschalen CO_2 -Beladung in $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ einiger repräsentativer Messdaten diskutiert. Zudem erfolgt ein Vergleich der veröffentlichten experimentelle Daten mit den Ergebnissen aus Simulationen mit verschiedenen Modellen, vgl. Tabelle 3.13. Weitere Ergebnisse befinden sich im Anhang E.1. Zusätzlich werden an jeweils einem Beispiel die Verläufe der Molanteile in der Gasphase dargestellt.

5.1.1 System MEA- H_2O - CO_2

Für das Ternärsystem MEA- H_2O - CO_2 wurden das erweiterte Pitzer-Modell mit dem Parametersatz von Jou et al. [70] (Pitzer-1) und das Elektrolyt-NRTL-Modell nach Austgen et al. [5] (E-NRTL-1) verwendet. Beide Modelle wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit um die Bildung von 2-Oxazolidon erweitert.

Die frühen industriell eingesetzten Absorber arbeiteten mit Lösungen mit verhältnismäßig niedrigen Aminkonzentrationen, daher fanden auch die älteren Messungen bei lediglich 15 Gewichtsprozent MEA statt. In Abbildung 5.1 sind die Messdatensätze von drei Autoren dargestellt. Die Messungen von Jones und Froning [66] sowie Austgen et al. [5] stimmen gut überein, die von Lee et al. [83] ergeben bei mittleren Beladungen etwas höhere CO_2 -Partialdrücke. Beide Modelle geben die Verläufe qualitativ richtig wieder, wobei E-NRTL-1 die Messwerte zu groß (15 bis 20 %), das Pitzer-1 zu klein (-15 bis -20 %) wiedergibt.

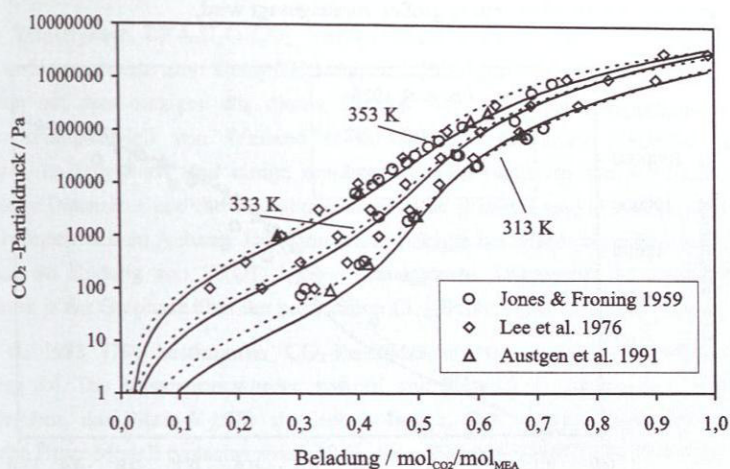


Abbildung 5.1: CO₂-Partialdruck im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,15 \text{ g/g}$,
 Symbole: Messungen Austgen et al. [6], Jones und Froning [66], Lee et al. [83], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Abbildung 5.2 zeigt dasselbe System mit $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$. Die Messwerte von Jou et al. [70] liegen im Bereich mittlerer Beladungen teilweise erheblich unter denen von Lee et al. [83] oder Shen und Li [141]. Jou et al. [70] überschätzen damit generell die Kapazität der Aminlösung deutlich. Die Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells wurden von denselben Autoren u.a. an diese Werte angepasst, dennoch werden die Messungen der anderen Autoren weitgehend korrekt wiedergegeben. Die Simulation mit E-NRTL-1 trifft die Messwerte am besten, die Abweichungen liegen im Bereich von 5 bis 10 %.

Den typischen Verlauf der Molanteile von CO₂ und H₂O in der Gasphase zeigt Abbildung 5.3. Der Anteil von MEA in der Gasphase ist verschwindend gering und wird daher beim erweiterten Pitzer-Modell nicht berücksichtigt. In der Literatur existieren keine Messwerte zur Zusammensetzung der Gasphase. Bis zu einer Beladung von ca. 0,35 mol_{CO₂}/mol_{MEA} befindet sich fast ausschließlich Wasserdampf in der Gasphase. CO₂ wird aufgrund der chemischen Reaktionen annähernd vollständig in der Flüssigphase absorbiert. Bei Beladungen von ca. 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA} ist die Kapazität der chemischen Absorption erschöpft, der Molanteil von CO₂ in der Gasphase steigt an. Ab ca. 0,6 mol_{CO₂}/mol_{MEA} erfolgt die Absorption zunehmend auf physikalischem Wege, die Kapazität der Lösung hängt somit vom herrschenden Druck ab. Der Molanteil von CO₂ strebt für hohe Beladungen gegen 1,0 mol/mol. Die beiden verwendeten Korrelationen unterscheiden sich in der Wiedergabe des Anstiegs der CO₂-Konzentration bei Beladungen von ca. 0,5 mol_{CO₂}/mol_{MEA}. Die Simulation

mit E-NRTL-1 sagt diesen Anstieg früher voraus als die mit Pitzer-1. Dies hat zur Folge, dass der CO_2 -Partialdruck ebenfalls etwas größer vorausgesagt wird.

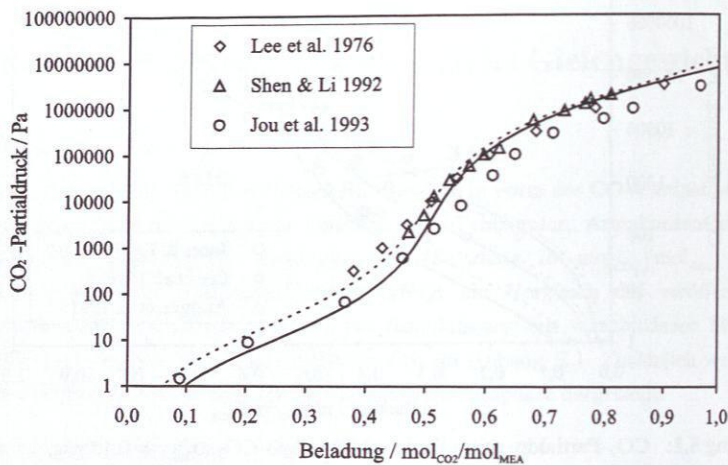


Abbildung 5.2: CO_2 -Partialdruck im System $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Jou et al. [70], Lee et al. [83], Shen und Li [141], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

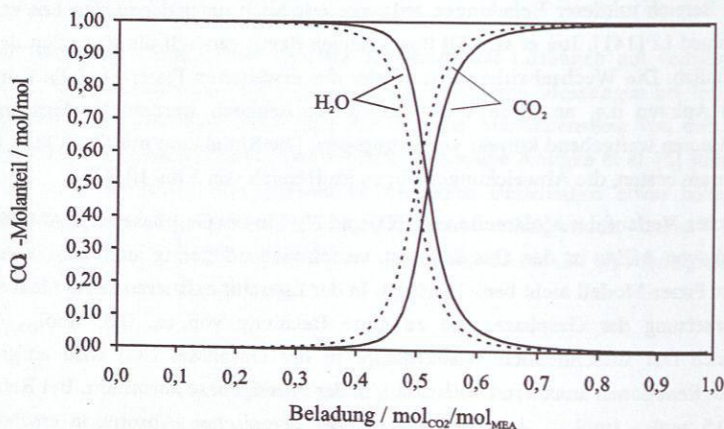


Abbildung 5.3: Zusammensetzung der Gasphase im System $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

5.1.2 System DEA-H₂O-CO₂

Für das Ternärssystem DEA-H₂O-CO₂ wurden Binärparameter für das erweiterte Pitzer-Modell an Literaturwerte zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht angepasst (Pitzer-1). Eine Simulation mit dem einzigen für dieses System veröffentlichten Parametersatz für das erweiterte Pitzer-Modell von Weiland et al. [157] ergibt keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Im Folgenden sind einige repräsentative Beispiele für die bei der Anpassung verwendeten Datensätze und die Simulationsergebnisse (Pitzer-1 und E-NRTL-1) dargestellt, weitere befinden sich im Anhang. Die Simulation erfolgte bei beiden Modellen unter Berücksichtigung der Bildung von HEOD in der Flüssigphase. Dargestellt ist jeweils der CO₂-Partialdruck in der Gasphase über der pauschalen CO₂-Beladung der Flüssigphase.

Lal et al. 1985 [79] bestimmten CO₂-Partialdrücke bei niedrigen Beladungen, siehe Abbildung 5.4. Die Messwerte werden sowohl von Pitzer-1 als auch von E-NRTL-1 gut wiedergegeben, das Pitzer-1 trifft sie jedoch besser. Die Abweichungen betragen beim erweiterten Pitzer-Modell typischerweise 10 %, beim Elektrolyt-NRTL-Modell etwa 15 %.

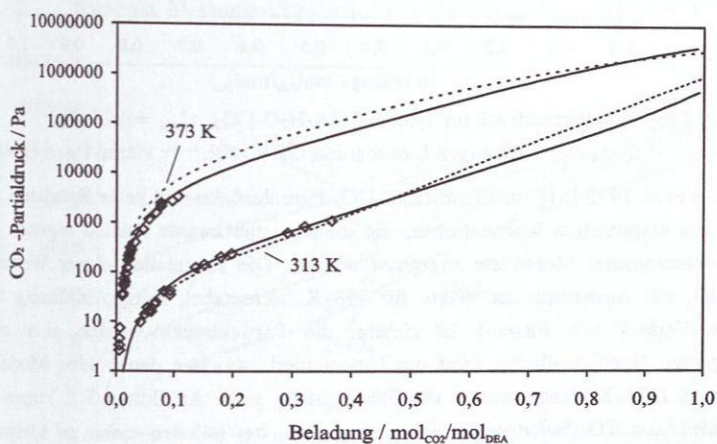


Abbildung 5.4: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,20$ g/g,
Symbole: Messungen Lal et al. [79], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Abbildung 5.5 zeigt die Wiedergabe des Datensatzes von Lawson und Garst 1976 [80]. Hier lag der Schwerpunkt auf Messungen bei höheren CO_2 -Beladungen. Während E-NRTL-1 die Messwerte mit Abweichungen von 5 bis 10 % wiedergibt, ergibt Pitzer-1 grundsätzlich zu kleine CO_2 -Partialdrücke. Der qualitative Verlauf wird von beiden Modellen getroffen.

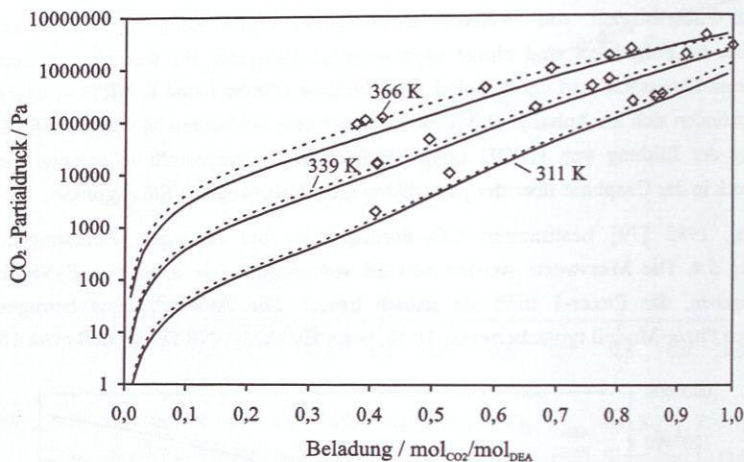


Abbildung 5.5: CO_2 -Partialdruck im System $\text{DEA-H}_2\text{O-CO}_2$, $x_{\text{DEA}}^0 = 0,25 \text{ g/g}$,
Symbole: Messungen Lawson und Garst [80], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Die von Lee et al. 1972 [81] veröffentlichten CO_2 -Partialdrücke sind keine Rohdaten, sondern stammen aus empirischen Korrelationen, die an eine unbekannte Anzahl eigener und der Literatur entnommener Messwerte angepasst wurden. Die Korrelation dieser Werte mit E-NRTL-1 ist, mit Ausnahme der Werte für 298 K, akzeptabel, siehe Abbildung 5.6. Der qualitative Verlauf von Pitzer-1 ist richtig, die Partialdrücke werden aber zu klein wiedergegeben. Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen den beiden Modellen bei einer höheren DEA-Konzentration in der Flüssigphase, siehe Abbildung 5.7. Pitzer-1 ergibt hier bei niedrigen CO_2 -Beladungen einen zu großen, bei höheren einen zu kleinen CO_2 -Partialdruck. Gegenüber den Messwerten und E-NRTL-1 wird also die Absorptionsfähigkeit für CO_2 -Spuren unterschätzt und die Kapazität der Lösung überschätzt.

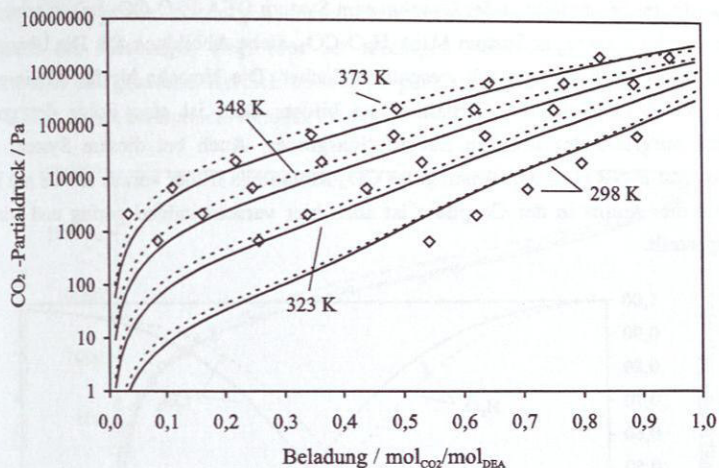


Abbildung 5.6: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,21 \text{ g/g}$,
Symbole: Messungen Lee et al. [81], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

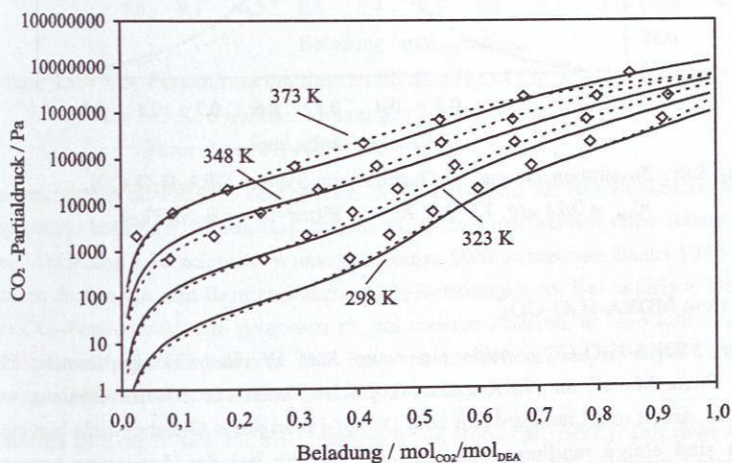


Abbildung 5.7: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,35 \text{ g/g}$,
Symbole: Messungen Lee et al. [81], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

Die Verläufe der Molanteile in der Gasphase im System DEA-H₂O-CO₂ zeigen prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie im System MEA-H₂O-CO₂, siehe Abbildung 5.8. Die Übergänge bei mittleren Beladungen sind jedoch wesentlich flacher. Die Ursache hierfür ist die geringere Tendenz des DEA-Moleküls, Carbamate zu bilden. Dies ist eine Folge der geringeren Reaktivität aufgrund des höheren Substitutionsgrades. Auch bei diesem System sagt die Simulation mit E-NRTL-1 den Anstieg des CO₂-Molanteils früher voraus als die mit Pitzer-1. Der Anteil des Amins in der Gasphase ist auch hier verschwindend gering und wird daher nicht dargestellt.

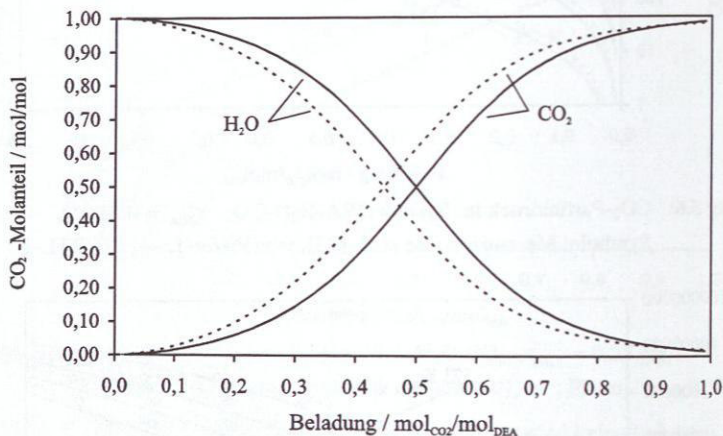


Abbildung 5.8: Zusammensetzung der Gasphase im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,21 \text{ g/g}$, $T = 348 \text{ K}$, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

5.1.3 System MDEA-H₂O-CO₂

Im System MDEA-H₂O-CO₂ wurde ein neuer Satz Wechselwirkungsparameter für das erweiterte Pitzer-Modell an NMR-spektroskopische Daten zur Speziesverteilung aus der vorliegenden Arbeit und Literaturdaten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bestimmt. Im Folgenden sind einige repräsentative Beispiele für die bei der Anpassung verwendeten Datensätze und die Simulationsergebnisse mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell und dem erweiterten Pitzer-Modell dargestellt, weitere befinden sich im Anhang. Die Rechnungen erfolgten bei allen Modellen unter Berücksichtigung der Nebenreaktionen in der Flüssigphase. Dargestellt ist jeweils der CO₂-Partialdruck in der Gasphase über der pauschalen CO₂-Beladung der Flüssigphase. Auf die Darstellung der Simulationsergebnisse von Pitzer-3 (Parametersatz von Liu et al. [90]) wird verzichtet, da die Unterschiede zur Simulation mit Pitzer-1 (Parametersatz aus der vorliegenden Arbeit) marginal sind.

Abbildung 5.9 zeigt die Wiedergabe eines Datensatzes von Jou et al. 1993 [68]. Der Schwerpunkt der Messungen liegt hier bei niedrigen Beladungen. Die Wiedergabe der Messwerte über den gesamten Bereich hinweg ist gut. Die Abweichungen zwischen Pitzer-1 und E-NRTL-1 liegen im Bereich weniger Prozent.

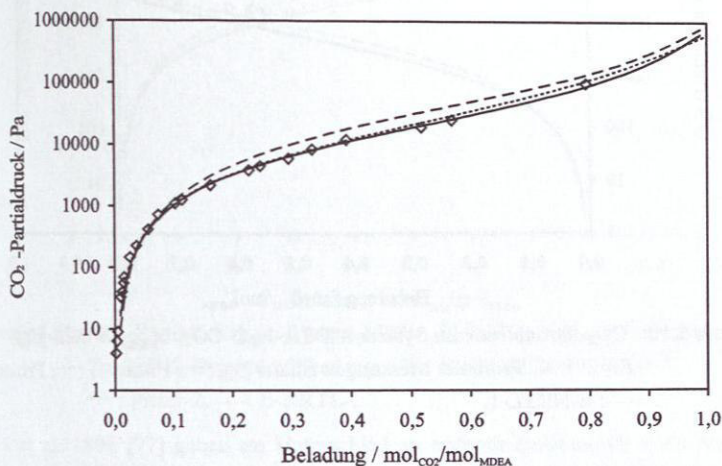


Abbildung 5.9: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,35 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Jou et al. [68], —: Pitzer-1,
 ---: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

Die Abweichungen zu Pitzer-2 sind größer, da sie lediglich für das Reaktionssystem ohne Nebenprodukte bestimmt wurden und auf einem chemischen Modell ohne Nebenreaktionen beruhen. Abbildung 5.10 zeigt die Wiedergabe eines Datensatzes von Bhairi 1984 [9]. Seine Messungen decken v.a. den Bereich höherer CO_2 -Beladungen ab. Bei niedrigen werden stets größere CO_2 -Partialdruckwerte gemessen als bei anderen Autoren, er unterschätzt damit also die Absorptionsfähigkeit des Amins. Wie im oben erwähnten Beispiel sagt Pitzer-2 höhere Werte voraus als Pitzer-1 bzw. E-NRTL-1.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Messungen von Rho et al. 1997 [128], siehe Abbildung 5.11. Auch hier erscheinen die gemessenen CO_2 -Partialdrücke bei niedrigen Beladungen zu groß und der Anstieg zu höheren etwas zu flach. Bei mittleren Beladungen ist die Wiedergabe mit Fehlern von typischerweise 10 bis 15 % zufrieden stellend, bei niedrigen und hohen Beladungen ist die Abweichung größer.

Xu et al. 1998 [159] haben CO_2 -Partialdrücke insbesondere bei mittleren höheren CO_2 -Beladungen bestimmt, siehe Abbildung 5.12. Ihre Messwerte liegen grundsätzlich etwas über denen anderer Autoren, die qualitativen Verläufe decken sich aber. Die Messungen am besten durch Pitzer-2 wiedergegeben, das die höchsten CO_2 -Partialdruckwerte liefert.

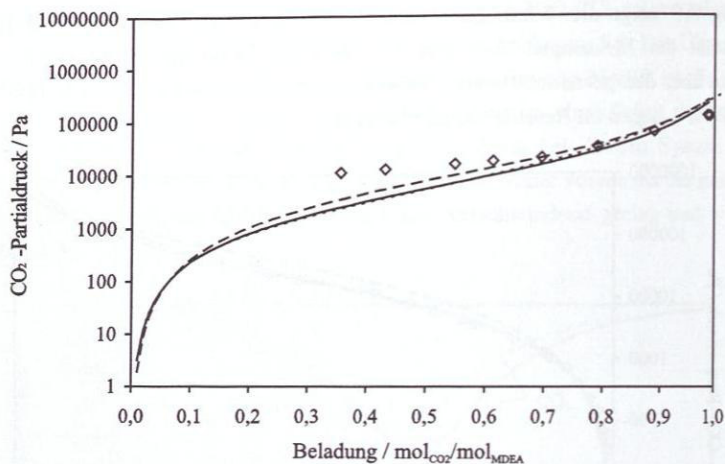


Abbildung 5.10: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,23 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$, Symbole: Messungen Bhairi [9], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

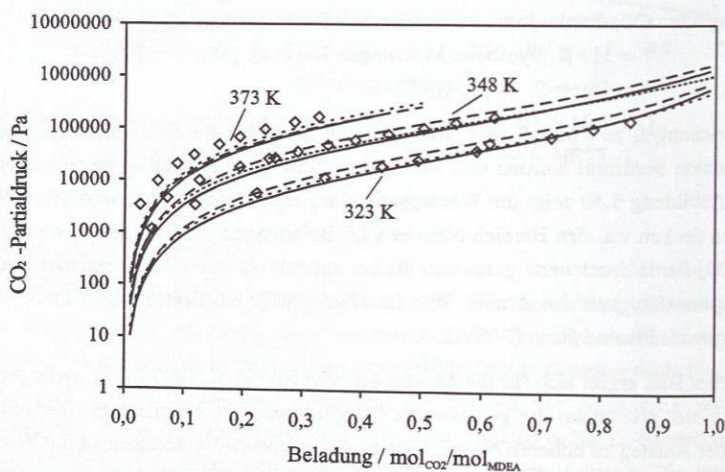


Abbildung 5.11: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Rho et al. [128], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

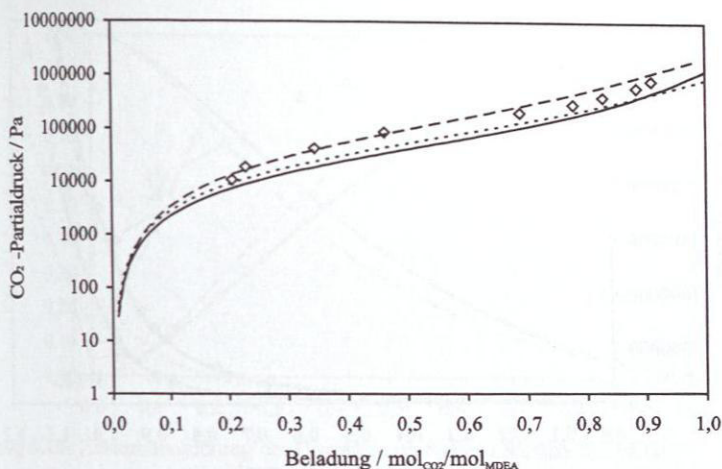


Abbildung 5.12: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,35 \text{ g/g}$,
 $T = 328 \text{ K}$, Symbole: Messungen Xu et al. [159], —: Pitzer-1,
 ---: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

Kuranov et al. 1996 [77] geben im Unterschied zu anderen Autoren nur den Gesamtdruck über der Lösung an, siehe Abbildung 5.13. Der Parametersatz von Pérez-Salado et al. [116] (Pitzer-2) ist hauptsächlich an diese Daten angepasst, die Wiedergabegenauigkeit liegt im Bereich von weniger als 5 % Abweichung. Pitzer-1 sagt einen etwas geringeren Gesamtdruck voraus, die Abweichungen liegen hier typischerweise im Bereich von 5 bis 10 %. Die Simulation mit E-NRTL-1 ergibt insbesondere bei hohen Beladungen zu kleine Werte für den Gesamtdruck.

Abbildung 5.14 zeigt die Zusammensetzung der Gasphase in diesem System. Da MDEA keine Carbamate bilden kann, ist bereits bei kleinen Beladungen CO_2 in der Gasphase vorhanden. Dessen Molanteil steigt mit zunehmender Beladung kontinuierlich an und erreicht bei $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MDEA}}$ den Wert 1,0. Die Unterschiede zwischen den Simulationen mit dem erweiterten Pitzer-Modell mit Parametern aus dieser Arbeit und dem Elektrolyt-NRTL-Modell sind gering. Bei Verwendung von Pitzer-2 wird jedoch ein größerer Wert für den CO_2 -Molanteil berechnet. Die ist darauf zurückzuführen, dass sich durch Einbeziehung der Nebenreaktionen die Gleichgewichtszusammensetzungen in der Flüssigphase etwas verschieben, was Auswirkungen auf die Gasphase hat. Eine Folge davon ist, dass mit dem so parametrisierten Modell stets etwas größere CO_2 -Partialdrücke berechnet werden als mit den anderen Korrelationen.

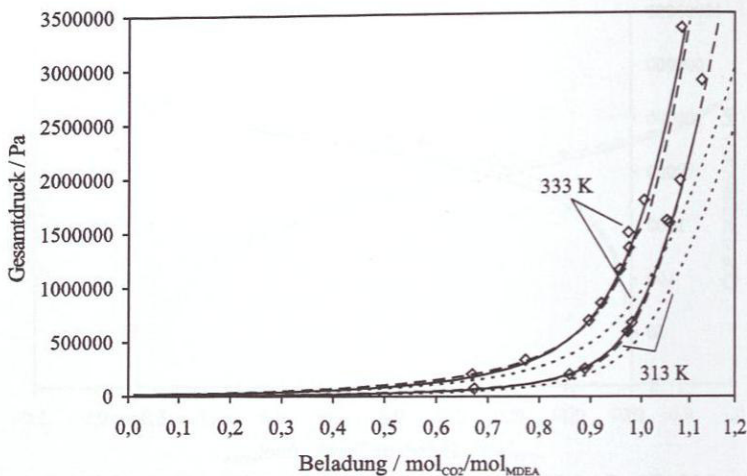


Abbildung 5.13: Gesamtdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,32 \text{ g/g}$,
 Symbole: Messungen Kuranov et al. [77], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 -·-·: E-NRTL-1.

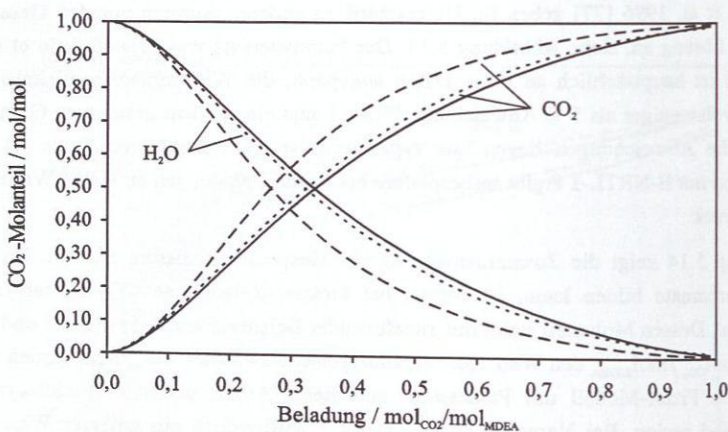


Abbildung 5.14: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-H₂O-CO₂,
 $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, -·-·: E-NRTL-1.

Einige wenige Autoren geben zudem Molanteile in der Gasphase an, die jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet zu sein scheinen. In Abbildung 5.15 sind die Messungen von Bhairi [9] dargestellt. Bei Beladungen im Bereich von 0,3 bis 0,7 mol_{CO₂}/mol_{MDEA} erscheinen die Werte deutlich zu groß, entsprechend sind auch die zugehörigen CO₂-Partialdrücke zu groß, siehe Abbildung 5.10.

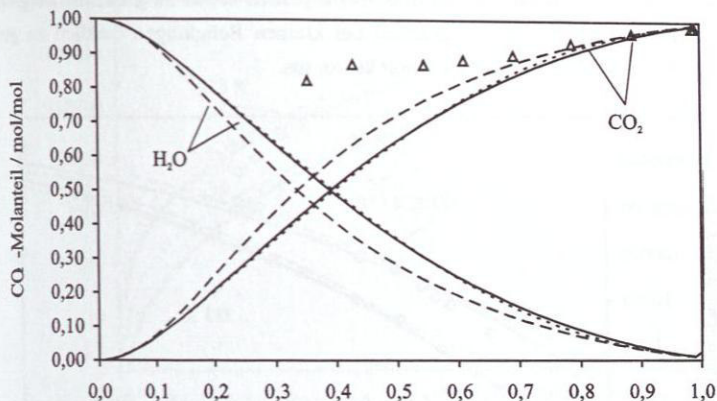


Abbildung 5.15: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-H₂O-CO₂,
 $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,23 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$, Symbole: Messungen Bhairi [9],
 —: Pitzer-1, - - -: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

5.2 Quaternäre Systeme

In den folgenden Kapiteln wird an einigen Datensätzen die Vorhersagegenauigkeit der Korrelationen in Quaternärsystemen demonstriert. Weitere Datensätze befinden sich im Anhang. Für das erweiterte Pitzer-Modell werden Parametersätze verwendet, die jeweils aus Anpassungen an Ternärsystemen stammen. Zum Vergleich ist jeweils auch das Simulationsergebnis aus dem Elektrolyt-NRTL-Modell angegeben. Stets wurden alle Haupt- und Nebenreaktionen in der Flüssigphase berücksichtigt. Zusätzlich werden an jeweils einem Beispiel die Verläufe der Molanteile in der Gasphase dargestellt. Für die Klassifizierung der verwendeten Modelle siehe Tabelle 3.14.

5.2.1 System MDEA-MEA-H₂O-CO₂

Die folgenden Abbildungen zeigen die Vorhersage verschiedener CO₂-Partialdruckmessungen im quaternären System MDEA-MEA-H₂O-CO₂ in Abhängigkeit der pauschalen CO₂-Beladung der Flüssigphase. Für die Rechnungen mit dem erweiterten Pitzer-Modell wurden die ternären Parametersätze aus der vorliegenden Arbeit, von Pérez-Salado et al. [116] und von Jou et al. [70] (Pitzer-11 und Pitzer-21) verwendet. Auf die Darstellung der Ergebnisse von Simulationen mit Pitzer-31 (Parameter von Liu et al. [90]) wird verzichtet, da die Unterschiede zur Simulation mit Pitzer-11 marginal sind.

Der in Abbildung 5.16 dargestellte Datensatz von Shen und Li 1992 [141] wird durch die Vorhersagen mit dem erweiterten Pitzer-Modell gut wiedergegeben. Die Abweichungen zu Pitzer-11 liegt bei typischerweise 0 bis 10 %. Bei Verwendung von Pitzer-21 wird der

qualitative Verlauf gut wiedergegeben, die Werte jedoch etwas zu groß. Im Vergleich dazu sagt die Simulation mit E-NRTL-1 generell bei kleinen Beladungen deutlich zu große, bei hohen Beladungen zu kleine CO_2 -Partialdrücke voraus.

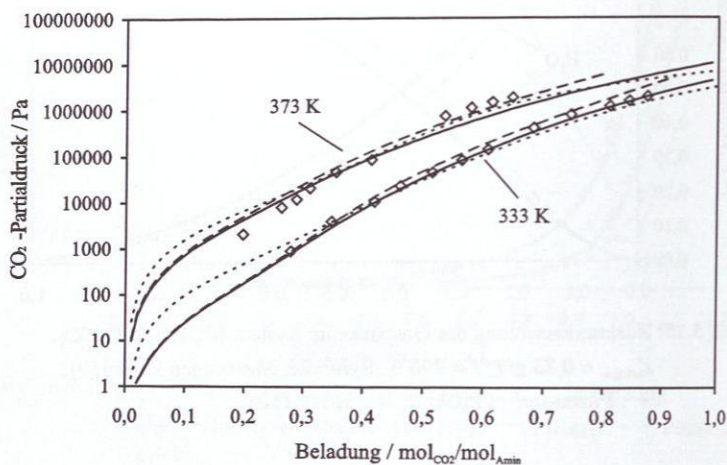


Abbildung 5.16: CO_2 -Partialdruck im System MDEA-MEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,18 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,12 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Shen und Li [141], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

Bei dem in Abbildung 5.17 gezeigten Beispiel ist der Anteil von MDEA größer, der von MEA kleiner als im oben genannten Fall. Der Verlauf des Partialdrucks ist flacher und nähert sich dem eines ternären Systems MDEA- H_2O - CO_2 an. Das grundsätzliche Verhalten der einzelnen Simulationen ähnelt dem aus oben genannten Beispiel, allerdings liegen die Vorhersagen bei mittleren Beladungen in allen Fällen über den Messwerten. Pitzer-21 sagt generell zu große CO_2 -Partialdrücke vorher und unterschätzt damit die Absorptionskapazität der Lösung. E-NRTL-11 und Pitzer-11 geben die Messungen in etwa gleich gut wieder, die Abweichungen liegen hier im Bereich von 10 bis 20 %. Die starke Streuung der Messwerte im Bereich hoher CO_2 -Beladungen und bei höheren Temperaturen erschwert genaue Aussagen über die Güte der Korrelationen.

