

NMR-spektroskopische Untersuchung und Modellierung der Reaktivabsorption von CO₂ in ternären wässrigen Alkanolaminlösungen

Studienarbeit
von
cand. verf. Michael Wartmann

Juni 2004

Universität Stuttgart
Institut für Technische Thermodynamik
und Thermische Verfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Betreuer: Dipl.-Ing. Wolfram Böttinger
Nr. 6/04

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Absorption, Reaktivabsorption	2
2.1.1	Prinzip der Absorption	2
2.1.2	Anwendung der Absorption in der Industrie	2
2.2	Stoffsystem	3
2.2.1	Reaktionen der Flüssigphase	4
2.3	Bisherige Arbeiten	5
2.4	NMR-Spektroskopie	6
2.4.1	Physikalische Grundlagen	6
2.4.2	Qualitative Informationen der Spektren	7
2.4.2.1	Chemische Verschiebung	7
2.4.2.2	Spinkopplung zwischen Kernen	7
2.4.2.3	Zweidimensionale Spektren	8
2.4.3	Quantitative Online-NMR-Spektroskopie	8
2.4.3.1	Durchfluss-NMR-Spektroskopie	9
2.4.3.2	Magnetfeldstabilisierung und -homogenisierung	9
2.4.3.3	Radiation Damping	10
3	Versuchsaufbau und Versuchsauswertung	11
3.1	Versuchsaufbau	11
3.1.1	Apparate	11
3.1.2	Aufbau	11
3.2	Versuchsdurchführung	11
3.2.1	Gleichgewichtsmessungen	11
3.2.2	Kinetik- und Verweilzeitmessungen	13
3.2.3	Vorgehensweise bei NMR-Messungen	14
3.2.3.1	Ablauf der NMR-Messungen	14
3.2.3.2	Akquisitionsparameter	15

3.3	Versuchsauswertung	15
3.3.1	Einwaagenanalyse	16
3.3.2	Spektrenauswertung	16
3.3.2.1	Peakidentifikation	16
3.3.2.2	Quantitative Auswertung	19
3.3.3	Kinetik- und Verweilzeitmessungen	20
3.3.4	Fehleranalyse der NMR-Experimente	21
4	Modellierung und Simulation	22
4.1	Modellgleichungen	23
4.1.1	Park-Modell mit Pseudo-Gleichgewichtskonstanten	25
4.1.2	Erweitertes Pitzer-Modell	26
4.1.3	Elektrolyt-NRTL-Modell	28
5	Ergebnisse	29
5.1	Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen	29
5.1.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	30
5.1.1.1	Messungen und Modellvergleich	30
5.1.1.2	Nebenprodukte im System MEA-H ₂ O-CO ₂	31
5.1.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	33
5.1.2.1	Messungen und Modellvergleich	33
5.1.2.2	Nebenprodukte im System DEA-H ₂ O-CO ₂	33
5.1.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	35
5.1.3.1	Messungen und Modellvergleich	35
5.1.3.2	Nebenprodukte im System MDEA-H ₂ O-CO ₂	39
5.2	VLE-Modellierung	40
5.2.1	System MEA-H ₂ O-CO ₂	40
5.2.2	System DEA-H ₂ O-CO ₂	42
5.2.3	System MDEA-H ₂ O-CO ₂	44
5.3	Kinetik- und Verweilzeit	46
6	Zusammenfassung und Ausblick	48

7 Abstract	49
Literatur	50
A Apparate	53
A.1 Versuchsaufbau	53
A.2 Akquisitionsparameter der NMR-Spektren	54
B Auswertung	55
B.1 Totvolumina	55
B.2 Dichteberechnung	55
B.3 Berechnung der Molanteile aus den Intensitäten	56
B.4 Berechnungen zur Verweilzeit und Kinetik	57
C Modellierung	57
C.1 Modellierung mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten	58
C.2 Modellierung mit erweitertem Pitzer-Modell	59
C.3 Modellierung mit Elektrolyt-NRTL-Modell	64
D Spektren	65
E Ergebnisse und Tabellen	67
E.1 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems MEA-H ₂ O-CO ₂	67
E.2 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems DEA-H ₂ O-CO ₂	78
E.3 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems MDEA-H ₂ O-CO ₂	81
E.4 Partialdrücke von CO ₂ im System MEA-H ₂ O-CO ₂	90
E.5 Partialdrücke von CO ₂ im System DEA-H ₂ O-CO ₂	94
E.6 Partialdrücke von CO ₂ im System MDEA-H ₂ O-CO ₂	95
E.7 Kinetik und Verweilzeit	97

Formelzeichen

Lateinisch

A, B, C, D, E	Parameter für die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten und Wechselwirkungsparametern
A_φ	osmotischer Koeffizient im erweiterten Pitzer-Modell
a_i	Aktivität der Komponente i
B_0	Magnetfeldstärke des homogenen Magnetfelds
b	empirischer Parameter im erweiterten Pitzer-Modell
c_i	Molarität der Komponente i
C_{12}^0	reduziertes Volumenintegral
ΔE	Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand
e	Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion
$f_n(I), \lambda_{ij}(I)$	ionenstärkeabhängige Terme im erweiterten Pitzer-Modell
G^E	Gibbs'sche Exzessenthalpie
g^E	molare Gibbs'sche Exzessenthalpie
g_{NRTL}^E	molare Gibbs'sche Exzessenthalpie für kurzreichweitige lokale Wechselwirkungen im Elektrolyt-NRTL-Modell
g_{BORN}^E	molare Gibbs'sche Exzessenthalpie für Lösungsmittelbezug im Elektrolyt-NRTL-Modell (Born-Term)
g_{PDH}^E	molare Gibbs'sche Exzessenthalpie für langreichweitige Wechselwirkungen im Elektrolyt-NRTL-Modell (Debye-Hückel-Term)
G_{ij}	anpassbarer Parameter im Elektrolyt-NRTL-Modell
h	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
\hbar	modifiziertes Plancksches Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$H_{i,j}$	Henry-Konstante der Komponente i im Lösungsmittel j
I	Ionenstärke
I_i^{1H}	Intensität des Signals der Komponente i im ^1H -Spektrum
I_i^{13C}	Intensität des Signals der Komponente i im ^{13}C -Spektrum
k	Boltzmann-Konstante $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
K_j	Reaktionsgleichgewichtskonstante
K_2^0	isotherme Kompressibilität
M_i	Molare Masse der Komponente i
M_{mix}	Molare Masse einer gemischten Lösung
m_i	wahre Molalität der Komponente i
\tilde{m}_i	pauschale Molalität der Komponente i
\tilde{m}_{CO_2}	pauschale CO_2 -Beladung des Lösungsmittels in $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{LM}}$
N_A	Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_α	Anzahl der Kerne im Grundzustand

N_β	Anzahl der Kerne im angeregten Zustand
n_{ges}	gesamte Molmenge der Lösung
n_i	Molmenge der Komponente i
\tilde{n}_i	pauschale Molmenge der Komponente i im Lösungsmittel
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
p_i^s	Dampfdruck der reinen Komponente i
\Re	universelle Gaskonstante $\Re = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	Radialkoordinate des Strömungsrohres
R_0	innerer Rohrradius des Strömungsrohres
r_i	Ionenradius der Komponente i im Elektrolyt-NRTL-Modell
s	Spinquantenzahl
T	Temperatur
T_{krit}	kritische Temperatur
T_r	reduzierte Temperatur
t	Zeit
t_{res}	Totzeit
\dot{V}	Volumenstrom
V	Volumen
V_{CO_2}	Totvolumen zwischen CO_2 -Patrone und Messzelle
V_L	Volumen der Kapillarzuleitung
V_{LM}	Totvolumen zwischen Befüllbürette und Messzelle
V_{NMR}	Totvolumen zwischen NMR-Probenkopf und Messzelle
v_i^0	partiell molares Volumen der reinen Komponente i
v_{ij}^E	partiell molares Exzessvolumen des Gemischs der Komponenten i und j
v_{mix}	molares Volumen der Mischung
v_i^∞	partiell molares Volumen in unendlicher Verdünnung der Komponente i
X_j	effektive lokale Flüssigphasenkonzentration im Elektrolyt-NRTL-Modell
x_i	Molanteile der Komponente i
y_i	Molanteile der Komponente i in der Gasphase
z_i	ionische Ladungszahl der Komponente i

Griechisch

α	empirischer Parameter im erweiterten Pitzer-Modell
α_{ij}	Nonrandomness Factor (anpassbarer Parameter im Elektrolyt-NRTL-Modell)
$\beta_{ij}^{(0)}$	erster binärer Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells
$\beta_{ij}^{(1)}$	zweiter binärer Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells
γ	magnetogyrisches Verhältnis
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
δ	chemische Verschiebung

ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
ε_r	Dielektrizitätskonstante im Medium r
ν	Resonanzfrequenz der Kerne
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ν_{Probe}	Resonanzfrequenz der Probe
ν_{Ref}	Resonanzfrequenz der Referenzsubstanz
ρ	spezifische Dichte der Komponente
ρ_{mix}	spezifische Dichte der Mischung
σ	Parameter für die maximale Annäherung in g_{PDH}^E des Elektrolyt-NRTL-Modells
τ	mittlere Verweilzeit
τ_{ij}	anpassbarer Energieparameter des Elektrolyt-NRTL-Modells
τ_{ijk}	ternärer Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
v	Strömungsgeschwindigkeit

Indizes (hochgestellt)

0	rein
<i>ein</i>	Eintritt
<i>aus</i>	Austritt
<i>E</i>	Exzess
(<i>c</i>)	molaritätsbezogen
(<i>m</i>)	molalitätsbezogen
<i>LM</i>	Lösungsmittel
(<i>x</i>)	molanteilsbezogen
∞	in unendlicher Verdünnung
<i>s</i>	Siede

Indizes (tiefgestellt)

<i>a, a', a''</i>	Anion
<i>c, c', c''</i>	Kation
<i>ca</i>	Ionenpaar
<i>krit</i>	kritisch
<i>m</i>	Molekül
<i>i</i>	Komponente i
<i>j</i>	Komponente j
<i>k</i>	Komponente k
<i>mix</i>	Mischung
<i>r</i>	reduziert

1 Einleitung

Bei der Energieumwandlung in Kohle- und Ölkraftwerken, aber auch bei verfahrenstechnischen Prozessen in der chemischen Industrie entstehen zum Teil große Mengen an unerwünschtem Kohlendioxid. Zur Einschränkung der Emission dieses Treibhausgases wurden in den vergangenen Jahren weltweite klimaschützende Maßnahmen ergriffen. Für Staaten und Industrieunternehmen besteht neben der ökologischen Motivation zur Verminderung des CO₂-Ausstoßes nun zusätzlich ein wirtschaftlicher Anreiz, möglichst effiziente Gasreinigungsverfahren einzusetzen. Unter der Vielzahl konkurrierender Aufbereitungsprozesse für saure Abgase haben sich Gaswäschen mit Alkanolaminlösungen in vielen Anwendungen als vorteilhaft erwiesen. Obwohl diese Reaktivabsorptionsverfahren bereits seit Jahrzehnten erfolgreich industriell eingesetzt werden, verspricht die fortschreitende technische Entwicklung Möglichkeiten zur Verbesserung und Optimierung. Wesentliche Vorteile der chemischen Gaswäsche durch wässrige Alkanolaminlösungen sind die hohe Selektivität und Kapazität in Verbindung mit einer guten Desorbierbarkeit des Absorptionsmittels im Vergleich zu den Lösungsmitteln anderer Prozesse. Diese Eigenschaften resultieren hauptsächlich aus den chemischen Eigenschaften der Amine. Sie sind in der Lage, Kohlendioxid neben der physikalischen Absorption auch durch chemische Reaktion zu binden.

Zur Optimierung der Absorption saurer Gase ist eine genaue Beschreibung der komplexen, noch nicht vollständig verstandenen chemischen Vorgänge im Lösungsmittel unabdingbar. Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet beschränkten sich bisher weitgehend auf die Ermittlung der CO₂-Partialdrücke über CO₂-beladenen Aminlösungen. Solche Partialdruckmessungen dienen zur Korrelation von Parametern in Modellen, die für vorgegebene Randbedingungen bereits brauchbare Vorhersagen der Spezieskonzentrationen in der Aminlösung liefern. Geeignete Analysemethoden zur direkten Untersuchung des flüssigen Lösungsmittels standen lange nicht zur Verfügung. Für eine exakte Beschreibung der Vorgänge in der Flüssigphase kann jedoch nicht auf Messungen der wahren Spezieskonzentrationen der CO₂-beladenen Alkanolaminlösung verzichtet werden. Eine leistungsstarke Analysemethode zur direkten rückwirkungsfreien Untersuchung unter Versuchsbedingungen bietet die NMR-Spektroskopie. Fortschritte in der NMR-Technik führten zur Entwicklung von Durchfluss-NMR-Spektrometern, die mit leistungsstarken Rechenkonsolen ausgestattet sind und daher erstmals systematische, quantitative Messungen der betrachteten Stoffsysteme erlauben. Durch Kopplung eines solchen Geräts an eine Hochdruck-Messzelle konnten in der vorliegenden Arbeit Online-NMR-Messungen der Spezieskonzentrationen CO₂-beladener Alkanolaminlösungen unter realen technischen Prozessbedingungen durchgeführt werden.