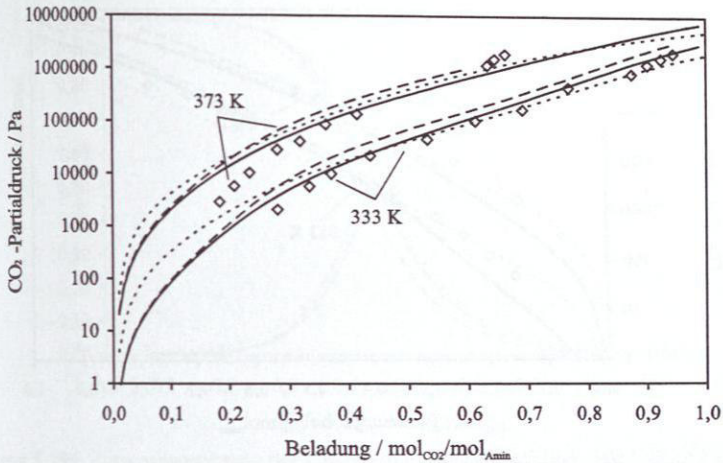


Abbildung 5.17: CO₂-Partialdruck im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,24 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,06 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Li und Shen [87], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

Im Gegensatz zu den Parametern des Elektrolyt-NRTL-Modells nach Austgen et al. [6] sind die Wechselwirkungsparameter für das erweiterte Pitzer-Modell von Jou et al. [70] bzw. aus der vorliegenden Arbeit nicht temperaturabhängig formuliert. Dennoch erzielt die Simulation mit diesen Parametersätzen vergleichbare Ergebnisse im Temperaturbereich von ca. 40 bis 80 °C. Zu noch höheren Temperaturen hin ist die Wiedergabe der CO₂-Partialdrücke zunehmend ungenauer, die mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell besser. Der Unterschied zwischen den Simulationen mit den Parametersatz aus der vorliegenden Arbeit und dem temperaturabhängig formulierten nach Pérez-Salado et al. [116] ist jedoch gering.

Abbildung 5.18 zeigt eine Messung von Austgen et al. 1991 [6], die im Zusammenhang mit der Parametrierung des Elektrolyt-NRTL-Modells durchgeführt wurden. CO₂-Partialdrücke wurden hier über einen weiten Bereich aufgenommen. Bemerkenswert sind die Werte bei kleinen CO₂-Beladungen, die höher liegen als bei allen anderen Autoren. Diese werden naturgemäß durch das daran angepasste Elektrolyt-NRTL-Modell sehr viel besser wiedergegeben. Bei größeren Beladungen gibt jedoch die Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell unabhängig vom Parametersatz die Messwerte besser wieder als die mit E-NRTL-11, das einen zu flachen Verlauf vorhersagt.

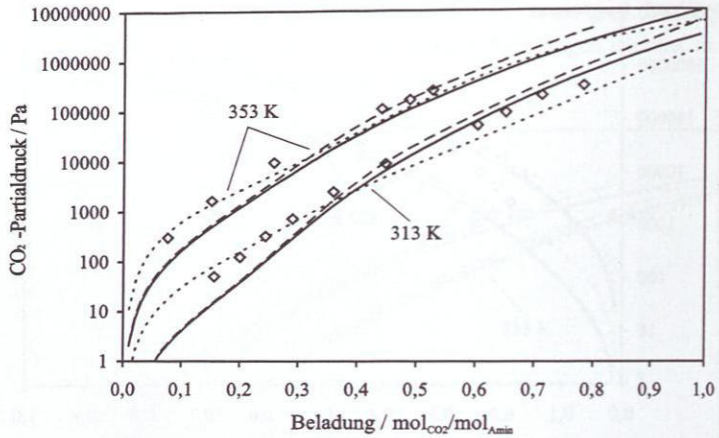


Abbildung 5.18: CO₂-Partialdruck im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,23 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,12 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Ausgen et al. [6], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

Abbildung 5.19 zeigt die Zusammensetzung der Gasphase, die Zusammensetzung der Flüssigphase entspricht der in den Versuchen von Shen und Li [141]. Die Verläufe ähneln aufgrund der Zusammensetzung der Flüssigphase denen im ternären System MEA-H₂O-CO₂, sind aber wesentlich weicher. Bis zu einer CO₂-Beladung von ca. 0,2 mol_{CO₂}/mol_{Amin} liegt praktisch kein CO₂ in der Gasphase vor, die Absorption erfolgt hier nahezu ausschließlich über die Bildung von MEA-Carbamat. Bis zu CO₂-Beladungen von ca. 0,7 mol_{CO₂}/mol_{Amin} steigt der CO₂-Molanteil stark an, hier kommt zunehmend die physikalische Absorption, begünstigt durch die Protonierung von MEA und MDEA zum Tragen. Bei hohen CO₂-Beladungen strebt der CO₂-Anteil wie beim Ternärsystem MDEA-H₂O-CO₂ gegen 1,0. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellvorhersagen sind hier gering, lediglich Pitzer-21 sagt einen etwas größeren CO₂-Molanteil voraus als die anderen Ansätze.

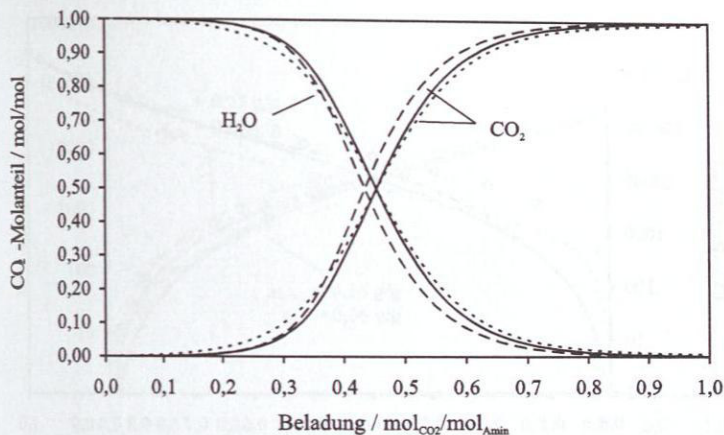


Abbildung 5.19: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂,
 $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,18 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,12 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$, —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21,
 -·-·: E-NRTL-11.

5.2.2 System MDEA-DEA-H₂O-CO₂

Die folgenden Abbildungen zeigen die Wiedergabe verschiedener CO₂-Partialdruckmessungen im quaternären System MDEA-DEA-H₂O-CO₂ in Abhängigkeit von der pauschalen CO₂-Beladung der Flüssigphase. Für die Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell wurde die ternären Parametersätze aus der vorliegenden Arbeit und von Pérez-Salado et al. [116] (Pitzer-11 und Pitzer-21) verwendet. Auf die Darstellung der Ergebnisse von Simulationen mit Pitzer-31 (Parameter von Liu et al. [90]) wird verzichtet, da die Unterschiede zur Simulation mit Pitzer-11 marginal sind.

Abbildung 5.20 gibt Messungen von Murrieta-Guevara et al. 1998 [104] wieder. Bei diesem Datensatz genauso wie bei den anderen dieser Autoren (siehe Anhang) wurden bei niedrigen CO₂-Beladungen verhältnismäßig große CO₂-Partialdrücke gemessen. Die Vorhersagen sämtlicher Modelle liegen in diesem Bereich weit darunter. Die Wiedergabe der Messwerte im Bereich mittlerer und höherer Beladungen durch das erweiterte Pitzer-Modell ist unabhängig vom Parametersatz gut, die Abweichungen betragen hier 5 bis 20 %. Der qualitative Verlauf wird bei Verwendung des Pitzer-21 etwas besser getroffen. Die Simulation mit dem E-NRTL-11 sagt dagegen generell viel zu kleine CO₂-Partialdrücke voraus, die Abweichung liegt hier bei mehr als 60 %.

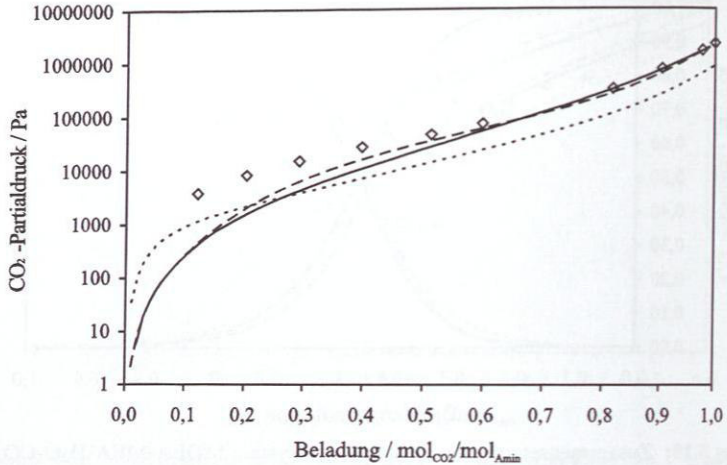


Abbildung 5.20: CO_2 -Partialdruck im System MDEA-DEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,35 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,1 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Murrieta-Guevara et al. [104], —: Pitzer-11, - - -: Pitzer-21, - · - · -: E-NRTL-11.

Bei dem in Abbildung 5.21 gezeigten Beispiel handelt es sich um Messungen von Glasscock et al. [52] in einem System mit sehr geringer DEA-Konzentration in der Flüssigphase und bei kleinen pauschalen CO_2 -Beladungen. Das System kann beinahe als ternäres System MDEA- H_2O - CO_2 angesehen werden, entsprechend gut ist die Wiedergabe der Messwerte durch sämtliche Modelle. Auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen sind gering. Die geringsten Abweichungen zwischen gemessenen und vorhergesagten CO_2 -Partialdrücken ergibt die Simulation mit E-NRTL-11. Pitzer-11 sagt generell etwas zu kleine Werte voraus, Pitzer-21 etwas zu große. Die absolute Abweichung ist in beiden Fällen jedoch im Bereich von weniger als 1 mbar.

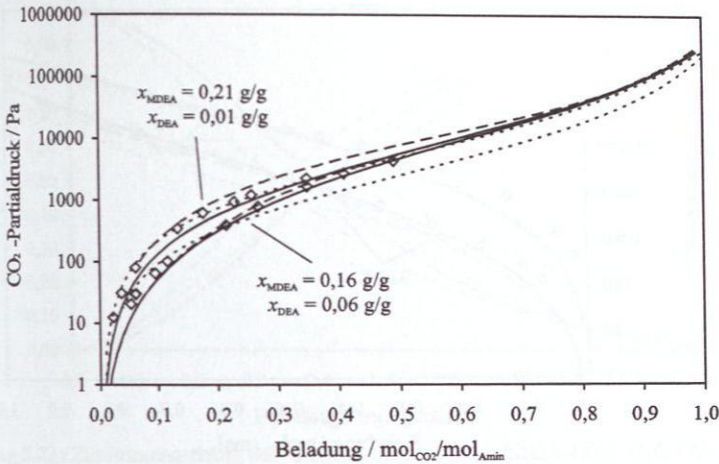


Abbildung 5.21: CO₂-Partialdruck im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $T = 298$ K,
 Symbole: Messungen Glasscock et al. [52], —: Pitzer-11 ---: Pitzer-21,
 ----: E-NRTL-11.

Die in Abbildung 5.22 dargestellten Messungen wurden von Austgen et al. 1991 [6] im Zusammenhang mit der Parametrierung des Elektrolyt-NRTL-Modells durchgeführt. Bemerkenswert sind auch hier die verhältnismäßig großen CO₂-Partialdrücke bei kleinen Beladungen. Da zu diesem Stoffsystem nur wenige Messungen in der Literatur veröffentlicht wurden, ist eine Beurteilung dieses Sachverhalts mit großen Unsicherheiten behaftet. Die Wiedergabe der Messwerte gelingt mit Pitzer-11 am besten, die Abweichungen betragen typischerweise 10 bis 20 %. Größere Abweichungen liegen lediglich im Bereich niedriger Beladungen vor. Bei Verwendung von Pitzer-21 werden etwas kleinere Werte vorausgesagt. E-NRTL-11 sagt bei niedrigen Beladungen zu große, bei hohen Beladungen zu kleine CO₂-Partialdrücke voraus.

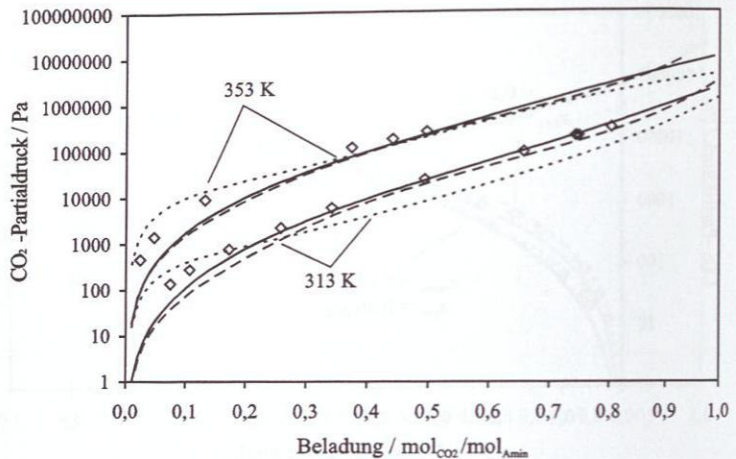


Abbildung 5.22: CO₂-Partialdruck im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,22 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Austgen et al. [6], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, -·-·: E-NRTL-11.

Obwohl das Elektrolyt-NRTL-Modell die Partialdruckverläufe in den Ternärsystemen MDEA-H₂O-CO₂ und DEA-H₂O-CO₂ sehr gut beschreibt, ist die Vorhersage von Messungen im Quaternärsystem MDEA-DEA-H₂O-CO₂ nicht zufrieden stellend. Die Parametersätze von Austgen et al. al. [5], [6] sind lediglich für ternäre Systeme optimiert, auf Anpassung an quaternäre Systeme wurde verzichtet. Bei diesem Stoffsystem scheint eine solche, zusätzliche Optimierung für das Elektrolyt-NRTL-Modell aber erforderlich zu sein. Die Wiedergabe der Messwerte in quaternären Systemen durch das einfachere, thermodynamisch konsistente erweiterte Pitzer-Modell gelingt dagegen auch durch Extrapolation aus Ternärsystemen.

Abbildung 5.23 zeigt die Zusammensetzung der Gasphase für ein System MDEA-DEA-H₂O-CO₂. Die Zusammensetzung der Flüssigphase ist an Messungen von Glasscock et al. [52] angelehnt. Aufgrund des geringen Anteils an DEA in der Flüssigphase ähneln die Verläufe denen im ternären System MDEA-H₂O-CO₂. Bereits bei kleinen CO₂-Beladungen liegt CO₂ in der Gasphase vor. Der Anstieg des CO₂-Molanteils ist flacher als im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, der Einfluss der Carbamatbildung auf die Absorption ist verhältnismäßig gering. Die Simulation mit E-NRTL-11 ergibt einen flacheren Anstieg des CO₂-Molanteils als die mit Pitzer-11, die Unterschiede zwischen beiden sind jedoch gering. Pitzer-21 sagt dagegen zwischen 0,1 und 0,7 mol_{CO₂}/mol_{Amin} einen größeren CO₂-Molanteil voraus als die anderen Ansätze.

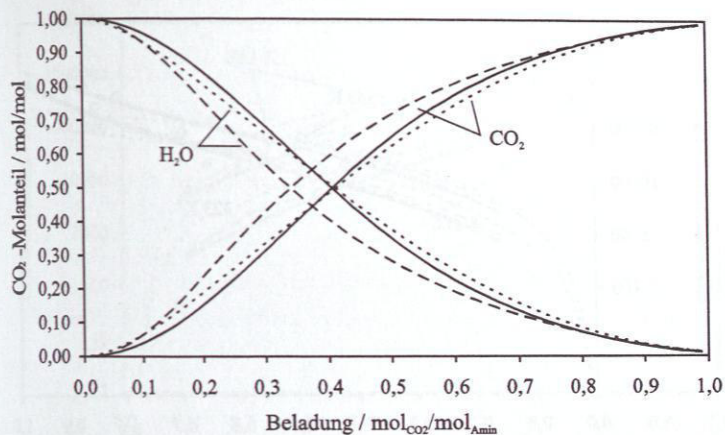


Abbildung 5.23: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂,

$x_{\text{MDEA}}^0 = 0,22 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^0 = 0,01 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$, —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21,
-·-·: E-NRTL-11.

5.2.3 System MDEA-PIP-H₂O-CO₂

Die folgenden Abbildungen zeigen die Wiedergabe des CO₂-Partialdrucks im System MDEA-PIP-CO₂-H₂O in Abhängigkeit von der pauschalen Beladung der Flüssigphase. Für die Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell wurden die ternären Parametersätze aus der vorliegenden Arbeit und von Pérez-Salado et al. [116], [117] verwendet (Pitzer-12 und Pitzer-22) sowie der Parametersatz von Liu et al. [90] (Pitzer-33), der auf Anpassung an quaternäre Systeme MDEA-PIP-CO₂-H₂O beruht. Die Simulation mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell erfolgte mit den Parametersätzen von Austgen et al. [6] und Bishnoi [10] (E-NRTL-11).

In der Literatur sind nur wenige Messungen zum CO₂-Partialdruck über wässrigen MDEA-PIP-Lösungen veröffentlicht. Xu et al. [159] untersuchten den Einfluss von Piperazin als Promotor für wässrige MDEA-Lösungen, verzichteten jedoch auf die Angabe ihrer Systemtemperaturen. Auf den Partialdruck von CO₂ in der Gasphase hat PIP, verglichen mit einem ternären MDEA-H₂O-CO₂-System, keinen großen Einfluss (vgl. Abbildung 5.11 und Abbildung 5.24). Piperazin beeinflusst primär die Kinetik.

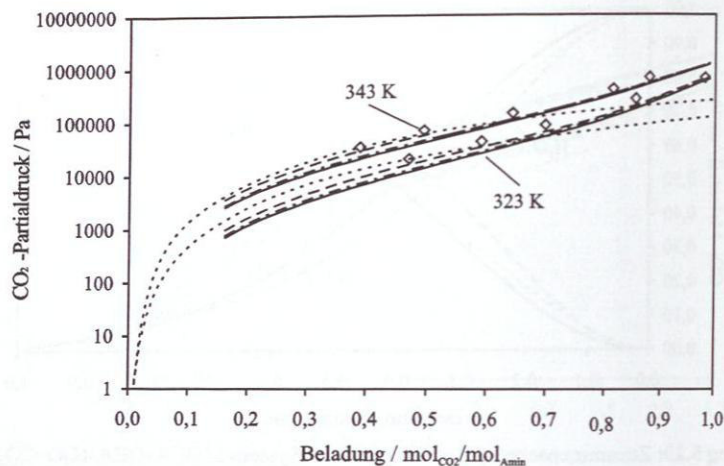


Abbildung 5.24: CO_2 -Partialdruck im System MDEA-PIP- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,18 \text{ g/g}$, $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,015 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Liu et al. [90], —: Pitzer-12, - - -: Pitzer-22, — · —: Pitzer-33, - · - · -: E-NRTL-11.

Die Messwerte werden durch die Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell qualitativ gut wiedergegeben. Die geringsten Abweichungen weist Pitzer-22 auf, die Simulationen mit Pitzer-33 und Pitzer-12 unterscheiden sich wenig. Beide geben aber, insbesondere bei höheren Aminkonzentrationen der unbeladenen Flüssigphase die CO_2 -Partialdrücke tendenziell zu niedrig wieder, siehe Abbildung 5.25. Die Simulation mit E-NRTL-11 erzielt keine zufrieden stellenden Ergebnisse, insbesondere bei Beladungen über $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ werden viel zu niedrige Werte berechnet. Zum einen wird ein zu niedriger Gesamtdruck berechnet, wodurch auch der CO_2 -Partialdruck zu gering berechnet wird.

Die oben beschriebenen Unterschiede lassen sich auch in den Verläufen der Molanteile in der Gasphase erkennen, siehe Abbildung 5.26. Die Simulation mit dem erweiterten Pitzer-Modell liefert für alle Parametersätze ähnliche Ergebnisse. Die Simulation mit E-NRTL-11 dagegen beschreibt einen CO_2 -Molanteil, der generell zu niedrig liegt und für Beladungen von ca. $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$ nicht gegen 1,0 strebt. Zusammen mit den oben beschriebenen falsch berechneten Gesamtdrücken liefert das Elektrolyt-NRTL-Modell falsche Werte für das Phasengleichgewicht. Der Grund hierfür dürfte in der noch nicht befriedigenden Implementierung des Piperazin-Systems in die Simulationssoftware Aspen Plus zu suchen sein.

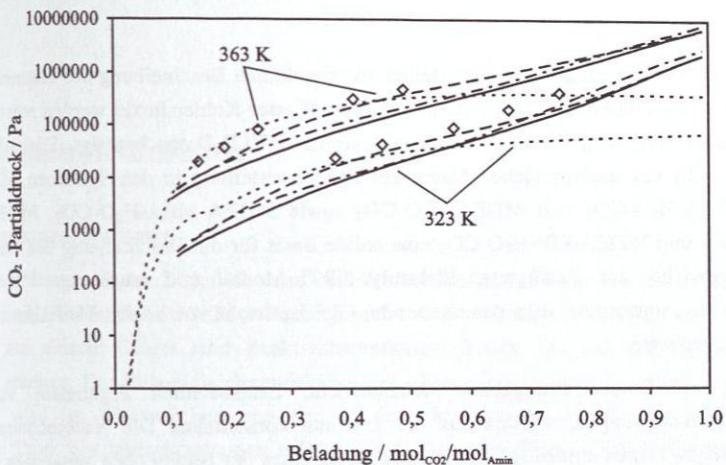


Abbildung 5.25: CO₂-Partialdruck im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,36 \text{ g/g}$, $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,03 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Liu et al. [90], —: Pitzer-12, ---: Pitzer-22, -·-·: Pitzer-33, ····: E-NRTL-11.

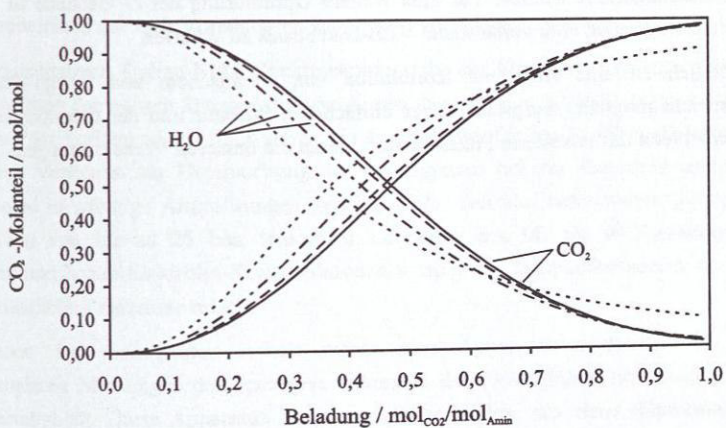


Abbildung 5.26: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,18 \text{ g/g}$, $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,015 \text{ g/g}$, $T = 323 \text{ K}$, Symbole: Messungen Liu et al. [90], —: Pitzer-12, ---: Pitzer-22, -·-·: Pitzer-33, ····: E-NRTL-11.

5.3 Bewertung

Für die Parametrierung von G^E -Modellen zur simultanen Beschreibung des chemischen und des Phasengleichgewichts für Systeme Amin(e)-Wasser-Kohlendioxid werden sowohl Daten zur Speziesverteilung in der Flüssigphase als auch VLE-Daten benötigt. Die vorliegende Arbeit stellt mit umfangreichen Daten zur Speziesverteilung in den Systemen MEA-H₂O-CO₂, DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-H₂O-CO₂ sowie MDEA-MEA-H₂O-CO₂, MDEA-DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-PIP-H₂O-CO₂ eine solide Basis für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts zur Verfügung. Elektrolyt-NRTL-Modell und erweitertes Pitzer-Modell wurden so parametrierung, dass das chemische Gleichgewicht von beiden Modellen zutreffend beschrieben wird.

Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht, hauptsächlich Ergebnisse von CO₂-Partialdruckmessungen, wurden aus der Literatur entnommen. Die Nachrechnung dieser Daten zeigte keinen eindeutigen Trend zugunsten eines der beiden oben genannten Modelle. Aufgrund der starken Streuung vieler Messungen und teilweise großen Unterschiede zwischen den einzelnen Datensätzen zum jeweils selben Stoffsystem können systematische Abweichungen zwischen Messwerten und Simulation nicht auf die Güte der einzelnen Modelle zurückgeführt werden. Für eine weitere Optimierung der G^E -Modelle ist es daher zwingend erforderlich, eine verlässliche VLE-Datenbasis zu schaffen.

Grundsätzlich ist eine simultane Korrelation von chemischem und Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht möglich. Aufgrund seiner einfacheren Struktur und der thermodynamischen Konsistenz bietet das erweiterte Pitzer-Modell hierzu die besseren Voraussetzungen.

6 Zusammenfassung

6.1 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der Diskussion um den Treibhauseffekt kommt Verfahren, die dazu geeignet sind, CO_2 in großem Stil aus Rauchgasen abzutrennen, eine immense Bedeutung zu. Etabliert auf diesem Gebiet sind Reaktivabsorptionsverfahren, die mit wässrigen Aminlösungen arbeiten. Das Phasengleichgewicht bei der Absorption von CO_2 in wässrigen Aminlösungen wird im Wesentlichen von den in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen bestimmt. Trotz des jahrzehntelangen erfolgreichen Einsatzes dieser Aminlösungen ist das komplexe Reaktionssystem nicht vollständig verstanden, weil keine geeigneten analytischen Messverfahren für die wahren Konzentrationen der Spezies zur Verfügung standen. In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht als Funktion der pauschalen Zusammensetzungen. Auf dieser Basis wurden verschiedene G^E -Modelle entwickelt, die auch Voraussagen zur Speziesverteilung machen.

Mit der quantitativen Online-NMR-Spektroskopie steht ein Messverfahren zur Verfügung, das die Messung der wahren Spezieskonzentrationen in wässrigen Aminlösungen ermöglicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung der Online-NMR-Spektroskopie als analytisches Verfahren zur Untersuchung der Flüssigphase bei der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrige Aminlösungen gezeigt. Unter den hier betrachteten Bedingungen mit Drücken von bis zu 25 bar, wässrigen Lösungen mit bis zu 40 Gewichtsprozent Aminanteil und hohen Elektrolyt-Konzentrationen wurden im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C verlässliche Ergebnisse erzielt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, die NMR-spektroskopische Messungen der Speziesverteilung in der Flüssigphase im Gleichgewichtszustand ermöglicht. Diese Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer thermostatisierten Messzelle, auf die mittels eines Verdrängerkolbens ein Druck aufgeprägt werden kann. Die Vorlage von Aminlösung und CO_2 wird gravimetrisch bestimmt. Über eine Schlaufenleitung ist die Messzelle mit dem NMR-Spektrometer verbunden. Auf diese Weise wird eine noninvasive direkte Beobachtung der Vorgänge sichergestellt.

Mit dieser Apparatur wurden systematische Untersuchungen der Speziesverteilungen im Gleichgewicht an den ternären Systemen MEA- H_2O - CO_2 , DEA- H_2O - CO_2 , MDEA- H_2O - CO_2 sowie an den quaternären Systemen MDEA-MEA- H_2O - CO_2 , MDEA-DEA- H_2O - CO_2 , MDEA-PIP- H_2O - CO_2 , durchgeführt. Es erfolgte ein Vergleich mit den Vorhersagen aus

Rechnungen mit dem erweiterten Pitzer-Modell nach Edwards et al. [46] und dem Elektrolyt-NRTL-Modell nach Chen und Evans [29].

Im Ternärsystem MEA-H₂O-CO₂ wurde eine neue Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Carbamations an die gemessenen Daten zur Speziesverteilung angepasst. In diesem System wurde das Nebenprodukt 2-Oxazolidon identifiziert und die Modellierung um die Bildungsreaktion ergänzt. Die Wiedergabe der Speziesverteilung und des CO₂-Partialdrucks in der Gasphase gelingt damit sowohl mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Wechselwirkungsparameter nach Jou et al. [70]) als auch mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell (parametriert nach Austgen et al. [5]).

Im Ternärsystem DEA-H₂O-CO₂ wurde die Bildung von 3-Hydroxyethyl-2-Oxazolidon beobachtet und in die Modelle mit einbezogen. In diesem System wurden Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des Carbamations, des Nebenprodukts und der Protonierung des Amins bestimmt. Ferner wurde ein Satz Wechselwirkungsparameter für das erweiterte Pitzer-Modell durch Anpassung an veröffentlichte Werte zum CO₂-Partialdruck bestimmt. Die Wiedergabe der Speziesverteilung ist mit beiden Modellen gut, die der CO₂-Partialdrücke zufrieden stellend.

Im Ternärsystem MDEA-H₂O-CO₂ wurde die Bildung von Dimethyl-Diethanolamin-Ionen beobachtet und in die Modelle mit einbezogen. Die Simulation mit dem nach Pérez-Salado et al. [116] bzw. nach Liu et al. [90] parametrisierten erweiterten Pitzer-Modell liefert zwar zufrieden stellende Ergebnisse hinsichtlich des CO₂-Partialdrucks, überschätzen aber die Bildung der Carbonationen. Durch Anpassung eines neuen Satzes binärer Wechselwirkungsparameter sowohl an die gemessene Speziesverteilung als auch an veröffentlichte Werte des CO₂-Partialdrucks wurde die Wiedergabe beider deutlich verbessert. Die Simulation mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell, parametrisiert nach Austgen et al. [6], gibt sowohl die Speziesverteilung in Bereichen bis 1,0 mol_{CO₂}/mol_{Amin} gut wieder, darüber kommt es jedoch zu stärkeren Abweichungen.

Anhand der Messungen der Speziesverteilung in quaternären Lösungen wurde die Extrapolierbarkeit der auf ternäre Systeme optimierten G^E-Modelle überprüft. Für das Stoffsystem MDEA-MEA-H₂O-CO₂ gelingt die Vorhersage sowohl der Speziesverteilung als auch des CO₂-Partialdrucks mit dem erweiterten Pitzer-Modell (Parametersatz MDEA-H₂O-CO₂ aus dieser Arbeit, MEA-H₂O-CO₂ von Jou et al. [70]) und mit dem Elektrolyt-NRTL-Modell (Parameter nach Austgen et al. [5], [6]). Die Speziesverteilung in den Systemen MDEA-DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-PIP-H₂O-CO₂ wird durch das Elektrolyt-NRTL-Modell ([5], [6], [10]) besser vorausgesagt als mit dem erweiterten Pitzer-Modell (parametriert nach Pérez-Salado et al. [116], [117] bzw. diese Arbeit). Die Wiedergabe des CO₂-Partialdrucks gelingt mit dem erweiterten Pitzer-Modell in beiden Fällen jedoch wesentlich besser.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde somit eine Datenbasis für die Speziesverteilung in der Flüssigphase bei Reaktivabsorption von CO₂ in wässrigen

Lösungen der derzeit wichtigsten industriell eingesetzten Amine geschaffen. Erstmals wurde dabei auch die Bildung von Nebenprodukten mit einbezogen. Die Reaktionsgleichgewichte in der Flüssigphase werden mit beiden in dieser Arbeit parametrisierten Modellen zutreffend beschrieben. Systematische Unterschiede in der Wiedergabe der CO_2 -Partialdrücke zwischen Elektrolyt-NRTL- und erweitertem Pitzer-Modell waren nicht erkennbar, die Abweichungen zu den veröffentlichten Messwerten sind datensatzabhängig. Das thermodynamisch konsistente und in seiner Struktur einfachere erweiterte Pitzer-Modell bietet die besseren Voraussetzungen, bei guter Datenbasis eine optimale Korrelation von chemischem und Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht zu erhalten.

6.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelten experimentellen Methoden lassen sich auf weitere Stoffsysteme ausweiten. Auf dem Gebiet der Lösungsmittelauswahl für die CO_2 -Abtrennung aus Rauchgasen mittels Reaktivabsorption wird derzeit weltweit intensiv geforscht. Mit der vorhandenen Anlage und der dazugehörigen Analytik lassen sich neben den bereits auf dem Markt befindlichen Aminen auch neu entwickelte bereits in frühen Entwicklungsstadien untersuchen.

Der Identifizierung von Neben- und Degradationsprodukten kommt im Hinblick auf eine zuverlässige Auslegung von Absorptions-Desorptions-Prozessen eine wichtige Rolle zu. Hier besteht noch großer Forschungsbedarf, insbesondere im Hinblick auf quantitativ verwertbare Daten. Neben der hier eingesetzten Online-NMR-Spektroskopie müssen auch andere analytische Verfahren wie Gaschromatographie – Massenspektroskopie zum Einsatz kommen. Sowohl unter idealisierten Bedingungen wie in dieser Arbeit als auch unter realistischen Bedingungen hinsichtlich der Rauchgaszusammensetzung sind noch zahlreiche Fragen offen.

Ergänzend zu den durchgeführten Messungen zur Speziesverteilung müssen verlässliche Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts durchgeführt werden. Auf dieser Basis kann eine Neuparametrierung der verwendeten G^E -Modelle durchgeführt werden. Somit kann eine optimale Wiedergabe von chemischem und Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht erreicht und die Extrapolation von ternären auf höhere Systeme ermöglicht werden.

Der Vorgang der Absorption von CO_2 in wässrige Aminlösungen ist ein kinetisch kontrollierter Prozess. In anderen Applikationen hat sich die NMR-Spektroskopie als geeignete Analytik für das Monitoring von Kinetiken erwiesen. Durch einen Umbau der vorhandenen, für Gleichgewichtsmessungen entwickelten Apparatur lassen sich die Vorgänge auch zeitlich verfolgen. Dies würde einen erheblichen Fortschritt gegenüber den bisherigen Pauschalkinetiken darstellen.

7 Epilog

7.1 CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen

Vor dem Hintergrund des Kyoto-Protokolls und der erwarteten Steigerung des weltweiten Energieverbrauchs wird die Frage nach einer wirksamen und wirtschaftlichen Entfernung von CO₂ aus dem Abgas fossil befeuerter Kraftwerke immer drängender. Mit dem 2005 startenden Emissionszertifikate-Handel besteht zudem ein wirtschaftlicher Anreiz. In Staaten wie den USA, Kanada oder Norwegen besteht zudem ein Interesse an der Weiterverwendung des gewonnenen CO₂ als Spülflüssigkeit in der tertiären Ölförderung.

Reaktivabsorption mit wässrigen Aminlösungen zur Entfernung von CO₂ aus Abgasströmen ist eine etablierte und industriell erprobte Technologie. Zwar beweisen Machbarkeitsstudien die prinzipielle Eignung des gängigen MEA-Verfahrens (Tontiwachwuthikul et al. [154]) für die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen, es gilt nach wie vor jedoch als unökonomisch, was eine Verwendung in dem für die Abgasreinigung in Kraftwerken notwendigen Maßstab zumindest fraglich erscheinen lässt. In der Hauptsache liegen die Probleme in den hohen Investitionskosten und dem hohen Energiebedarf für die Regenerierung des Lösungsmittels (Rochelle et al. [130]). Beim aktuellen Stand der Technik kommt es zu ca. 7 bis 11 Prozentpunkten Wirkungsgradverlust der Kraftwerke. Derzeit wird intensiv sowohl auf dem Gebiet der Optimierung des Absorptions-Desorptionsprozesses als auch in der Erprobung neuer Technologien geforscht. Entwicklungspotentiale des klassischen Absorptionsprozess vor allem im Bereich von umweltfreundlicheren und weniger energieaufwendigen Lösungsmitteln vorhanden.

Im Rahmen des EU-Projekts CASTOR (kurz für „CO₂ Capture and Storage“) finden umfassende Untersuchungen zur Reduktion der CO₂-Emission von Kraftwerken durch Einsparung, Abtrennung und Lagerung statt. Auf dem Gebiet der Abtrennung, der so genannten post-combustion capture, liegt der Fokus auf der Entwicklung neuer, geeigneterer Lösungsmittel sowie auf Versuchen im Technikums- und Pilotmaßstab.

7.2 Identifizierung neuer Lösungsmittel

Der zentrale Punkt jeder Optimierung eines „klassischen“ Absorptions-Desorptionsprozesses ist die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels. Die Betrachtung beginnt stets bei thermodynamischen Bewertungsgrößen wie der pauschalen Löslichkeit und der Absorptionsenthalpie. Hier müssen gegenüber Systemen mit MEA Verbesserungen erkennbar sein. Ist

dieser Fall, schließen sich Untersuchungen zur Kinetik, zur Speziesverteilung und zur Degradation an.

Intensive Forschung auf diesem Gebiet wird derzeit von der Forschergruppe Chakma [22], [24] durchgeführt. Sie stellten ein Lösungsmittel PSR vor, das 30 % weniger Regenerationsenergie als MEA benötigt und deutlich weniger korrosiv ist. Mitsubishi/Kansai entwickelte eine Lösungsmittelfamilie KS1, KS2 und KS3, die ebenfalls erhebliche Verbesserungen gegenüber dem konventionellen MEA-Prozess bringen sollen (Mimura et al. [100], [101]).

Auch im Rahmen von CASTOR findet ein Screening potentieller Lösungsmittel statt. Dabei wird auch die Degradation möglicher Lösungsmittel unter kontrollierbaren Bedingungen über lange Zeiträume hinweg untersucht. Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit steht hierfür eine leistungsfähiges NMR-Spektrometer und als Ergänzung andere Verfahren wie Gaschromatographie und Massenspektroskopie zur Verfügung. Damit werden die experimentellen Möglichkeiten der bisherigen Forschungen kombiniert, z.B. Talzi und Ignashin [151], Chakma et al. [19], [23], [38], [73], Chi und Rochelle [30], Strazisar et al. [147]. Für aussichtsreiche Lösungsmittel sollen detaillierte physikalische Stoffdatenmodelle erstellt werden. Dazu sind Kenntnisse der Speziesverteilungen wichtig, wie sie mit der hier erarbeiteten Methode erhalten werden können.

7.3 Pilotanlage

Für eine zuverlässige Prozessauslegung sind neben der Kenntnis physikochemischer Stoffdaten auch Versuche im Labor- und Pilotmaßstab notwendig, um Simulationsmodelle validieren und geeignete Scale-up-Regeln entwickeln zu können. Auf dem Gebiet der Reaktivabsorption von CO_2 in wässrige Aminlösungen gab es in der Vergangenheit einige Untersuchungen. Tontiwachwuthikul et al. [153] sowie Aroonwilas und Veawab [3] untersuchten die Absorption in Kolonnen im Labormaßstab. Weiland et al. [156] führten Untersuchungen und Berechnungen zur Regeneration des Lösungsmittels durch. Tontiwachwuthikul et al. [152] beschreiben ein standardisiertes Vorgehen zur Auslegung von industriellen Prozessen mithilfe von einfachen Messungen an einer Absorptionskolonne im Labormaßstab. Pintola et al. [118] führten auf der Basis von Absorptionsversuchen im Pilotmaßstab rigorose Simulationsrechnungen durch. Der komplette Absorptions-Desorptionsprozess wurde jüngst von Freguria und Rochelle [49] modelliert.

Diese meist unter idealisierten Bedingungen durchgeführten Versuche geben jedoch nicht in allen Fällen ein zutreffendes Bild vom industriellen Prozess. Insbesondere der Einfluss der zahlreichen Nebenkomponten des Rauchgases wie z.B. SO_x , NO_x , O_2 und Flugasche ist kaum zu quantifizieren. DuPart et al. [44] und Holub et al. [61] weisen darauf hin, dass die Degradation des Lösungsmittels unter industriellen Einsatzbedingungen mitunter völlig andere Ausmaße annimmt als im Laborversuch.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für das EU-Projekt CASTOR eine Absorber-Desorber-Pilotanlage konzipiert. Als Feedgas dienen zum einen die Rauchgase des Heizkraftwerks der Universität Stuttgart, zum anderen Abgase aus verschiedenen Versuchsständen. Sie realisiert also erstmals einen vollständigen Absorption-Desorptionsprozess unter wirklichkeitsnahen Bedingungen hinsichtlich des Lösungsmittels, der Anlagentechnik und insbesondere des Rauchgases. Durch die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der gas- und flüssigkeitschemischen Analytik sowie der vollständiger Mess- und Regeltechnik kann somit der Absorptions-Desorptions-Prozess in großer Tiefe untersucht und beschrieben werden. Es sollen nicht nur bekannte Lösungsmittel wie MEA oder MDEA, sondern auch die im Rahmen des Projektes neu entwickelten Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Bei der Auslegung des Gesamtprozesses und der einzelnen Apparate wurde auf eine möglichst universelle Verwendbarkeit der Anlage geachtet.

In Abbildung 7.1 ist das Fließbild dieser Pilotanlage dargestellt. Rauchgas, das mit bis zu 120 °C vom Kraftwerk bzw. den Versuchsständen kommt, tritt zunächst in eine Waschkolonne ein. Dort wird das Gas im direkten Kontakt mit Waschwasser gekühlt und restentstaubt. Anschließend tritt das Rauchgas mit einer Temperatur von ca. 60 °C in den Absorber ein. In dieser wird eine strukturierte, industriell eingesetzte Standardpackung (Sulzer Mellapak 250M) mit einer aktiven Länge von ca. vier Metern eingesetzt. Als Lösungsmittel ist zunächst eine „klassische“ MEA-Lösung mit $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$ vorgesehen. Unter den gegebenen Bedingungen sind CO₂-Abscheidegrade von mehr als 90 % zu erwarten. Das gereinigte Rauchgas passiert einen Tropfenabscheider, bevor es in die Atmosphäre entlassen wird. Das beladene Lösungsmittel wird über einen Vorerhitzer der Desorptionskolonne zugeführt, wo das CO₂ durch partielle Verdampfung wieder entfernt wird. Am Desorberkopf befindet sich ein Kondensator, der die aufgrund der Temperaturen von bis zu 100 °C hohe Abdampfverluste an Amin und insbesondere Wasser minimiert und somit ein weitgehend reines CO₂ als Abgas ermöglicht. Das regenerierte Lösungsmittel wird in einem Wärmetauscher gekühlt und fließt anschließend dem Absorber zu.

Die weiterführenden Arbeiten im Rahmen des EU-Projekts CASTOR, insbesondere der Bau und Betrieb der Absorber-Desorber-Pilotanlage sind Gegenstand einer derzeit laufenden Dissertation (Notz [105]).

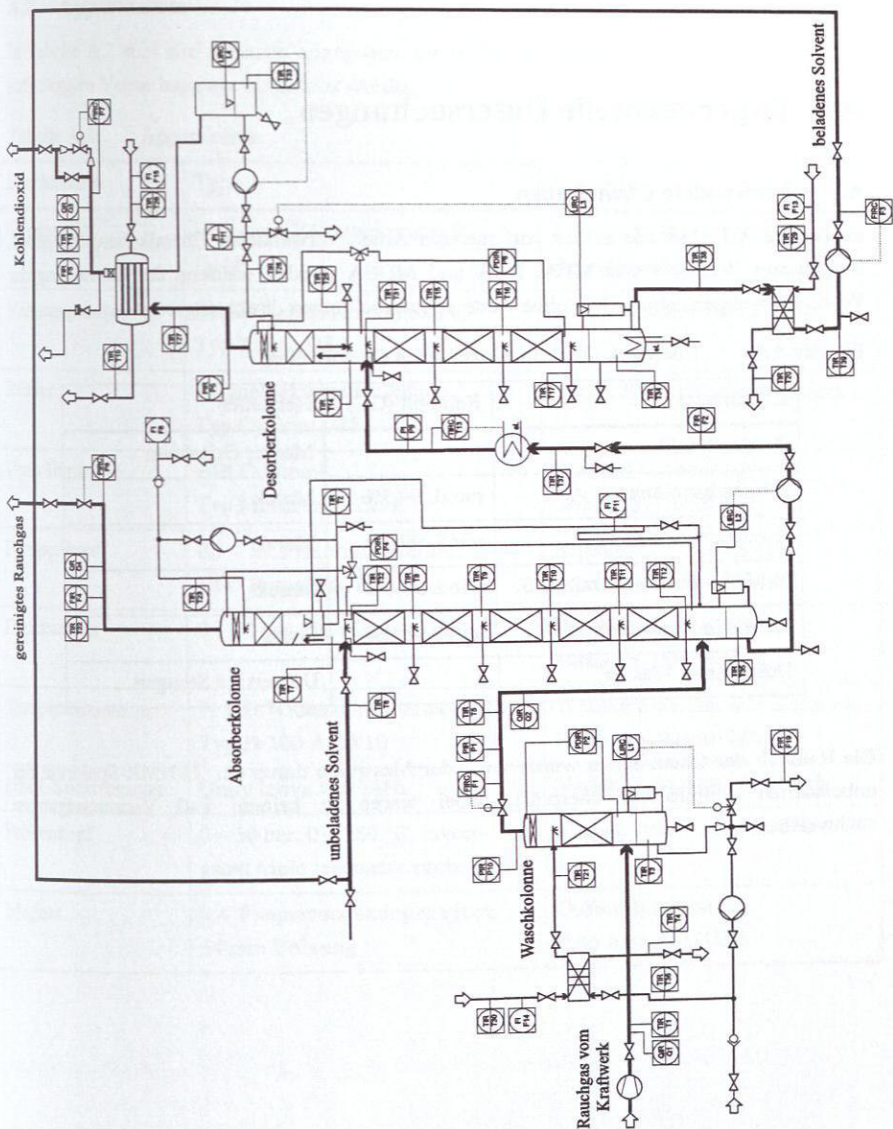


Abbildung 7.1: Verfahrensfließbild der Absorber-Desorber-Pilotanlage (Notz [105]).

A Experimentelle Untersuchungen

A.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle A.1 sind alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien angegeben. Destilliertes Wasser sowie MEA, DEA und MDEA wurden während der Herstellung der Versuchslösungen entgast, PIP ohne weitere Aufarbeitungen direkt eingesetzt.

Tabelle A.1: Überblick über die verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit (GC)	Hersteller
Kohlendioxid		Messer Griesheim
Monoethanolamin z. A.	mind. 99,5%	Merck
Diethanolamin z. A.	mind. 99,5%	Merck
N-Methyldiethanolamin z. S.	mind. 98,0%	Merck
Piperazin wasserfrei	mind. 98,0%	Fluka
Destilliertes Wasser		Universität Stuttgart

Die Reinheit der Chemikalien wurde vor jeder Messreihe durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der unbeladenen Aminlösung überprüft, dabei waren in keinem Fall Verunreinigungen nachweisbar.

A.2 Apparateliste

In Tabelle A.2 sind alle Apparate angegeben, die in der im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebauten Versuchsanlage eingesetzt wurden.

Tabelle A.2: Apparateliste.

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Thermostat	Heiz- und Kältethermostat P1-C41P	Thermo Haake, Karlsruhe, Deutschland
Vakuumpumpe	Drehschiebervakuumpumpe, Typ Trivac D8A	Leybold, Köln, Deutschland
Rührer	Magnetgekuppelter Rührer, Typ Cyclone 075	Büchi, Eisingen, Deutschland
Umwälzpumpe	HPLC-Pumpe, Typ Multitherm 2251	Bischoff Chromatography, Leonberg, Deutschland
Pumpenkopf	0,1 – 19,9 ml/min, Multitherm HPD Pumphead HT2	Bischoff Chromatography, Leonberg, Deutschland
Drucksensor	0 – 40 bar, Genauigkeitskl. 0,25	Kobold Messring GmbH, Hofheim, Deutschland
Temperatursensor	Pt 100 Widerstandsthermometer, Typ Pt 100 A 20/10	Weberschock Electronic Sensor, Heilbronn, Deutschland
NMR-Spektrometer	Unity Inova 400 MHz	Varian, Palo Alto, CA, USA
Probenkopf	0 – 30 bar, 0 – 180 °C, inverted triple resonance probe head	Varian, Palo Alto, CA, USA
Magnet	9,4 T superconducting magnet, 54 mm Bohrung	Oxford Instruments, Palo Alto, CA, USA

A.3 Herstellung der Versuchslösungen

Die Herstellung der Versuchslösungen erfolgt in einer Vakuumdestillationsapparatur, siehe Abbildung A.1. Die Verdampfungstemperaturen von MEA, DEA und MDEA liegen sehr hoch (zwischen 170 °C und 269 °C bei Umgebungsdruck) und die Amine, insbesondere MEA, neigen bei Temperaturen von über 100 °C zur Degradation. Daher werden die Amine bereits in der Sammelbürette vorgelegt und nur durch den Unterdruck (ca. 200 mbar) bei Raumtemperatur in der Vakuumdestillationsapparatur entgast. Bei Lösungen mit dem als Feststoff vorliegenden PIP wird dieses zunächst in MDEA und einer gewissen Menge Wasser gelöst und anschließend in die Sammelbürette gegeben. Das entionisierte Wasser in einem durch einen Heizpilz beheizten Siedegefäß verdampft, der Dampf steigt nach oben und wird in einem mit Leitungswasser gekühlten Kondensator wieder kondensiert. Das Kondensat tropft in die Sammelbürette zum bereits vorhandenen Amin. Anschließend wird die Bürette verschlossen, von der Vakuumdestillationsapparatur getrennt und an das Befüllsystem der Messzelle montiert. Die Bestimmung der eingesetzten Mengen Amin und Wasser erfolgt gravimetrisch. Der Aminverlust während der Entgasung ist sehr gering und wird daher vernachlässigt.

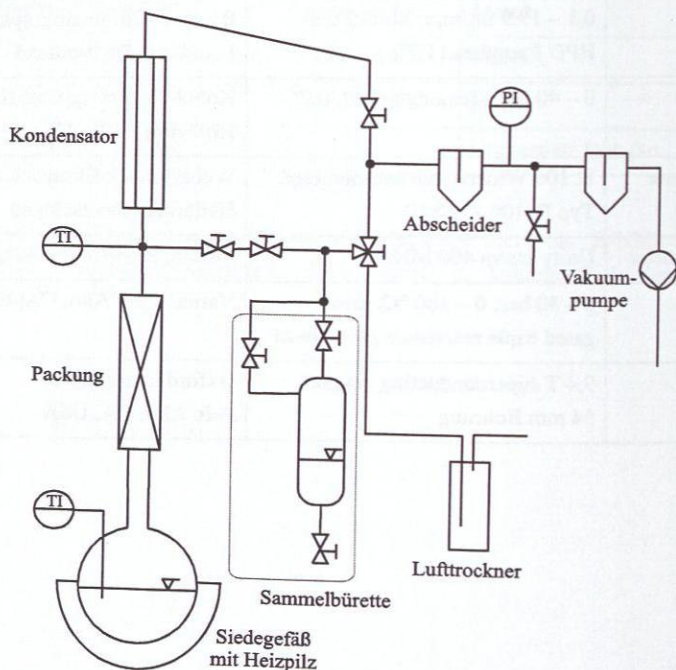


Abbildung A.1: Schema der Vakuumdestillationsapparatur.

A.4 Durchführung der Messungen

Die Messung der Speziesverteilung in CO₂-beladenen wässrigen Aminlösungen erfordert folgende Vorbereitungen:

- Einfüllen der unbeladenen Versuchslösung in die Versuchsapparatur, Temperierung und Aufbringen des Drucks. Homogenisierung durch Umpumpen durch die Kapillarleitung zum Probenkopf des NMR-Spektrometers.
- Aufnahme eines ¹H-Kontrollspektrums der unbeladenen Lösung zur Sicherstellung der Reinheit und zur Überprüfung der Einwaage.
- Ggf. Erstellung einer Shimmap, siehe Kapitel A.5.2.

Der Ablauf der Messungen an CO₂-beladenen Aminlösungen umfasst die folgenden Schritte:

- Zugabe von CO₂, Temperierung und Homogenisierung. Ggf. Erhöhung des Drucks, um alles CO₂ in Lösung zu bringen. Dauer ca. 1,5 – 2 h.
- Manuelles Tunen und automatisches Shimmen der Versuchslösung. Dauer ca. 10 min.
- Aufnahme eines ¹H-Spektrums. Dauer ca. 1 min.
- Aufnahme eines ¹³C-Spektrums. Dauer ca. 5-7 h.
- Optional Aufnahme von ¹H-¹H- und ¹H-¹³C-Korrelationsspektren (gCOSY bzw. gHSQC). Dauer ca. 4 – 5 h.
- Zur Sicherstellung der Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts Umpumpen und Aufnahme eines ¹H-Kontrollspektrums. Dauer ca. 30 min.
- Für weitere Messpunkte Wiederholung der o.g. Schritte.

Die Versuchsreihe muss beendet werden, sobald bei Drücken von ca. 25 bar das vorgelegte CO₂ nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Weitere Druckerhöhungen sind aufgrund der mechanischen Stabilität der verwendeten NMR-Messzelle nicht mehr möglich. Zur Beendigung der Messreihe sind folgende Schritte erforderlich:

- Entspannen der Lösung, Leeren der Versuchszelle.
- Entnahme einer Probe der entspannten Versuchslösung für evtl. spätere Untersuchungen.
- Reinigung von Versuchsapparatur und Kapillarleitung durch Spülen mit Aceton und destilliertem Wasser.

A.5 Aufsetzen und Durchführung der NMR-Experimente

Für die Durchführung von NMR-spektroskopischen Messungen ist die Einstellung einer Vielzahl von Parametern erforderlich. Die wichtigsten davon sind der Pulswinkel und die Akquisitionsparameter sowie die Erstellung einer Shimmap. Alle diese Größen müssen vor den eigentlichen Messungen durch Kalibrierung mit der später zu untersuchenden Lösung ermittelt werden.

A.5.1 Pulswinkel

Um quantitativ auswertbare Spektren zu erhalten, muss die Einstrahlzeit des Anregungsimpulses so bemessen werden, dass die Spins exakt um 90° umklappen, vgl. Kapitel 3. Die entsprechende Größe wird Pulswinkel genannt und in μs angegeben. Vorab muss eine so genannte Pulswinkel-Kalibrierung durchgeführt werden, bei der die Anregungszeit variiert wird. Entspricht diese einem Umklappen der Spins um 90° , erreicht die Höhe der Peaks im Spektrum ein Maximum, bei 180° ist sie wieder gleich Null, bei 270° ein Maximum mit negativem Vorzeichen (vgl. Abbildung A.2). Die ermittelten Pulswinkel sind für alle untersuchten Aminlösungen gleich. Die Zahlenwerte sind in Tabelle A.3 angegeben.

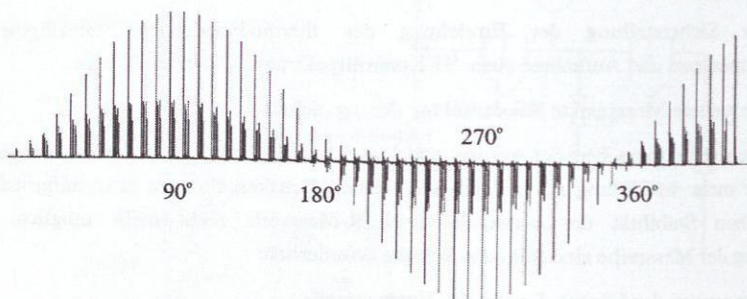


Abbildung A.2: Pulswinkelkalibrierung, ^{13}C -Spektrum.

Tabelle A.3: 90° -Pulswinkel für wässrige Aminlösungen.

	Pulswinkel / μs
^1H -Spektrum	3,4
^{13}C -Spektrum	12,4

A.5.2 Shimmap

Die Homogenität des Magnetfelds im Messbereich wird beim hier verwendeten NMR-Spektrometer durch insgesamt 23 Elektromagneten sichergestellt. Die Einstellung dieser Magneten erfolgt durch Variation (sog. „Shimmen“) dieser 23 Parameter zur Optimierung einer einzigen Größe, der Signalintensität. Da sich die einzelnen Elektromagneten auch gegenseitig beeinflussen, ist diese Optimierungsaufgabe mitunter sehr zeitaufwendig. Diese Arbeit lässt sich im vorliegenden Fall dank der Möglichkeit, Magnetfeldgradienten in axialer Richtung zu erzeugen, deutlich vereinfachen (siehe Kapitel 2.2.1, „Protonen-Fieldmapping“). Bei der Erstellung einer so genannte Shimmap wird die Reaktion der Signalintensität auf Änderungen im Magnetfeld ermittelt und an eine einfache mathematische Funktion angepasst. Dadurch wird die Voraussetzung für ein automatisiertes Shimmen der vier wichtigsten Elektromagneten in axialer Richtung geschaffen.

Da die Suszeptibilität der Probe stark von Konzentration des Amins, Elektrolytgehalt und Temperatur abhängt, wurde in der vorliegenden Arbeit vor jeder Messreihe eine neue Shimmap erstellt. Das automatische Shimmen auf deren Basis vor jedem neuen Messpunkt erwies sich als ausreichend.

A.5.3 Akquisitionsparameter der Spektren

In Tabelle A.4 und Tabelle A.5 sind die benutzten Akquisitionsparameter der Spektren aufgeführt.

Tabelle A.4: Akquisitionsparameter der ^1H - und ^{13}C -Spektren.

Parameter	Abkürzung	Protonenspektrum	Kohlenstoffspekt.
Spektrrentyp	-	^1H	^{13}C
Einstrahlfrequenz	<i>sfreq</i> / MHz	399,833	100,547
Transmitter-Offset	<i>tof</i> / Hz	0,0	-402,9
Decouplerfrequenz	<i>dfrq</i> / MHz	-	399,832
Decoupler-Offset	<i>dof</i> / Hz	-	-800,0
Sweepweite	<i>sw</i> / Hz	6000,6	30018,8
Anzahl Scans	<i>nt</i> / -	1	512
Dauer	<i>time</i> / h	15	8

Tabelle A.5: Akquisitionsparameter der ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren.

Parameter	Abkürzung	^1H - ^1H	^1H - ^{13}C
Spektrtyp	-	gCOSY	gHSQC
Einstrahlfrequenz	<i>sfreq</i> / MHz	100,547	399,831
Transmitter-Offset	<i>tof</i> / Hz	-402,9	0,0
Decouplerfrequenz	<i>dfrq</i> / MHz	-	100,547
Decoupler-Offset	<i>dof</i> / Hz	-	0,0
Sweepweite	<i>sw</i> / Hz	6000,6	6000,6
2D-Sweepweite	/ Hz	-	17094,0
Zahl der Inkremente	<i>ni</i> / -	1024	1024
Anzahl Scans	<i>nt</i> / -	4	8
Dauer	<i>time</i> / h	3,5	3,5

A.6 Beispielspektren

In den folgenden Kapiteln sind zu jedem Stoffsystem die jeweiligen chemischen Verschiebungen der Peaks und deren stöchiometrische Wertigkeiten in Tabellen angegeben. Es sind jeweils nur die Komponenten ausgeführt, die quantifizierbar waren. Bei der Bewertung der chemischen Verschiebung ist zu beachten, dass ohne Referenz gemessen wurde. Die angegebenen Werte sind daher nicht als Absolutwerte zu betrachten, sondern lediglich als Anhaltspunkte. Ergänzend zu den in Kapitel 3.3.1 aufgeführten NMR-Spektren sind zudem für jedes der untersuchten quaternären Stoffsysteme jeweils ein ^1H - und ein ^{13}C -Spektrum abgebildet.

A.6.1 Ternäre Systeme

Tabelle A.6: Typische chemische Verschiebungen im System MEA-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}$	Wert	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	Wert
Wasser	H ₂ O	4,165	2	-	-
Kohlendioxid	CO ₂	-	-	123,6	1
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	159,9	1
2-Oxazolidon	-C-O	-	-	157,6	1
2-Oxazolidon	-CH ₂ -O-	2,840	2	-	-
2-Oxazolidon	-CH ₂ -NH-	1,944	2	-	-
MEA / MEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,519	2	57,0	1
MEA / MEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,834	2	40,6	1
MEA-Carbamat	COO ⁻	-	-	163,6	1
MEA-Carbamat	-CH ₂ -OH	2,309	2	60,4	1
MEA-Carbamat	-CH ₂ -NH-	1,867	2	42,5	1

Tabelle A.7: Typische chemische Verschiebungen im System DEA-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}$	Wert	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	Wert
Wasser	H ₂ O	3,883	2	-	-
Kohlendioxid	CO ₂	-	-	125,1	1
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	161,0	1
HEOD	-C-O	-	-	-	1
HEOD	-CH ₂ -O-	3,142	2	-	-
HEOD	-CH ₂ -NH-	2,145	2	-	-
DEA / DEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,850	4	57,5	2
DEA / DEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	2,101	4	48,9	2
DEA-Carbamat	-COO ⁻	-	-	163,6	1
DEA-Carbamat	-CH ₂ -OH	2,727	4	60,3	2
DEA-Carbamat	-CH ₂ -NH-	2,435	4	49,5	2

Tabelle A.8: Typische chemische Verschiebungen im System MDEA-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}$	Wert	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	Wert
Wasser	H ₂ O	4,669	2	-	-
Kohlendioxid	CO ₂	-	-	124,6	1
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	160,4	1
Nebenprodukt		-	-	158,1	1
DMDEA ⁺	-CH ₂ -OH	3,881	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₂ -NH-	3,063	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₃	2,563	6	-	-
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -OH	3,578	4	57,6	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	2,977	4	55,6	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₃	2,577	3	40,7	1

A.6.2 Quaternäre Systeme

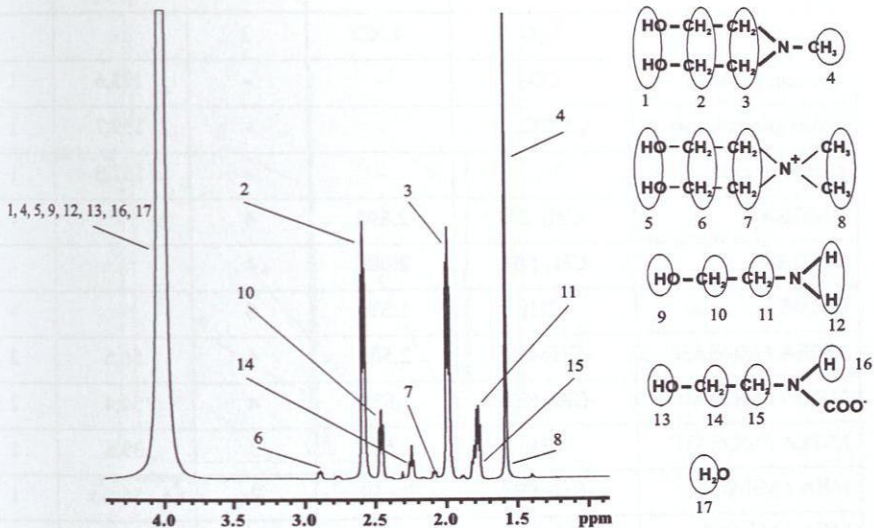


Abbildung A.3: ^1H -Spektrum einer MDEA-MEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 293\text{ K}$,
 $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,25\text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,10\text{ g/g}$, $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,905\text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$.

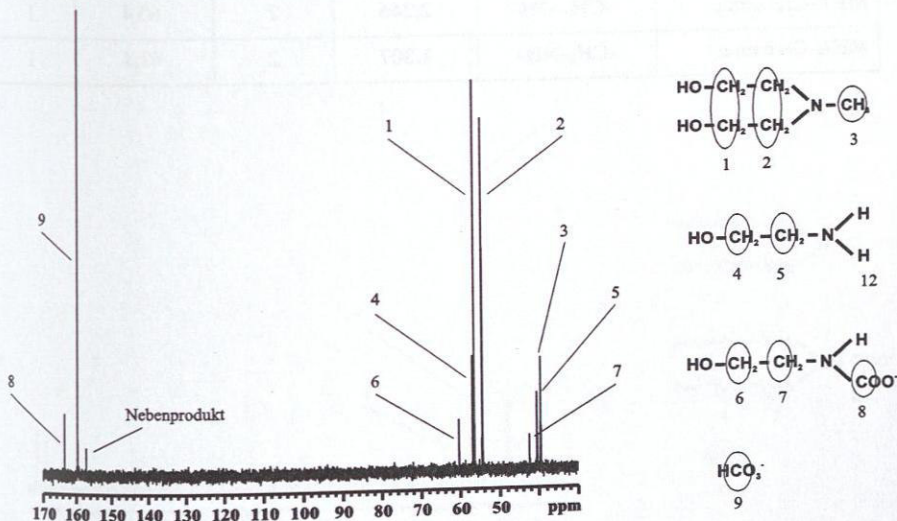


Abbildung A.4: ^{13}C -Spektrum einer MDEA-MEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 293\text{ K}$,
 $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,25\text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,10\text{ g/g}$, $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,905\text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$.