2 Grundlagen

2.1 Absorption, Reaktivabsorption

2.1.1 Prinzip der Absorption

Unter Absorption versteht man die Aufnahme und Bindung einer oder mehrerer gasförmiger Komponenten durch ein flüssiges Lösungsmittel. Hierbei wird der Unterschied der Löslichkeit verschiedener gasförmiger Komponenten in einer Flüssigkeit genutzt, um selektiv eine oder mehrere Komponenten aus der Gasphase zu entfernen. Man unterscheidet zwischen rein physikalischer Absorption, die auf physikalischen Wechselwirkungen basiert, und der Reaktivabsorption, in der zusätzlich chemische Reaktionen der Flüssigphase eine Rolle spielen.

2.1.2 Anwendung der Absorption in der Industrie

Die Absorption ist eines der wichtigsten thermischen Trennverfahren. In industriellen Prozessen ist sie meist mit einer desorptiven Reinigung des Lösungsmittels verbunden. Behördliche Umweltschutzbestimmungen sowie die Produktionskosten des Lösungsmittels machen i.d.R. eine möglichst effiziente Regenerierung notwendig. Anwendung findet die Absorption u.a. bei der Auswaschung saurer Gase aus Prozessgasen. Die Entfernung des Verbrennungsprodukts CO_2 z.B. aus Abgasen von Kraftwerken wird durch Gaswäsche mit verschiedenen, meist wässrigen Lösungen bewerkstelligt. In letzter Zeit konkurrieren eine Vielzahl von Prozessen um die Spitzenposition bei der CO_2 -Entfernung, darunter verschiedene Arten der chemischen Wäsche mit Alkanolamin- und Kaliumcarbonatlösungen. Die chemische Wäsche mit wässrigen Alkanolaminlösungen hat sich bei der industriellen Abluftreinigung bewährt und einen festen Platz eingenommen. Ein typischer Absorptionsprozess mit Alkanolaminlösungen ist das aMDEA-Verfahren der BASF AG, Ludwigshafen. In diesem Verfahren dient eine durch Piperazin „aktivierte“ Lösung von Wasser und n-Methyldiethanolamin als Lösungsmittel, siehe Abb. 1.

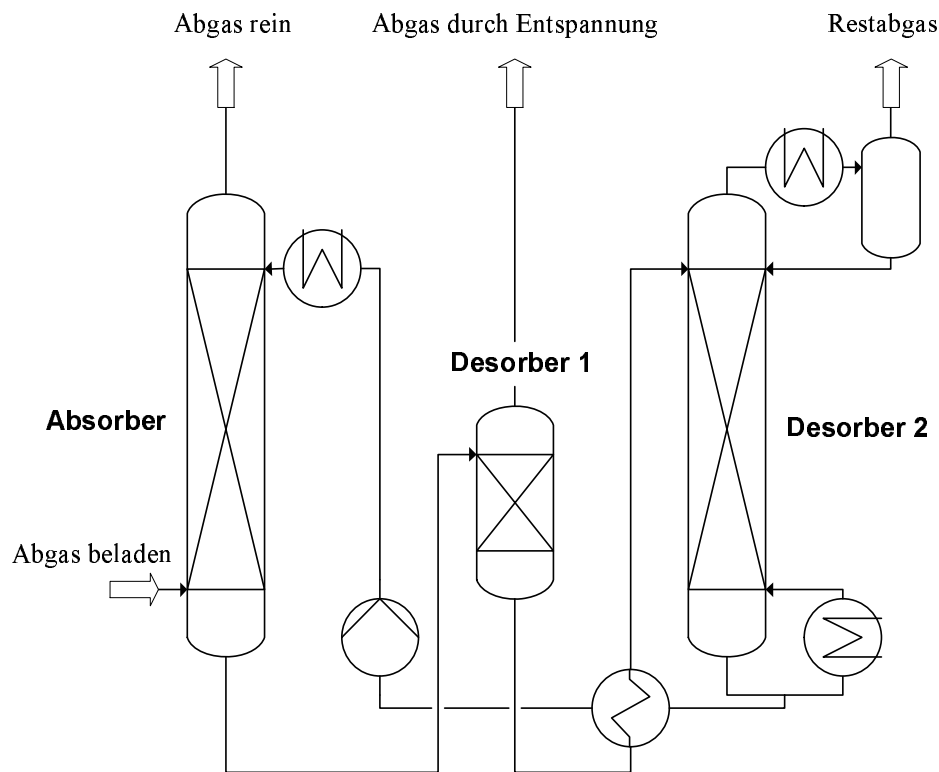


Abbildung 1: Prozessfließbild aMDEA-Prozess der BASF AG, Ludwigshafen.

2.2 Stoffsystem

In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption von CO_2 in ternären wässrigen Lösungen primärer, sekundärer und tertiärer Alkanolamine untersucht. Die Auswahl dieser Stoffsysteme ist durch ihre technische Relevanz zu begründen. Monoethanolamin (MEA), ein primäres Amin, wurde seit Beginn der Entwicklung von Absorptionsverfahren mit Alkanolaminlösungen zur CO_2 -Entfernung verwendet. Seine hohe Korrosivität, die relativ schlechte Desorbierbarkeit sowie die geringe Kapazität führten zum Ersatz durch Diethanolamin (DEA) und n-Methyldiethanolamin (MDEA) als Vertreter der sekundären bzw. tertiären Amine. Weiterhin werden in der chemischen Industrie u.a. zyklische Amine (Piperazin) eingesetzt, die in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurden. Die Strukturformeln der für die Experimente verwendeten Amine sind in Abb. 2 dargestellt.

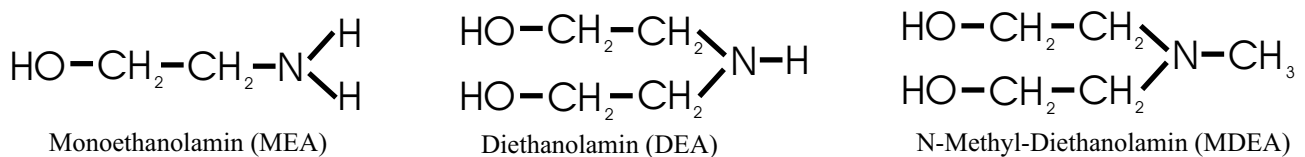


Abbildung 2: Strukturformeln der untersuchten Amine MEA, DEA und MDEA.

2.2.1 Reaktionen der Flüssigphase

Bei der Absorption von CO_2 laufen in der Flüssigphase folgende chemische Reaktionen ab:

Dissoziation von Wasser:



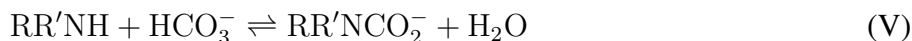
Bildung von Hydrogencarbonat bzw. Carbonat:



Aminprotonierung:



Carbamatbildung (nur primäre und sekundäre Amine):



Zusätzlich entstehen einige Nebenprodukte, die jedoch nachweisbar erst bei höheren CO_2 -Beladungen auftreten. Einzelheiten hierzu werden im Kapitel 5 behandelt.

Die Bildung eines Carbamats (V) aus einem Amin und einem Hydrogencarbonation benötigt ein freies Proton des Stickstoffs. Dieses steht bei tertiären Aminen nicht zur Verfügung, daher ist lediglich die Bildung von primären und sekundären Carbamaten möglich. Durch den leicht basischen Charakter der Stickstoffgruppe können alle untersuchten Amine protoniert werden (IV), was die Löslichkeit des sauren Kohlendioxids begünstigt. Ferner ergibt sich eine wesentliche Abhängigkeit zwischen der räumlichen Struktur des Aminmoleküls und der Lösungsgeschwindigkeit des CO_2 . Je größer die angehängten Gruppen am Stickstoffatom im Zentrum des Moleküls sind, desto langsamer laufen die Reaktionen im untersuchten System ab. Mit der Zahl der substituierten Protonen nimmt die sterische Hinderung am Stickstoff zu. Folglich verringert sich die Lösungsgeschwindigkeit des CO_2 vom primären über das sekundäre zum tertiären Amin zusehens.

Mit einer Temperaturerhöhung kann prinzipiell die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden. Zusätzlich wird aber mit einer Temperaturerhöhung für exotherme Reaktionen nach van't Hoff [12] eine Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte auf die Seite der Edukte bewirkt, was einem guten Lösungsverhalten des CO_2 entgegenwirkt. In der Praxis wird möglichst ein Optimum zwischen schneller Kinetik und hoher Kapazität angestrebt. Die Löslichkeit des CO_2 wird durch hohe Drücke begünstigt.

2.3 Bisherige Arbeiten

In den letzten beiden Jahrzehnten wurden von Mather et al. [18, 19, 20, 21, 24, 25, 26] in Kanada eine Vielzahl von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen an den Systemen H_2O -MEA- CO_2 - H_2S und H_2O -MDEA- CO_2 - H_2S vorgenommen. Hierbei wurden Partialdrücke von CO_2 und H_2S in der Gasphase bei Variation der CO_2 - und H_2S -Beladung der flüssigen Phase und der Temperatur gemessen. Ähnliche Löslichkeitsmessungen wurden u.a. durch Shen et al. [39] in Taiwan durchgeführt. Zur Analyse der Gasphase wurden titrimetrische und gaschromatographische Methoden eingesetzt. Die Sensibilität und Komplexität der Vorgänge in der Elektrolytlösung verhinderten bis vor wenigen Jahren die Bestimmung der wahren Spezieskonzentrationen in der Flüssigphase.

Durch Fortschritte in der NMR-Technik wurde es möglich, NMR-Spektrometer als Messinstrument für die quantitative Analyse technischer Lösungen in den Ingenieurwissenschaften einzusetzen. Im Jahre 1980 wurde zum ersten Mal ein NMR-Spektrometer zur Analyse von Amins systemen durch Batt et al. [5] benutzt, jedoch wurden keine quantitativen Untersuchungen durchgeführt. Ferner hat die Arbeitsgruppe Rochelle an der University of Texas [6] im Jahr 2000 erste Messungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie am Stoffsystem Wasser-Piperazin-MDEA- CO_2 durchgeführt. Ermatchkov et al. [13] ermittelten 2003 am Institut für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern an einem NMR-Spektrometer mit Röhrchenprobenkopf erstmals systematisch Reaktionsgleichgewichtskonstanten in einer Lösung von CO_2 in Piperazin und D_2O .

Die umfassendsten Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet werden derzeit am Institut für technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart durchgeführt. Dabei werden NMR-Techniken eingesetzt, die den oben genannten Gruppen nicht zur Verfügung standen. Mit Hilfe eines Online-NMR-Spektrometers mit Durchflussprobenkopf werden für die in Abschnitt 2.2 erwähnten Systeme Messwerte der Spezieskonzentrationen einer technischen Lösung gewonnen. Systematische Messungen an ternären Systemen der Stoffe H_2O , CO_2 und jeweils eines der Amine MEA, DEA oder MDEA wurden in der Studienarbeit von Böhm [7] durchgeführt.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Ansätze für die Modellierung von Phasengleichgewichten mit chemischen Reaktionen in Elektrolytlösungen. Hinsichtlich der Vorhersagegenauigkeit von Modellen auf der Basis von Messwerten der interessierenden Amins systeme wurden im Laufe der Zeit große Fortschritte gemacht. In der vorliegenden Arbeit wurden drei der wichtigsten Modellierungsansätze aus der Literatur [9, 22, 35] herausgegriffen, um Vergleichsrechnungen zu den aufgenommenen Messdaten durchzuführen. Eine genaue Beschreibung dieser Ansätze findet sich in Kapitel 4.

2.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance) beruht auf dem Prinzip der Resonanz magnetisierbarer Atomkerne. Atome, die einen Kernspin besitzen (z.B. ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F), können in einem starken Magnetfeld mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. NMR-Spektren bieten eine Fülle von Informationen bezüglich funktioneller Gruppen und ihrer Anordnung im Molekül, die in der Strukturaufklärung von Molekülen in der Chemie von Nutzen sind. Bildgebende Verfahren auf der Basis der Kernresonanz werden, insbesondere in der Medizin (Kernspintomographie), intensiv genutzt. Die Proportionalität zwischen den Peakflächen der NMR-Spektren und der Anzahl der Kerne im Messvolumen ermöglicht auch den Einsatz zur quantitativen, rückwirkungsfreien Analyse in ingenieurwissenschaftlichen Anwendungen.