Tabelle A.9: Typische chemische Verschiebungen im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	Wert	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	Wert
Wasser	H ₂ O	4,022	2	-	-
Kohlendioxid	CO ₂	-	-	123,6	1
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	159,7	1
Nebenprodukt		-	-	157,0	1
DMDEA ⁺	-CH ₂ -OH	2,893	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₂ -NH-	2,086	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₃	1,575	6	-	-
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,583	4	56,5	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,988	4	54,4	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₃	1,585	3	39,6	1
MEA / MEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,459	2	56,5	1
MEA / MEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,776	2	40,6	1
MEA-Carbamat	-COO ⁻	-	-	163,5	1
MEA-Carbamat	-CH ₂ -OH	2,246	2	60,4	1
MEA-Carbamat	-CH ₂ -NH-	1,807	2	42,4	1

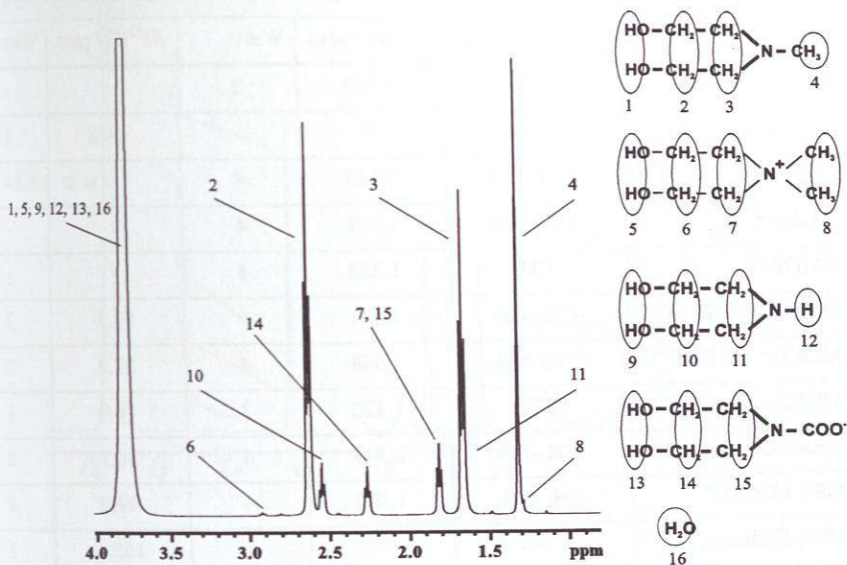


Abbildung A.5: ^1H -Spektrum einer MDEA-DEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313 \text{ K}$,

$$x_{\text{MDEA}}^0 = 0,29 \text{ g/g}, x_{\text{DEA}}^0 = 0,11 \text{ g/g}, \bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,213 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$$

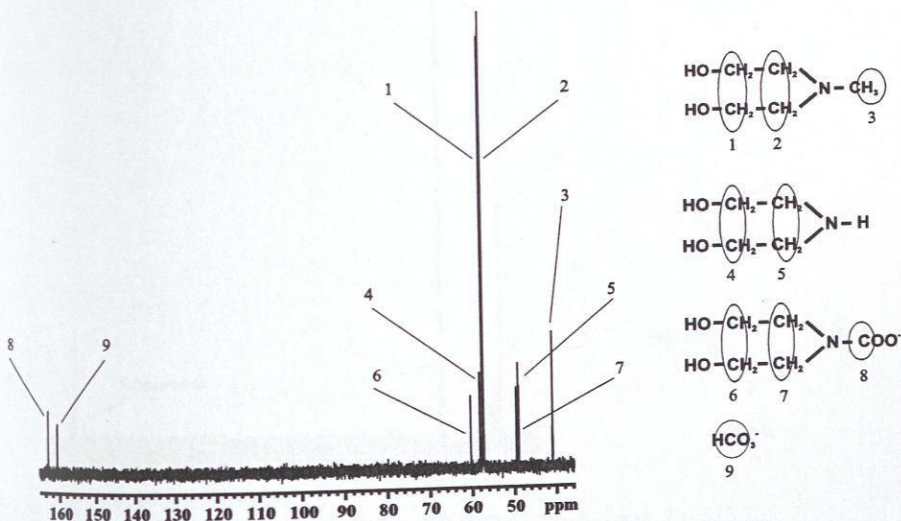


Abbildung A.6: ^{13}C -Spektrum einer MDEA-DEA- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313 \text{ K}$,

$$x_{\text{MDEA}}^0 = 0,29 \text{ g/g}, x_{\text{DEA}}^0 = 0,11 \text{ g/g}, \bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,213 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$$

Tabelle A.10: Typische chemische Verschiebungen im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	Wert	$\delta(^{13}\text{C})$ / ppm	Wert
Wasser	H ₂ O	3,813	2	-	-
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	160,8	1
DMDEA ⁺	-CH ₂ -OH	2,925	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₂ -NH-	1,701	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₃	1,288	6	-	-
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,631	4	57,5	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,668	4	57,2	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₃	1,322	3	40,9	1
DEA / DEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,549	4	58,1	2
DEA / DEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,652	4	49,0	2
DEA-Carbamat	-COO ⁻	-	-	163,4	1
DEA-Carbamat	-CH ₂ -OH	2,263	4	60,3	2
DEA-Carbamat	-CH ₂ -NH-	1,817	4	49,5	2

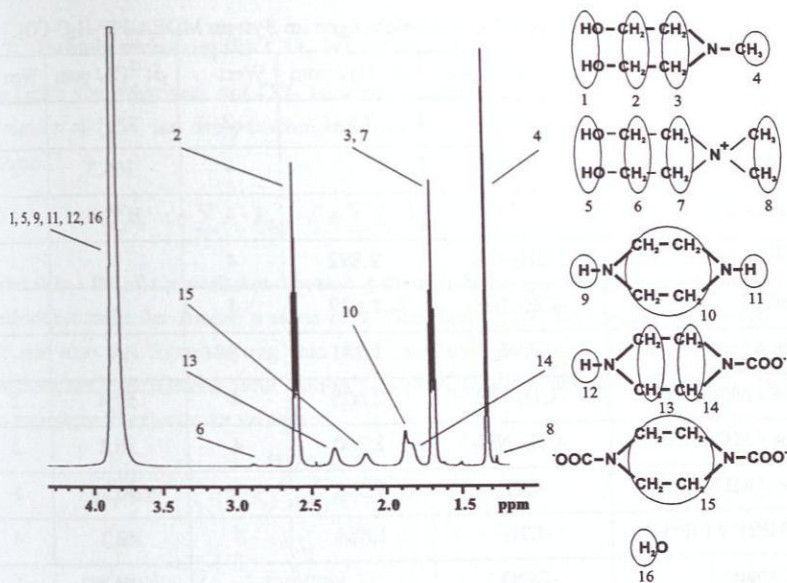


Abbildung A.7: ^1H -Spektrum einer MDEA-PIP- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313\text{ K}$,

$$x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,30\text{ g/g}, x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,10\text{ g/g}, \bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,376\text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$$

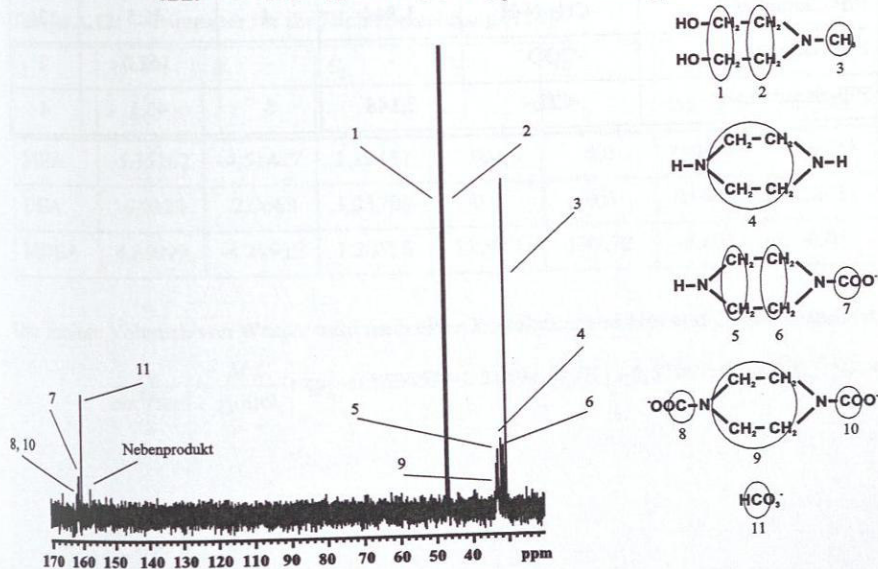


Abbildung A.8: ^{13}C -Spektrum einer MDEA-PIP- H_2O - CO_2 -Mischung. $T = 313\text{ K}$,

$$x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,30\text{ g/g}, x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,10\text{ g/g}, \bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,376\text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{Amin}}$$

Tabelle A.11: Typische chemische Verschiebungen im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂.

Molekül	Strukturgruppe	$\delta(^1\text{H}) / \text{ppm}$	Wert	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	Wert
Wasser	H ₂ O	3,847	2	-	-
Hydrogencarbonat	HCO ₃ ⁻	-	-	160,3	1
Nebenprodukt		-	-	158,0	1
DMDEA ⁺	-CH ₂ -OH	2,892	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₂ -NH-	1,629	4	-	-
DMDEA ⁺	-CH ₃	1,281	6	-	-
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -OH	2,605	4	57,4	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₂ -NH-	1,700	4	56,8	2
MDEA / MDEAH ⁺	-CH ₃	1,345	3	40,7	1
PIP / PIPH ⁺ / PIP(H ⁺) ₂	-CH ₂ -	1,884	8	42,2	4
PIP-Carbamat	-COO ⁻	-	-	161,5	1
PIP-Carbamat	-CH ₂ -N-COO ⁻	2,351	4	43,5	2
PIP-Carbamat	-CH ₂ -N-H	1,844	4	41,5	2
PIP-Bicarbamat	-COO ⁻	-	-	162,0	2
PIP-Bicarbamat	-CH ₂ -	2,148	8	43,1	4

A.7 Dichteberechnung für CO₂-beladene wässrige Aminlösungen

Die Dichte von wässrigen, mit CO₂ beladenen Aminlösungen wird mit einem Ansatz nach Weiland et al. [158] aus den pauschalen Molanteilen berechnet. Das molare Volumen ergibt sich zu:

$$v = \sum_i \bar{x}_i \cdot v_i + \sum_j \bar{x}_j \cdot \bar{x}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_j^* + \sum_j \bar{x}_j \cdot \bar{x}_{\text{CO}_2} \cdot v_j^{**} \quad (\text{A.1})$$

Dabei steht i für alle pauschalen Spezies, j für sämtliche (pauschalen) Amine. Die molaren Reinstoffvolumina der Amine werden nach Gleichung (A.2) berechnet. Die Größen v^* und v^{**} sind eine Art Exzessbeitrag und sind tabelliert bzw. werden nach Gleichung (A.3) berechnet, die Koeffizienten dafür sind in Tabelle A.12 aufgeführt. Die Größe v_{CO_2} ist hier als ein anpassbarer Parameter zu verstehen.

$$\frac{v_j}{\text{cm}^3/\text{mol}} = \frac{M_j/\text{g/mol}}{A_j \cdot (T/\text{K})^2 + B_j \cdot (T/\text{K}) + C_j} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{v_j^{**}}{\text{cm}^3/\text{mol}} = D_j + E_j \cdot \frac{\bar{x}_j}{\text{mol/mol}} \quad (\text{A.3})$$

Tabelle A.12: Parameter für die Dichteberechnung [158].

j	A _j	B _j	C _j	D _j	E _j	v _{CO₂} cm ³ /mol	v _j [*] cm ³ /mol
	-	-	-	-	-		
MEA	-5,35162	-4,51417	1,19451	0,0	0,0	0,04747	-1,8218
DEA	-6,9129	-2,0663	1,21708	0,0	0,0	0,04431	-2,9657
MDEA	4,86099	-4,24935	1,20528	12,983	397,72	-2,8558	-6,65

Das molare Volumen von Wasser wird nach einer Korrelation von Hsu und Li [63] berechnet:

$$\frac{v_w}{\text{cm}^3/\text{mol}} = \frac{M_w}{\text{g/mol}} \cdot \exp\left(-0,863559 - 1,21494 \cdot (T/\text{K}) + 2,5708 \cdot 10^{-6} \cdot (T/\text{K})^2\right) \quad (\text{A.4})$$

B Modellierung

B.1 Elektrolyt-NRTL-Modell

B.1.1 Gleichgewichtskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten für die in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\ln K_a = A_R + \frac{B_R}{T/K} + C_R \cdot \ln(T/K) + D_R \cdot (T/K) + \frac{E_R}{(T/K)^2} \quad (\text{B.1})$$

Die Gleichgewichtskonstanten für das Elektrolyt-NRTL-Modell sind molanteilsbezogen formuliert, die Koeffizienten für Gleichung (B.1) sind in Tabelle B.1 aufgeführt.

Tabelle B.1: Koeffizienten für die Gleichgewichtskonstanten, formuliert in Molanteilen.

Reaktion	A_R	B_R	C_R	$D_R \cdot 10^4$	$E_R \cdot 10^{-6}$	Gültigkeit	Quelle
$2 \cdot H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$	132,899	13445,2	-22,4773	-	-	0-225 °C	[98]
$CO_2 + 2 \cdot H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	231,465	-12092,1	-36,7816	-	-	0-225 °C	[46]
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$	2160,49	-12431,7	-35,4819	-	-	0-225 °C	[46]
$MEA H^+ + H_2O \rightleftharpoons MEA + H_3O^+$	2,1211	-8189,38	-	-74,84	-	0-50 °C	[5]
$MEACOO^- + H_2O \rightleftharpoons MEA + HCO_3^-$	2,8898	-3635,09	-	-	-	25-120 °C	[5]
$MEA + CO_2 \rightleftharpoons 2 \cdot OXA + H_2O$	-25,0191	6822,9	-	361,0	-	20-80 °C	d. Arbeit
$DEAH^+ + H_2O \rightleftharpoons DEA + H_3O^+$	-13,3373	-5652,22	-	98,72	-	0-50 °C	[5]
$DEACOO^- + H_2O \rightleftharpoons DEA + HCO_3^-$	16,5027	-4068,76	-1,5027	-	-	25-120 °C	[5]
$DEA + CO_2 \rightleftharpoons HEOD + H_2O$	317,046	45588,0	-	-5222,0	-	20-80 °C	d. Arbeit
$MDEAH^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+$	-9,4165	-4234,98	-	-	-	25-80 °C	[6]
$MDEAH^+ + MDEA \rightleftharpoons DMDEA^+ + DEA$	14,3953	-7143,4	-	-	-	20-60 °C	d. Arbeit

Tabelle B.1 (Fortsetzung): Koeffizienten für die Gleichgewichtskonstanten, formuliert in Molanteilen.

Reaktion	A_R	B_R	C_R	$D_R \cdot 10^4$	$E_R \cdot 10^{-6}$	Gültigkeit	Quelle
$\text{PIPH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PIP} + \text{H}_3\text{O}^+$	-11,91	-4351,0	-	-	-	k. A.	[109]
$\text{PIP} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{PIPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	-29,31	5615,0	-	-	-	k. A.	[10]
$\text{PIPCOO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PIP}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	-30,78	5615,0	-	-	-	k. A.	[10]
$\text{PIPCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{PIPH}^+\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-8,21	5286,0	-	-	-	k. A.	[10]

B.1.2 Henry-Konstante

Die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO₂ in reinem Wasser wurde von Chen et al. [26] aus Löslichkeitsmessungen für den Temperaturbereich von 0 bis 100 °C bestimmt. Sie ist temperaturabhängig nach folgender Formel formuliert, die Koeffizienten sind in Tabelle B.2 angegeben.

$$\ln \left(\frac{H_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{x})}}{\text{Pa} \cdot \text{mol/mol}} \right) = A_i + \frac{B_i}{T/\text{K}} + C_i \cdot \ln(T/\text{K}) + D_i \cdot (T/\text{K}) \quad (\text{B.2})$$

Tabelle B.2: Koeffizienten für die Henry-Konstante, formuliert in Molanteilen.

i	A _i	B _i	C _i	D _i	Quelle
CO ₂	170,7126	-8477,711	-21,95743	0,005781	[26]

B.1.3 Partielle molare Volumina

Das partielle molare Volumen von CO₂ in unendlicher Verdünnung in reinem Wasser für das Henrysche Gesetz wird nach der Methode von Brelvi und O'Connell [17] abgeschätzt

$$\frac{v_{\text{CO}_2}^{\text{m}}}{\text{m}^3/\text{mol}} = K_2^0 \cdot R \cdot (1 - C_{12}^0) \cdot (T/\text{K}) \cdot 10^{-5} \quad (\text{B.3})$$

Die isotherme Kompressibilität K_2^0 und das reduzierte Volumenintegral C_{12}^0 berechnen sich nach folgenden Gleichungen:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{\rho \cdot R \cdot T \cdot K_2^0} \right) = -0,42704 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}} - 1) + 2,089 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}} - 1)^2 - 0,42367 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}} - 1)^3 \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} & \ln \left(-C_{12}^0 \cdot \left(\frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}}}{v_{\text{CO}_2}^{\text{char}}} \right)^{0,62} \right) = \\ & = -2,4467 + 2,12074 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}}) \\ & \quad \text{für } 2,0 \leq (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}}) \leq 2,785 \\ & = 3,02214 - 1,87085 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}}) + 0,71955 \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}})^2 \\ & \quad \text{für } 2,785 \leq (\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{char}}) \leq 3,2 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Die molare Dichte von Wasser wird nach der folgenden Korrelation berechnet:

$$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol/cm}^3} = \frac{5,459 \cdot 10^{-3}}{0,30542 \cdot \left(1 + \left(\frac{1-T}{T_c} \right)^{0,061} \right)} \quad (\text{B.6})$$

Für die Berechnung des partiellen molaren Volumens von CO_2 werden charakteristische Volumina benötigt, sie sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

Tabelle B.3: Charakteristische Volumina für CO_2 und H_2O [17].

i	$v_i^{\text{char}}/\text{cm}^3/\text{mol}$
CO_2	80,0
H_2O	46,4

B.1.4 Dampfdrücke von Wasser und Aminen

Die Dampfdrücke für Wasser und Amine wurden der DIPPR Database [36] entnommen. Die Temperaturabhängigkeit wird nach Gleichung (B.7) beschrieben, die Koeffizienten finden sich in Tabelle B.4.

$$\frac{p_i^s}{\text{Pa}} = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T/\text{K}} + C_i \cdot \ln(T/\text{K}) + D_i \cdot (T/\text{K})^{E_i}\right) \quad (\text{B.7})$$

Tabelle B.4: Koeffizienten für die Berechnung des Dampfdrucks nach [36].

i	A_i	B_i	C_i	D_i	E_i	Gültigkeit
H_2O	73,649	-7258,2	-7,3037	$4,1653 \cdot 10^{-6}$	2,0	273 – 647 K
MEA	172,78	-13492,0	-21,914	$1,3779 \cdot 10^{-5}$	2,0	284 – 638 K
DEA	286,01	-20360,0	-40,422	$3,2378 \cdot 10^{-2}$	1,0	301 – 542 K
MDEA	154,32	-17301,0	-17,538	$7,2367 \cdot 10^{-18}$	6,0	252 – 678 K
PIP	70,503	-7914,5	6,6461	$5,2106 \cdot 10^{-18}$	6,0	379 – 638 K

B.1.5 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten setzen sich aus drei Anteilen zusammen: dem Pitzer-Debye-Hückel-Term und dem Born-Term für die Wechselwirkungen mit langen Reichweiten und einem NRTL-Anteil für diejenigen mit kurzen Reichweiten. Dieser stellt gleichzeitig den Übergang zu einem normalen G^E -Modell her.

$$\ln \gamma_i^{(x)*} = \ln \gamma_{\text{PDH}}^{(x)*} + \ln \gamma_{\text{BORN}}^{(x)} + \ln \gamma_{\text{NRTL}}^{(x)*} \quad (\text{B.8})$$

Durch Differentiation von Gleichung (B.9) ergeben sich nach Chen und Evans [29] für die Aktivitätskoeffizienten zur Basis Molanteil aller Spezies die folgenden Ausdrücke.

$$\ln \gamma_i^{(x)*} = \frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial (n \cdot g^{E*})}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (\text{B.9})$$

Der Anteil des Pitzer-Debye-Hückel-Terms lautet wie folgt:

$$\ln \gamma_{\text{PDH},i}^{(x)*} = -\sqrt{\frac{1000}{M_{\text{LM}}}} \cdot A_p \cdot \left(\left(\frac{2 \cdot z_i^2}{b} \right) \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I^{(x)}}) + \frac{z_i^2 \cdot \sqrt{I^{(x)}} - 2 \cdot (I^{(x)})^{\frac{3}{2}}}{1 + b \cdot \sqrt{I^{(x)}}} \right) \quad (\text{B.10})$$

mit der in Molanteilen formulierten Ionenstärke:

$$I^{(x)} = \frac{1}{2} \sum_i x_i \cdot z_i^2 \quad (\text{B.11})$$

Born-Terms für Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \gamma_{\text{BORN},i}^{(x)} = \left(\frac{e^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{LM}}} - \frac{1}{D_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} \cdot 10^{-2} \quad (\text{B.12})$$

NRTL-Terms für Aktivitätskoeffizienten für molekular gelöste Spezies und Lösungsmittel, Normierung nach Raoult:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{NRTL},m}^{(x)} = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) \\ & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{mc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{mc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\ & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ma,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ma,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Für kationische Spezies:

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_{\text{NRTL},c}^{(x)} = \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \quad (\text{B.14})$$

Für anionische Spezies:

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_{\text{NRTL},a}^{(x)} = \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \quad (\text{B.15})$$

jeweils mit dem effektiven Molanteil:

$$X_j = x_j \quad \text{für molekulare Spezies} \quad (\text{B.16})$$

$$X_j = x_j \cdot |z_j| \quad \text{für ionische Spezies} \quad (\text{B.17})$$

B.1.6 Parameter für den Pitzer-Debye-Hückel- und den Born-Term

Der Debye-Hückel-Parameter A_ϕ ist eine Funktion elektrostatischer Größen (Pitzer [120]):

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_w)^{0,5} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_w \cdot k \cdot T} \right)^{1,5} \quad (\text{B.18})$$

Die Dielektrizitätskonstanten im Born-Term (B.12) wurden von Ikada et al. [64] und Austgen et al. [6] übernommen (siehe Tabelle B.5). Die Ionenradien in Gleichung (B.12) wurden auf den Standardwert von $r_i = 3 \cdot 10^{-10}$ m gesetzt. Die Temperaturabhängigkeit wird mit folgender Formel beschrieben:

$$\frac{D_i}{\text{J} \cdot \text{m} / \text{C}^2} = A_i + B_i \cdot \left(\frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{273,15} \right) \quad (\text{B.19})$$

Tabelle B.5: Relative Dielektrizitätskonstanten.

i	A_i	B_i	Quelle
MEA	35,76	14836	[64]
DEA	28,01	9277	[64]
MDEA	21,0	-	[6]

Nach einem Vorschlag von Bishnoi und Rochelle [13] wird angenommen, die Dielektrizitätskonstante von PIP sei dieselbe wie für MEA. Nach Scaufaire et al. [138] wird die Dielektrizitätskonstante des gemischten Lösungsmittels nach einer einfachen, mit Massenanteilen gewichteten Mischungsregeln berechnet.

B.1.7 Bestimmung weiterer Parameter für den NRTL-Term

Entsprechend der Annahme der lokalen Elektroneutralität werden die Parameter G_{ij} für Wechselwirkungen Anion – Molekül bzw. Kation – Molekül nach folgenden Gleichungen berechnet [29]:

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c \cdot G_{ca,m}}{\sum_c X_c} \quad (\text{B.20})$$

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a \cdot G_{ca,m}}{\sum_a X_a} \quad (\text{B.21})$$

Der Nonrandomness-Faktor wird nach mit Molanteilen gewichteten Mischungsregeln bestimmt:

$$\alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \cdot \alpha_{ca,m}}{\sum_c X_c} \quad (\text{B.22})$$

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \cdot \alpha_{ca,m}}{\sum_a X_a} \quad (\text{B.23})$$

Für die Energieparameter τ_{ij} für Wechselwirkungen Molekül + Ion – Ionenpaar, bestehend aus einem Anion und einem Kation, gelten folgende Beziehungen:

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (\text{B.24})$$

$$\tau_{mc,ca} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (\text{B.25})$$

Ferner gilt für die Energieparameter τ_{ij} für Wechselwirkungen Ionenpaar – Ionenpaar:

$$\tau_{ca,c'h} = -\tau_{c'a,ca} \quad (\text{B.26})$$

$$\tau_{ca,ca'} = -\tau_{ca',ca} \quad (\text{B.27})$$

B.1.8 Wechselwirkungsparameter

Der Nonrandomness-Faktor α_{ij} wird nach Chen und Evans [29] für Wechselwirkungen Molekül – Molekül sowie Wasser – Ionenpaar zu $\alpha_{ij} = 0,2$ gesetzt, der für Wechselwirkungen Alkanolamin – Ionenpaar nach Mock et al. [102] zu $\alpha_{ij} = 0,1$. Anpassbare Parameter sind die Energieparameter τ_{ij} zwischen Molekül und Molekül sowie Molekül und Ionenpaar. Wechselwirkungen zwischen Ionenpaar und Ionenpaar werden nach Chen und Evans [29] zu Null gesetzt. Die Temperaturabhängigkeit von τ_{ij} wird mit Gleichung (B.28) beschrieben, die Koeffizienten finden sich in Tabelle B.6 bis Tabelle B.9:

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T/\text{K}} \quad (\text{B.28})$$

Tabelle B.6: Binäre Wechselwirkungsparameter τ_{ij} für das ternäre System MEA-H₂O-CO₂ nach Austgen et al. [5], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungs paar	A_{ij}	B_{ij}
CO ₂ - H ₂ O	10,064	-3268,135
H ₂ O - CO ₂	10,064	-3268,135
MEA - H ₂ O	-1,0446602	-337,5456
H ₂ O - MEA	1,438498	99,02104
H ₂ O - H ₃ O ⁺ OH ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ OH ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - MEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	5,3541	965,24
MEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,0705	-11,067
H ₂ O - MEAH ⁺ MEACOO ⁻	9,8877	10,813
MEAH ⁺ MEACOO ⁻ - H ₂ O	-4,9511	-

Tabelle B.7: Binäre Wechselwirkungsparameter τ_{ij} für das ternäre System DEA-H₂O-CO₂ nach Austgen et al. [5], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
CO ₂ - H ₂ O	10,064	-3268,135
H ₂ O - CO ₂	10,064	-3268,135
DEA - H ₂ O	-1,4311	-
H ₂ O - DEA	1,8213	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ OH ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ OH ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - DEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	4,7224	1423,5
DEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,32615	-
H ₂ O - DEAH ⁺ DEACOO ⁻	11,2162	129,39
DEAH ⁺ DEACOO ⁻ - H ₂ O	-5,3414	-38,772

Tabelle B.8: Binäre Wechselwirkungsparameter τ_{ij} für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ nach Austgen et al. [6], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
H ₂ O - MDEA	9,473	-1902,4
MDEA - H ₂ O	-2,173	-147,4
CO ₂ - MDEA	1,637	-
MDEA - CO ₂	0,0	-
CO ₂ - H ₂ O	10,064	-3268,135
H ₂ O - CO ₂	10,064	-3268,135
H ₂ O - H ₃ O ⁺ OH ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ OH ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ CO ₃ ²⁻ - H ₂ O	-4,072	-

Tabelle B.8 (Fortsetzung): Binäre Wechselwirkungsparameter τ_{ij} für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ nach Austgen et al. [6], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
H ₂ O - MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	26,16413	-6647,493
MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-14,35147	3814,242
MDEA - MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	8,666588	-
MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - MDEA	-5,804797	-

Tabelle B.9: Binäre Wechselwirkungsparameter τ_{ij} für das quaternäre System MDEA-PIP-H₂O-CO₂ nach Bishnoi und Rochelle [13], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
H ₂ O - MDEA	9,473	-1902,4
MDEA - H ₂ O	-2,173	-147,4
CO ₂ - MDEA	1,637	-
MDEA - CO ₂	0,0	-
PIP - MDEA	-12,182	2801,1
MDEA - PIP	0,0	-
CO ₂ - H ₂ O	10,064	-3268,135
H ₂ O - CO ₂	10,064	-3268,135
H ₂ O - H ₃ O ⁺ OH ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ OH ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - H ₃ O ⁺ CO ₃ ⁻	8,045	-
H ₃ O ⁺ CO ₃ ⁻ - H ₂ O	-4,072	-
H ₂ O - MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	26,16413	-6647,493
MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - H ₂ O	-14,35147	3814,242
MDEA - MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻	8,666588	-
MDEAH ⁺ HCO ₃ ⁻ - MDEA	-5,804797	-
H ₂ O - MDEAH ⁺ PIP(COO ⁻) ₂	8,0	-
MDEAH ⁺ PIP(COO ⁻) ₂ - H ₂ O	-4,2	-
MDEA - PIPH ⁺ PIPCOO ⁻	15,0	-
PIPH ⁺ PIPCOO ⁻ - MDEA	0,129518	-2625,5

Für alle anderen, nicht aufgeführten Parameter τ_{ij} gelten die Standardwerte:

- für Wechselwirkungen Molekül – Molekül: 0,0
- für Wechselwirkungen Wasser – Ionenpaar bzw. Ionenpaar – Wasser: 8,0 bzw. -4,0
- für Wechselwirkungen CO_2 – Ionenpaar bzw. Ionenpaar – CO_2 : 15,0 bzw. -8,0

B.1.9 Berechnung der Fugazitätskoeffizienten

Die Fugazitätskoeffizienten werden mit einer kubischen Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong [127] berechnet:

$$\ln \varphi_1 = \frac{b_1^{\text{rein}}}{b} \cdot (Z-1) - \ln \left(Z - \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \right) + \frac{a}{R \cdot T \cdot b} \cdot \left(\frac{b_1^{\text{rein}}}{b} - \delta_1 \right) \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot Z + 2 \cdot \frac{b \cdot p}{R \cdot T}}{2 \cdot Z} \right) \quad (\text{B.29})$$

Die Mischungsregeln sind nach dem Vorschlag von Soave [145] formuliert, der Mischungsparameter $k_{i,j}$ zu Null gesetzt:

$$a = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (1 - k_{i,j}) \quad (\text{B.30})$$

$$b = \sum_i y_i \cdot b_i^{\text{rein}} \quad (\text{B.31})$$

$$\delta_1 = \frac{2 \cdot \sqrt{a_1}}{a} \cdot \sum_i y_i \cdot \sqrt{a_i} \cdot (1 - k_{i,j}) \quad (\text{B.32})$$

Die Reinstoffparameter werden aus kritischen Daten berechnet, siehe Tabelle B.10:

$$a_i^{\text{rein}} = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_{c,i}^{2,5}}{p_{c,i} \cdot \sqrt{T/K}} \quad (\text{B.33})$$

$$b_i^{\text{rein}} = \frac{R \cdot T_{c,i}}{8 \cdot p_{c,i}} \quad (\text{B.34})$$

Tabelle B.10: Kritische Größen für die Berechnung der Parameter der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung nach [36].

i	$T_{c,i} / \text{K}$	$p_{c,i} / \text{MPa}$
H ₂ O	647,13	22,055
CO ₂	304,19	7,3815
MEA	638,0	6,87
DEA	715,0	3,27
MDEA	678,0	3,88
PIP	638,0	5,53

B.2 Erweitertes Pitzer-Modell

B.2.1 Gleichgewichtskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstanten für die in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen wird nach folgender Gleichung beschrieben:

$$\ln K_a = A_R + \frac{B_R}{T/\text{K}} + C_R \cdot \ln(T/\text{K}) + D_R \cdot (T/\text{K}) + \frac{E_R}{(T/\text{K})^2} \quad (\text{B.35})$$

Die Gleichgewichtskonstanten für das erweiterte Pitzer-Modell sind in Molalitäten formuliert, die Koeffizienten für Gleichung (B.35) sind in Tabelle B.11 aufgeführt.

Tabelle B.11: Koeffizienten für die Gleichgewichtskonstanten, formuliert in Molalitäten.

Reaktion	A_R	B_R	C_R	$D_R \cdot 10^4$	$E_R \cdot 10^{-6}$	Gültigkeit	Quelle
$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	140,932	13445,2	-22,477	-	-	k.A.	[46]
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	-1203,01	68359,6	188,444	-2064,0	-4,713	k.A.	[112]
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	175,360	-7230,6	-30,651	131,5	-0,3728	k.A.	[113]
$MEA \rightleftharpoons MEA + H^+$	-0,8909	-6166,11	-	-9,8482	-	k.A.	[7]
$MEA + HCO_3^- \rightleftharpoons MEACOO^- + H_2O$	-6,6203	3255,31	-	-4,564	-	20-80 °C	v. Arbeit
$MEA + CO_2 \rightleftharpoons 2-OXA + H_2O$	-29,0365	6822,9	-	361,0	-	20-80 °C	v. Arbeit
$DEA \rightleftharpoons DEA + H^+$	-2,4331	-5649,9	-	-	-	20-80 °C	v. Arbeit
$DEA + HCO_3^- \rightleftharpoons DEACOO^- + H_2O$	-14,9018	3173,21	-	172,42	-	20-80 °C	v. Arbeit
$DEA + CO_2 \rightleftharpoons HEOD + H_2O$	312,658	45588,0	-	-5222,0	-	20-80 °C	v. Arbeit
$MDEAH^+ \rightleftharpoons MDEA + H^+$	-79,474	-819,7	10,9756	-	-	k.A.	[114]
$MDEAH^+ + MDEA \rightleftharpoons DMDEA^+ + DEA$	14,3953	-7143,4	-	-	-	20-60 °C	v. Arbeit

Tabelle B.11 (Fortsetzung): Koeffizienten für die Gleichgewichtskonstanten, formuliert in Molalitäten.

Reaktion	A_R	B_R	C_R	$D_R \cdot 10^4$	$E_R \cdot 10^{-6}$	Gültigkeit	Quelle
$\text{PIPH}^+ \rightleftharpoons \text{PIP} + \text{H}^+$	-14,118	-3821,35	0,015096	-	-	k.A.	[58]
$\text{PIP}(\text{H}^+)_2 \rightleftharpoons \text{PIPH}^+ + \text{H}^+$	-10,1127	-2192,3	0,017396	-	-	k.A.	[58]
$\text{PIP} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PIP}(\text{COO}^-) + \text{H}_2\text{O}$	-8,6347	3615,98	-	-	-	k.A.	[47]
$\text{PIP}(\text{COO}^-) + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{PIP}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-3,6542	1322,14	-	-	-	k.A.	[47]
$\text{PIP}(\text{COO}^-) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PIPH}^+ \text{COO}^-$	10,0255	3493,02	-	-	-	k.A.	[47]

B.2.2 Henry-Konstante

Die Henry-Konstante für die Löslichkeit von CO₂ in reinem Wasser wurde von Rumpf und Maurer [134] aus Löslichkeitsmessungen bestimmt und in Molalitäten nach folgender Formel angegeben. Die Koeffizienten sind in Tabelle B.12 aufgeführt.

$$\ln\left(\frac{H_{L,W}^{(m)}}{\text{MPa} \cdot \text{kg/mol}}\right) = A + \frac{B}{T/K} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) \quad (\text{B.36})$$

Tabelle B.12: Koeffizienten für die Henry-Konstante für CO₂ in reinem Wasser, formuliert in Molalitäten.

i	A	B	C	D	Quelle
CO ₂	192,876	-9624,4	-28,749	0,01441	[134]

B.2.3 Partielle molare Volumina

Das partielle molare Volumen von CO₂ in unendlicher Verdünnung in reinem Wasser wird nach der Methode von Brelvi und O'Connell [17] abgeschätzt, siehe Kap. B.1.3.

B.2.4 Dampfdruck und Dichte von Wasser

Der Dampfdruck und die Dichte von Wasser im Siedezustand wird mit Korrelationsgleichungen von Saul und Wagner [137] berechnet:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T} \cdot (-7,85823 \cdot \theta + 1,8839 \cdot \theta^{1,5} - 11,7811 \cdot \theta^3 + 22,6705 \cdot \theta^{3,5} - 15,9393 \cdot \theta^4 + 1,77516 \cdot \theta^{7,5}) \quad (\text{B.37})$$

$$\frac{\rho'_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_c} = 1 + 1,99206 \cdot \theta^{\frac{1}{3}} + 1,10123 \cdot \theta^{\frac{2}{3}} - 0,512506 \cdot \theta^{\frac{5}{3}} - 1,75263 \cdot \theta^{\frac{16}{3}} - 6,75615 \cdot 10^5 \cdot \theta^{\frac{110}{3}} \quad (\text{B.38})$$

θ ist die reduzierte Temperatur:

$$\theta = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (\text{B.39})$$

Für die kritischen Daten von Wasser wurden folgende Werte verwendet (DIPPR Database [36]):

$$T_c = 647,14 \text{ K}, \quad p_c = 22,064 \text{ MPa}, \quad \rho_c = 322,0 \text{ kg/m}^3$$

B.2.5 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Durch Differentiation von Gleichung (B.40) ergibt sich die Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \gamma_i^{(m)*} = \frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial (M_w \cdot n_w \cdot g^E)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (\text{B.40})$$

Aktivitätskoeffizienten für gelöste und ionische Spezies:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{(m)*} = & -A_p \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I^{(m)}}}{1+b \cdot \sqrt{I^{(m)}}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b \cdot \sqrt{I^{(m)}}) \right) \\ & + 2 \cdot \sum_{j \neq W} \frac{m_j}{m^o} \cdot (\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot f_2(I^{(m)})) - f_3(I^{(m)}) \cdot z_i^2 \cdot \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m^o} \cdot \frac{m_k}{m^o} \cdot \beta_{ij}^{(1)} \\ & + 3 \cdot \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m^o} \cdot \frac{m_k}{m^o} \cdot \tau_{ij,k} \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser wird konsistent nach Gibbs-Duhem berechnet:

$$\begin{aligned} \ln a_w = & M_w \cdot \left(2 \cdot A_p \cdot \frac{I^{(m)1.5}}{1+b \cdot \sqrt{I^{(m)}}} - \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot (\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \cdot \exp(-\alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}})) \right) \\ & - 2 \cdot \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_i}{m^o} \cdot \frac{m_j}{m^o} \cdot \frac{m_k}{m^o} \cdot \tau_{ij,k} - \sum_{i \neq W} \frac{m_i}{m^o} \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

Die dabei auftretenden Terme $f_2(I^{(m)})$ und $f_3(I^{(m)})$ sind empirische Funktionen, die nur von der in Molalitäten formulierten Ionenstärke abhängen:

$$I^{(m)} = \frac{1}{2} \cdot \sum \frac{m_i}{m^o} \cdot z_i^2 \quad (\text{B.43})$$

$$f_2(I^{(m)}) = \frac{2}{\alpha^2 \cdot I^{(m)}} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}} \right) \cdot \exp(-\alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}}) \right) \quad (\text{B.44})$$

$$f_3(I^{(m)}) = \frac{2}{\alpha^2 \cdot I^{(m)2}} \cdot \left(1 - \left(1 + \alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}} + \frac{1}{2} \cdot \alpha^2 \cdot I^{(m)} \right) \cdot \exp(-\alpha \cdot \sqrt{I^{(m)}}) \right) \quad (\text{B.45})$$

Die Parameter α und b wurden von Pitzer übernommen und lauten:

$\alpha = 2,0$ für 1:1- und 2:1-Elektrolyte, $b = 1,2$

B.2.6 Berechnung des Debye-Hückel-Parameters

Der Debye-Hückel-Parameter A_p ist eine Funktion elektrostatischer Größen:

$$A_p = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_w)^{0.5} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_w \cdot k \cdot T} \right)^{1.5} \quad (\text{B.46})$$

Die relative dielektrische Konstante ϵ_w von Wasser wird hier mit einer Korrelationsgleichung von Bradley und Pitzer [16] berechnet:

$$\epsilon_w(T, p) = 3,4279 \cdot 10^2 \cdot \left(-5,0866 \cdot 10^{-3} \cdot (T/K) + 9,469 \cdot 10^{-7} \cdot (T/K)^2 \right) + C(T) \cdot \ln \left(\frac{B(T) + 10 \cdot (p/\text{MPa})}{B(T) + 1000} \right) \quad (\text{B.47})$$

mit:

$$B(T) = -8,0325 \cdot 10^3 + \frac{4,2142 \cdot 10^6}{T/K} + 2,1417 \cdot (T/K) \quad (\text{B.48})$$

$$C(T) = -2,0525 + \frac{3,1159 \cdot 10^3}{-1,8289 \cdot 10^2 + T/K} \quad (\text{B.49})$$

Für den in dieser Arbeit untersuchten Zustandsbereich wird für den Druck p in Gleichung der Siededruck des Wassers p_w^S eingesetzt.