2.4.1 Physikalische Grundlagen

Zur elektromagnetischen Anregung müssen Atome einen Kernspin aufweisen. Kerne mit ungerader Massen- oder Ladungszahl besitzen ein magnetisches Moment. Befinden sich diese anregbaren Kerne in einem starken homogenen Magnetfeld, so ergeben sich für Kerne mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ wie z.B. ^1H - und ^{13}C -Kerne im wesentlichen zwei mögliche Quantenzustände (Grundzustand und angeregter Zustand). Hierfür ergibt sich aus der Quantenmechanik folgende Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand aus [27]:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \gamma \hbar B_0 \quad (1)$$

In Gleichung 1 steht B_0 für den magnetischen Fluss des Hauptmagnetfelds, \hbar für das modifizierte Plancksche Wirkungsquantum und γ für das magnetogyrische Verhältnis, welches das magnetische Spinnmoment zum Spindrehimpuls eines Kerns ins Verhältnis setzt.

Aus der statistischen Thermodynamik ergibt sich nach Boltzmann für die Verteilung der Kerne im Magnetfeld zwischen dem Grundzustand N_α und dem angeregten Zustand N_β aus [27]:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (2)$$

Je größer das homogene Magnetfeld B_0 und somit die Energiedifferenz ΔE , desto größer ist das Verhältnis N_α/N_β . Mit zunehmender Magnetfeldstärke ist es daher möglich, eine größere Anzahl von Kernen mittels elektromagnetischer Strahlung vom Grundzustand in den angeregten Zustand zu versetzen, was sich direkt positiv auf die Empfindlichkeit der NMR-Spektren auswirkt.

Ein NMR-Spektrometer besteht im wesentlichen aus einem starken Magneten zur Erzeugung von B_0 sowie aus einem Sender und einem Empfänger elektromagnetischer Strahlung im MHz-Bereich (Radiowellen, Wellenlängen im Bereich von Metern). Jede Kernsorte besitzt ihre eigene Resonanzfrequenz ν . Beispielsweise werden bei $B_0 = 9,4 \text{ T}$ Protonen durch $\nu = 400 \text{ MHz}$, ^{13}C -Kerne durch

$\nu = 100,6$ MHz angeregt. In modernen NMR-Geräten wird sowohl die Aussendung bzw. Anregung als auch der Empfang durch ein und dieselbe Spule bewerkstelligt. Dies wird durch schnelles Umschalten im Nanosekundenbereich zwischen Senden und Empfang im NMR-Spektrometer realisiert. Insbesondere sind die Hochfrequenzgeneratoren solcher Messinstrumente in der Lage, das gesamte Frequenzband um die Anregungsfrequenz eines Kernels herum simultan anzuregen. Das gesamte durch Relaxation der Kerne abklingende Empfangssignal wird schließlich fouriertransformiert, wodurch man ein Spektrum im Frequenzbereich erhält. Ein solches Spektrum liefert die relevanten Informationen für die qualitative und quantitative Analyse der zu untersuchenden Proben.

2.4.2 Qualitative Informationen der Spektren

Im Falle der hier untersuchten Systeme steht die Anregung der ^1H -Kerne (Protonen) und des ^{13}C -Isotops des Kohlenstoff im Vordergrund. Nur dieses mit 1,11 % aller C-Kerne in der Natur sehr selten vorkommende Isotop ist NMR-aktiv, was die Aufnahme von ^{13}C -Spektren merklich erschwert, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter als bei Protonenspektren ist. Mit Hilfe des ^1H -Spektrums und des ^{13}C -Spektrums lassen sich in der vorliegenden Anwendung die Konzentrationen aller in der Lösung befindlichen Spezies ermitteln. Um eine quantitative Auswertung der Spektren durchführen zu können, müssen zunächst die qualitativen Informationen der Spektren verarbeitet werden. In den folgenden Abschnitten soll deshalb auf wichtige Begriffe zur qualitativen Analyse eingegangen werden.

2.4.2.1 Chemische Verschiebung Unter der chemischer Verschiebung δ versteht man das in der NMR-Technik übliche Frequenzmaß:

$$\delta/\text{ppm} = 10^6 \cdot \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (3)$$

Da normalerweise nur sehr kleine Frequenzunterschiede auftreten, ist es sinnvoll, einen relativen Bezug zu einer Referenzfrequenz zu verwenden. Die chemische Verschiebung der zu untersuchenden Spezies ist an allen NMR-Geräten gleich und ermöglicht somit den direkten Vergleich von Spektren verschiedener Geräte. Als Referenzsubstanzen werden Stoffe mit sehr gut abgeschirmten Kernen wie Tetramethylsilan verwendet. Unterschiedliche Resonanzfrequenzen der einzelnen Kerne eines Moleküls entstehen durch molekülinterne Elektronenströme, die das lokale Magnetfeld geringfügig ändern. I.d.R. wird dadurch eine Unterscheidung und Zuordnung der einzelnen Kerne möglich. Mit Hilfe entsprechender Software¹ können Spektren einfacher Stoffe bzw. Stoffgemische aufgeklärt und eine Zuordnung erleichtert werden.

2.4.2.2 Spinkopplung zwischen Kernen Zwischen den Protonen benachbarter Gruppen eines Moleküls können Kopplungseffekte auftreten, die im ^1H -Spektrum sichtbar werden. Daraus ergeben sich sogenannte Feinstrukturen der einzelnen Peaks. Mögliche auftretende Peakformen sind in Abb. 3

¹HNMR- und CNMR-Predictor 5.0, Programm zur Spektrenvorhersage der Firma ACD Inc., Toronto, Canada.

zu sehen. Die Feinstrukturen der Peaks lassen direkte Rückschlüsse auf benachbarte Molekülgruppen einzelner Protonen zu und helfen bei der Bestimmung der räumlichen Ordnung des untersuchten Moleküls. Sie entstehen durch magnetische Kopplung von Protonen über C-C-Bindungen hinweg. Die Stochastik liefert verschiedene Wahrscheinlichkeiten für die Kombinationsmöglichkeiten der angeregten und im Grundzustand befindliche Kerne, die von der mittleren NMR-Frequenz abweichen. Hieraus entsteht eine Aufspaltung des gewöhnlichen Singulettpeaks in Multipllettstrukturen. Diese Multipllettstrukturen dienen in der vorliegenden Arbeit sowie in [7] zur Zuordnung und Identifikation, siehe Kapitel 3, der Peaks im Spektrum. Eine Erklärung der Entstehung der Feinstrukturen findet sich in [28].

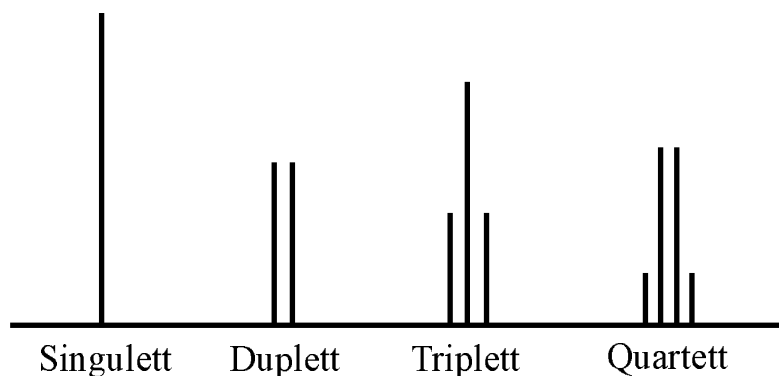


Abbildung 3: Verschiedene Peakformen durch Multipllettstrukturen infolge von Kopplungseffekten. Peakflächenverhältnisse der einzelnen Peaks: Singulett, Duplett (1:1), Triplet (1:2:1), Quartett (1:3:3:1).

2.4.2.3 Zweidimensionale Spektren Zweidimensionale Spektren liefern eine weitere Möglichkeit zur Lokalisierung der einzelnen Molekülgruppen einer Spezies. Solche Spektren extrahieren gezielt die Informationen, die aus dem NMR-Experiment hervorgehen, wie z.B. Nachbarschaften miteinander koppelnder Kerne. In der vorliegenden Arbeit wurden Kopplungen zwischen Protonen mit einem gCOSY-Spektrum sowie zwischen Protonen und ^{13}C -Kernen durch ein gHSQC-Spektrum untersucht. 2D-Spektren stellen die Intensität der Kopplungen in einer Höhenliniendarstellung über den Frequenzen dar. Die chemische Verschiebung der eindimensionalen Spektren bildet sowohl Abszisse als auch Ordinate des 2D-Spektrums.

Die Spektren der hier betrachteten Systeme wurden hinsichtlich der qualitativen Informationen in [7] bereits intensiv untersucht. Interessant für weitere Untersuchungen sind die hier genannten qualitativen Analysemöglichkeiten hauptsächlich bei der Bestimmung von Nebenprodukten, die im Kapitel 5 eine Rolle spielen.

2.4.3 Quantitative Online-NMR-Spektroskopie

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden bei Temperaturen von $T = 20$ bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei Drücken bis zu $p = 25$ bar durchgeführt. Zur Analyse der Spezieskonzentrationen der hier relevanten flüssigen Mischungen kommen chromatographische Verfahren nicht in Betracht. Im Vergleich zu IR-, VIS-

oder UV-Spektroskopie bietet die NMR-Analyse eine wesentlich höhere Auflösung und den Vorteil, dass keine Extinktionskoeffizienten ermittelt werden müssen. Die Unterscheidung chemisch ähnlicher Spezies wie Carbamate und molekulare Spezies stellt für optischen Spektroskopiemethoden ein Problem dar, da die Spektren keine hinreichende Auflösung der Peaks ähnlicher Komponenten bieten.

2.4.3.1 Durchfluss-NMR-Spektroskopie Die Durchfluss-NMR-Spektroskopie bietet eine non-invasive Möglichkeit, technische Lösungen zu analysieren. Die Versuchszelle für die CO_2 -Absorption wurde direkt durch eine temperierte Schlaufenkapillarleitung mit dem Probenkopf verbunden. Messfehler durch Probenentnahme werden mit diesem Verfahren minimiert und der Zeitaufwand für Messungen stark verringert. In allen Veröffentlichungen wurde bisher die NMR-spektroskopische Untersuchung von Aminlösungen lediglich an Geräten mit Röhrchenprobenkopf [6, 13] vorgenommen. Dieses Verfahren, das z.B. durch Ermatchkov et al. [13] angewendet wurde, hat den Nachteil, dass Probengläser evakuiert, mit dem Analyten befüllt und versiegelt werden müssen, bevor sie analysiert werden können. Diesbezüglich stellt das Prinzip der Online-NMR-Spektroskopie mit Durchflussprobenkopf eine deutliche Verbesserung dar.

2.4.3.2 Magnetfeldstabilisierung und -homogenisierung Die Aufnahme von hochauflösenden Spektren bedingt ein möglichst homogenes Magnetfeld im Bereich des Probenkopfs. Zur Korrektur des Magnetfelds B_0 sind um die eigentliche Messzelle zahlreiche Magnetfeldspulen so angeordnet, dass diese das Magnetfeld in allen drei Raumrichtungen beeinflussen und Magnetfeldgradienten entlang des Probenvolumens erzeugen können. Um für den Versuch ein weitgehend homogenes Magnetfeld zu bekommen, müssen die sich gegenseitig beeinflussenden Spulen aufeinander abgestimmt werden. Der Abstimmungsvorgang, auch Shimmen genannt, wird in der Regel durch den Rechner des NMR-Spektrometers bewerkstelligt, in Ausnahmefällen muss manuell geshimmt werden (siehe Kapitel 3).

Die Stärke des Magnetfelds kann über die Dauer des Experiments variieren, da es äußeren Einflüssen unterliegt. Feldschwankungen können durch den sogenannten Lock ausgeglichen werden. Hierbei lassen sich Magnetfeldshifts durch gezielte Regelung des Magnetfelds verhindern. Dazu werden Proben in deuteriertem Lösungsmittel benötigt, da diese einen Referenzpeak außerhalb des Frequenzbereichs der Protonen liefern.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete NMR-Gerät besitzt einen Kryomagneten, der über die Zeitdauer der Experimente eine ausreichende Stabilität des Hauptmagnetfelds ohne Lock gewährleistet. Dies ist wichtig, da bei den Messungen an realen technischen Lösungen eine Verwendung von Deuterium unerwünscht ist. Die Probenkonzentrationen, welche im Vergleich deutlich höher als solche bei typischen NMR-Messungen für Strukturaufklärung sind, liefern i.d.R. nur wenig verbreiterte und gut auswertbare Signale. Die Nutzbarkeit der NMR-Spektroskopie für technische Lösungen ist hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten in der Ingenieurpraxis ein wesentlicher Fortschritt.

2.4.3.3 Radiation Damping Konventionelle Probenköpfe sind für Messungen in deuterierten Lösungsmitteln und geringe Probenkonzentrationen ausgelegt. Im Falle hoher Konzentrationen beeinflussen die in großer Anzahl vorliegenden Kerne durch ihre eigene Magnetisierung die Empfängerspule des NMR-Geräts. Dies hat eine Linienverbreiterung der Spektren und eine nichtlineare Phasenshift zur Folge, was die Spektrenauswertung mit steigenden Spezieskonzentrationen erschwert und daher die Messfehler vergrößert. Der Phasenshift bewirkt u.a. ein Anheben der Basislinie am Peak auf der einen und eine Absenkung auf der anderen Seite (Abb. 4) und ist durch die lineare Phasenkorrektur des NMR-Rechners nicht entscheidend zu verbessern. Dies kann zu Integrationsfehlern bei der Spektrenauswertung führen und verschlechtert die Auflösung der NMR-Spektren. Hauptsächlich tritt Radiation Damping bei größeren Magnetfeldstärken auf. Es ist aber auch bei der in dieser Arbeit verwendeten Magnetfeldstärke von $B_0 = 9,4$ T bereits deutlich feststellbar. Eine Möglichkeit zur Verkleinerung des Effekts ist ein gezieltes Verstimmen der Resonanzfrequenz des Empfängerspulen-schwingkreises, das Radiation Damping weitgehend eliminiert. Die dabei auftretende Verringerung der Empfindlichkeit der Spule ist im Vergleich zu dem erzielbaren Vorteil unbedeutend.

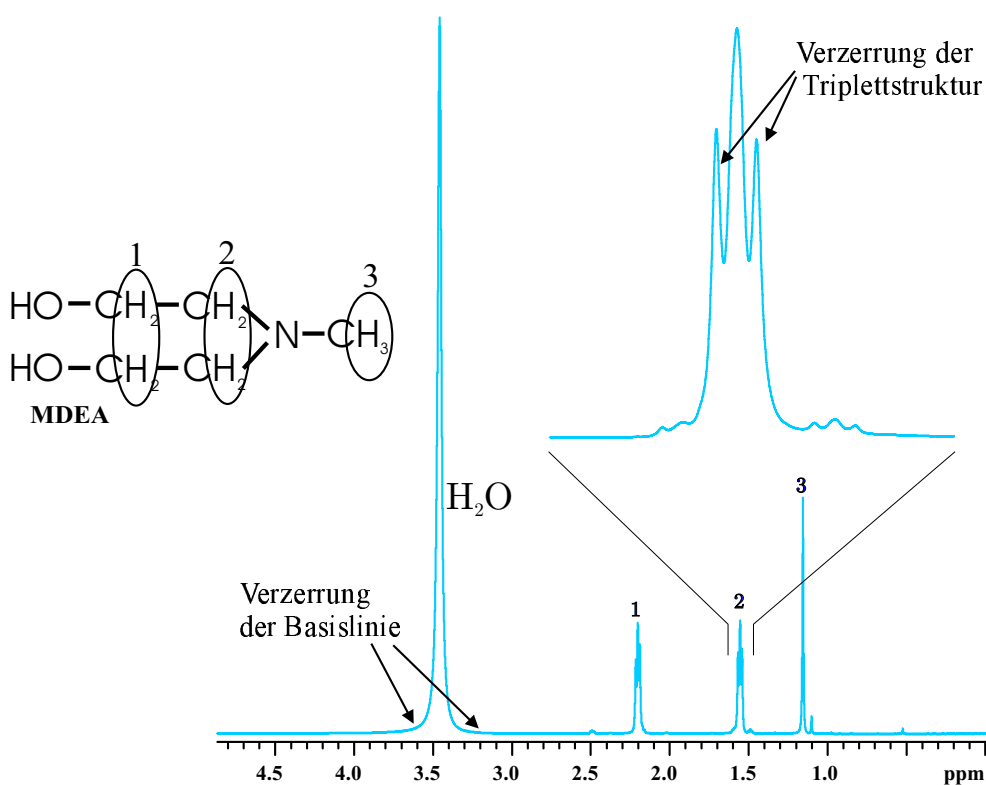


Abbildung 4: Verzerrung durch Radiation Damping an verschiedenen Peaks einer CO₂-gesättigten Lösung von MDEA in Wasser bei $T = 293,15$ K und $p = 1,0$ bar.

3 Versuchsaufbau und Versuchsauswertung

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Apparate

Der apparative Aufbau zur Messung der Spezieskonzentrationen der verschiedenen beladenen Aminlösungen besteht aus einer Messzelle mit Peripherie, einem 400 MHz-NMR-Spektrometer² für die Analyse und einer Vakuumpumpe zur Entgasung der Aminlösung. Eine Auflistung der einzelnen Apparate befindet sich im Anhang A.

3.1.2 Aufbau

Die Messzelle ist durch ein mit Absperrventilen versehenes Rohrleitungssystem mit der Vorratsbürette für die Aminlösung, der CO₂-Patrone und einer Vakuumpumpe verbunden. Die Homogenisierung des Analyten wird durch einen Magnetrührer bewerkstelligt. Ferner ist eine optische Kontrolle des Versuchs durch Sichtgläser möglich. Die Messzelle kann außerdem nach Spülung mit Wasser und Aceton durch eine Vakuumpumpe evakuiert und somit rückstandsfrei gereinigt werden. Die Koppelung der Messzelle an das NMR wird durch eine Kapillarleitung realisiert, die mit Hilfe einer HPLC-Pumpe einen geschlossenen Kreislauf zwischen Messzelle und NMR-Probenkopf ermöglicht. Ein Thermostat sorgt sowohl in der Messzelle als auch in der Schlaufenleitung für konstante und definierte Temperaturen. Das Fließbild der gesamten Anlage ist in Abb. 5 zu sehen.

3.2 Versuchsdurchführung

In dieser Arbeit wurden eine Reihe von Gleichgewichtsmessungen zur Ermittlung der Spezieskonzentrationen in ternären wässrigen und CO₂-beladenen Lösungen der Amine MEA, DEA und MDEA durchgeführt. Es wurden Gleichgewichtsmessungen zur Erweiterung und Ergänzung der Messungen aus [7] und einige Kinetikmessungen gemacht. Die Vorgehensweise wird in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 erläutert.

3.2.1 Gleichgewichtsmessungen

Der Ablauf der Gleichgewichtsmessungen war in den wesentlichen Punkten identisch zum Vorgehen in [7]. Die Messungen dienten hauptsächlich der Erweiterung des Messbereichs und der Bestimmung von Nebenprodukten der einzelnen Amine in der Versuchslösung. Die Messdaten der einzelnen Versuchsreihen können dem Messprogramm in Tab. 4 im Kapitel 5 entnommen werden.

²Modell Unity Nova 400 MHz der Firma Varian, Palo Alto, USA mit Durchflussprobenkopf, Temperaturbereich -20°C - 130°C, Druckbereich 0 - 30 bar.

Nach der Herstellung und Entgasung der Aminlösung wird diese in die mehrfach gereinigte und evakuierte Messzelle gefüllt. Zur Homogenisierung und Temperierung wird die Flüssigkeit nach Anlegen des Druckes durch den Magnetrührer vermischt. Gleichzeitig wird die Versuchslösung durch die Kapillarleitung zum Probenkopf des NMR-Geräts gepumpt. Dieser Vorgang wird zu Anfang jeder Messreihe, aber auch vor jeder Zudosierung von CO_2 wiederholt, um zum Zeitpunkt der Messung sowohl in der Messzelle als auch im Probenkopf des NMR-Spektrometers identische Bedingungen zu gewährleisten. Spätestens nach 1 - 1,5 Stunden ist die vollständige Homogenisierung erreicht. Die Aufnahme der Spektren erfolgt bei ausgeschalteter Pumpe an der ruhenden Flüssigkeit. Zur genauen Bestimmung der Beladung muss die Masse des in der Flüssigkeit gelösten Kohlendioxids ermittelt werden. Hierfür wird die CO_2 -Patrone vor und nach jedem Dosierschritt gewogen. Um das zudosierte CO_2 -Gasvolumen vollständig in der Flüssigkeit lösen zu können, muss an der Messzelle ein ausreichend hoher Druck anliegen. Ein Verdrängerkolben ermöglicht die variable Einstellung des Drucks in der Messzelle. Die Versuchsreihe endet mit Erreichen des durch die Belastbarkeitsgrenze des NMR-Probenkopfes vorgegebenen Maximaldrucks von $p = 25$ bar. Bei weiterer Hinzugabe von CO_2 kann das Kohlendioxid nicht mehr in Lösung gebracht werden. Eine Verfärbung und Verdunkelung der Flüssigkeit durch Lichtbrechung an Mikroblasen markiert das Ende der Messreihe.

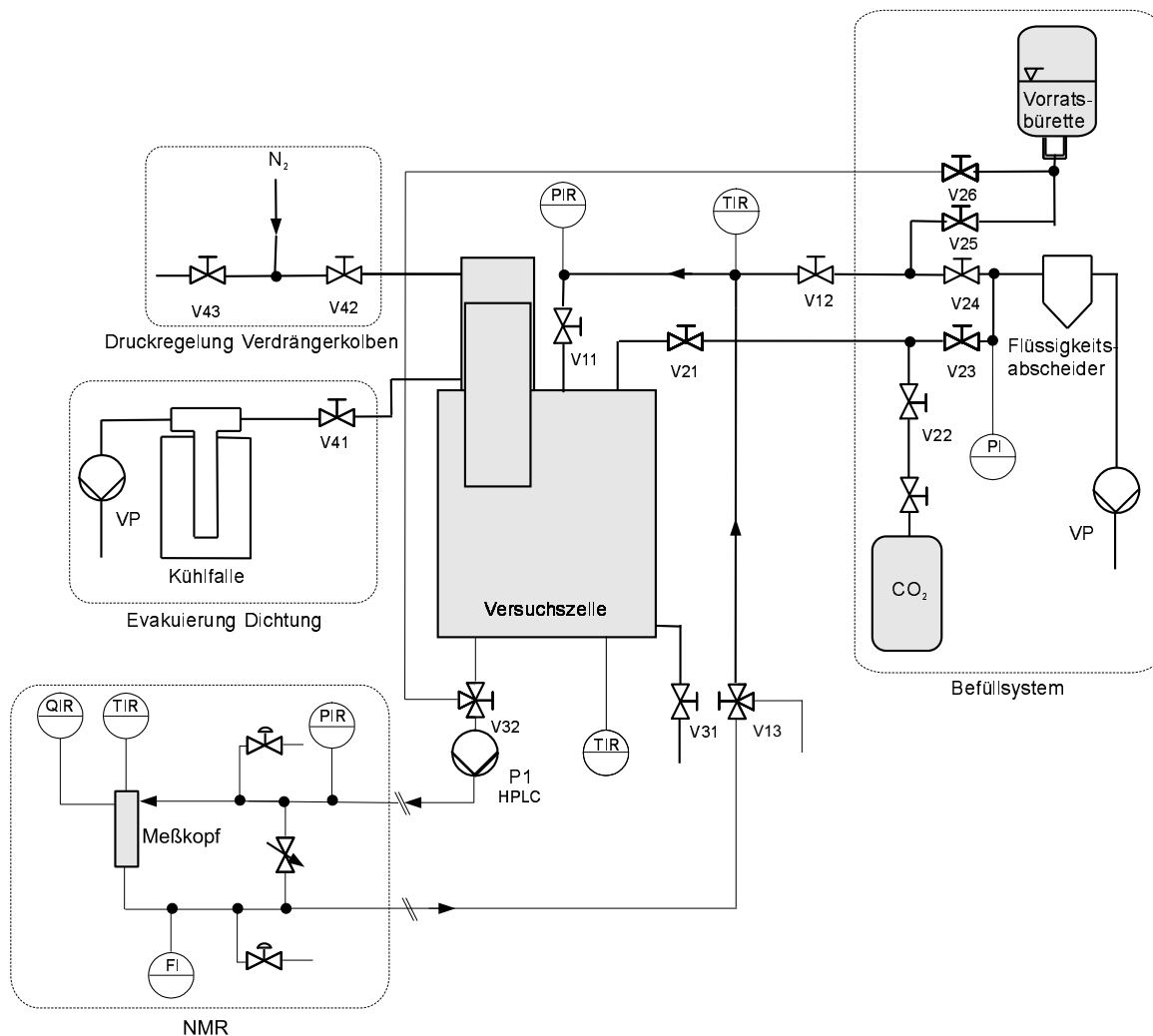


Abbildung 5: Fließbild der Versuchszelle mit Peripherie und NMR-Spektrometer.