B.2.7 Wechselwirkungsparameter

Die Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells werden als symmetrisch angenommen und sind i.d.R. temperaturabhängig, es gilt:

$$\beta_{ij}^{(0)} = \beta_{ji}^{(0)} \quad (\text{B.50})$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \beta_{ji}^{(1)} \quad (\text{B.51})$$

$$\tau_{ijk} = \tau_{ikj} = \tau_{jik} = \tau_{jki} = \tau_{kij} = \tau_{kji} \quad (\text{B.52})$$

Die Koeffizienten für die verwendeten Parametersätze für die einzelnen Stoffsysteme sind in Tabelle B.13 bis Tabelle B.21 aufgeführt. Alle anderen, nicht aufgeführten Parameter sind zu Null gesetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter wird mit (B.53) beschrieben.

$$\beta_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T/K} \quad \text{bzw.} \quad \tau_{ijk} = A_{ijk} + \frac{B_{ijk}}{T/K} \quad (\text{B.53})$$

Tabelle B.13: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System MEA-H₂O-CO₂ nach Jou et al. [70], gültig für 273 – 423 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
MEA - H ⁺	$-3,8228 \cdot 10^{-3}$	-
MEA - MEAH ⁺	$12,493 \cdot 10^{-3}$	-
MEA - OH ⁻	$-1,8050 \cdot 10^{-3}$	-
MEA - HCO ₃ ⁻	$-1,1226 \cdot 10^{-3}$	-
MEA - CO ₃ ⁻	$0,12213 \cdot 10^{-3}$	-
MEA - MEACOO ⁻	$1,1159 \cdot 10^{-3}$	-
MEAH ⁺ - H ⁺	$-1,1601 \cdot 10^{-3}$	-
MEAH ⁺ - OH ⁻	$0,2310 \cdot 10^{-3}$	-
MEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	$-5,6914 \cdot 10^{-3}$	-
MEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	$3,4093 \cdot 10^{-3}$	-
MEAH ⁺ - MEACOO ⁻	$-4,6317 \cdot 10^{-3}$	-
MEACOO ⁻ - H ⁺	$7,5028 \cdot 10^{-3}$	-
MEACOO ⁻ - OH ⁻	$6,0378 \cdot 10^{-3}$	-
MEACOO ⁻ - HCO ₃ ⁻	$-1,0084 \cdot 10^{-3}$	-
HCO ₃ ⁻ - OH ⁻	$4,2815 \cdot 10^{-3}$	-
HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ⁻	$7,8160 \cdot 10^{-3}$	-
H ⁺ - CO ₃ ⁻	$5,7164 \cdot 10^{-3}$	-

Tabelle B.14: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System DEA-H₂O-CO₂ aus dieser Arbeit, gültig für 293 – 333 K.

Wechselwirkungspaar	A_{ij}	B_{ij}
DEA - H ⁺	-0,28571	-
DEA - DEAH ⁺	0,20	-
DEA - OH ⁻	0,28814	-
DEA - CO ₃ ⁻	0,25687	-
DEAH ⁺ - OH ⁻	0,16593	-
DEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,088465	-
DEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,9358	-
DEAH ⁺ - DEACOO ⁻	0,20377	-
DEACOO ⁻ - HCO ₃ ⁻	$0,3445 \cdot 10^{-3}$	-
CO ₂ - OH ⁻	0,22619	-

Tabelle B.15: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ nach Pérez-Salado et al. [116], gültig für 313 – 413 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
MDEA - HCO ₃ ⁻	$-4,6353 \cdot 10^{-3}$	49,422
MDEA - CO ₃ ⁻	0,021287	-
MDEAH ⁺ - CO ₂	-0,13952	-90,86
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0,31729	-
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,022476	-4,4825
CO ₂ - HCO ₃ ⁻	0,23042	-22,012

Tabelle B.16: Zweiter binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(1)}$ für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ nach Pérez-Salado et al. [116], gültig für 313 – 413 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0,68478	290,29
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,58421	-

Tabelle B.17: Ternärer Wechselwirkungsparameter $\tau_{i,j,k}$ für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ nach Pérez-Salado et al. [116], gültig für 313 – 413 K.

Ternäre Wechselwirkungsgruppe	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
CO ₂ - MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	$-0,61812 \cdot 10^{-3}$	-
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻ - HCO ₃ ⁻	$-5,5509 \cdot 10^{-3}$	1,5327
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻ - CO ₃ ⁻	$2,8235 \cdot 10^{-3}$	-

Tabelle B.18: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System MDEA-H₂O-CO₂ aus dieser Arbeit, gültig für 293 – 333 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
MDEA - MDEAH ⁺	0,048653	-
MDEA - HCO ₃ ⁻	$-8,4154 \cdot 10^{-3}$	-
MDEA - CO ₃ ⁻	0,24312	-
MDEAH ⁺ - CO ₂	$-2,1318 \cdot 10^{-3}$	-
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,010059	-
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	0,19231	-

Tabelle B.19: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das ternäre System PIP-H₂O-CO₂ nach Pérez-Salado et al. [117], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
PIPH ⁺ - CO ₂	-0,14624	-187,24
PIPH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0,55489	2,0459
PIPH ⁺ - PIPCOO ⁻	-2,0678	776,43
PIPH ⁺ - PIP(COO ⁻) ₂	-1,0966	646,79
PIPH ⁺ - PIPH ⁺ COO ⁻	-1,3044	440,98
PIPH ⁺ COO ⁻ - CO ₂	0,55705	-196,84
PIPH ⁺ COO ⁻ - PIPH ⁺ COO ⁻	0,096213	-72,200

Tabelle B.20: Zweiter binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(1)}$ für das ternäre System PIP-H₂O-CO₂ nach Pérez-Salado et al. [117], gültig für 313 – 393 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
PIPH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-1,8949	776,48
PIPH ⁺ COO ⁻ - PIPH ⁺ COO ⁻	-0,83929	324,79

Tabelle B.21: Erster binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ für das quaternäre System MDEA-PIP-H₂O-CO₂ nach Liu et al. [90], gültig für 303 – 363 K.

Wechselwirkungspaar	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$
MDEA - MDEAH ⁺	0,0482	-
MDEA - HCO ₃ ⁻	-0,0049	-
MDEA - CO ₃ ⁻	0,0872	-
MDEA - PIPH ⁺	0,0939	-
MDEAH ⁺ - CO ₂	-0,0056	-
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,0385	-
MDEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	-0,0372	-
MDEAH ⁺ - PIP	-0,1051	-
PIP - PIPH ⁺	0,0853	-
PIP - HCO ₃ ⁻	-0,2248	-
PIP - CO ₃ ⁻	0,4041	-
PIPH ⁺ - CO ₂	-0,0778	-
PIPH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0,1039	-
PIPH ⁺ - CO ₃ ⁻	-0,0877	-

B.2.8 Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten

Die Fugazitätskoeffizienten für Berechnungen mit dem erweiterten Pitzer-Modell werden mit einer nach dem ersten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet:

$$\ln \phi_i^r = \left(2 \cdot \sum_i y_i \cdot B_{i,j} - B_{\text{mix}} \right) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (\text{B.54})$$

Die Parameter für die Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase Wasser und CO₂ erfolgt mit der von Rumpf und Maurer [133], [134] angegebenen empirischen Gleichung für den Bereich 273 – 473 K:

$$\frac{B_{i,i}}{\text{cm}^3/\text{mol}} = A_i + B_i \cdot \left(\frac{C_i}{T/\text{K}} \right)^{D_i} \quad (\text{B.55})$$

Tabelle B.22: Parameter zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten $B_{i,i}$.

i	A_i	B_i	C_i	D_i
CO ₂	65,703	-184,854	304,16	1,4
H ₂ O	-53,53	-39,29	647,3	4,3

Die zweiten gemischten Virialkoeffizienten werden nach der Methode von Hayden und O'Connell [56] abgeschätzt. Die dazu benötigten kritischen Temperaturen $T_{c,i}$, die kritischen Drücke $p_{c,i}$, die Dipolmomente μ_i , die mittleren Trägheitsradien $R_{D,i}$, die kritischen Realfaktoren $Z_{c,i}$ und die Assoziationsparameter $\eta_{i,j}$ sind in Tabelle B.23 und Tabelle B.24 zusammengestellt.

Tabelle B.23: Reinstoffparameter für die Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten nach Hayden und O'Connell [56].

i	$T_{c,i} /$ K	$p_{c,i} /$ atm	$\mu_i /$ Debye	$R_{D,i} /$ 10^{-10} m	$Z_{c,i}$
CO ₂	242,0	53,096	0,0	0,9918	0,247
H ₂ O	647,3	218,4	1,83	0,615	0,229

Tabelle B.24: Assoziationsparameter η_{ij} für die Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten nach Hayden und O'Connell [56].

	CO ₂	H ₂ O
CO ₂	0,16	0,3
H ₂ O	0,3	1,7

Die Berechnungsmethode nach Hayden und O'Connell [56] enthält den Energieparameter ε , den Parameter für die molekulare Größe σ und den azentrischen Faktor ω . Diese werden aus den in Tabelle B.23 und Tabelle B.24 genannten molekularen Größen nach empirischen Formeln berechnet. Die Berechnung erfolgt zunächst für die Einzelkomponenten:

$$\omega'_i = 0,006 \cdot R'_{D,i} + 0,02087 \cdot R'_{D,i}{}^2 - 0,00136 \cdot R'_{D,i}{}^3 \quad (\text{B.56})$$

$$\frac{\varepsilon'_i}{k \cdot T_{c,i}} = 0,748 + 0,91 \cdot \omega'_i - \frac{0,4 \cdot \eta_{i,i}}{2 + 20 \cdot \omega'} \quad (\text{B.57})$$

$$\sigma_i^3 = (2,44 - \omega'_i) \cdot \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{B.58})$$

Für polare Komponenten mit $\mu_4 > 1,45$ gilt:

$$n = 16 + 400 \cdot \omega'_i \quad (\text{B.59})$$

$$C_i = 2,882 - \frac{1,882 \cdot \omega'_i}{0,03 + \omega'_i} \quad (\text{B.60})$$

$$\xi_i = \frac{4 \cdot \mu_4^4}{3 \cdot C_i \cdot \varepsilon'_i \cdot \sigma_i'^6 \cdot k \cdot T_{c,i}} \quad (\text{B.61})$$

$$\varepsilon_i = \frac{\varepsilon'_i}{(1 + \xi_i)^{n/n-6}} \quad (\text{B.62})$$

$$\sigma_i^3 = \sigma_i'^3 \cdot (1 + \xi_i)^{3/n-6} \quad (\text{B.63})$$

Für die Kreuzkoeffizienten zweier unpolarer Fluide gilt:

$$\varepsilon_{i,j} = 0,7 \cdot \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} + 0,6 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j} \right) \quad (\text{B.64})$$

$$\sigma_{i,j} = \sqrt{\sigma_i \cdot \sigma_j} \quad (\text{B.65})$$

$$\omega'_{i,j} = 0,5 \cdot (\omega'_i + \omega'_j) \quad (\text{B.66})$$

Für die Kreuzkoeffizienten zweier polarer Fluide gilt:

$$\mu_{ij}^* = \frac{\mu_i \cdot \mu_j}{\varepsilon_{ij} \cdot \sigma_{ij}^3} \quad (\text{B.67})$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^{**} &= \mu_{ij}^* - 0,25 && \text{für } \mu_{ij}^* \geq 0,25 \\ &0,0 && \text{für } 0,25 > \mu_{ij}^* \geq 0,04 \\ &\mu_{ij}^* && \text{für } 0,04 > \mu_{ij}^* \geq 0,0 \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

Weitere Parameter sind das äquivalente Hartkugel-Volumen b_0 und die effektive Bildungsenthalpie ΔH :

$$b_{0ij} = \frac{2 \cdot \pi}{3} \cdot N_A \cdot \sigma_{ij}^3 \quad (\text{B.69})$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05 \cdot \mu_{ij}^* \quad (\text{B.70})$$

$$\Delta H_{ij} = 1,99 + 0,2 \cdot \mu_{ij}^2 \quad (\text{B.71})$$

Die zweiten gemischten Virialkoeffizienten B_{ij} setzen sich aus mehreren Anteilen zusammen:

$$B_{ij} = B_{ij}^{\text{free-nonpolar}} + B_{ij}^{\text{free-polar}} + B_{ij}^{\text{bound}} + B_{ij}^{\text{metastable}} + B_{ij}^{\text{chem}} \quad (\text{B.72})$$

$$B_{ij}^{\text{free-nonpolar}} = b_{0ij} \cdot \left(0,94 - \frac{1,47}{T_{ij}^{**}} - \frac{0,85}{(T_{ij}^{**})^2} + \frac{1,015}{(T_{ij}^{**})^3} \right) \quad (\text{B.73})$$

$$B_{ij}^{\text{free-polar}} = -b_{0ij} \cdot \mu_{ij}^* \cdot \left(0,75 - \frac{3}{T_{ij}^{**}} + \frac{2,1}{(T_{ij}^{**})^2} + \frac{2,1}{(T_{ij}^{**})^3} \right) \quad (\text{B.74})$$

$$B_{ij}^{\text{bound}} + B_{ij}^{\text{metastable}} = b_{0ij} \cdot A_{ij} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{ij} \cdot \varepsilon_{ij}}{k \cdot T}\right) \quad (\text{B.75})$$

$$B_{ij}^{\text{chem}} = b_{0ij} \cdot \exp\left(\eta_{ij} \cdot \left(\frac{650}{\varepsilon_{ij}/k + 300} - 4,27\right)\right) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{1500 \cdot \eta_{ij}}{T}\right)\right) \quad (\text{B.76})$$

mit dem Parameter T_{ij}^{**} mit der Einheit einer Temperatur:

$$\frac{1}{T_{ij}^{**}} = \frac{\varepsilon_{ij}}{k \cdot T} - 1,6 \cdot \omega'_{ij} \quad (\text{B.77})$$

C Tabellarischer Vergleich von Einwaage und Messung

Die folgenden Tabellen geben jeweils den Unterschied zwischen den eingewogenen und den durch die NMR-Messung ermittelten pauschalen Konzentrationen von Amin und CO₂ an.

C.1 Ternäre Systeme

C.1.1 System MEA-H₂O-CO₂

Tabelle C.1: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MEA-H₂O-CO₂.

<i>T</i>	x_{MEA}° Einwaage	x_{MEA}° Messung	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
293,15	0,204	0,209	2,2 %	0,225	0,228	1,3 %
	0,204	0,207	1,4 %	0,276	0,267	-3,4 %
	0,204	0,207	1,3 %	0,347	0,332	-4,5 %
	0,204	0,208	1,9 %	0,450	0,474	5,4 %
	0,204	0,206	1,0 %	0,559	0,542	-3,2 %
	0,204	0,209	1,8 %	0,756	0,077	4,0 %
	0,204	0,208	2,2 %	0,998	0,890	11,1 %
	0,204	0,207	1,4 %	1,089	1,074	-1,3 %
293,15	0,302	0,305	0,8 %	0,073	0,075	2,9 %
	0,302	0,305	0,8 %	0,150	0,150	0,1 %
	0,302	0,304	0,7 %	0,237	0,235	-1,2 %
	0,302	0,301	-0,3 %	0,321	0,309	-3,6 %
	0,302	0,295	-2,3 %	0,408	0,388	-4,8 %
	0,302	0,297	-1,9 %	0,474	0,443	-6,6 %
	0,302	0,299	-1,2 %	0,548	0,524	-4,4 %
	0,302	0,303	0,3 %	0,617	0,609	-1,4 %
	0,302	0,302	0,1 %	0,694	0,704	1,5 %
	0,302	0,303	0,3 %	0,813	0,832	2,3 %
	0,302	0,304	0,7 %	0,929	0,992	6,8 %
	0,302	0,308	1,9 %	0,974	1,097	12,6 %

Tabelle C.1 (Fortsetzung): Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MEA}° Einwaage	x_{MEA}° Messung	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
313,15	0,193	0,192	-3,7 %	0,102	0,099	-2,3 %
	0,193	0,195	-2,3 %	0,196	0,197	0,7 %
	0,193	0,192	-3,8 %	0,290	0,282	-2,4 %
	0,193	0,203	1,7 %	0,423	0,437	3,2 %
	0,193	0,200	0,5 %	0,528	0,509	-3,6 %
	0,205	0,205	-0,7 %	0,510	0,543	6,5 %
	0,193	0,200	0,6 %	0,579	0,553	-4,4 %
	0,193	0,184	-8,5 %	0,629	0,606	-3,6 %
	0,205	0,205	-0,7 %	0,741	0,695	-6,3 %
	0,193	0,197	-1,2 %	0,833	0,557	-33,1 %
313,15	0,306	0,307	0,3 %	0,126	0,125	-0,7 %
	0,306	0,314	2,4 %	0,198	0,205	3,9 %
	0,310	0,304	-2,2 %	0,233	0,236	1,0 %
	0,306	0,311	1,7 %	0,286	0,280	-2,0 %
	0,310	0,306	-1,5 %	0,355	0,343	-3,4 %
	0,306	0,309	0,9 %	0,364	0,354	-2,9 %
	0,306	0,303	-0,9 %	0,460	0,430	-6,4 %
	0,310	0,309	-0,3 %	0,468	0,466	-0,5 %
	0,310	0,308	-0,6 %	0,487	0,487	-0,1 %
	0,306	0,303	-1,0 %	0,525	0,508	-3,4 %
	0,310	0,313	0,8 %	0,663	0,738	11,5 %
	0,306	0,298	-2,9 %	0,653	0,683	4,6 %
	0,306	0,290	-5,5 %	0,762	0,827	8,5 %
333,15	0,202	0,203	-0,3 %	0,138	0,134	-2,5 %
	0,202	0,204	0,8 %	0,248	0,249	0,4 %
	0,202	0,204	0,8 %	0,320	0,317	-1,1 %
	0,202	0,206	1,6 %	0,378	0,369	-2,7 %
	0,202	0,198	-2,0 %	0,459	0,437	-4,7 %
333,15	0,302	0,299	-0,9 %	0,138	0,131	-5,2 %
	0,302	0,304	0,6 %	0,206	0,203	-1,3 %
	0,302	0,291	-3,6 %	0,293	0,277	-5,7 %
	0,302	0,295	-2,2 %	0,415	0,415	0,0 %
	0,302	0,297	-1,7 %	0,449	0,489	-8,1 %
	0,302	0,301	-0,4 %	0,550	0,559	1,6 %
	0,302	0,298	-1,3 %	0,682	0,613	-11,4 %
	0,302	0,299	-0,9 %	0,601	0,766	-29,8 %

Tabelle C.1 (Fortsetzung): Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MEA}° Einwaage	x_{MEA}° Messung	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
353,15	0,200	0,195	-2,6 %	0,054	0,050	-8,3 %
	0,200	0,195	-2,3 %	0,110	0,098	-11,4 %
	0,200	0,193	-3,3 %	0,268	0,262	-2,1 %
	0,200	0,196	-1,8 %	0,358	0,324	-9,4 %
	0,200	0,200	0,2 %	0,472	0,575	21,8 %
	0,200	0,198	-0,9 %	0,576	0,404	-29,8 %
353,15	0,312	0,304	-2,7 %	0,064	0,059	-6,5 %
	0,312	0,302	-3,4 %	0,141	0,122	-13,63 %
	0,312	0,298	-4,8 %	0,245	0,198	-19,3 %
	0,312	0,317	1,5 %	0,336	0,282	-16,1 %
	0,312	0,323	3,2 %	0,398	0,317	-20,4 %
	0,312	0,333	6,3 %	0,510	0,547	7,2 %

C.1.2 System DEA-H₂O-CO₂Tabelle C.2: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System DEA-H₂O-CO₂.

T	x_{DEA}° Einwaage	x_{DEA}° Messung	$\Delta x_{\text{DEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} / mol _{Amin}	mol _{CO₂} / mol _{Amin}	-
293,15	0,206	0,206	-0,1 %	0,175	0,147	-15,9 %
	0,206	0,207	0,4 %	0,268	0,277	3,3 %
	0,206	0,207	0,5 %	0,366	0,386	5,2 %
	0,206	0,208	0,7 %	0,471	0,466	-1,0 %
	0,206	0,205	-0,5 %	0,595	0,638	7,2 %
	0,206	0,204	-1,0 %	0,701	0,686	-2,0 %
	0,206	0,210	2,1 %	0,816	0,820	0,4 %
	0,206	0,211	2,2 %	0,941	0,811	-13,9 %
	0,206	0,209	1,5 %	1,043	1,050	-0,6 %
313,15	0,216	0,219	1,2 %	0,057	0,050	12,4 %
	0,222	0,221	-0,6 %	0,160	0,139	-12,9 %
	0,216	0,219	1,5 %	0,191	0,160	16,3 %
	0,216	0,219	1,3 %	0,290	0,310	6,3 %
	0,222	0,218	-1,6 %	0,424	0,401	-5,5 %
	0,222	0,219	-1,4 %	0,575	0,576	0,1 %
	0,222	0,210	-5,7 %	0,723	0,774	7,1 %
	0,222	0,225	1,4 %	0,858	0,885	3,2 %
	0,222	0,213	-4,3 %	1,054	1,060	0,6 %
333,15	0,228	0,232	1,6 %	0,168	0,120	-28,7 %
	0,228	0,229	0,2 %	0,405	0,120	-70,3 %
	0,228	0,227	-0,5 %	0,474	0,443	-8,6 %
	0,228	0,228	-0,1 %	0,587	0,644	9,7 %
	0,228	0,231	1,4 %	0,698	0,659	-5,6 %
	0,228	0,225	-1,4 %	0,810	0,852	5,2 %
	0,228	0,227	-0,5 %	0,891	0,952	4,5 %

C.1.3 System MDEA-H₂O-CO₂Tabelle C.3: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° Einwaage	x_{MDEA}° Messung	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
293,15	0,205	0,207	0,7 %	0,164	0,113	-31,1 %
	0,205	0,208	1,5 %	0,243	0,222	-8,4 %
	0,205	0,206	0,3 %	0,412	0,397	-3,8 %
	0,205	0,204	-0,7 %	0,499	0,509	2,1 %
	0,205	0,207	0,9 %	0,663	0,732	10,4 %
	0,205	0,197	-4,0 %	0,821	0,821	-0,1 %
	0,205	0,206	0,4 %	1,020	1,012	6,7 %
	0,205	0,206	0,5 %	1,168	1,303	11,5 %
	0,205,	0,206	0,3 %	1,271	1,368	7,6 %
293,15	0,395	0,396	0,3 %	0,089	0,095	6,8 %
	0,395	0,403	1,8 %	0,204	0,224	10,2 %
	0,395	0,403	1,8 %	0,302	0,333	10,1 %
	0,395	0,402	1,6 %	0,393	0,443	12,7 %
	0,395	0,401	1,4 %	0,563	0,656	16,4 %
	0,395	0,400	1,3 %	0,644	0,756	18,7 %
	0,395	0,390	-1,4 %	0,737	0,878	19,1 %
	0,395	0,420	5,8 %	0,831	1,094	31,7 %
	0,395	0,407	2,9 %	0,978	1,120	14,5 %
	0,395	0,404	2,2 %	1,064	1,175	10,5 %
313,15	0,201	0,199	-0,9 %	0,211	0,237	12,3 %
	0,201	0,208	3,6 %	0,455	0,467	2,5 %
	0,201	0,206	2,6 %	0,622	0,680	9,2 %
	0,201	0,217	7,6 %	0,967	0,979	1,3 %
	0,201	0,213	5,7 %	1,072	1,041	-2,9 %
	0,201	0,219	8,2 %	1,156	1,285	11,2 %
313,15	0,300	0,293	-2,4 %	0,128	0,116	-9,4 %
	0,300	0,305	1,6 %	0,273	0,258	-5,8 %
	0,300	0,301	0,3 %	0,453	0,453	-0,1 %
	0,300	0,313	4,2 %	0,672	0,747	11,2 %
	0,300	0,322	6,9 %	0,960	0,967	0,8 %
	0,300	0,309	2,9 %	1,039	1,093	5,2 %

Tabelle C.3 (Fortsetzung): Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-H₂O-CO₂.

T	x_{MDEA}° Einwaage	x_{MDEA}° Messung	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
K	g/g	g/g	g/g	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
313,15	0,397	0,394	-0,6 %	0,035	0,018	-49,5 %
	0,397	0,388	-2,2 %	0,105	0,085	-18,5 %
	0,397	0,401	1,1 %	0,222	0,194	-12,4 %
	0,397	0,400	0,8 %	0,287	0,264	-8,1 %
	0,397	0,398	0,4 %	0,403	0,432	7,1 %
	0,397	0,401	0,9 %	0,526	0,541	2,8 %
	0,397	0,396	-0,2 %	0,647	0,672	3,9 %
	0,397	0,404	1,9 %	0,754	0,856	13,5 %
	0,397	0,404	1,7 %	0,867	0,994	14,6 %
333,15	0,211	0,197	-7,1 %	0,131	0,125	4,7 %
	0,211	0,212	0,4 %	0,311	0,265	14,8 %
	0,211	0,215	1,8 %	0,449	0,444	8,4 %
	0,211	0,221	4,3 %	0,622	0,563	9,6 %
	0,211	0,209	-0,8 %	1,003	0,972	3,1 %
333,15	0,289	0,284	-2,1 %	0,240	0,255	6,0 %
	0,289	0,289	-0,3 %	0,403	0,251	-37,6 %
	0,289	0,295	1,7 %	0,659	0,671	1,8 %
	0,289	0,298	2,8 %	0,870	0,620	-28,7 %
	0,289	0,294	1,5 %	0,957	0,907	-5,4 %
333,15	0,410	0,404	-1,4 %	0,104	0,104	0,0 %
	0,410	0,424	3,4 %	0,201	0,171	15,5 %
	0,410	0,405	-1,2 %	0,273	0,238	12,9 %
	0,410	0,408	-0,4 %	0,377	0,374	0,7 %
	0,410	0,419	2,0 %	0,535	0,534	0,1 %
	0,410	0,410	-0,1 %	0,696	0,726	-4,3 %
	0,410	0,447	8,2 %	0,802	0,728	9,2 %
	0,410	0,420	2,5 %	0,917	0,891	2,8 %

C.2 Quaternäre Systeme

C.2.1 System MDEA-MEA-H₂O-CO₂Tabelle C.4: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, T = 293,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{MEA}° Einw.	x_{MEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,245	0,241	-1,4 %	0,104	0,098	-6,2 %	0,068	0,066	-4,3 %
0,245	0,242	-1,2 %	0,104	0,097	-6,9 %	0,156	0,160	2,8 %
0,245	0,242	-1,3 %	0,104	0,094	-11,1 %	0,248	0,258	3,9 %
0,245	0,242	-1,3 %	0,104	0,097	-7,0 %	0,334	0,357	7,0 %
0,245	0,241	-1,5 %	0,104	0,109	4,8 %	0,422	0,472	11,9 %
0,245	0,241	-1,7 %	0,104	0,100	-4,1 %	0,494	0,541	9,4 %
0,245	0,243	-0,5 %	0,104	0,106	2,1 %	0,603	0,701	16,3 %
0,245	0,245	0,2 %	0,104	0,101	-3,2 %	0,672	0,774	15,1 %
0,245	0,243	-0,6 %	0,104	0,105	1,0 %	0,796	0,905	13,7 %
0,245	0,242	-1,3 %	0,104	0,107	3,1 %	0,924	0,924	38,0 %
0,245	0,244	-0,5 %	0,104	0,092	-12,8 %	0,993	1,064	7,1 %

Tabelle C.5: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, T = 313,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{MEA}° Einw.	x_{MEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,286	0,283	-1,0 %	0,087	0,092	5,4 %	0,072	0,072	-0,2 %
0,286	0,286	0,0 %	0,087	0,090	3,4 %	0,172	0,172	-7,4 %
0,286	0,290	1,2 %	0,087	0,095	7,9 %	0,292	0,292	3,3 %
0,286	0,290	1,3 %	0,087	0,095	8,6 %	0,447	0,447	4,2 %
0,286	0,286	-0,1 %	0,087	0,087	0,0 %	0,483	0,483	-3,5 %
0,286	0,290	1,2 %	0,087	0,084	-3,8 %	0,636	0,636	12,4 %
0,286	0,286	-0,2 %	0,087	0,086	-0,9 %	0,690	0,690	15,1 %
0,286	0,289	1,0 %	0,087	0,088	0,6 %	0,751	0,751	8,0 %

Tabelle C.6: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, T = 333,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{MEA}° Einw.	x_{MEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,297	0,291	-2,1 %	0,144	0,142	-1,5 %	0,060	0,050	-17,5 %
0,297	0,291	-0,3 %	0,144	0,142	2,8 %	0,132	0,118	-10,4 %
0,297	0,291	-1,4 %	0,144	0,142	-0,6 %	0,215	0,147	-31,6 %
0,297	0,291	-1,1 %	0,144	0,142	-0,8 %	0,313	0,258	-17,5 %

C.2.2 System MDEA-DEA-H₂O-CO₂

Tabelle C.7: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, T = 313,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{DEA}° Einw.	x_{DEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{DEA}}^{\circ}$	\bar{m}_{CO_2} Einwaage	\bar{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \bar{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,291	0,299	2,8 %	0,115	0,119	4,0 %	0,104	0,094	-9,9 %
0,291	0,300	3,0 %	0,115	0,117	2,4 %	0,213	0,210	-1,2 %
0,291	0,295	1,4 %	0,115	0,120	4,7 %	0,322	0,364	12,8 %
0,291	0,297	2,2 %	0,115	0,114	-0,7 %	0,452	0,507	12,1 %
0,291	0,294	1,2 %	0,115	0,116	1,3 %	0,556	0,688	23,9 %
0,291	0,294	1,1 %	0,115	0,119	4,1 %	0,699	0,793	13,5 %
0,291	0,284	-2,1 %	0,115	0,130	11,7 %	0,822	0,937	14,1 %
0,291	0,289	-0,7 %	0,115	0,112	-2,5 %	0,904	1,033	14,2 %

C.2.3 System MDEA-PIP-H₂O-CO₂Tabelle C.8: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, T = 293,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{PIP}° Einw.	x_{PIP}° Mess.	$\Delta x_{\text{PIP}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,291	0,293	0,7 %	0,133	0,133	0,1 %	0,064	0,060	6,2 %
0,291	0,295	1,2 %	0,133	0,133	-0,2 %	0,130	0,129	0,7 %
0,291	0,294	1,0 %	0,133	0,135	1,3 %	0,200	0,197	1,6 %
0,291	0,292	0,2 %	0,133	0,132	-0,9 %	0,292	0,272	6,8 %
0,291	0,288	-1,1 %	0,133	0,130	-2,7 %	0,376	0,378	-0,9 %
0,291	0,290	-0,4 %	0,133	0,132	-0,7 %	0,455	0,476	-4,7 %
0,291	0,292	0,3 %	0,133	0,126	-6,0 %	0,543	0,562	-3,5 %
0,291	0,288	-0,9 %	0,133	0,134	0,8 %	0,639	0,689	-7,8 %

Tabelle C.9: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, T = 313,15 K.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{PIP}° Einw.	x_{PIP}° Mess.	$\Delta x_{\text{PIP}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	mol _{CO₂} /mol _{Amin}	-
0,297	0,296	-0,2 %	0,098	0,099	0,5 %	0,090	0,078	-10,7 %
0,297	0,296	-0,2 %	0,098	0,096	-1,9 %	0,190	0,198	4,2 %
0,297	0,301	1,2 %	0,098	0,095	-2,9 %	0,305	0,287	-5,9 %
0,297	0,294	-1,0 %	0,098	0,086	-13,6 %	0,376	0,353	-6,2 %
0,297	0,295	-0,5 %	0,098	0,098	0,0 %	0,468	0,488	4,3 %
0,297	0,291	-2,2 %	0,098	0,079	-24,2 %	0,562	0,608	8,1 %
0,297	0,331	10,4 %	0,098	0,083	-18,1 %	0,668	0,719	6,8 %
0,297	0,295	-0,7 %	0,098	0,098	0,2 %	0,776	0,836	7,7 %

Tabelle C.10: Vergleich zwischen Einwaage und NMR-Messung im System MDEA-PIP- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $T = 353,15 \text{ K}$.

x_{MDEA}° Einw.	x_{MDEA}° Mess.	$\Delta x_{\text{MDEA}}^{\circ}$	x_{PIP}° Einw.	x_{PIP}° Mess.	$\Delta x_{\text{PIP}}^{\circ}$	\tilde{m}_{CO_2} Einwaage	\tilde{m}_{CO_2} Messung	$\Delta \tilde{m}_{\text{CO}_2}$
g/g	g/g	-	g/g	g/g	-	mol _{CO₂} /mol _{A_{gem}}	mol _{CO₂} /mol _{A_{gem}}	-
0,282	0,283	0,3 %	0,101	0,101	-1,1 %	0,115	0,095	-17,1 %
0,282	0,277	-2,1 %	0,101	0,099	-0,1 %	0,201	0,190	-5,3 %
0,282	0,271	-4,1 %	0,101	0,097	0,5 %	0,288	0,326	13,4 %
0,282	0,272	-3,8 %	0,101	0,097	-0,2 %	0,374	0,344	-8,1 %
0,282	0,283	0,1 %	0,101	0,101	-3,6 %	0,476	0,564	18,4 %
0,282	0,279	-1,1 %	0,101	0,100	-2,3 %	0,544	0,523	-3,8 %
0,282	0,285	1,1 %	0,101	0,102	-0,3 %	0,609	0,547	-10,2 %

D Graphische Darstellung der Speziesverteilungen

D.1 Ternäre Systeme

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse von Messungen der Speziesverteilung in den ternären Systemen MEA-H₂O-CO₂, DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-H₂O-CO₂ in Abhängigkeit der pauschalen Beladung der Flüssigphase sowie deren Wiedergabe durch Simulationen mit verschiedenen Modellen. Sie vervollständigen die in den Kapiteln 5.1 bis 5.3 diskutierten Messungen. Für die Klassifizierung der einzelnen Modelle siehe Kapitel 3.6.4.