3.2.2 Kinetik- und Verweilzeitmessungen

Die Ermittlung des dynamischen Systemverhaltens durch Kinetikmessungen setzt die Kenntnis der Verweilzeitverteilung im System voraus. Hierzu wird in den folgenden Abschnitten sowohl die Vorgehensweise für die Verweilzeit- als auch für die Kinetikexperimente erläutert.

Für die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen ist die Verweilzeitverteilung durch den Transport der Probe von der Messzelle zum Ort der Konzentrationsmessung, dem Probenkopf, interessant. Dominant ist dabei der Einfluss der laminaren Strömung in der Kapillaren (vgl. Abb. 6). Zusätzlich spielen Verwirbelungen in den durchströmten Ventilen sowie Querschnittsänderung beim Ein- und Austritt in die Probenzelle (Channelling, siehe auch Abschnitt 5.3 und Abb. 24) eine Rolle.

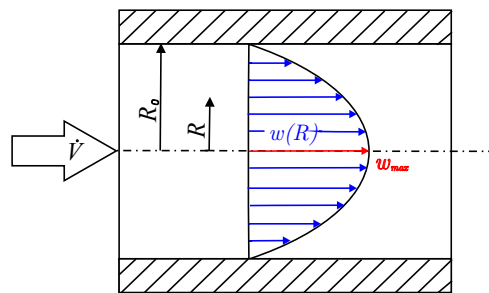


Abbildung 6: Laminares Strömungsprofil eines Rohres.

Üblicherweise wird eine experimentelle Ermittlung der Verweilzeitverteilung mit Hilfe von sogenannten Markierungssubstanzen durchgeführt. Im Idealfall sind dies Substanzen, die dieselben physikalischen Eigenschaften wie die Probenlösung haben, um reale Bedingungen zu simulieren. Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird häufig eine Sprungfunktion auf das System gegeben und die Sprungantwort analysiert. Die praktische Umsetzung erfolgte hier durch Aufgabe eines Konzentrationssprungs von Amin in Wasser am Eintritt in die Kapillarzuleitung. Hierfür wurde die Kapillarleitung vollständig mit Wasser befüllt, in der Messzelle eine wässrige Aminlösung vorgelegt und die HPLC-Pumpe in Betrieb genommen. Im weiteren Verlauf des Experiments wurden am NMR-Spektrometer in regelmäßigen Abständen ^1H -Spektren aufgenommen, die den Konzentrationsverlauf über der Zeit zu diskreten Zeitpunkten wiedergeben. Solch ein Konzentrationsverlauf entspricht einer Sprungantwort des Systems. Eine Erläuterung der Auswertung wird in Abschnitt 3.3 ausgeführt.

Die Durchführung der Kinetikmessung läuft im Prinzip analog zu den Verweilzeitversuchen ab. Die Messzelle dient zur Vorlage der wässrigen Aminlösung. Nach Zugabe von CO_2 aus dem Vorratsbehälter wird der Inhalt der Messzelle durch den Magnetrührer homogenisiert und der Umpumpvorgang durch die NMR-Zuleitung gestartet. Es werden kontinuierlich zu bestimmten Zeitpunkten Spektren aufgenommen. Auf die Auswertung von ^{13}C -Spektren muss bei diesen Messungen verzichtet werden, da die Zeit für die Aufnahme von auswertbaren ^{13}C -Spektren um ein Vielfaches größer ist als jene, die das System zur Einstellung von Stationarität benötigt.

3.2.3 Vorgehensweise bei NMR-Messungen

Die Experimente in dieser Arbeit werden bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken und Spezieskonzentrationen durchgeführt. Da die Versuchsbedingungen direkten Einfluss auf das Magnetfeld und somit die Qualität der Messwerte haben, müssen für präzise Messungen vor jedem Experiment einige Einstellungen bzw. Vorarbeiten vorgenommen werden.

3.2.3.1 Ablauf der NMR-Messungen In der Vorbereitungsphase werden zunächst die Frequenzen zur Anregung der Probenlösung mittels der Magnetfeldspule optimal eingestellt (Tuning). Zur Vermeidung von Radiation Damping (siehe 2.4.3.3) kann gezielt vertunt werden, was jedoch in den durchgeführten Experimenten keinen sichtbaren Effekt hatte. Im Anschluss daran wird auf die Probenlösung geshimmt (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.4.3.2). Hierzu sind sogenannte Shimmaps erforderlich, die dem Rechner des NMR-Spektrometers detaillierte Informationen über Magnetfeldgradienten für den entsprechenden Probenkopf und die zu untersuchende Lösung liefern. Anhand dieser Informationen kann i.d.R. ein automatischer rechnergesteuerter Shim durchgeführt werden. In Ausnahmefällen können Schwierigkeiten auftreten, die manuelles Shimmen erforderlich machen.

Grundsätzlich laufen alle Gleichgewichtsmessungen nach dem in Tab. 1 dargestellten Messschema ab.

Tabelle 1: Messschema für Gleichgewichtsmessungen.

Nr.	Tätigkeit	Zeitdauer
1	Zudosierung von CO_2 , Homogenisieren der Probenflüssigkeit	1 - 1,5 h
2	manuelles Tunen	5 min
3	automatisches Shimmen	5 min
4	Aufnahme eines ^1H -Spektrums	ca. 1 min
5	Aufnahme eines ^{13}C -Spektrums	ca. 7 h
6	optional: Aufnahme eines gCOSY-Spektrums	ca. 4 h
7	erneutes Homogenisieren der Probenflüssigkeit	10 min
8	Aufnahme eines ^1H -Kontrollspektrums	ca. 1 min

3.2.3.2 Akquisitionsparameter Zahlreiche Parameter sind für die korrekte Aufnahme der Spektren von Bedeutung, die wichtigsten sind:

- Transmitter Offset
- Decoupler Offset
- Sweepwidth
- Number of Transients
- Pre-acquisition Time

Der Transmitter Offset bestimmt die Einstrahlfrequenz der Senderspule und sollte möglichst zentral im Spektrum liegen. Unter der Sweepweite versteht man die Breite des Frequenzbands, in dem Anregung stattfinden soll. Mit dem Decoupler wird eine Aufspaltung der Peaks im ^{13}C -Spektrum in die in Kapitel 2, Abschnitt 2.4.2.2 erwähnten Multiplettstrukturen verhindert. Da die qualitativen Informationen der Multiplettstrukturen nicht zwingend benötigt werden, ist es sinnvoll, diese zugunsten einer besseren quantitativen Auswertung zu unterdrücken. Der Decoupler Offset bestimmt hierbei die Einstrahlfrequenz des Decouplers. Mit Number of Transients wird die Anzahl der gesendeten Impulse pro Spektrum festgelegt. Insbesondere für die ^{13}C -Spektren ist dies hinsichtlich der Auswertbarkeit des Spektrums relevant. Da durch die Seltenheit der ^{13}C -Kerne lediglich kleine Peakflächen resultieren, sind diese in einem einzigen Spektrum vom Grundrauschen nicht zu unterscheiden. Erst die additive Überlagerung der aus mehreren Pulsen bzw. Scans gewonnenen Signale liefert ein integrierbares Spektrum. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist die Zeitspanne, die die Probenlösung benötigt, um vom Anregungs- in den Grundzustand überzugehen. Durch den Parameter Pre-acquisition Time wird die Zeitdifferenz zwischen zwei Anregungsimpulsen bestimmt, die sich wesentlich an der von den Kernen benötigten Relaxationszeit der quarternären C-Atome in Spezies wie CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- und den Carbamaten für den Übergang vom Anregungs- in den Grundzustand orientiert.

3.3 Versuchsauswertung

Im wesentlichen wurde dieselbe Auswertung der Versuche wie bereits in [7] vorgenommen. Die tatsächlichen Massenanteile von Amin und Wasser sowie die CO_2 -Beladung in der Versuchsanlage werden durch Wiegen ermittelt, und die Spektren zur Bestimmung der Speziesverteilung in der Lösung ausgewertet. Erläuterungen zur Versuchsauswertung in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 beziehen sich auf alle Messungen, auf die Unterschiede zwischen Kinetik- und Gleichgewichtsmessungen wird in Abschnitt 3.3.3 eingegangen.

3.3.1 Einwaagenanalyse

Vor Durchführung der Versuche wird im Labor die Aminlösung vorbereitet. Hierbei werden die in der Bürette vorgelegten Mengen der einzelnen Substanzen eingewogen. Relevant für die Messung sind die tatsächlichen Massenanteile unter Berücksichtigung der Totvolumina in der Versuchsanlage. Zum Zeitpunkt des Befüllens der Messzelle befindet sich durch den Spülvorgang Wasser in der Kapillarzuleitung. Dies erhöht den Gesamtwassergehalt der Probenlösung und wird durch eine Bilanzierung berücksichtigt.

Zur Ermittlung der CO₂-Beladung müssen ebenfalls Totvolumina berücksichtigt werden. Für die Berechnung der tatsächlichen CO₂-Beladung pro Mol Amin ist die Kenntnis der genauen Amin- und CO₂-Menge von Bedeutung. Hierzu muss die eingefüllte Masse der Lösung bekannt sein. Daher wird die Bürette vor und nach der Befüllung gewogen. Zusätzlich muss ein Totvolumen in der Verbindungsleitung zwischen Bürette und Messzelle vom Gesamtvolumen abgezogen werden. Um dieses Volumen in eine Masse umzurechnen zu können, wird die Gemischdichte der Lösung bestimmt. Die Berechnung der Dichte erfolgt mit einem Redlich-Kister-Ansatz für das Exzessvolumen mit Parametern nach Hsu et al. [17].

Die Ermittlung der mit jedem Schritt zudosierten CO₂-Masse erfolgt ebenfalls durch Wiegen der CO₂-Patrone vor und nach jeder Befüllung. Auch hier ist ein Totvolumen in der Zuleitung zur Messzelle zu berücksichtigen. Die Berechnung der CO₂-Menge des Totvolumens erfolgt mit dem idealen Gasgesetz, was wegen der geringen Mengen und entsprechender Temperatur und Druck in diesem Fall als ausreichend genau betrachtet werden kann.

Angaben zu Totvolumina und Dichteberechnung finden sich im Anhang B.

3.3.2 Spektrenauswertung

Zur Auswertung der NMR-Spektren müssen diese eingehend analysiert werden. Hierbei spielen u.a. die Identifikation der Peaks und die Berechnung der Konzentrationen aus den Intensitäten eine wesentliche Rolle.

3.3.2.1 Peakidentifikation Zur quantitativen Auswertung der Versuchsergebnisse müssen vorab die einzelnen Peaks eines Spektrums je nach Kernsorte (¹H oder ¹³C) den entsprechenden Spezies zugeordnet werden. Des Weiteren muss die genaue Position der Kerne im Molekül bestimmt werden. Dies ist für alle gewöhnlichen Komponenten und Ionen wie z.B. Wasser, Carbamat, Amin, CO₂ und das Hydrogencarbonation ohne weiteres möglich, da die Struktur der Standardspezies in den analysierten CO₂-beladenen Alkanolaminlösungen bekannt ist. Schwierigkeiten bereiten hauptsächlich die Nebenprodukte, da ihre chemische Struktur i.a. nicht vorher bekannt ist. Durch die Autoprotolyse des Wassers entstehende H⁺- und OH⁻-Ionen können im ¹H-Spektrum nicht von Wasser getrennt detektiert werden. Zusätzlich sind aufgrund des schnellen Ladungsaustausches zwischen den protonierten und nicht protonierten Aminen diese im Spektrum nicht unterscheidbar. Es kann folglich nur die Summe der Konzentrationen dieser beiden Spezies ermittelt werden. Mit den in Kapitel 2, Abschnitt 2.4.2

beschriebenen Methoden erfolgte so die Zuordnung der einzelnen Peaks für alle Aminsysteme ohne große Schwierigkeiten.

Qualitative Informationen wurden in [7] bereits intensiv ausgewertet. In der vorliegenden Arbeit konnte die Spektrenbestimmung mit Hilfe dieser Erfahrungswerte schnell und effizient gestaltet und das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung von Nebenprodukten gerichtet werden. Im folgenden soll anhand eines ^1H -, ^{13}C - und gCOSY-Spektrums einer MDEA-Lösung exemplarisch das prinzipielle Vorgehen bei der Spektrenanalyse skizziert werden. Weitere Spektren, u.a. mit Nebenprodukten, sind im Anhang D dokumentiert.

Im dem in Abb. 7 gezeigten ^1H -Spektrum kann zunächst aufgrund seiner Größe der Lösungsmittelpeak bei $\delta = 3,8$ ppm identifiziert werden. Hin zu kleineren chemischen Verschiebungen folgen zunächst zwei gleich große Triplettspeaks und bei ca. 1,75 ppm ein etwas größerer Singulettpeak. Die beiden Triplettspeaks können wegen ihrer identischen Größe und der durch die Triplettsstruktur und in den 2D-Spektren (siehe Abb. 8) erkennbaren Kopplung miteinander als CH_2 -Gruppen des MDEA-Moleküls bestimmt werden. Nach dem Ausschlussprinzip verbleibt für den letzten Peak die CH_3 -Gruppe des MDEA-Moleküls. Diese Annahme wird durch die Singulettstruktur des Peaks gestützt, da Kopplungen über ein Stickstoffatom hinweg i.a. nicht sichtbar sind. Prinzipiell sind alle Spezies, die H-Kerne besitzen, in einem ^1H -Spektrum erkennbar. Aufgrund der Fähigkeit der verschiedenen Gruppen $-\text{OH}$ und $-\text{NH}$ oder auch Ionen wie HCO_3^- , H^+ und OH^- , Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, verschwindet deren Signal vollständig im Peak des Wassers. Diese Molekülgruppen können einzeln nicht quantifiziert werden.

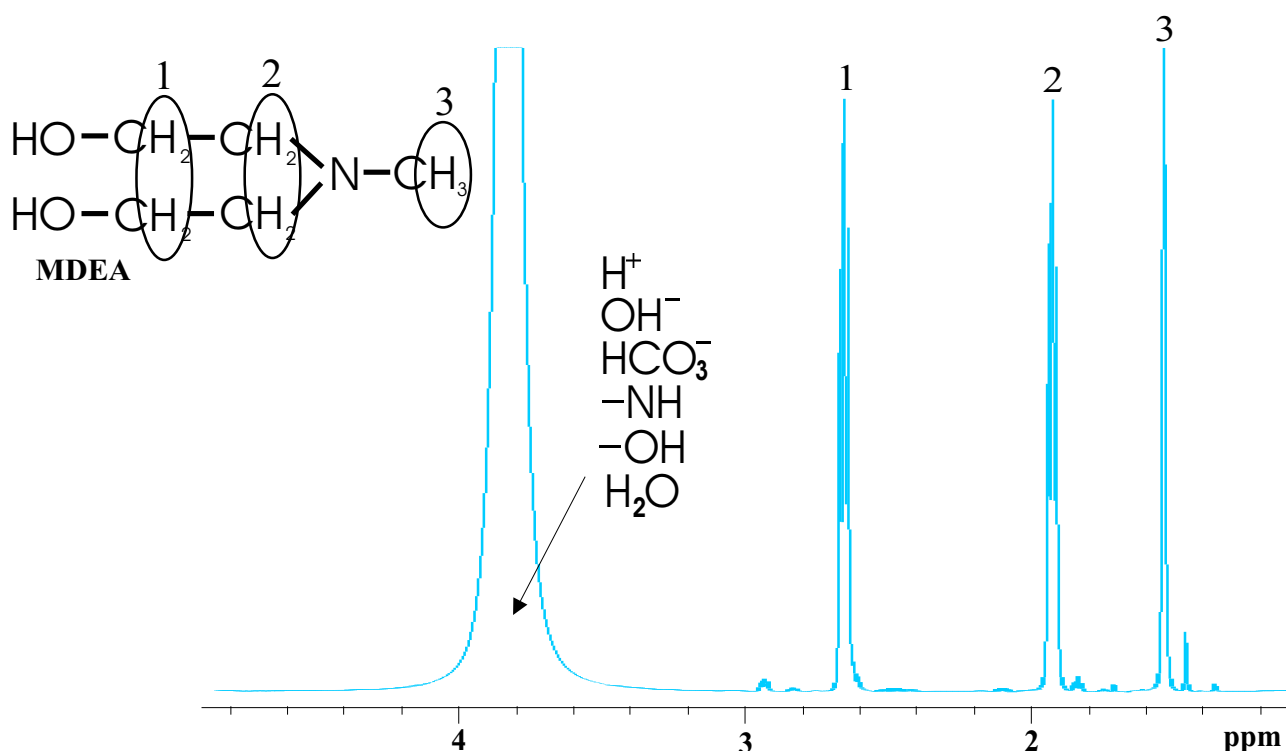


Abbildung 7: ^1H -Spektrum einer wässrigen MDEA-Lösung, $x_{\text{MDEA}} = 0,2$ g/g, $T = 20$ °C, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,67$ mol $_{\text{CO}_2}$ /mol $_{\text{MDEA}}$.

Im gCOSY-Spektrum zur Betrachtung der Kopplung von H-Kernen über C-C-Bindungen wird die bereits festgestellte Bindung zwischen den mittleren beiden Peaks des ^1H -Spektrums durch den ausgeprägten Kopplungspeak bestätigt, siehe Abb. 8.

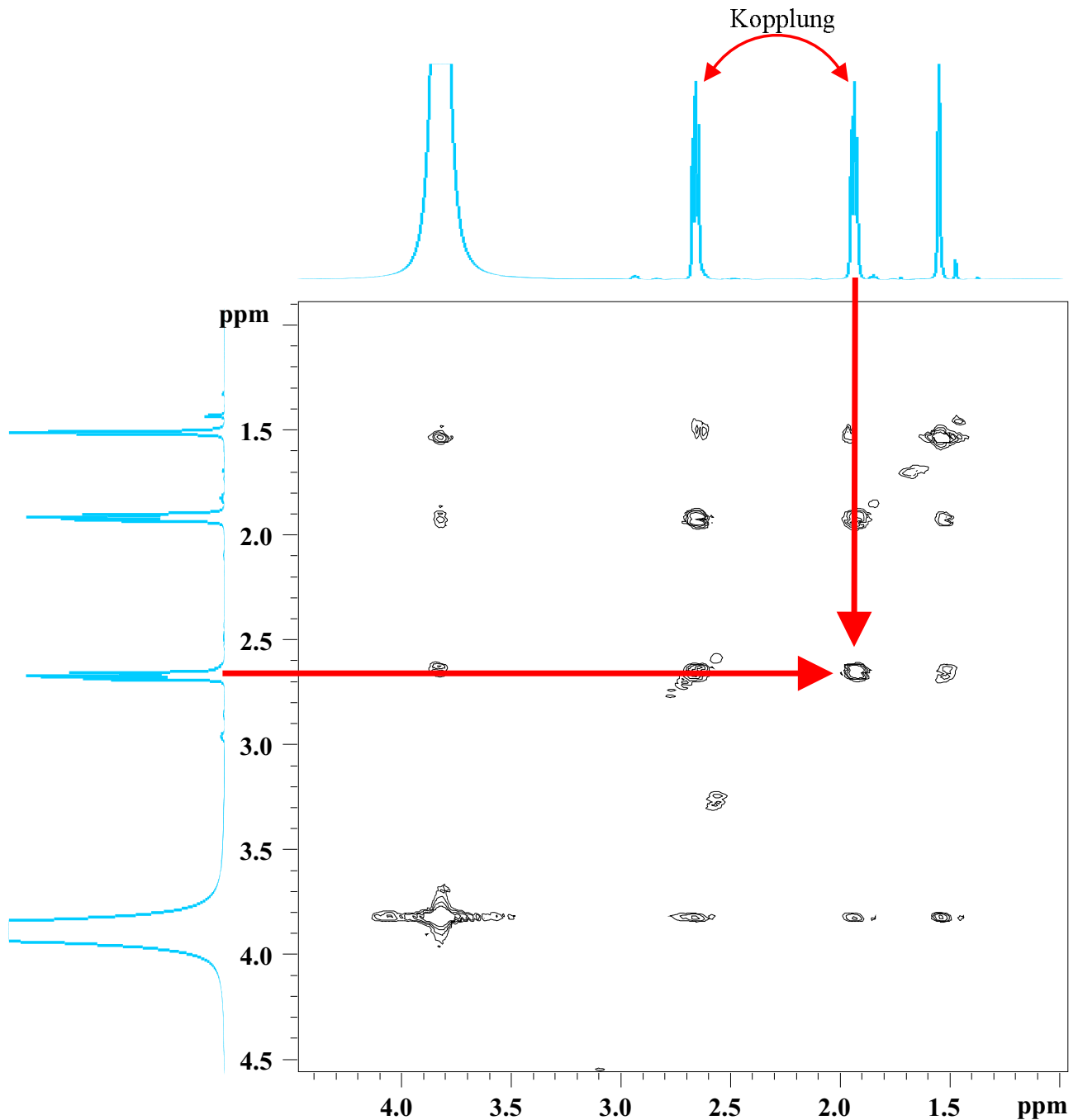


Abbildung 8: gCOSY-Spektrum einer wässrigen MDEA-Lösung, $x_{\text{MDEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,67 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$.

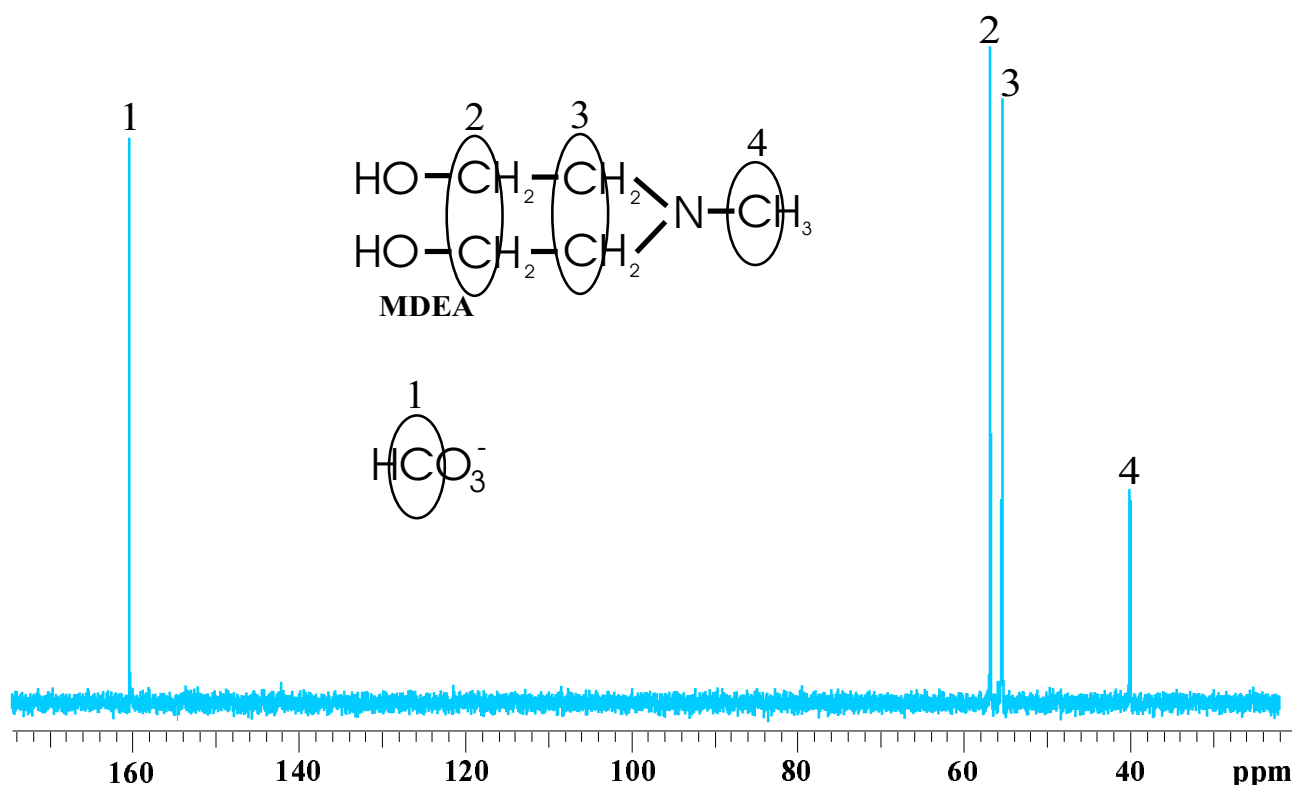


Abbildung 9: ^{13}C -Spektrum einer wässrigen MDEA-Lösung, $x_{\text{MDEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,67 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$.

Im ^{13}C -Spektrum (Abb. 9) ist die Identifikation der Peaks wesentlich schwieriger. I.a. dienen die Multiplettstrukturen sowie das gHSQC-Spektrum zur Peakbestimmung. Da aber die Multiplettstrukturen zugunsten der quantitativen Auswertbarkeit unterdrückt werden und das gHSQC-Spektrum mit vertretbarem Aufwand meist nur teilweise auswertbar ist, wird das Spektrum hier vorzugsweise mit Hilfe des bereits in Kapitel 2 erwähnten Programms zur Spektrenvorhersage bestimmt. Dieses Programm liefert die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Gruppen mit C-Kernen, die dann mit dem Spektrum aus der Analyse abgeglichen werden können. Hiermit können die verbleibenden Komponenten im ^{13}C -Spektrum eindeutig zugeordnet werden.