D.1.1 System MEA-H₂O-CO₂

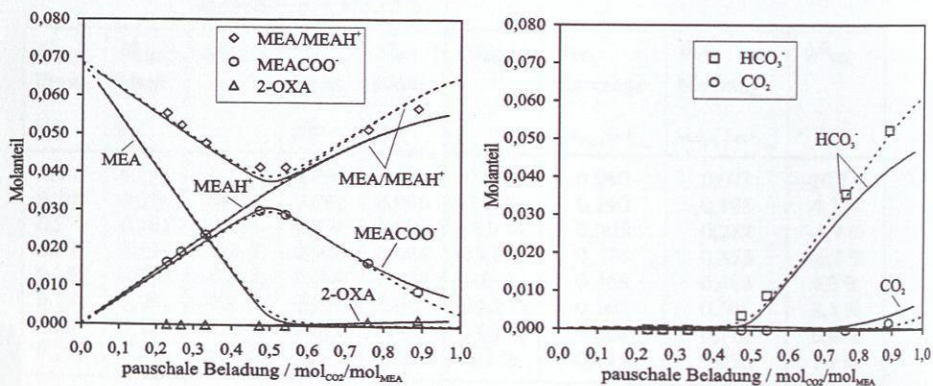


Abbildung D.1: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

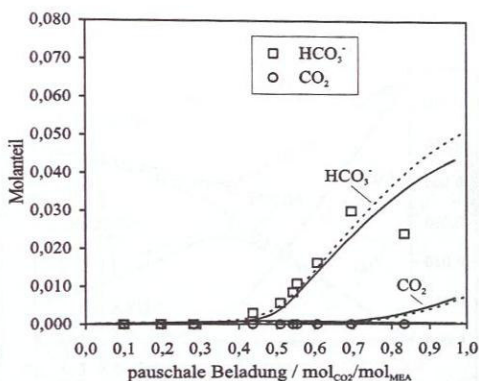
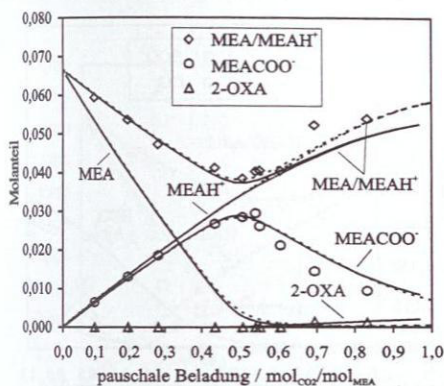


Abbildung D.2: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

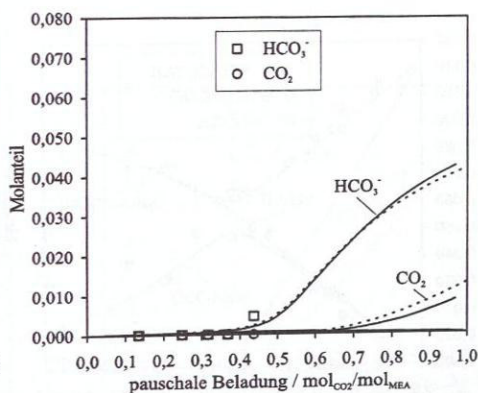
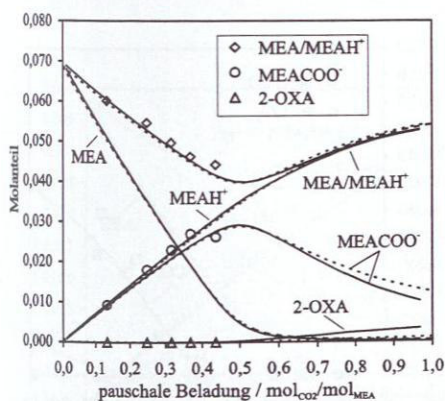


Abbildung D.3: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

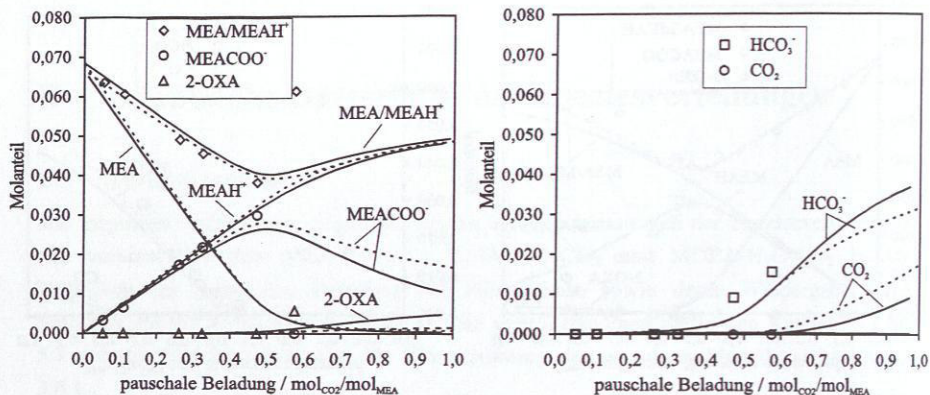


Abbildung D.4: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 353 \text{ K}$.
Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

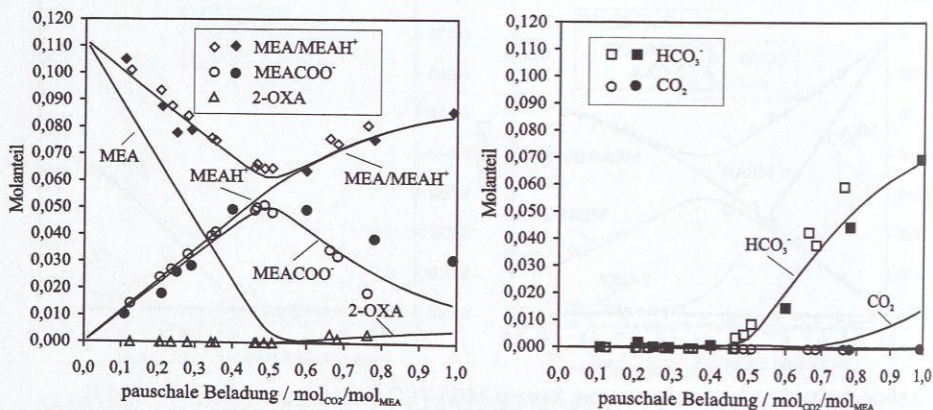


Abbildung D.5: Speziesverteilung im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
leere Symbole: eigene Messungen, ausgefüllte Symbole: Messungen Poplsteinova [123], —: Pitzer-1.

D.1.2 System DEA-H₂O-CO₂

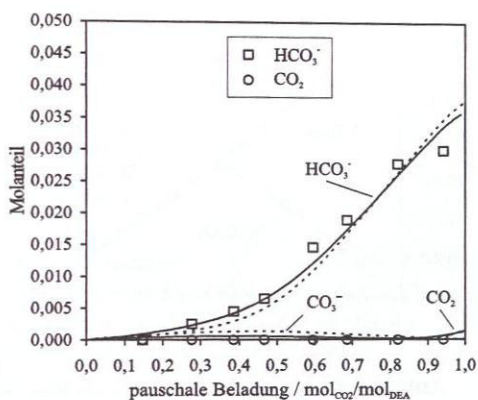
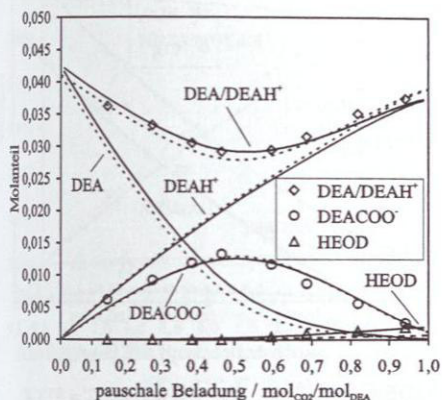


Abbildung D.6: Speziesverteilung im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

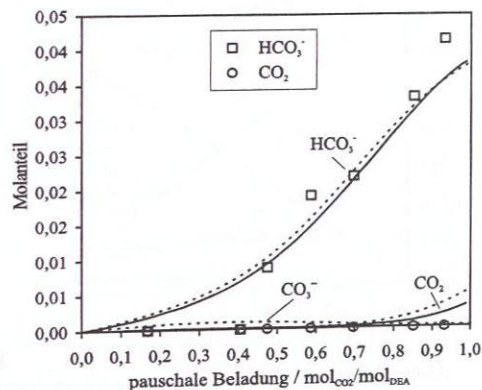
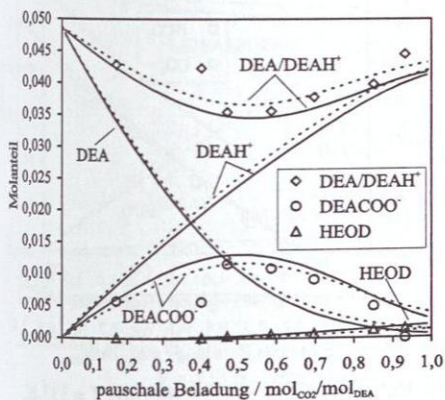


Abbildung D.7: Speziesverteilung im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

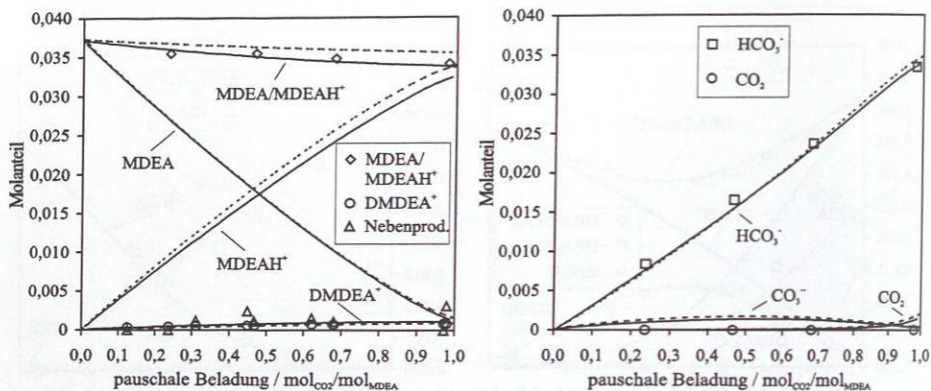
D.1.3 System MDEA-H₂O-CO₂

Abbildung D.8: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

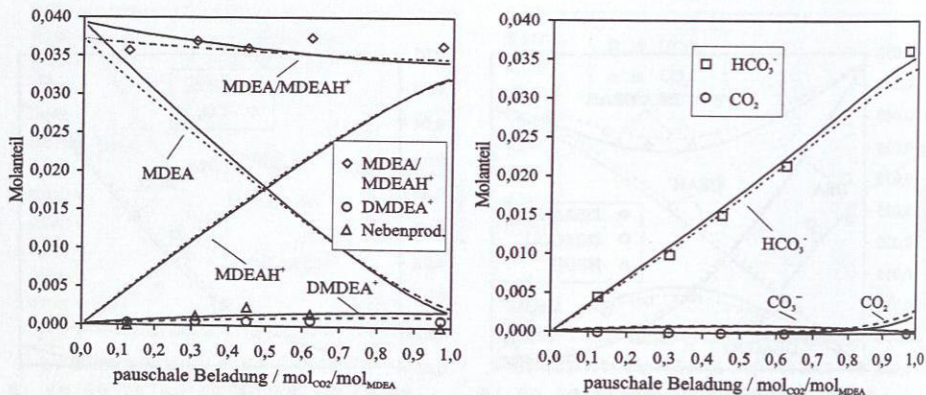


Abbildung D.9: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$.
 Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

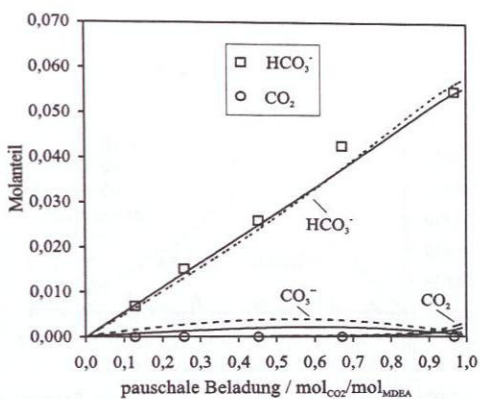
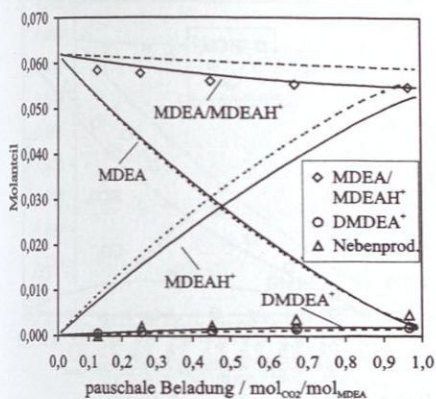


Abbildung D.10: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

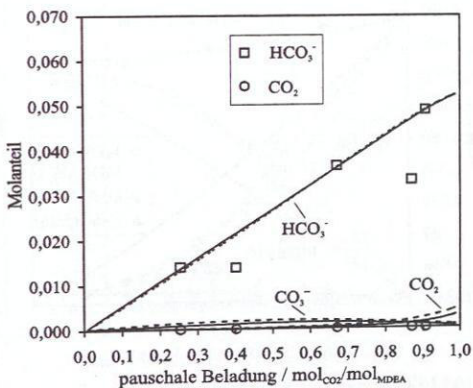
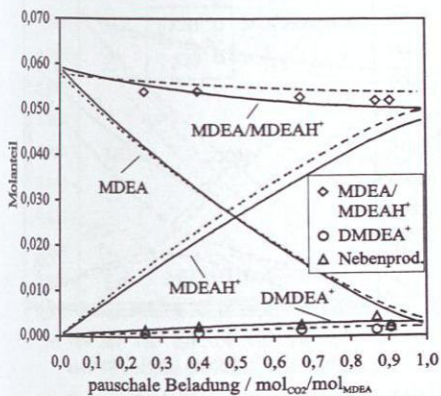


Abbildung D.11: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

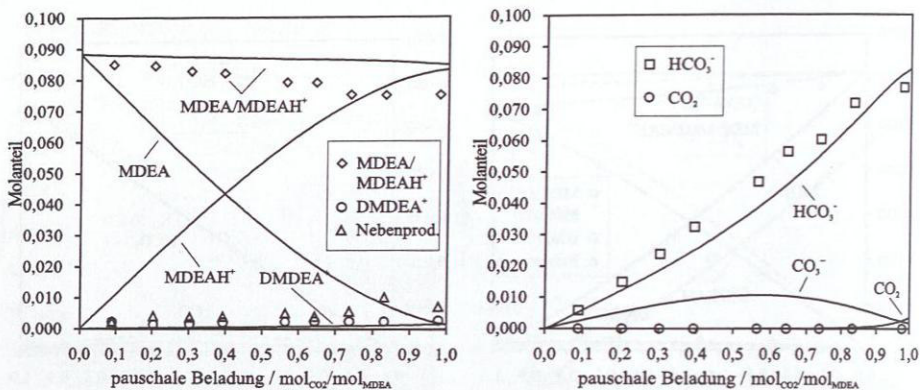


Abbildung D.12: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,4 \text{ g/g}$,
 $T = 293 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: E-NRTL-1.



Abbildung D.13: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,4 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 -·-: Pitzer-3.

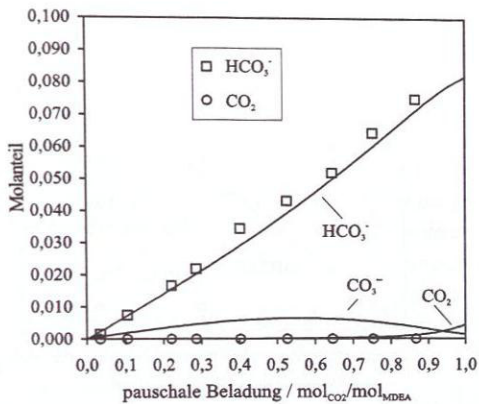
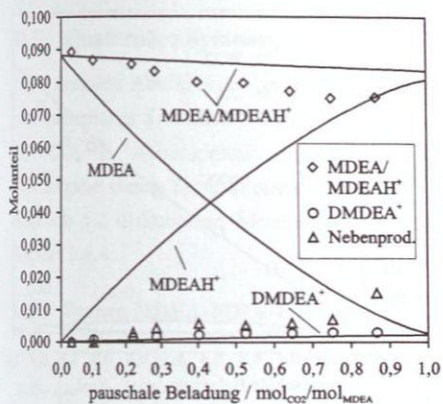


Abbildung D.14: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA}^0 = 0,4 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: E-NRTL-1.

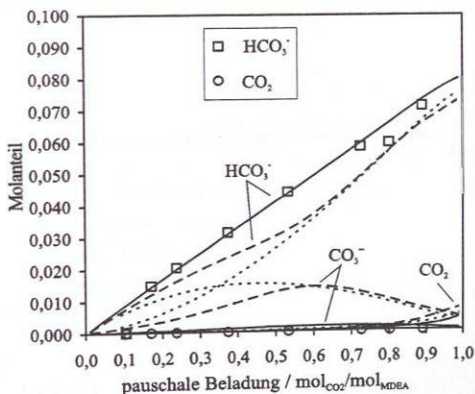
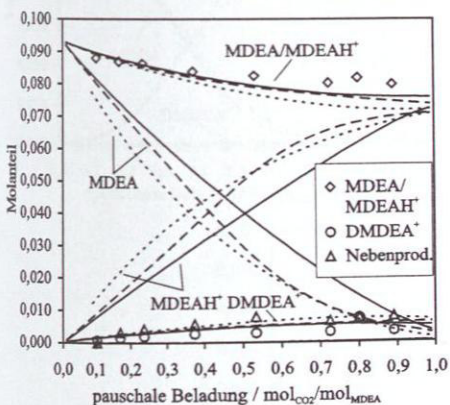


Abbildung D.15: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA}^0 = 0,4 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-1, - - -: Pitzer-2,
 - · - · -: Pitzer-3.

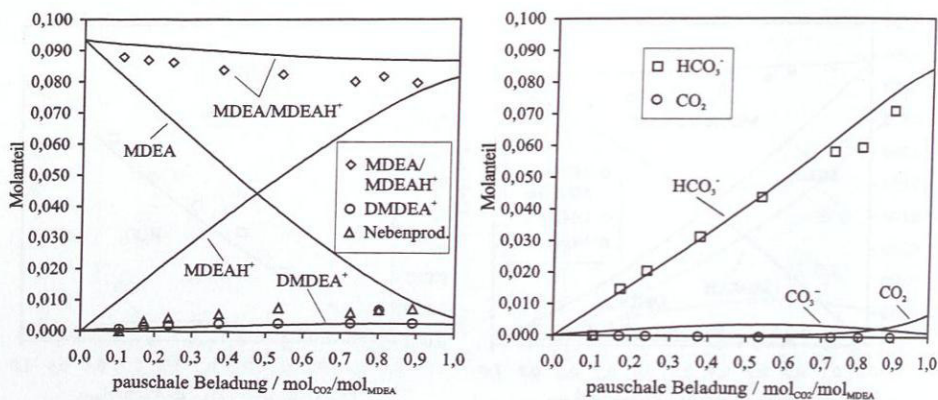


Abbildung D.16: Speziesverteilung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,4 \text{ g/g}$,
 $T = 333 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: E-NRTL-1.

D.2 Quaternäre Systeme

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse von Messungen der Speziesverteilung in den quaternären Systemen MDEA-MEA-H₂O-CO₂, MDEA-DEA-H₂O-CO₂ und MDEA-PIP-H₂O-CO₂ in Abhängigkeit der pauschalen Beladung der Flüssigphase sowie deren Wiedergabe durch Simulationen mit verschiedenen Modellen. Sie vervollständigen die im Kapiteln 5.2 diskutierten Messungen. Für die Klassifizierung der einzelnen Modelle siehe Kapitel 3.6.4.

D.2.1 System MDEA-MEA-H₂O-CO₂

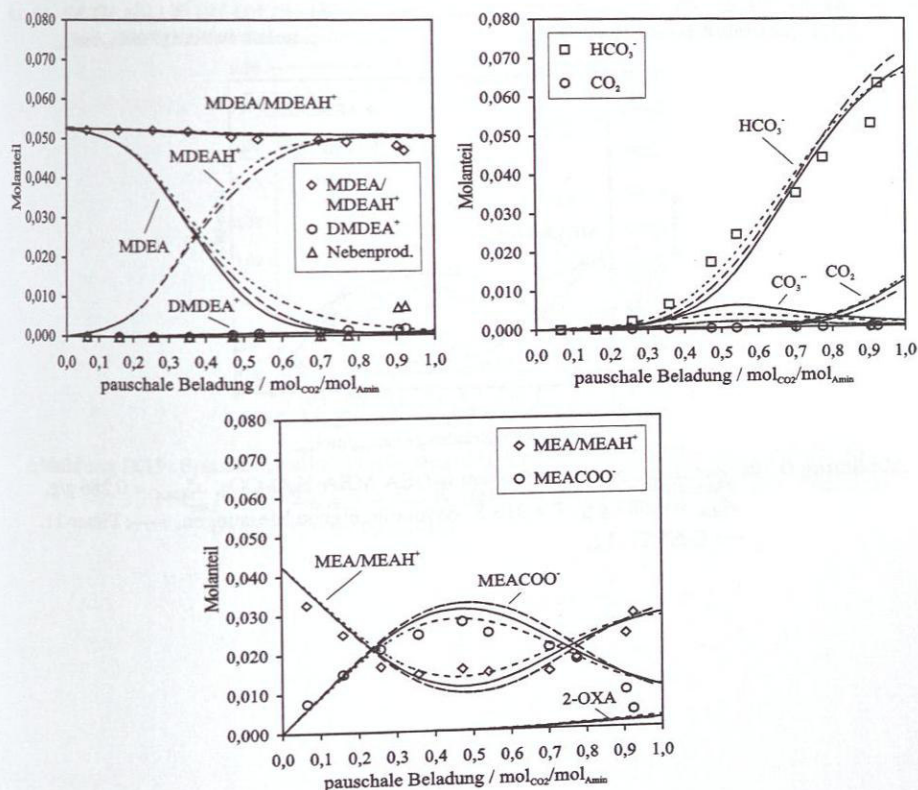


Abbildung D.17: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,245 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,104 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11,
 ---: Pitzer-21, - - -: Pitzer-31.

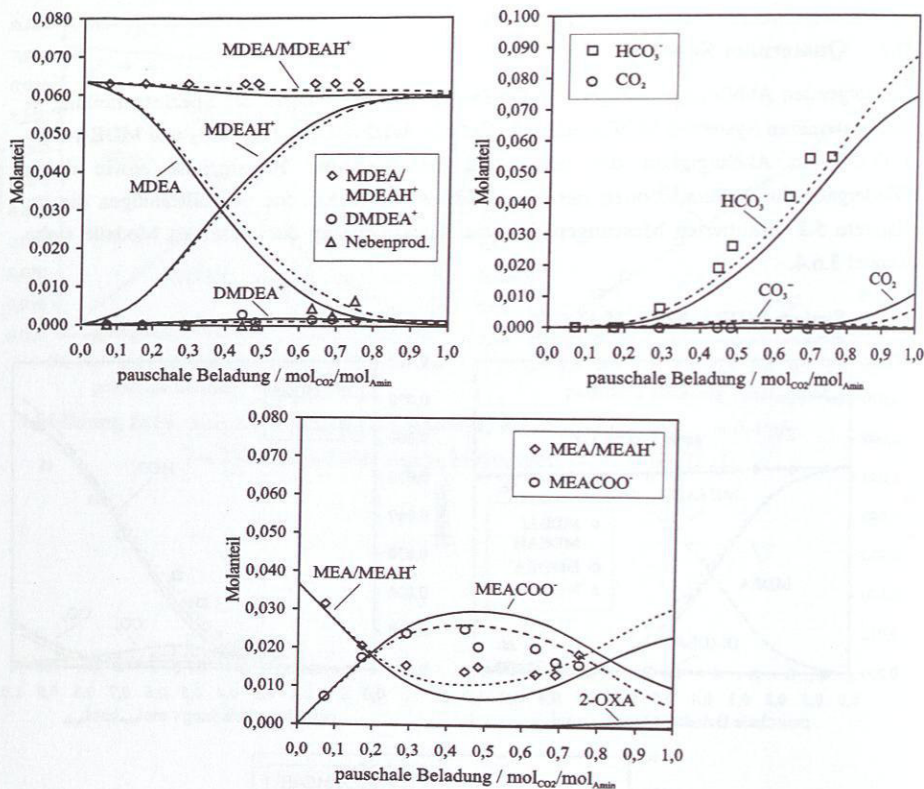


Abbildung D.18: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,286 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,087 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11, ---: E-NRTL-11.

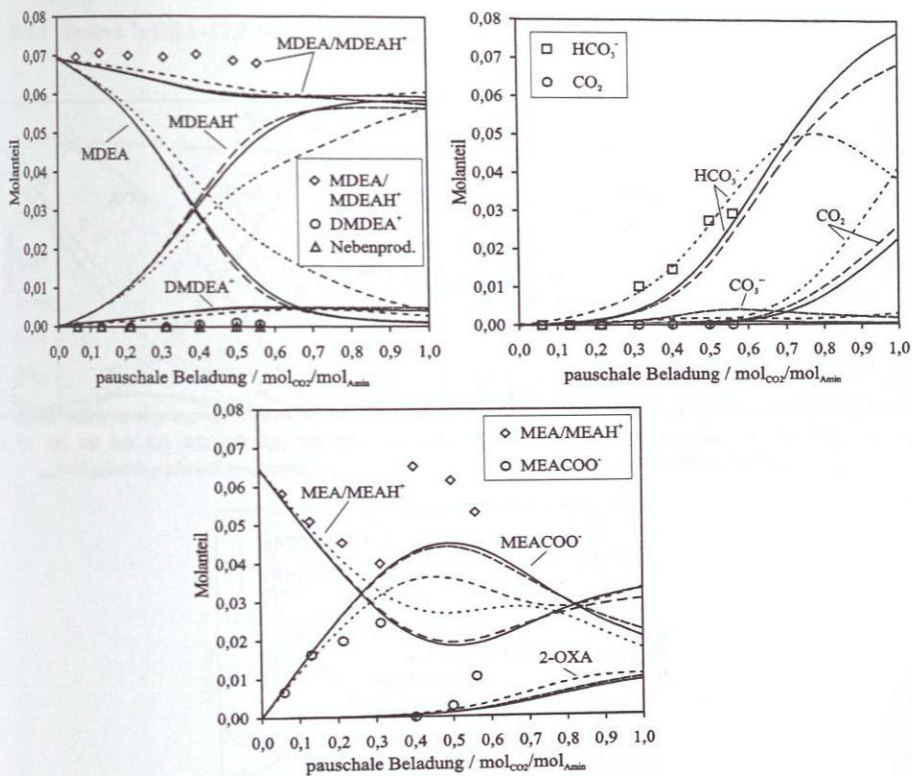


Abbildung D.19: Speziesverteilung im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,29 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,143 \text{ g/g}$, $T = 353 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11,
 ---: Pitzer-21, -·-: Pitzer-31.

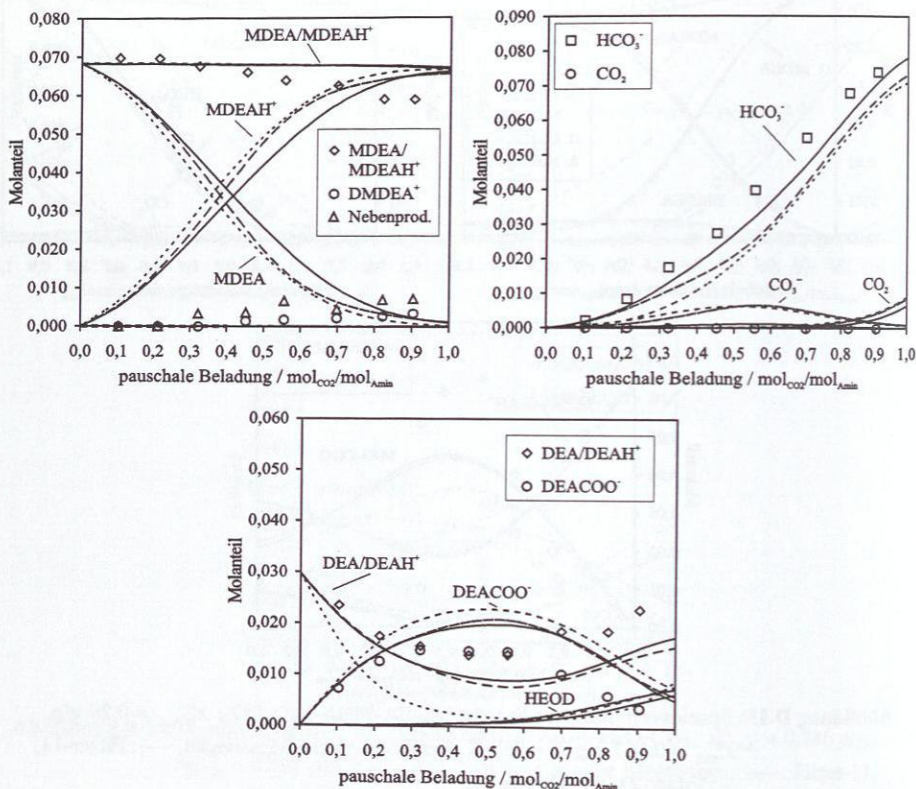
D.2.2 System MDEA-DEA-H₂O-CO₂

Abbildung D.20: Speziesverteilung im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,291$ g/g, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,115$ g/g, $T = 313$ K. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-11, ---: Pitzer-22, - - -: Pitzer-31.

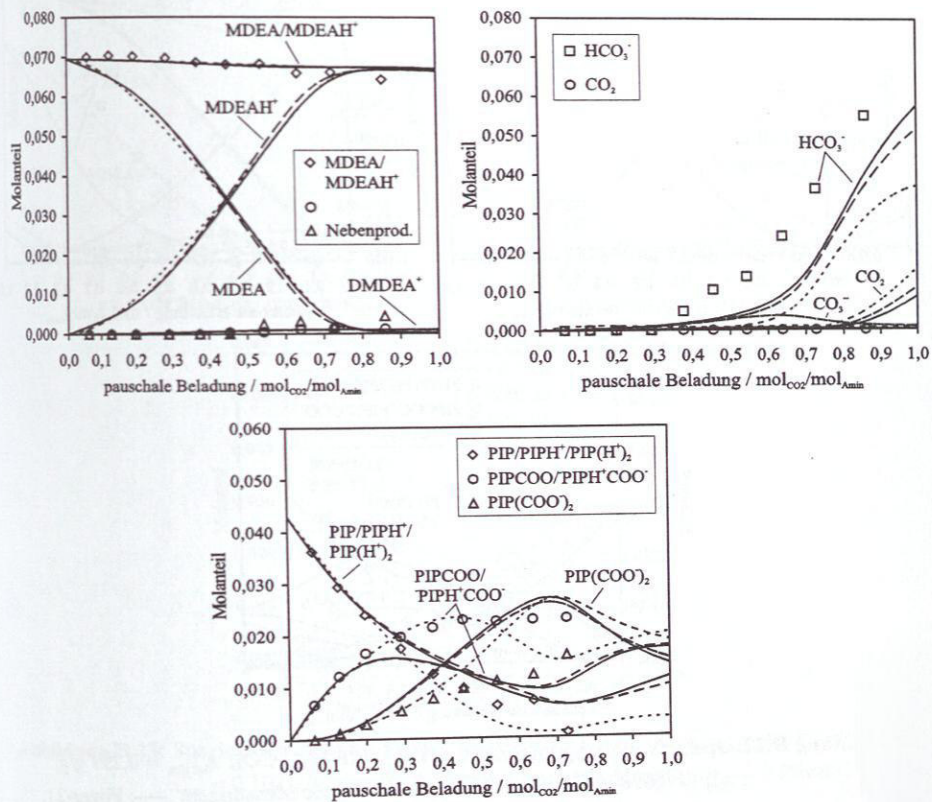
D.2.3 System MDEA-PIP-H₂O-CO₂

Abbildung D.21: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,291 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,133 \text{ g/g}$, $T = 293 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-12,
 ---: Pitzer-22, -·-: Pitzer-33.