3.3.2.2 Quantitative Auswertung Wie bereits im vorigen Abschnitt ausgeführt, stehen bestimmte Peaks eines Spektrums i.d.R. für ganze Molekülgruppen. Die magnetische Äquivalenz mancher Kerne führt zu identischen Eigenschaften der Spezies und somit zur selben chemischen Verschiebung. Zur Auswertung der Peaks muss daher die Anzahl der Kerne mit identischen Eigenschaften bekannt sein, um die Peakflächen der Gruppen in Spezieskonzentrationen umrechnen zu können. In Abb. 10 wird verdeutlicht, inwieweit sich dieser Sachverhalt auf die Ermittlung der Konzentration von DEA in einer DEA-Lösung auswirkt.

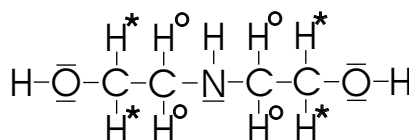


Abbildung 10: Protonen eines DEA-Moleküls mit identischer chemischer Verschiebung.

Die mit gleichen Symbolen markierten Molekülgruppen in Abb. 10 des DEA-Moleküls sind NMR-technisch äquivalent. Bei der Konzentrationsberechnung von DEA muss berücksichtigt werden, dass z.B. beim Peak für die vier mit Sternen markierten Protonen in die Konzentrationsberechnung von DEA entsprechend ein Viertel dieser Peakfläche eingeht. Analog wird diese Vorgehensweise für alle weiteren Systeme bei jeder Komponente angewandt.

Bei der Auswertung der Spektren muss berücksichtigt werden, dass die beiden Spektren keine absoluten Konzentrationen, sondern nur relative Verhältnisse im jeweiligen Spektrum wiedergeben können. Hieraus folgt, dass zur Ermittlung der Gesamtmolanteile ein Bezug zwischen den beiden Spektrenarten vorgenommen werden muss (siehe Anhang B.3). In dieser Arbeit wurden die Intensitäten des ^{13}C -Spektrums auf die des ^1H -Spektrums umgerechnet. Hierzu muss es eine Referenz geben, die für die gegebenen Systeme durch die Peaks der Amine und ggf. Carbamate zur Verfügung steht, da sie in beiden Spektren vorkommen. Die Verarbeitung und Auswertung der Messdaten wurde mit Hilfe eines EXCEL-Sheets vorgenommen, das in einer früheren Arbeit [7] erstellt und in dieser Arbeit erweitert wurde. Detaillierte Gleichungen zur Umrechnung werden in Anhang B angegeben.

3.3.3 Kinetik- und Verweilzeitmessungen

Zur Auswertung der Verweilzeitmessungen wurde der erhaltene Konzentrationsverlauf mit einem theoretisch berechneten Konzentrationsverlauf aus [14] verglichen. Zugrundegelegt wird hierin ein laminares Geschwindigkeitsprofil (Gleichung 29) über dem Rohrradius eines stationär durchströmten Rohres. Es ergibt sich mit der mittleren Verweilzeit $\tau = V_L/\dot{V}$ folgender Verlauf der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ über der Zeit t :

$$F(t) = \frac{c_{Amin}^{aus}}{c_{Amin}^{ein}} = \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-2}\right), t \geq \tau/2 \quad (4)$$

$t = \tau/2$ entspricht der minimalen Verweilzeit eines Volumenelements, das sich mit der Maximalgeschwindigkeit eines laminaren Rohrprofils (siehe auch Abb. 6) entlang der Rohrachse bewegt. Systemtheoretisch betrachtet handelt es sich hierbei um die Totzeit zwischen Ein- und Ausgangssignal des Systems. Gleichung 4 ist nur für Zeiten definiert, die größer als die minimale Verweilzeit bzw. Totzeit sind.

Mit Hilfe der Verweilzeitverteilung des Systems ist es möglich, die reaktionskinetischen Vorgänge in den Amin- H_2O - CO_2 -Systemen zu untersuchen.

3.3.4 Fehleranalyse der NMR-Experimente

Bei der Auswertung der Spektren kam es speziell bei höheren Beladungen zu Ungenauigkeiten bei den Messungen. Die Überlagerungen und Verzerrungen im Spektrum erschwerte u.a. die Bestimmung der Integrationsgrenzen einzelner Peaks.

Zum Abgleich wurde die aus den Spektren berechnete CO_2 -Beladung mit der aus der Einwaage verglichen. Die Differenz zwischen der pauschalen Beladung aus Einwaage und Spektren betrug maximal 5 - 10%. Nur in Ausnahmefällen wurden Abweichungen der Beladung von über 10 % festgestellt. Diese Punkte gingen nicht in die Auswertung mit ein.

Die Auswertung des Wasserpeaks im ^1H -Spektrum gestaltete sich in den Messungen als schwierig, da dieser auch Protonen aus HCO_3^- sowie den -OH und -NH-Gruppen und anderen Spezies wie Nebenprodukten enthält und Verzerrungen des Peaks durch Radiation Damping sich aufgrund seiner Größe am stärksten auf die Qualität der Messergebnisse auswirken. Gerade bei höheren Temperaturen zeigte sich, dass die Wasserkonzentration aus den Spektren bei der Auswertung nicht als konstant errechnet werden konnte.

Nebenproduktpeaks konnten in der Auswertung der Spektren z.T. nicht von den Peaks der Hauptkomponenten getrennt werden. Sie waren zwar erkennbar, jedoch weder manuell noch durch Näherung mit Gauss-Lorentz-Funktionen zu trennen. In den meisten Fällen konnte eine Zusammengehörigkeit mit anderen freiliegenden Nebenproduktpeaks durch 2D-Spektren festgestellt und die Flächen der Peaks nachberechnet werden.

4 Modellierung und Simulation

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Ansätzen zur Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts (engl.: vapor-liquid-equilibrium, kurz: VLE) und des Dissoziationsgleichgewichts der untersuchten Amin-Wasser-CO₂-Systeme. In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Modelle aus der Literatur herausgegriffen, um diese mit den Experimenten zu vergleichen.

Die Modelle stammen aus verschiedenen Veröffentlichungen [2, 10, 31] und werden im Folgenden näher erläutert. Alle verwendeten Modelle beschreiben Dissoziationsvorgänge in der Flüssigphase durch Gleichgewichtsreaktionen der beteiligten Spezies, deren Modellierung insbesondere wegen der Elektrolyteigenschaften der Lösung schwierig ist. Abb. 11 zeigt das VLE in allgemeiner Form bestehend aus den Gleichgewichtsreaktionen in der Flüssigphase sowie den Phasengleichgewichten der beteiligten Stoffe Wasser, CO₂ und des jeweiligenamins.

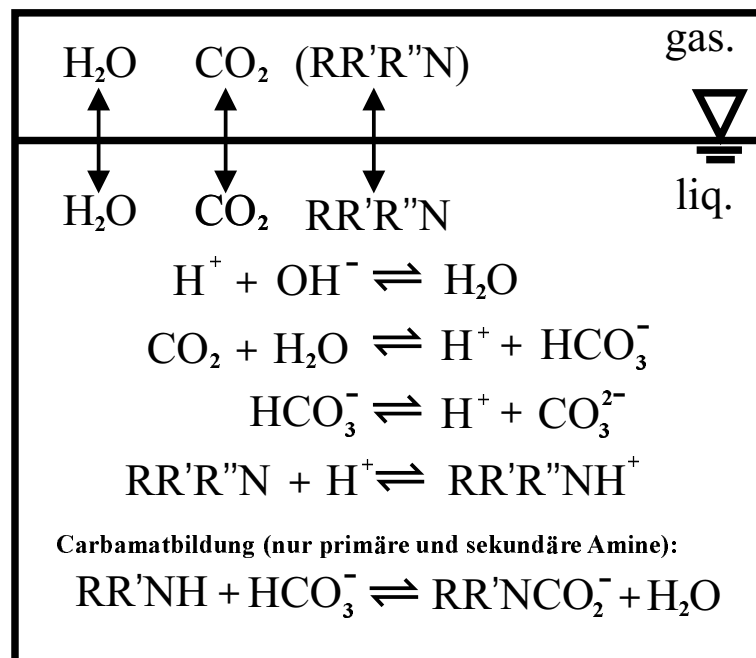


Abbildung 11: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Amin-H₂O-CO₂-Systemen mit Reaktionen in der Flüssigphase.

4.1 Modellgleichungen

Die hier angegebenen Modellgleichungen sind für VLEs aller untersuchten Systeme gültig. Sie beziehen sich insbesondere auf primäre und sekundäre Amine, also solche, die ein Carbamat bilden. Durch Streichen der Bilanzterme für Carbamat sowie der Carbamatbildungsreaktion können sie ebenso auf tertiäre Amine angewandt werden.

Folgende Gleichungen sind für die Bestimmung des VLE von Bedeutung:

Phasengleichgewichte:

Phasengleichgewicht für CO₂ (Henry'sches Gesetz):

$$H_{CO_2, H_2O} \exp\left(\frac{v_{CO_2}^\infty (p - p_{LM}^s)}{\mathcal{R}T}\right) m_{CO_2} \gamma_{CO_2} = p y_{CO_2} \varphi_{CO_2} \quad (4)$$

Phasengleichgewicht für H₂O (Raoult'sches Gesetz):

$$p_{H_2O}^s \varphi_{H_2O}^s \exp\left(\frac{v_{H_2O}^s (p - p_{LM}^s)}{\mathcal{R}T}\right) m_{H_2O} \gamma_{H_2O} = p y_{H_2O} \varphi_{H_2O} \quad (5)$$

Phasengleichgewicht für Amine (Raoult'sches Gesetz):

$$p_{Amin}^s \varphi_{Amin}^s \exp\left(\frac{v_{Amin}^s (p - p_{LM}^s)}{\mathcal{R}T}\right) m_{Amin} \gamma_{Amin} = p y_{Amin} \varphi_{Amin} \quad (6)$$

Reaktionsgleichgewichte:

$$K = \prod_i (m_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (7)$$

für die Reaktionen aus Abb. 11. Eine auf die Modelle zugeschnittene Ausführung der Gleichungen ist im Anhang C dargestellt.

Schließbedingung der Gasphase:

$$y_{H_2O} + y_{CO_2} + y_{Amin} = 1 \quad (8)$$

Bilanzgleichungen der Flüssigphase in Molalitäten:

CO₂-Bilanz:

$$m_{CO_2} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{Carb} = \tilde{m}_{CO_2} \quad (9)$$

H₂O-Bilanz:

$$m_{H_2O} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} = \tilde{m}_{H_2O} \quad (10)$$

Aminbilanz:

$$m_{Amin} + m_{AminH^+} + m_{Carb} = \tilde{m}_{Amin} \quad (11)$$

Elektroneutralitätsbedingung der Flüssigphase:

$$\begin{aligned} z_{OH^-} m_{OH^-} + z_{H^+} m_{H^+} + z_{AminH^+} m_{AminH^+} + \\ + z_{Carb} m_{Carb} + z_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-} + z_{CO_3^{2-}} m_{CO_3^{2-}} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Um den Lösungsaufwand für das Modell im Rahmen zu halten, wurden bereits in der Aufstellung der Bilanzgleichungen einige Annahmen getroffen. Ionen verflüchtigen sich bei den betrachteten Temperaturen und Drücken wegen starker Wechselwirkungen nicht aus der Flüssigphase und sind somit nicht in der Gasphase vertreten. Die Stoffmengen in der Gasphase werden als verschwindend angenommen, da im Experiment keine Gasphase existiert. Die pauschale Molalität der Flüssigphase für CO₂ entspricht aus diesem Grund der Summe aus den wahren Molalitäten der Spezies CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ und dem jeweiligen Carbamat (Gleichung 9). Analog gilt dies für die Bilanz des Amins (Gleichung 11). Für die Wasserbilanz kann wegen Größenordnungsunterschieden zwischen den wahren Molalitäten der Ionen und der des Wassers $\tilde{m}_{H_2O} = m_{H_2O}$ gesetzt werden.

Für jedes Modell wurden zusätzlich einige weitere, vereinfachende Annahmen getroffen, die sich jedoch von Modell zu Modell unterscheiden. Ferner werden weitere Gleichungen aus G^E-Modellen zur Beschreibung der Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten und Zustandsgleichungen für die Fugazitätskoeffizienten benötigt.