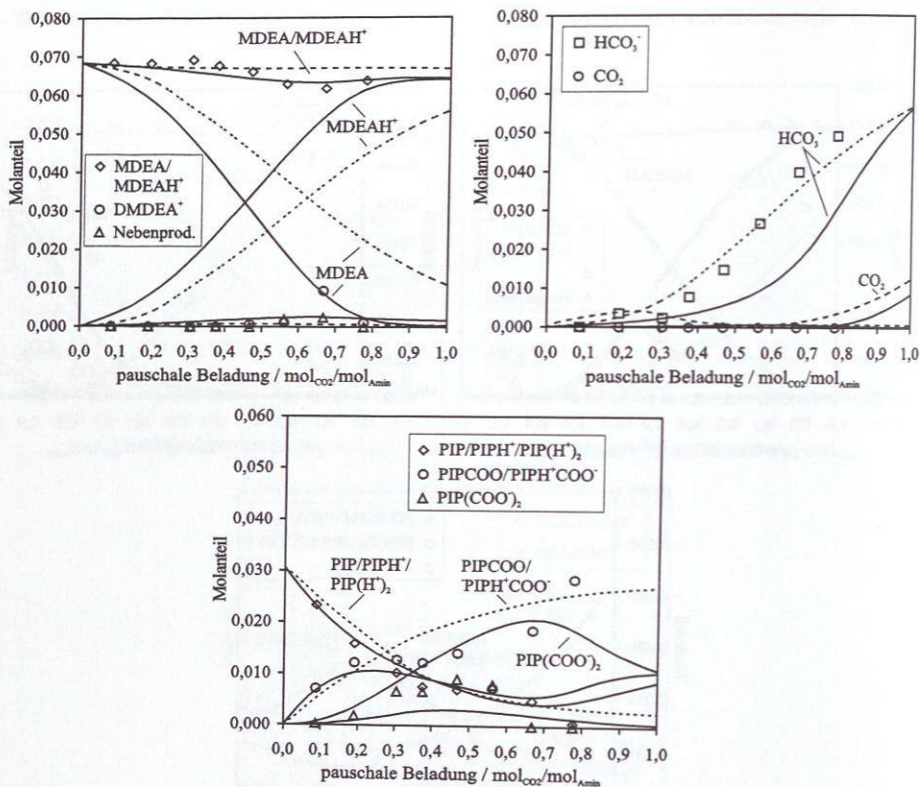


Abbildung D.22: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,297 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,098 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-21,
 ---: E-NRTL-11.

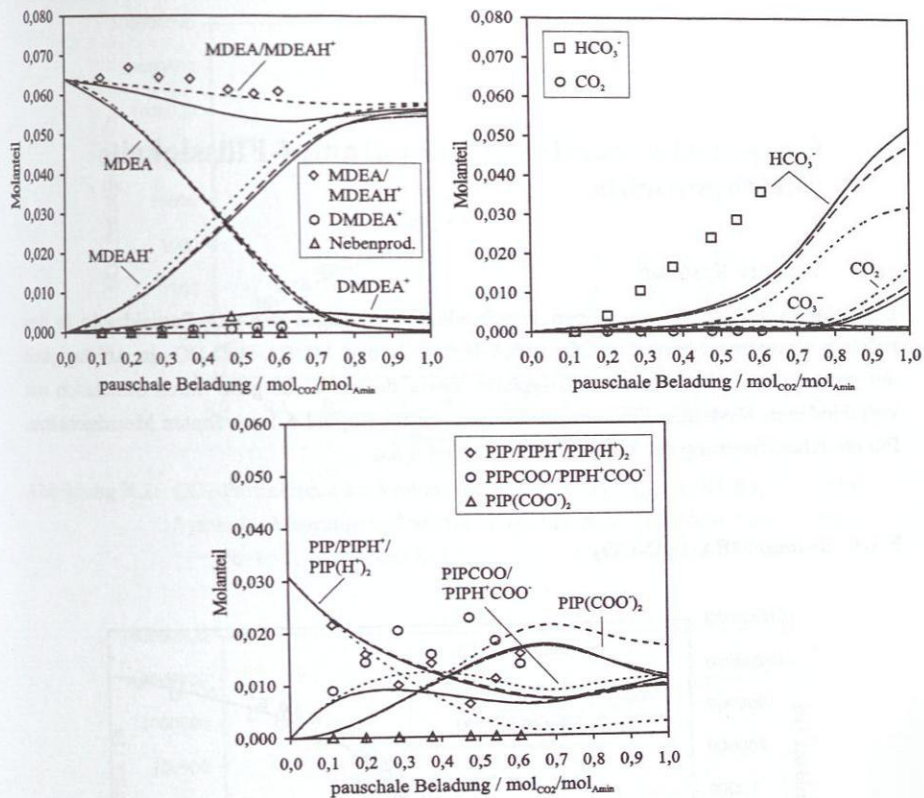


Abbildung D.23: Speziesverteilung im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,282 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,101 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$. Symbole: eigene Messungen, —: Pitzer-12,
 ---: Pitzer-22, - - -: Pitzer-33.

E Graphische Darstellung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte

E.1 Ternäre Systeme

Die folgenden Abbildungen zeigen verschiedene Messungen des CO_2 -Partialdrucks in den ternären Systemen MEA- H_2O - CO_2 , DEA- H_2O - CO_2 und MDEA- H_2O - CO_2 in Abhängigkeit der pauschalen Beladung der Flüssigphase sowie deren Wiedergabe durch Simulation mit verschiedenen Modellen. Sie vervollständigen die im Kapitel 6.1 erwähnten Messdatensätze. Für die Klassifizierung der Modelle siehe Kapitel 3.6.4.

E.1.1 System MEA- H_2O - CO_2

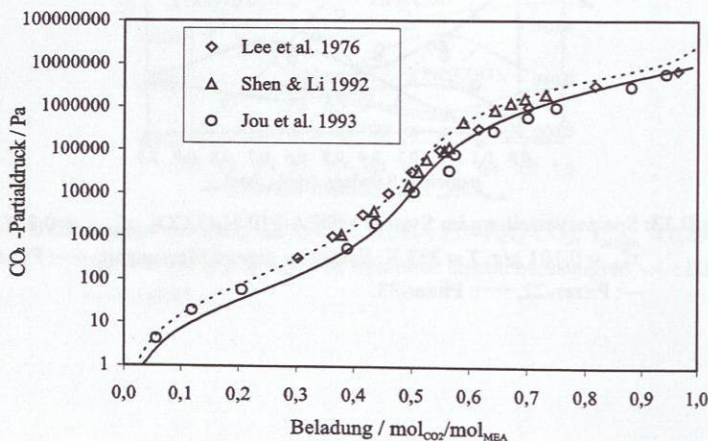


Abbildung E.1: CO_2 -Partialdruck im System MEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$,
Symbole: Messungen (Jou et al. [70], Lee et al. [83], Shen und Li [141],
—: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

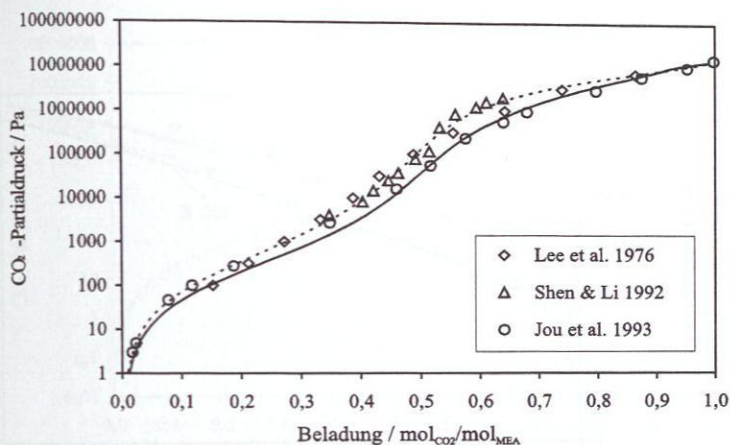


Abbildung E.2: CO₂-Partialdruck im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 353 \text{ K}$,
Symbole: Messungen (Jou et al. [70], Lee et al. [83], Shen und Li [141]),
—: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

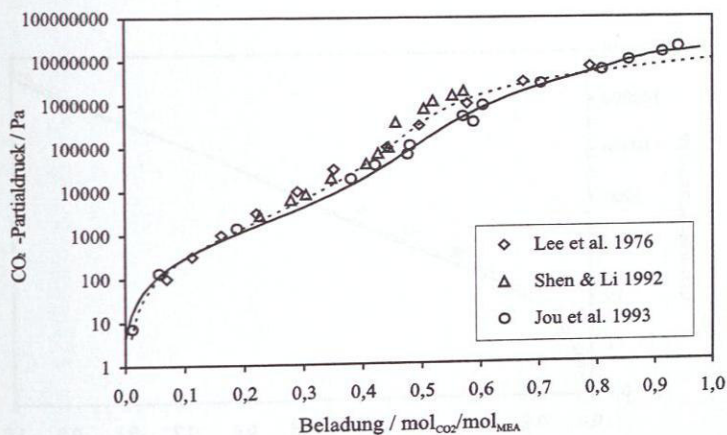


Abbildung E.3: CO₂-Partialdruck im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 373 \text{ K}$,
Symbole: Messungen (Jou et al. [70], Lee et al. [83], Shen und Li [141]),
—: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1..

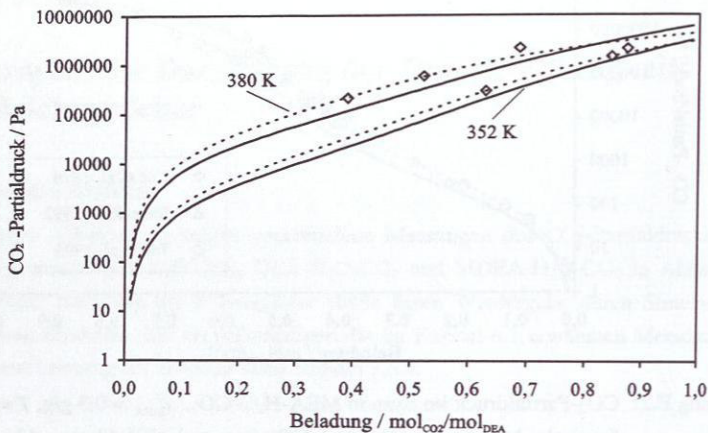
E.1.2 System DEA-H₂O-CO₂

Abbildung E.4: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,25 \text{ g/g}$,
Symbole: Messungen Lawson und Garst [80], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

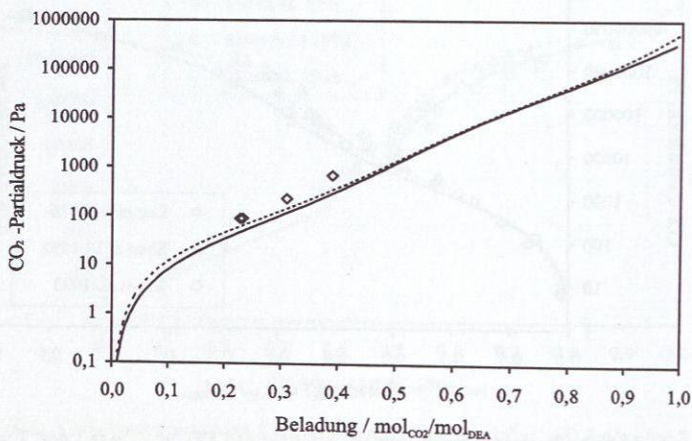


Abbildung E.5: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,20 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$,
Symbole: Messungen Glasscock et al. [52], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

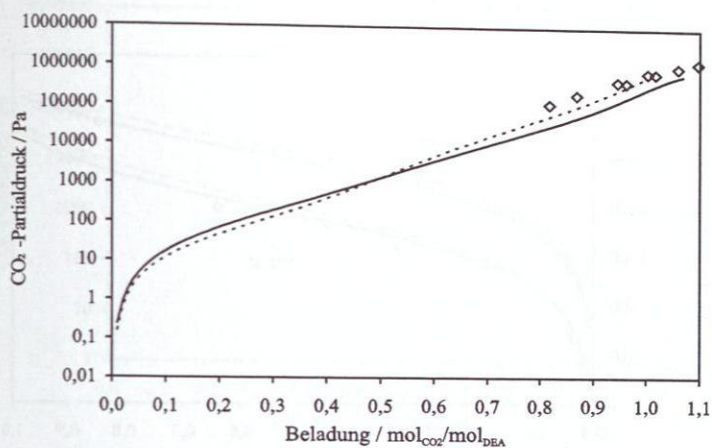


Abbildung E.6: CO₂-Partialdruck im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,21 \text{ g/g}$, $T = 298 \text{ K}$,
Symbole: Messungen Bhairi [9], —: Pitzer-1, ---: E-NRTL-1.

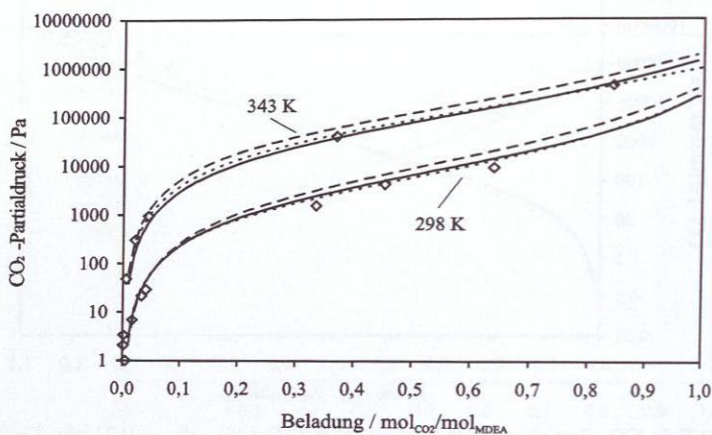
E.1.3 System MDEA-H₂O-CO₂

Abbildung E.7: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,23 \text{ g/g}$,
Symbole: Messungen Jou et al. [67], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
-·-·: E-NRTL-1.

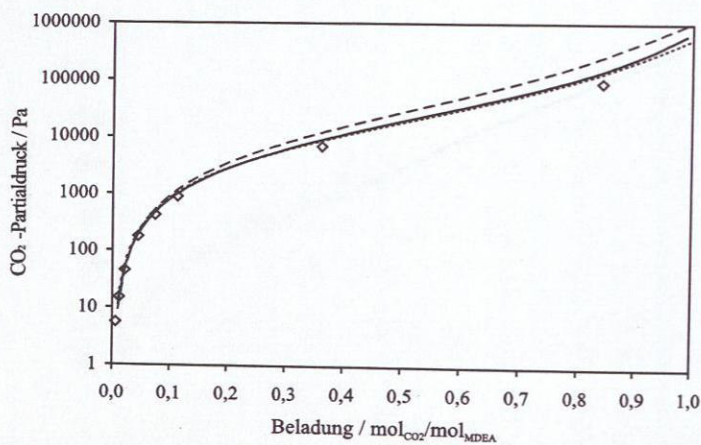


Abbildung E.8: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Austgen et al. [6], —: Pitzer-1,
---: Pitzer-2, -·-·: E-NRTL-1.

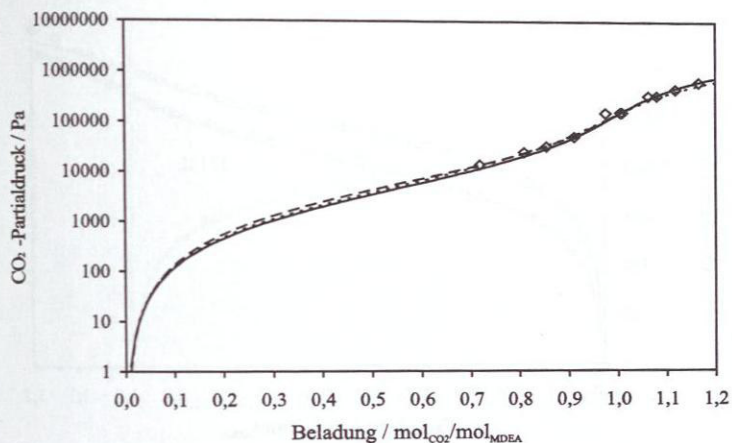


Abbildung E.9: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,12 \text{ g/g}$,
 $T = 298 \text{ K}$, Symbole: Messungen Bhairi [9], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 ----: E-NRTL-1.

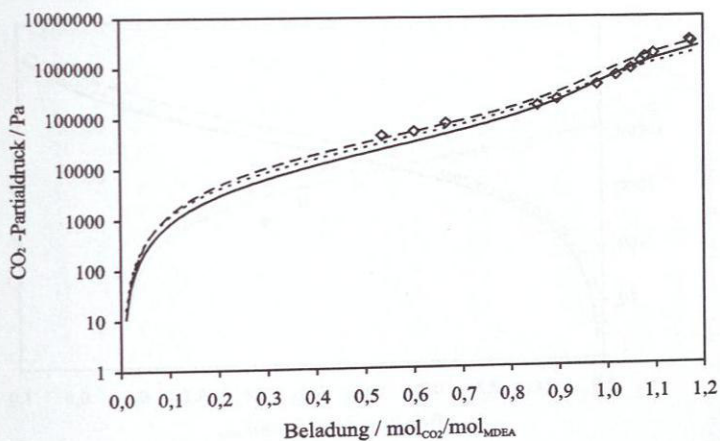


Abbildung E.10: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,2 \text{ g/g}$,
 $T = 323 \text{ K}$, Symbole: Messungen Bhairi [9], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 ----: E-NRTL-1.

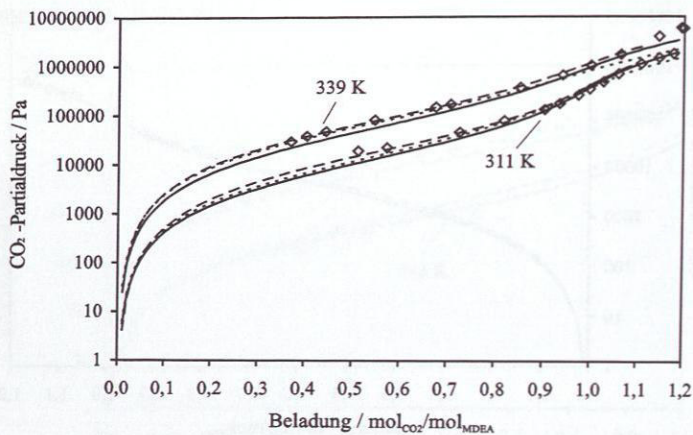


Abbildung E.11: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$,
 Symbole: Messungen Bhairi [9], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 -·-·: E-NRTL-1.

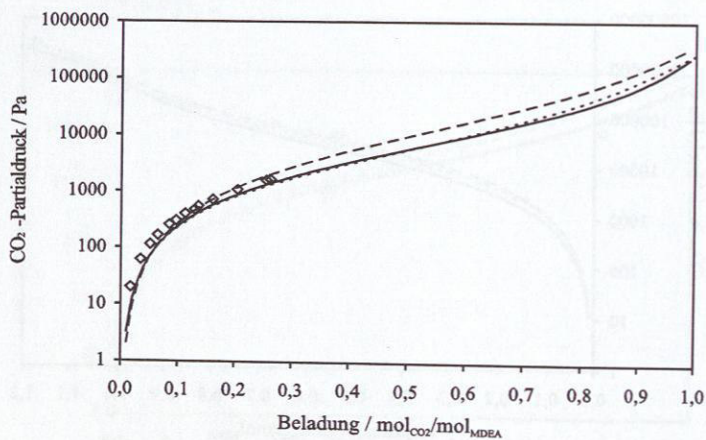


Abbildung E.12: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,24 \text{ g/g}$,
 $T = 298 \text{ K}$, Symbole: Messungen Lemoine et al. [84], —: Pitzer-1,
 ---: Pitzer-2, -·-·: E-NRTL-1.

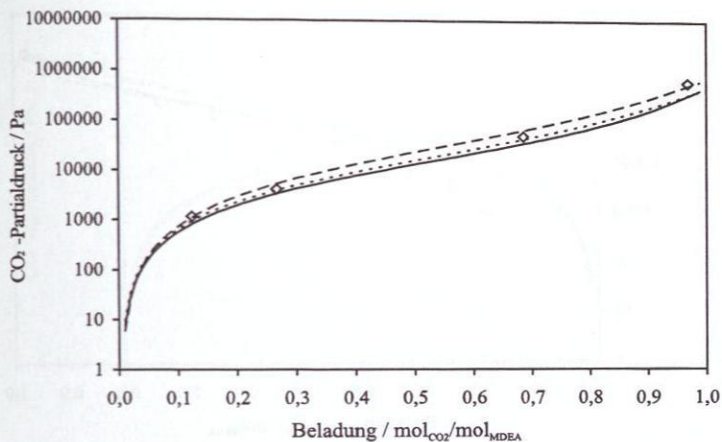


Abbildung E.13: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,23 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen McGregor und Mather [99],
 Pitzer-1, ---: Pitzer-2, -.-.: E-NRTL-1.

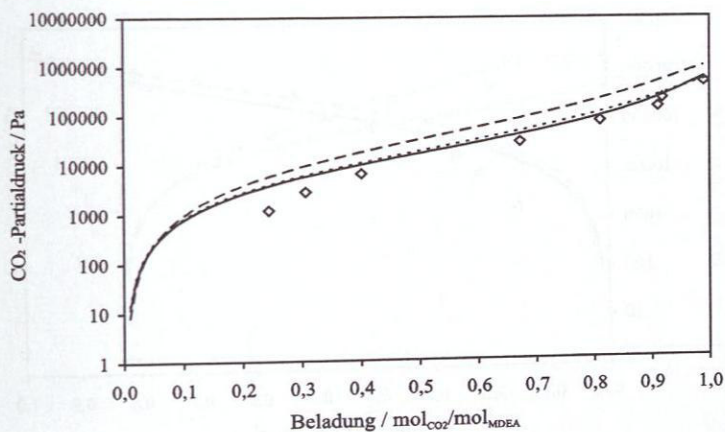


Abbildung E.14: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,3 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Shen und Li [141], —: Pitzer-1,
 ---: Pitzer-2, -.-.: E-NRTL-1.

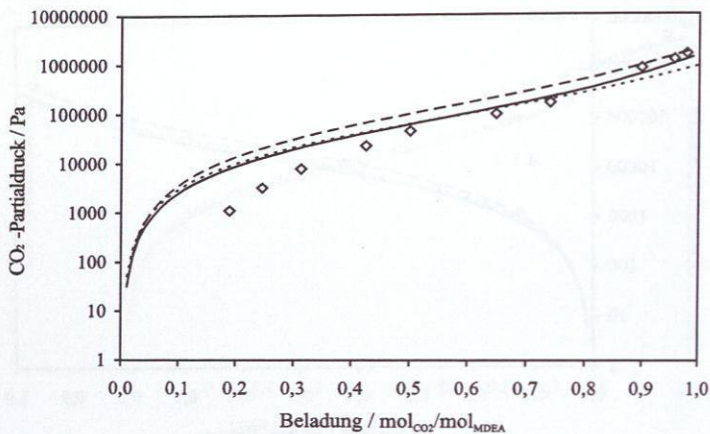


Abbildung E.15: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 333 \text{ K}$, Symbole: Messungen Shen und Li [141], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, -·-·: E-NRTL-1.

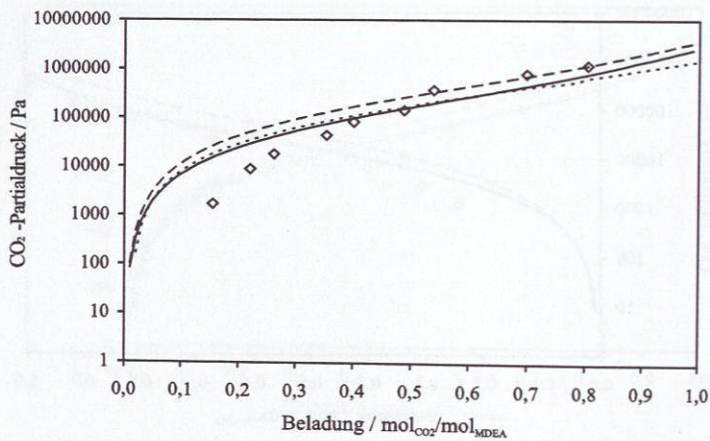


Abbildung E.16: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 353 \text{ K}$, Symbole: Messungen Shen und Li [141], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, -·-·: E-NRTL-1.

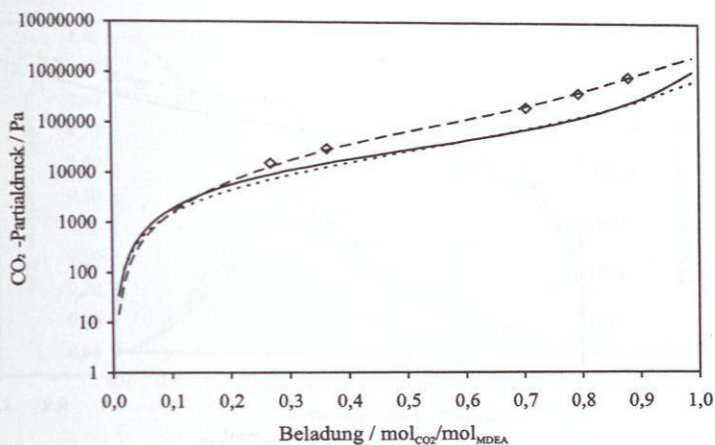


Abbildung E.17: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,48 \text{ g/g}$,
 $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Xu et al. [159], —: Pitzer-1, - - -: Pitzer-2,
 - · - ·: E-NRTL-1.

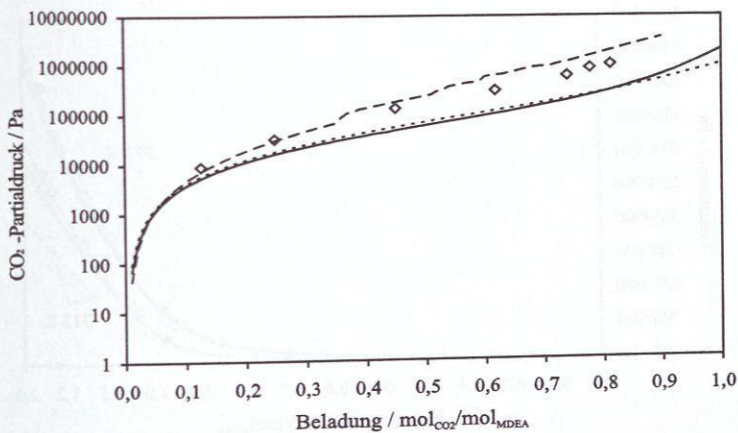


Abbildung E.18: CO_2 -Partialdruck im System MDEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,48 \text{ g/g}$,
 $T = 328 \text{ K}$, Symbole: Messungen Xu et al. [159], —: Pitzer-1, - - -: Pitzer-2,
 - · - ·: E-NRTL-1.

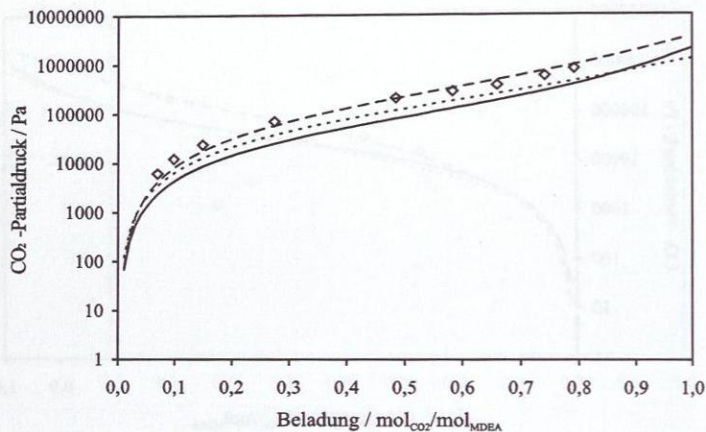


Abbildung E.19: CO₂-Partialdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,35 \text{ g/g}$,
 $T = 343 \text{ K}$, Symbole: Messungen Xu et al. [159], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 ----: E-NRTL-1.

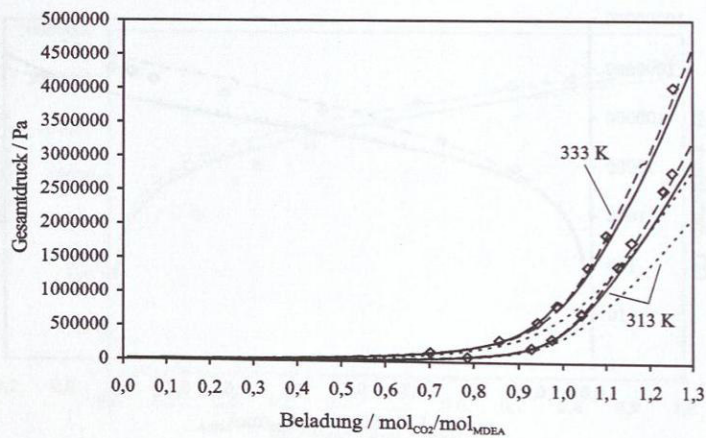


Abbildung E.20: Gesamtdruck im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^0 = 0,19 \text{ g/g}$,
 Symbole: Messungen Kuranov et al. [77], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2,
 ----: E-NRTL-1.

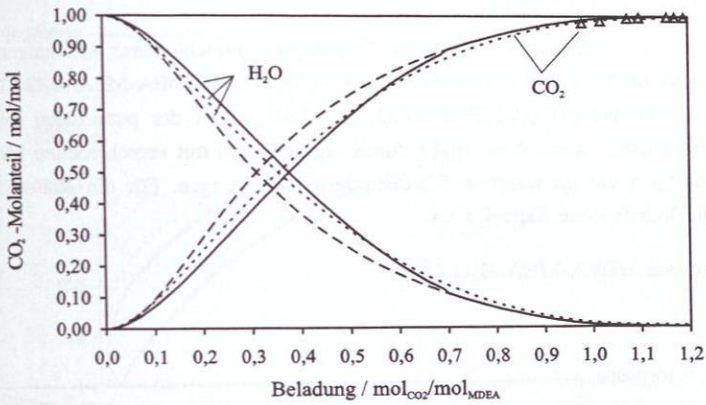


Abbildung E.21: Zusammensetzung der Gasphase im System MDEA-H₂O-CO₂,

$x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,25 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Sidi-Boumedine et al. [142], —: Pitzer-1, ---: Pitzer-2, ----: E-NRTL-1.

E.2 Quaternäre Systeme

Die folgenden Abbildungen zeigen die Wiedergabe verschiedener Messungen des CO_2 -Partialdrucks aus der Literatur in den quaternären Systemen MDEA-MEA- H_2O - CO_2 , MDEA-DEA- H_2O - CO_2 und MDEA-PIP- H_2O - CO_2 in Abhängigkeit der pauschalen Beladung der Flüssigphase sowie deren Wiedergabe durch Simulationen mit verschiedenen Modellen. Sie vervollständigen die im Kapiteln 5.2 diskutierten Messungen. Für die Klassifizierung der einzelnen Modelle siehe Kapitel 3.6.4.

E.2.1 System MDEA-MEA- H_2O - CO_2

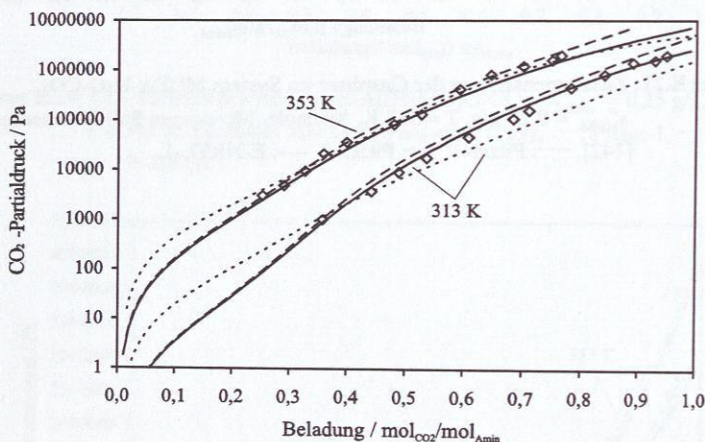


Abbildung E.22: CO_2 -Partialdruck im System MDEA-MEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,18 \text{ g/g}$, $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,12 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Shen und Li [141], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

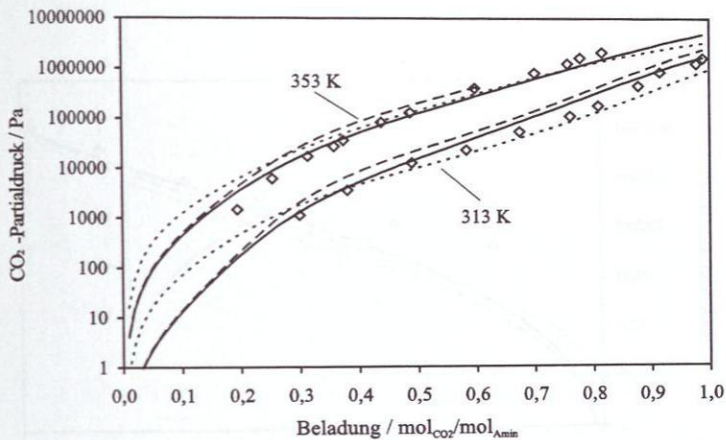


Abbildung E.23: CO₂-Partialdruck im System MDEA-MEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,24 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{MEA}}^{\circ} = 0,06 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Li und Shen [87], —: Pitzer-11,
 ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

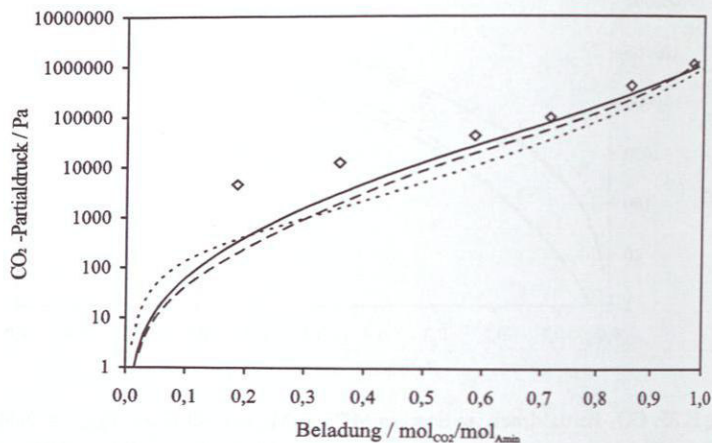
E.2.2 System MDEA-DEA-H₂O-CO₂

Abbildung E.24: CO₂-Partialdruck im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,1 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Murrieta-Guevara et al. [104], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

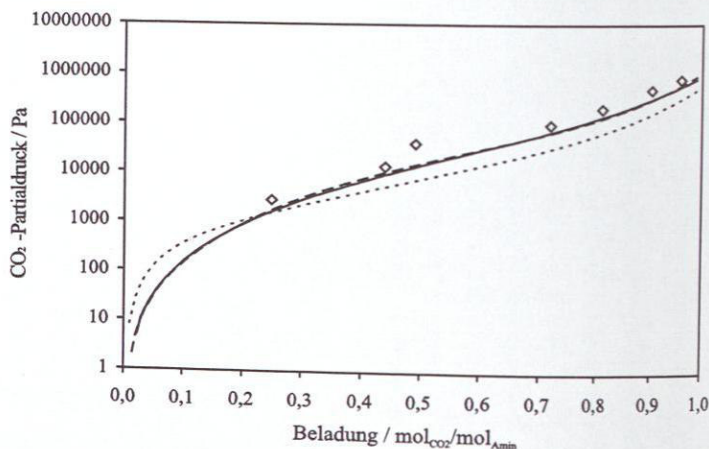


Abbildung E.25: CO₂-Partialdruck im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,2 \text{ g/g}$, $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,1 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Murrieta-Guevara et al. [104], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, ----: E-NRTL-11.

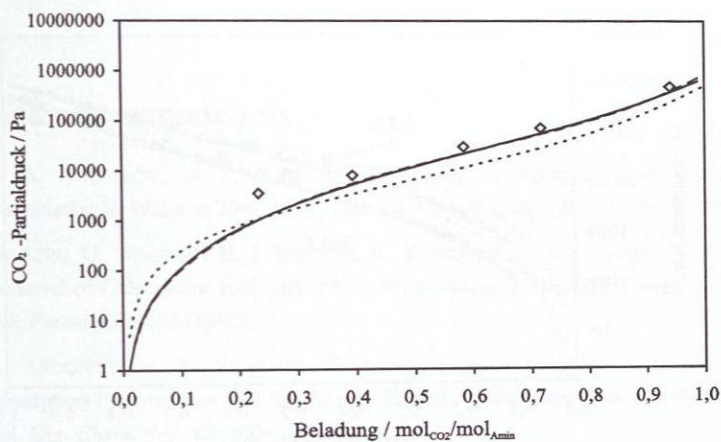


Abbildung E.26: CO₂-Partialdruck im System MDEA-DEA-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,15 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{DEA}}^{\circ} = 0,1 \text{ g/g}$, $T = 313 \text{ K}$, Symbole: Messungen Murrieta-Guevara et al.
 [104], —: Pitzer-11, ---: Pitzer-21, -·-·: E-NRTL-11.

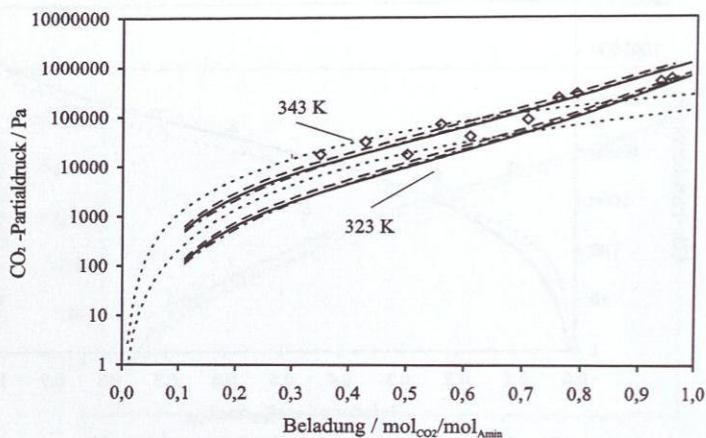
E.2.3 System MDEA-PIP-H₂O-CO₂

Abbildung E.27: CO₂-Partialdruck im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,16 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,03 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Liu et al. [90], —: Pitzer-12,
 ---: Pitzer-22, - · - ·: Pitzer-33, ·····: E-NRTL-11.

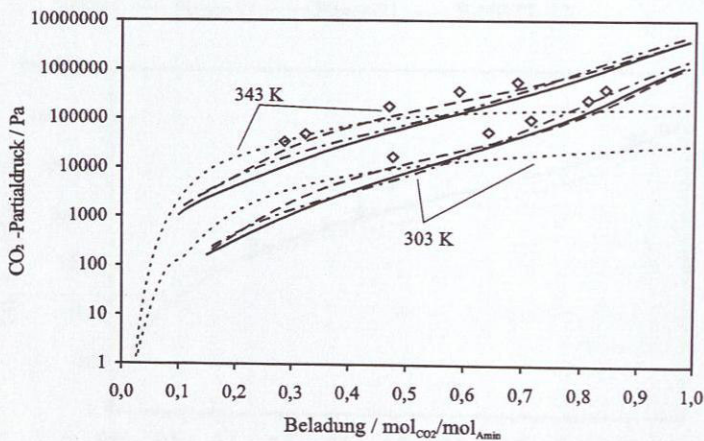


Abbildung E.28: CO₂-Partialdruck im System MDEA-PIP-H₂O-CO₂, $x_{\text{MDEA}}^{\circ} = 0,36 \text{ g/g}$,
 $x_{\text{PIP}}^{\circ} = 0,03 \text{ g/g}$, Symbole: Messungen Liu et al. [90], —: Pitzer-12,
 ---: Pitzer-22, - · - ·: Pitzer-33, ·····: E-NRTL-11.

F Literaturverzeichnis

- [1] Y. A. ANUFIKOV, G. L. KURANOV: Constant of Methyl Diethanolammonium Dissociation in Water at 298-368 K, *Russian J. Appl. Chem.* **70** (1996) 535-537.
- [2] M. APPL, U. WAGNER, H. J. HENRICI, K. KUESSNER, F. VOLKAMER, N. E. NEUST: Removal of CO₂ and/or H₂S and/or CO₂ From Gases Containing These Constituents, *U.S. Patent 4336233* (1982).
- [3] A. AROONWILAS, A. VEAUWAB: Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamine in a Packed Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 2228-2237.
- [4] N. ASPRION, C.-C. CHEN: persönliche Mitteilungen, 2004.
- [5] D. AUSTGEN, G. ROCHELLE, X. PENG, C.-C. CHEN: Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **28** (1989) 1060-1073.
- [6] D. AUSTGEN, G. ROCHELLE, C.-C. CHEN: Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous MDEA and CO₂ Solubility in Aqueous MDEA with MEA or DEA, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 543-555.
- [7] R. G. BATES, G. D. PINCHING: Acidic Dissociation Constant and Related Thermodynamic Quantities for Monoethanolammonium Ion in Water from 0 to 50 °C, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **46** (1951) 349-.
- [8] W. T. BATT, R. N. MADDOX, G. J. MAINS, M. RAHMAN, R. N. VAZ: Chemical and Engineering Fundamentals of Ethanolamine Sweetening. 1980 Gas Conditioning Conference, 1980.
- [9] A. M. BHAIRI: Experimental Equilibrium Between Acid Gases and Ethanolamine Solutions. Ph.D. thesis, Oklahoma State University of Texas, Stillwater, OH, USA 1984.
- [10] S. BISHNOI: Carbon Dioxide Absorption and Solution Equilibrium in Piperazine Activated Methyl-diethanolamine. Ph.D. thesis, University of Texas at Austin, TX, USA 2000.

- [11] S. BISHNOI, G. T. ROCHELLE: Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 5531-5543.
- [12] S. BISHNOI, G. T. ROCHELLE: Physical and Chemical Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Methyl-diethanolamine, *Fluid Phase Equilibria* **168** (2000) 241-258.
- [13] S. BISHNOI, G. T. ROCHELLE: Thermodynamics of Piperazine / Methyl-diethanolamine / Water / Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 604-612.
- [14] P. M. M. BLAUWHOFF, G. F. VERSTEEG, W. P. M. VAN SWAAIJ: A Study on the Reaction Between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions, *Chem. Eng. Sci.* **39** (1984) 207-225.
- [15] V. E. BOWER, R. A. ROBINSON, R. G. BATES: Acidic Dissociation Constant and Related Thermodynamic Quantities for Diethanolammonium Ion in Water from 0 to 50 °C, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **66A** (1962) 71.
- [16] D. J. BRADLEY, K. S. PITZER: Thermodynamics of Electrolytes. 12. Dielectric Properties of Water and Debye-Hückel Parameters to 350 °C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1599-1603.
- [17] S. W. BRELVI, J. P. O'CONNELL: Corresponding States for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids, *AIChE J.* **18** (1972) 1239-1243.
- [18] J. K. CARSON, K. N. MARSH, A. E. MATHER: Enthalpy of Solution of Carbon Dioxide in (Water + Monoethanolamine, or Diethanolamine, or N-methyl-diethanolamine) and (Water + Monoethanolamine + N-methyl-diethanolamine) at T = 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* **32** (2000) 1285-1296.
- [19] A. CHAKMA, A. MEISEN: Corrosivity of Diethanolamine Solutions and Their Degradation Products, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25** (1986) 627-630.
- [20] A. CHAKMA, A. MEISEN: Solubility of CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine and N,N-Bis(hydroxyethyl)piperazine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2461-2466.
- [21] A. CHAKMA, A. MEISEN: Identification of Methyl Diethanolamine Degradation Products by Gas Chromatography and Gas Chromatography - Mass Spectrometry, *J. Chromatography* **457** (1988) 287-297.
- [22] A. CHAKMA: An Energy Efficient Mixed Solvent for the Separation of CO₂, *Energy Convers. Mgmt* **36** (1995) 427-430.
- [23] A. CHAKMA, A. MEISEN: Methyl Diethanolamine Degradation - Mechanism and Kinetics, *Can. J. Chem. Eng.* **75** (1997) 861-871.

- [24] A. CHAKMA, P. TONTIWACHWUTHIKUL: Designer Solvents for Energy Efficient CO₂ Separation from Flue Gas Streams, in: P. Riemer, B. Eliasson, A. Wokaun (Editoren): Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science Ltd. 1999, 35-42.
- [25] T. CHAKRAVARTY, U. K. PHUKAN, R. H. WEILAND: Reaction of Acid Gases with Mixtures of Amines, *Chem. Eng. Progress* **81** (1985) 32-36.
- [26] C.-C. CHEN, H. I. BRITT, J. F. BOSTON, L. B. EVANS: Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE J.* **25** (1979) 820-831.
- [27] C.-C. CHEN: Computer Simulation of Chemical Processes with Electrolytes, Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1980.
- [28] C.-C. CHEN, H. I. BRITT, J. F. BOSTON, L. B. EVANS: A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, *AIChE J.* **28** (1982) 588-596.
- [29] C.-C. CHEN, L. B. EVANS: A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE J.* **32** (1986) 444-454.
- [30] S. CHI, G. T. ROCHELLE: Oxidative Degradation of Monoethanolamine, in: First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, D.C., May 2001.
- [31] T. D. W. CLARIDGE: High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, Tetrahedron Organic Chemistry Series, J. E. BALDWIN, F. R. S und R. M. WILLIAMS (Eds.), Vol. 19, Pergamon, Amsterdam, 1999, ISBN 0-0804-2798-7.
- [32] J. E. CRITCHFIELD: CO₂ Absorption/Desorption in Methyl-diethanolamine Solutions Promoted with Monoethanolamine and Diethanolamine: Mass Transfer and Kinetics, Ph. D. Thesis, University of Texas, Austin, USA, 1988.
- [33] J. T. CULLINANE: Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Mixtures of Potassium Carbonate and Piperazine, M. Sc. Thesis, University of Texas, Austin, USA, 2002.
- [34] J. T. CULLINANE, G. T. ROCHELLE: Carbon Dioxide Absorption with Aqueous Potassium Carbonate Promoted by Piperazine, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 3619-3630.
- [35] P. V. DANCKWERTS: The Reaction of CO₂ with Ethanolamines, *Chem. Eng. Sci.* **34** (1979) 443-446.
- [36] T.-E. DAUBERT, R. P. DANNER: Data Compilation Tables of Properties of Pure Liquids, Design Institute for Physical Property Data: American Institute of Chemical Engineers, New York 1985.
- [37] O. DAWODU, A. MEISEN: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Alkanolamines, *J. Chem. Eng. Data* **39** (1994) 548-552.
- [38] O. DAWODU, A. MEISEN: Degradation of Alkanolamine Blends by Carbon Dioxide, *Can. J. Chem. Eng.* **74** (1996) 960-966.

- [39] P. DEBYE, E. HÜCKEL: Zur Theorie der Elektrolyte, *Phys. Zeitschrift* **24** (1923) 185-206.
- [40] P. DEBYE, E. HÜCKEL: Zur Theorie der Elektrolyte II, *Phys. Zeitschrift* **24** (1923) 305-325.
- [41] R. D. DESHMUKH, A. E. MATHER: A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Chem. Eng. Sci.* **36** (1980) 355-362.
- [42] M. S. DUPART, P. C. ROONEY, D. J. EDWARDS: Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants, Part 1, *Hydrocarbon Processing* (1993) 75-80.
- [43] M. S. DUPART, P. C. ROONEY, D. J. EDWARDS: Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants, Part 2, *Hydrocarbon Processing* (1993) 89-94.
- [44] M. S. DUPART, P. C. ROONEY, T. R. BACON: Comparing Laboratory and Plant Data for MDEA/DEA blends, *Hydrocarbon Processing* (1999) 81-86.
- [45] T. J. EDWARDS, J. NEWMAN, J. M. PRAUSNITZ: Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes. *AIChE J.* **21** (1975) 248-259.
- [46] T. J. EDWARDS, G. MAURER, J. NEWMAN, J. M. PRAUSNITZ: Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. *AIChE J.* **24** (1978) 966-976.
- [47] V. ERMATCHKOV, A. PÉREZ-SALADO KAMPS, G. MAURER: Chemical Equilibrium Constants for the Formation of Carbamates in the System CO₂ + Piperazine + Water from H-NMR-Spectroscopy, *J. Chem. Thermodyn.* **35** (2003) 1277-1289.
- [48] A. FREDENSLUND, J. GMEHLING, J. M. PRAUSNITZ: Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE J.* **21** (1975) 1086-1099.
- [49] S. FREGURIA, G. T. ROCHELLE: Modeling of CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine, *AIChE J.* **49** (2003) 1676-1686.
- [50] H. FRIEBOLIN: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie – Eine Einführung, VCH Weinheim 1988, ISBN 3-5272-9514-3.
- [51] M. J. GEMMINS: Hydrocarbon Processing's Gas Processes '98 in *Hydrocarbon Processing* (1998) 87-134.
- [52] D. A. GLASSCOCK, J. E. CRITCHFIELD, G. ROCHELLE: CO₂ Absorption/Desorption in Mixtures of Methyl-diethanolamine with Monoethanolamine or Diethanolamine, *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991) 2829-2845.
- [53] S. GROB: Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht am Beispiel des Stoffsystems n-Butanol – Essigsäure – n-Butylacetat – Wasser, Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.

- [54] E. A. GUGGENHEIM, R. H. STOKES: Activity Coefficients of 2:1 and 1:2 Electrolytes in Aqueous Solutions from Isopiestic Data, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1646-1649.
- [55] H. GÜNTHER: NMR-Spektroskopie, Thieme Stuttgart 1992.
- [56] J. G. HAYDEN, G. P. O'CONNELL: A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **14** (1975) 209-216.
- [57] L. D. HAKKA, K.P. SING, G. L. BATA, A. G. TESTART, W. M. ANDREJCHYSHYN: Some Aspects of Diethanolamine Degradation in Gas Sweetening, *Gas Processing/Canada* **61** (1968) 32-37.
- [58] H. B. HETZER, R. A. ROBINSON, R. G. BATES: Dissociation Constants of Piperazinium Ion and Related Thermodynamic Quantities from 0 to 50 °C, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **72** (1968) 2081-2086.
- [59] H. HIKITA, S. ASAI, Y. KATSU, S. IKUNO: Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Monoethanolamine Solutions, *AIChE J.* **25** (1979) 793-800.
- [60] P. E. HOLMES, M. NAAZ, B. E. POLING: Ion Concentrations in the CO₂-NH₃-H₂O System from ¹³C NMR Spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 3281-3287.
- [61] P. E. HOLUB, J. E. CRITCHFIELD, W.-Y. SU: Amine Degradation in CO₂ Service, in: 48th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 1998, pp.146-160.
- [62] C. S. HSU, C.-J. KIM: Diethanolamine (DEA) Degradation under Gas-Treating Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **24** (1985) 630-635.
- [63] C.-H. HSU, M.-H. LI: Densities of Aqueous Blended Amines, *J. Chem. Eng. Data* **42** (1997) 502-507.
- [64] E. IKADA, Y. HIDA, H. OKAMOTO, J. HAGINO, N. KOIZUMI: Dielectric Properties of Ethanolamines, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **46** (1968) 239-247.
- [65] E. E. ISAACS, F. D. OTTO, A. E. MATHER: Solubility of Mixtures of H₂S and CO₂ in Monoethanolamine Solution at Low Partial Pressures, *J. Chem. Eng. Data* **25** (1980) 118-120.
- [66] J. H. JONES, H. R. FRONING, E. E. CLAYTOR: Solubility of Acidic Gases in Aqueous Monoethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* **4** (1959) 85-92.
- [67] F.-Y. JOU, A. E. MATHER, F. D. OTTO: Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res. Proc. Des. Dev.* **21** (1982) 539-544.
- [68] F.-Y. JOU, J. J. CARROLL, A. E. MATHER, F. D. OTTO: The Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in a 35 wt% Aqueous Solution of Methyl-diethanolamine, *Can. J. Chem. Eng.* **71** (1993) 264-268.

- [69] F.-Y. JOU, F. D. OTTO, A. E. MATHER: Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2002-2005.
- [70] F.-Y. JOU, A. E. MATHER, F. D. OTTO: The Solubility of CO₂ in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution, *Can. J. Chem. Eng.* **73** (1995) 140-147.
- [71] L. KAEWSICHAN, O. AL-BOFERSEN, V. F. YESAVAGE, M. S. SELIM: Prediction of the Solubility of Acid Gases in Monoethanolamine (MEA) and Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions Using the Electrolyte-UNIQUAC Model, *Fluid Phase Equilibria* **183-184** (2001) 159-171.
- [72] M. L. KENNARD, A. MEISEN: Control DEA Degradation, *Hydrocarbon Proc.* **59** (1980) 103-106.
- [73] M. L. KENNARD, A. MEISEN: Mechanism and Kinetics of Diethanolamine Degradation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **24** (1985) 129-140.
- [74] R. KENT, B. EISENBERG: Better Data for Amine Treating, *Hydrocarbon Proc.* **55** (1976) 87-90.
- [75] C. J. KIM, G. SARTORI: Kinetics and Mechanism of Diethanolamine Degradation in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide, *Int. J. Chem. Kinet.* **16** (1984) 1257-1266.
- [76] C. J. KIM: Degradation of Alkanolamines in Gas-Treating Solutions: Kinetics of Di-2-propanolamine Degradation in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 1-3.
- [77] G. KURANOV, B. RUMPF, N. A. SMIRNOVA, G. MAURER: Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Temperature Range 313 – 413 K at Pressures up to 5 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 1959-1966.
- [78] G. KURANOV, B. RUMPF, G. MAURER, N. A. SMIRNOVA: VLE-Modeling for Aqueous Systems Containing Methyldiethanolamine, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide, *Fluid Phase Equilibria* **136** (1997) 147-162.
- [79] D. LAL, F. D. OTTO, A. E. MATHER: The Solubility of H₂S and CO₂ in a Diethanolamine Solution at Low Partial Pressures, *Can. J. Chem. Eng.* **63** (1985) 681-685.
- [80] J. D. LAWSON, A. W. GARST: Gas Sweetening Data: Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Monoethanolamine and Aqueous Diethanolamine Solutions, *J. Chem. Eng. Data* **21** (1976) 20-30.
- [81] J. I. LEE, F. D. OTTO, A. E. MATHER: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solution at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data* **17** (1972) 465-468.

- [82] J. I. LEE, F. D. OTTO, A. E. MATHER: The Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions, *Can. J. Chem. Eng. Data* **52** (1974) 803-805.
- [83] J. I. LEE, F. D. OTTO, A. E. MATHER: Equilibrium Between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions, *J. Appl. Biotechnol.* **26** (1976) 541-549.
- [84] B. LEMOINE, Y.-G. LI, R. CADOURS, C. BOUALLOU, D. RICHON: Partial Vapor Pressure of CO₂ and H₂S over Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions, *Fluid Phase Equilibria* **176** (2000) 261-277.
- [85] Y.-G. LI, A. E. MATHER: Correlation and Prediction of the Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Solutions of Triethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4804-4809.
- [86] Y.-G. LI, A. E. MATHER: Correlation and Prediction of the Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Solutions of Methyl-diethanolamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 2760-2765.
- [87] M.-H. LI, H.-P. SHEN: Densities and Solubilities of Solutions of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + N-Methyl-diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992) 288-290.
- [88] M.-H. LI, H.-P. SHEN: Calculation of Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyl-diethanolamine, *Fluid Phase Equilibria* **85** (1993) 129-140.
- [89] R. J. LITTEL, G. F. VERSTEEG, W. P. M. VAN SWAAIJ: Kinetics of CO₂ with Primary and Secondary Amines in Aqueous Solutions – I. Zwitterion Deprotonation Kinetics for DEA and DIPY in Aqueous Blends of Amines, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 2027-2035.
- [90] H.-B. LIU, C.-F. ZHANG, G.-W. XU: A Study on Equilibrium Solubility for Carbon Dioxide in Methyl-diethanolamine - Piperazine - Water Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 4032-4036.
- [91] R. N. MADDOX, G. J. MAINS, M. RAHMAN: Reaction of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide with Some Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 27-31.
- [92] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, H. HASSE: Quantitative On-Line High-Resolution NMR Spectroscopy in Process Engineering Applications, *Anal Bioanal Chem.* **375** (2003) 1111-1115.
- [93] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, Y.-K. KIM, K. ALBERT, H. HASSE: Quantitative High-Resolution On-Line NMR Spectroscopy in Reaction and Process Monitoring, *J. Magn. Reson.* **166** (2004) 135-146.

- [94] M. MAIWALD, H. H. FISCHER, H. HASSE: Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie im Reaktions- und Prozessmonitoring, *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004) 965-969.
- [95] J. W. MASON, B. F. DODGE: Equilibrium Absorption of Carbon Dioxide by Solutions of the Ethanolamines, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **32** (1936) 27-48.
- [96] C. MATHONAT, V. MAJER, A. E. MATHER, J.-P. E. GROLIER: Enthalpies of Absorption and Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of Methyl-diethanolamine, *Fluid Phase Equilibria* **140** (1997) 171-182.
- [97] C. MATHONAT, V. MAJER, A. E. MATHER, J.-P. E. GROLIER: Use of Flow Calorimetry for Determining Enthalpies of Absorption and the Solubility of CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4136-4141.
- [98] G. MAURER: On the Solubility of Volatile Weak Electrolytes in Aqueous Solutions, in: *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, Newman, S. A., Ed.; ACS Symposium Series 133; American Chemical Society, Washington, DC, 1980, pp 139-186.
- [99] R. J. MCGREGOR, A. E. MATHER: Equilibrium Solubility of H₂S and CO₂ and Their Mixtures in a Mixed Solvent, *Can. J. Chem. Eng.* **69** (1991) 1357-1366.
- [100] T. MIMURA, S. SHIMOTO, T. SUDA, M. ILJIMA, S. MITSUOKA: Research and Development on Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery and Stream System in Power Plant, *Energy Convers. Mgmt* **36** (1995) 397-400.
- [101] T. MIMURA, S. SATSUMI, M. ILJIMA, S. MITSUOKA: Development on Energy Saving Technology for Flue Gas CO₂ Recovery by Chemical Absorption Method in Power Plant, in: P. Riemer, B. Eliasson, A. Wokaun (Editoren): *Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier Science Ltd. 1999, 71-76.
- [102] B. MOCK, L. B. EVANS, C.-C. CHEN: Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems, *AIChE J.* **18** (1986) 1655-1664.
- [103] H. G. MUHLBAUER, P. R. MONAGHAN: New Equilibrium Data on Sweetening Natural Gas with Ethanolamine Solutions, *Oil & Gas J.* **55** (1957) 139-145.
- [104] F. MURRIETA-GUEVARA, M. E. REBOLLEDO-LIBEROS, A. ROMERO-MARTÍNEZ, A. TREJO: Solubility of CO₂ in Aqueous Mixtures of Diethanolamine with Methyl-diethanolamine and 2-amino-2-methyl-propanol, *Fluid Phase Equilibria* **150-151** (1998) 721-729.
- [105] R. J. NOTZ: persönliche Mitteilungen, 2005.

- [106] J. L. OSCARSON, R. H. VAN DAM, J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT: Enthalpies of Absorption Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions, *Thermochim. Acta* **146** (1989) 107-114.
- [107] M. OTT, H. FISCHER, R. PESCHLA, C. KUHNERT, C. KREITER, G. MAURER, H. HASSE: Quantitative NMR Spectroscopy of Complex Liquid Mixtures: Methods and Results for Chemical Equilibria in Formaldehyd-Water-Methanol at Temperatures up to 383 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 259-266.
- [108] M. OTT, H. FISCHER, M. MAIWALD, K. ALBERT, H. HASSE: Kinetics of Oligomerization Reactions in Formaldehyd Solutions: NMR Experiments up to 373 K and Thermodynamically Consistent Model, *Chem. Eng. Proc.* (2004) *accepted*.
- [109] J. M. PAGANO, D. E. GOLDBERG, W. C. FRENELIUS: A Thermodynamic Study of Homopiperazine, Piperazine, and N-(2-Aminoethyl)-Piperazine and Their Complexes with Copper(II) Ion, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1062-1064.
- [110] M.-K. PARK, O. C. SANDALL: Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in 50 mass % Methyl-diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* **46** (2001) 166-168.
- [111] S. H. PARK, K. B. LEE, J. C. HYUN, S. H. KIM: Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 1658-1665.
- [112] C. S. PATTERSON, G. H. SLOCUM R. H. BUSEY, R. E. MESSMER: Carbonate Equilibria in Hydrothermal Systems: First Ionization of Carbonic Acid in NaCl Media to 300 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1653-1663.
- [113] C. S. PATTERSON, R. H. BUSEY, R. E. MESSMER: Second Ionization of Carbonic Acid in NaCl Media to 250 °C, *J. Sol. Chem.* **13** (1984) 647-661.
- [114] A. PÉREZ-SALADO KAMPS, G. MAURER: Dissociation Constant of N-Methyl-diethanolamine in Aqueous Solution at Temperatures from 278 K to 368 K, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 1505-1513.
- [115] A. PÉREZ-SALADO KAMPS: Bestimmung chemischer Gleichgewichtskonstanten von Dissoziationsreaktionen in wässrigen Lösungen aus Messungen der elektro-motorischen Kraft, Dissertation, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, 1997.
- [116] A. PÉREZ-SALADO KAMPS, A. BALABAN, M. JÖDECKE, G. KURANOV, N. A. SMIRNOVA, G. MAURER: Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyl-diethanolamine at Temperatures from 313 to 413 K and Pressures up to 7.6 MPa: New Experimental Data and Model Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 696-706.
- [117] A. PÉREZ-SALADO KAMPS, J. XIA, G. MAURER: Solubility of CO₂ in (H₂O + Piperazine) and (H₂O + Piperazine), *AIChE J.* **49** (2003) 2662-2670.

- [118] T. PINTOLA, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN: Simulation of Pilot Plant and Industrial CO₂-MEA Absorbers, *Gas Separation & Purification* **7** (1993) 47-52.
- [119] K. PITZER: Thermodynamics of Electrolytes, I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 268-277.
- [120] K. PITZER: From Dilute Solutions to Fused Salts, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2902-2906.
- [121] L. D. POLDERMAN, C. P. DILLON, A. B. STEELE: Why MEA Breaks Down in Gas Treating Service, *Oil Gas J.* **53** (1955) 180-183.
- [122] L. D. POLDERMAN, A. B. STEELE: Why Diethanolamine Breaks Down in Gas Treating Service, *Oil Gas J.* **54** (1956) 206-214.
- [123] J. POPLSTEINOVA: Absorption of Carbon Dioxide – Modeling and Experimental Characterization. Dr.-Ing. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2004.
- [124] M. L. POSEY, G. T. ROCHELLE: A Nonrandom Two-Liquid Model for Alkanolamine-Water Systems, Presented at 44th Canadian Chemical Engineering Conference, Calgary, Alberta, Canada 1994.
- [125] M. L. POSEY, G. T. ROCHELLE: A Thermodynamic Model of Methyl-diethanolamine-CO₂-H₂S-Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 3944-3953.
- [126] H. RENON, J. M. PRAUSNITZ: Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.* **14** (1968) 135-144.
- [127] O. REDLICH, J. N. S. KWONG: On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.* **44** (1949) 233-244.
- [128] S.-W. RHO, K.-P. YOO, J. S. LEE, S. C. NAM, J. E. SON, B.-M. MIN: Solubility of CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions, *J. Chem. Eng. Data* **42** (1997) 1161-1164.
- [129] R. ROBINSON, R. STOKES: Electrolyte Solutions, 2nd edition, Butterworth & Co., London, 1970.
- [130] G. T. ROCHELLE, G. S. GOFF, J. T. CULLINANE, S. FREGURIA: Research Results for CO₂ Capture from Flue Gas by Aqueous Absorption/Stripping, in: Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 2002, pp. 131-151.
- [131] W. J. ROGERS, J. A. BULLIN, R. R. DAVISON: FTIR Measurements of Acid-Gas-Methyl-diethanolamine Systems, *AIChE J.* **44** (1998) 2423-2430.
- [132] P. C. ROONEY, M. S. DUPART, T. R. BACON: The Role of Oxygen in the Degradation of MEA, DGA, DEA and MDEA, in: 48th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 1998, pp. 335-347.

- [133] B. RUMPF, G. MAURER: Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate and Ammonium Sulfate at Temperatures from 333.15 K to 433.15 K and Pressures up to 3 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 1780-1789.
- [134] B. RUMPF, G. MAURER: An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 85-97.
- [135] E. SADA, H. KUMAZAWA, M. BUTT: Gas Absorption with Consecutive Chemical Reaction: Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions, *Can. J. Chem. Eng.* **54** (1976) 421-424.
- [136] G. SARTORI, D. W. SAVAGE: Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from Gases, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **22** (1983) 239-249.
- [137] A. SAUL, W. WAGNER: International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** (1987) 893-901.
- [138] P. SCAUFLAIRE, D. RICHARDS, C.-C. CHEN: Ionic Activity Coefficients of Mixed-Solvent Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE J.* **35** (1989) *submitted*.
- [139] K. SCHILLING, M. SOHN, E. STRÖFER, H. HASSE: Reaktive Verdampfung formaldehydhaltiger Mischungen und Process Monitoring mit Online-NMR-Spektroskopie, *Chemie Ingenieur Technik* **75** (2003) 240-244.
- [140] K. SCHWABE, W. GRAICHEN, D. SPIETHOFF: Physikalisch-chemische Untersuchungen an Alkanolaminen, *Z. Phys. Chem.* **20** (1959) 68-82.
- [141] K.-P. SHEN, M.-H. LI: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyl-diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992) 96-100.
- [142] R. SIDI-BOUMEDINE, S. HORSTMANN, K. FISCHER, E. PROVOST, W. FÜRST, J. GMEHLING: Experimental Determination of Carbon Dioxide Solubility Data in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Fluid Phase Equilibria* **218** (2004) 85-94.
- [143] D. SILKENBÄUMER, B. RUMPF, R. N. LICHTENTHALER: Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol and N-Methyl-diethanolamine and Their Mixtures in the Temperature Range from 313 to 353 K and Pressures up to 2.7 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 3133-3141.
- [144] N. A. SMIRNOVA, A. I. VICTOROV: Thermodynamic Properties of Pure Fluids and Solutions from the Hole Group-Contribution Model, *Fluid Phase Equilibria* **34** (1987) 235-263.
- [145] G. SOAVE: Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.* **27** (1972) 1197-1203.

- [146] E. J. STEWART, R. A. LANNING: Reduce Amine Plant Solvent Losses, Part 2, *Hydrocarbon Processing* (1994) 51-54.
- [147] B. R. STRAZISAR, R. R. ANDERSON, C. M. WHITE: Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility, *Energy and Fuels* **17** (2003) 1034-1039.
- [148] T. SUDA, T. IWAKI, T. MIMURA: Facile Determination of Dissolved Species in CO₂-Amine-H₂O Systems by NMR Spectroscopy, *Chemistry Letters* (1996) 777-778.
- [149] T. SUPAP, R. IDEM, A. VEAWAB, A. AROONWILAS, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. CHAKMA, B. D. KYBETT: Kinetics of the Oxidative Degradation of Aqueous Monoethanolamine in a Flue Gas Treating Unit, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 3445-3450.
- [150] H. SVENDSEN: persönliche Mitteilung, 2005
- [151] V. P. TALZI, S. V. IGNASHIN: NMR Study of Decomposition of Monoethanolamine under Conditions of Industrial Gas Treatment, *Russian J. Appl. Chem.* **75** (2002) 80-85.
- [152] P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN, C. J. LIM: Novel Pilot Plant Technique for Sizing Gas Absorbers with Chemical Reactions, *Can. J. Chem. Eng.* **67** (1989) 602-607.
- [153] P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN, C. J. LIM: CO₂ Absorption by NaOH, Monoethanolamine and 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solutions in a Packed Column, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 381-390.
- [154] P. TONTIWACHWUTHIKUL, C. W. CHAN, W. KRITPIPHAT, D. SKOROPAD, D. GELOWITZ, A. AROONWILAS, C. JORDAN, F. MOURITS, M. WILSON L. WARD: New Feasibility Study of Carbon Dioxide Production from Coal Fired Power Plants for Enhanced Oil Recovery: A Canadian Perspective, *Energy Convers. Mgmt* **37** (1996) 1129-1134.
- [155] A. VRACHNOS, E. VOUSAS, K. MAGOULAS, A. LYGEROS: Thermodynamics of Acid Gas-MDEA-Water Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) (accepted).
- [156] R. H. WEILAND, M. RAVAL, M. G. RICE: Stripping of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solutions in a Packed Column, *AIChE J.* **28** (1982) 963-973.
- [157] R. H. WEILAND, T. CHAKRAVARTY, A. E. MATHER: Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 1419-1430.
- [158] R. H. WEILAND, J. C. DINGMANN, D. B. CRONIN, G. J. BROWNING: Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends, *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998) 378-382.

- [159] G.-W. XU, C.-F. ZHANG, S.-J. QIN, W.-H. GAO, H.-B. LIU: Gas-liquid Equilibrium in a CO_2 -MDEA- H_2O System and the Effect of Piperazine on it, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 1473-1477.

ISBN 3-18-385103-2