In den folgenden Abschnitten werden die drei verwendeten Modellansätze vorgestellt, und deren Eigenschaften erläutert. Hierbei ist zu beachten, dass in den verschiedenen Modellansätzen von Park et al., dem erweiterten Pitzer-Modell und dem Elektrolyt-NRTL-Modell jeweils unterschiedliche Konzentrationsmaße verwendet wurden, was durch die aus der Literatur in verschiedenen Konzentrationsmaßen gegebenen Gleichgewichtskonstanten und Modellparameter vorgegeben ist. Die Umrechnung zwischen den Konzentrationsmaßen ist i.d.R. sowohl für die Gleichgewichtskonstanten als auch für Modellparameter und somit für das gesamte Gleichungssystem möglich.

4.1.1 Park-Modell mit Pseudo-Gleichgewichtskonstanten

Zu einer ersten Abschätzung der Messergebnisse wurde bereits in [7] eine Modellrechnung mit Pseudo-Gleichgewichtskonstanten durchgeführt. Der Gleichungssatz sowie die Pseudo-Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen stammen von Park et al. [31]. Vereinfachend wird in dieser Betrachtung ideales Verhalten der Lösung mit $\gamma_i = 1$ angenommen. Hieraus folgt für die Aktivität $a_i = c_i$, sie entspricht in diesem Fall der Molarität, da sämtliche Gleichgewichtskonstanten molaritätsbasiert sind. Es folgt für die Gleichgewichtsreaktionen:

$$K = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (13)$$

Die Gleichgewichtskonstanten für die Protonierungs- und Carbamatbildungsreaktion sind scheinbare Konstanten, die an VLE-Daten angepasst wurden, alle weiteren Gleichgewichtskonstanten, z.B. für die Dissoziationsreaktionen der Kohlensäure und oder die Autoprotolyse des Wassers, wurden von Park et al. aus der Literatur entnommen und als scheinbare Gleichgewichtskonstanten verwendet. Die Nichtidealitäten, welche in konzentrierten Elektrolytlösungen auftreten, gehen lediglich in den Protonierungs- und Carbamatbildungskonstanten aus [31] ein. Für die Modellierung wurde bereits im Vorfeld ein Programm unter MATLAB³ erstellt und in dieser Arbeit erweitert. Im Gleichungssystem wurden lediglich die Konzentrationen in der Flüssigphase aus den Gleichungen 7, 9, 11, und 12 berechnet. Damit stehen für Lösungen mit primären und sekundären Aminen bei acht unbekannten Flüssigphasenkonzentrationen fünf Gleichungen aus Reaktionen sowie die Bilanzen für Amin und Kohlendioxid und die Elektroneutralitätsbedingung zur Verfügung, für Systeme mit tertiären Aminen sind es analog sieben Spezies und vier Reaktionen. Das Gleichungssystem ist hiermit vollständig bestimmt. Für einen Vergleich der CO_2 -Partialdrücke p_{CO_2} in der Gasphase unter den verwendeten Modellen berechnete das Programm diesen aus der CO_2 -Konzentration in der Flüssigphase durch das vereinfachte Henry'sche Gesetz mit idealer Gas- und Flüssigphase:

$$H_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} \quad (14)$$

Die Pseudo-Gleichgewichtskonstanten für die Aminreaktionen der MEA- und DEA-Systeme sowie die Henry-Konstante wurden allesamt der Veröffentlichung [31] entnommen. Da mit dem ursprünglichen Park-Modell lediglich Vorhersagen für MEA- und DEA-Systeme möglich sind, wurde es mit einer Protonierungskonstante für MDEA-Systeme von Anufrikov et al. [1] für MDEA-Systeme erweitert. Wie schon bei der experimentellen Auswertung in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.1 wurde die Dichte der unbeladenen Lösung mit Hilfe der Redlich-Kister-Gleichung aus [17] berechnet.

³Mathematisches Softwaretool der Firma Math Works, Inc., Natick, Massachusetts, USA.

4.1.2 Erweitertes Pitzer-Modell

Zur genaueren Berechnung der Vorgänge in den betrachteten Systemen wurden die Wechselwirkungen der Elektrolytlösung mit Hilfe des G^E -Modell nach Edwards et al. [11] (kurz: erweitertes Pitzer-Modell) beschrieben:

$$\frac{G^E}{n_{H_2O}\Re T} = f_1(I) + \sum_{j \neq w} m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_{j \neq w} m_i m_j m_k \tau_{ijk} \quad (15)$$

mit

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{\Re T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (16)$$

folgt für die Aktivitätskoeffizienten für Ionen und gelöste Spezies:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{(m)} = & -A_\varphi z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right) + 2 \sum_{j \neq w} m_j \left(\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} f_2(I) \right) \\ & - f_3(I) z_i^2 \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k \beta_{jk}^{(1)} + 3 \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_j m_k \tau_{ijk} \end{aligned} \quad (17)$$

In diesem Ansatz stellt der von Pitzer erweiterte klassische Debye-Hückel-Ansatz den Ausgangspunkt dar. Die Debye-Hückel-Theorie ist theoretisch fundiert, die Wechselwirkungen folgen hier aus den Gesetzen der Elektrostatik. Mit dem Debye-Hückel-Term werden langreichweitige Wechselwirkungen der Ionen in idealen, hochverdünnten Elektrolytlösungen nur als Funktion der Ionenstärke I und verschiedener Naturkonstanten beschrieben. Zur Verbesserung des Debye-Hückel-Terms schlug Pitzer eine Erweiterung mit zwei konstanten empirischen Parametern vor. Bei höheren Konzentrationen können zudem kurzreichweitige Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden. Der Übergang zu einem G^E -Modell wurde durch eine Taylorreihenentwicklung um den Entwicklungspunkt des Pitzer-Debye-Hückel-Terms von Edwards et al. [11] realisiert. Die binären und ternären Wechselwirkungsparameter aus dieser Reihenentwicklung ermöglichen eine bessere Beschreibung des Realverhaltens von Elektrolytlösungen. Durch Anpassung der Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$ sowie τ_{ijk} an Messwerte gehen stoffspezifische Eigenschaften in die Aktivitätskoeffizienten ein. Die Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$ und τ_{ijk} , der osmotische Koeffizient A_φ , die Terme $f_1(I)$, $f_2(I)$, $f_3(I)$, $\lambda_{ij}(I)$ und die Gleichgewichtskonstanten K sind im Anhang C.2 aufgeführt. Die Herkunft der Parameter wird ebenfalls im Anhang C.2 angegeben.

Bei Verwendung dieses G^E -Modells ergibt sich eine Normierung des chemischen Potentials nach Henry, für $m_i \rightarrow 0$ folgt $\gamma_i \rightarrow 1$. Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser kann thermodynamisch konsistent über die Gibbs-Duhem-Gleichung berechnet werden.

Für die Berechnung der Gasphasenkonzentrationen wurde das Raoult'sche Gesetz für das Amin (Gleichung 6) aufgrund des niedrigen Dampfdruckes der Amine vernachlässigt, d.h. es befinden sich nach den Modellvorhersagen im relevanten Temperaturbereich keine Amine in der Gasphase ($y_{Amin} = 0$). In den Korrekturtermen der Phasengleichgewichtsbedingungen treten die Größen $v_{H_2O}^s$, p_{LM}^s und $v_{CO_2}^\infty$ auf. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe von Korrelationen aus verschiedenen Veröffentlichungen [8, 38]. Die Henrykonstante H_{CO_2, H_2O} stammt aus [36], die Fugazitätskoeffizienten φ_{CO_2} und φ_{H_2O} wurden durch eine nach dem ersten Glied abgebrochenen Virialgleichung (siehe Anhang Gln. 54, 55) berechnet. Zur Verbesserung der Konvergenz und Rechenbarkeit des Modells wurde das Gleichungssystem logarithmiert, um Größenordnungsunterschiede zwischen den zu berechnenden Variablen zu eliminieren. Die Tabellen 2 und 3 zeigen eine Gegenüberstellung von Unbekannten und Gleichungen.

Tabelle 2: Zahl der Unbekannten im untersuchten System mit primären und sekundären Aminen mit erweitertem Pitzer-Modell (in Klammer = tertiäre Amine).

Variablen	Anzahl
Molalitäten m_i der Flüssigphase	8 (7)
Aktivitätskoeffizienten γ_i	8 (7)
Aktivität von Wasser a_{H_2O}	1
Konzentrationen y_i der Gasphase	2
Fugazitätskoeffizienten φ_i	2
Druck p	1
Summe	22 (20)

Tabelle 3: Zahl der Gleichungen im untersuchten System mit primären und sekundären Aminen mit erweitertem Pitzer-Modell (in Klammer = tertiäre Amine).

Gleichungen	Anzahl
Reaktionsgleichgewichte (Gln.7)	5 (4)
erw. Pitzer-Gleichungen für Aktivitätskoeffizienten (Gln. 17)	8 (7)
Aktivität von Wasser aus Gibbs-Duhem-Gleichung (Gl. 64)	1
Aminbilanz (Gl. 11)	1
CO ₂ -Bilanz (Gl. 9)	1
Elektroneutralitätsbedingung (Gl. 12)	1
Henry'sches Gesetz für das Phasengleichgewicht von CO ₂ (Gl. 4)	1
Raoult'sches Gesetz für das Phasengleichgewicht von H ₂ O (Gl. 5)	1
Virialgleichungen für Fugazitätskoeffizienten (Gl. 54, 55)	2
Schließbedingung der Gasphase (Gl. 8)	1
Summe	22 (20)

4.1.3 Elektrolyt-NRTL-Modell

Ein weiteres G^E -Modell zur Bestimmung von γ_i in Elektrolytlösungen ist das Elektrolyt-NRTL-Modell (kurz: E-NRTL-Modell) nach Chen und Evans [9]. Es ist als Standardmodell im Prozesssimulator ASPEN PLUS implementiert. Der wesentliche Unterschied zwischen dem erweiterten Pitzer-Modell und dem E-NRTL-Modell liegt in den unterschiedlichen G^E -Modellen für die Aktivitätskoeffizienten und der Verwendung einer Redlich-Kwong-Zustandsgleichung für die Fugazitätskoeffizienten. Der Ansatz für die molare Gibbs'sche Exzessenergie g^E lautet wie folgt:

$$g^E = g_{PDH}^E + g_{BORN}^E + g_{NRTL}^E \quad (18)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{g_{NRTL}^E}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} \sum_j G_{jc,a'} \tau_{jc,a'}}{(\sum_{a''} X_{a''}) (\sum_k X_k G_{kc,a'})} \\ & + \sum_a X_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} \sum_j G_{ja,c'} \tau_{ja,c'}}{(\sum_{c''} X_{c''}) (\sum_k X_k G_{ka,c'})} \end{aligned} \quad (19)$$

Die molare Gibb'sche Exzessenthalpie g^E setzt sich aus drei Anteilen zusammen, die durch verschiedenartige Terme beschrieben werden. Wie schon im Modell mit erweitertem Pitzer-Ansatz werden langreichweitige Wechselwirkungen durch einen Pitzer-Debye-Hückel-Term g_{PDH}^E modelliert. Der Born-Term g_{BORN}^E schafft den Übergang vom Referenzzustand für ionische Spezies in unendlicher Verdünnung in reinem Wasser auf die unendliche Verdünnung im gemischten Lösungsmittel, bestehend aus molekularem Amin und Wasser. Schließlich beschreibt g_{NRTL}^E die kurzreichweitigen lokalen Wechselwirkungen und bildet so den Übergang zu einem gewöhnlichen G^E -Modell. Dieser Anteil besteht aus dem gewöhnlichen NRTL-Modell für molekulare Spezies, das um Terme für Ion-Ion, Ionenpaar-Ionenpaar und Ion-Molekül-Wechselwirkungen ergänzt wurde.

Aus den einzelnen Termen für g^E folgen mit Gleichung 16 die Ansätze für die Aktivitätskoeffizienten, auf deren explizite Angabe [2, 3] in der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde. Das Auftreten der Amine in der Gasphase wird in diesem Modell im Gegensatz zum erweiterten Pitzer-Modell durch deren Phasengleichgewicht berücksichtigt. Das E-NRTL-Modell besitzt eine unsymmetrische Normierung, in der die molekularen Spezies im gemischten Lösungsmittel nach Raoult und die ionischen nach Henry in unendlicher Verdünnung in Wasser normiert sind. Des Weiteren treten Inkonsistenzen bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf, da die gemischten Parameter wie z.B. G_{ac} beim Ableiten des G^E -Terms als konstant angenommen werden, obwohl diese mit Hilfe der Spezieskonzentrationen aus anderen Parametern berechnet werden.

Für weitere Informationen über g^E -Terme, Aktivitätskoeffizienten und Fugazitätskoeffizienten sowie zur Herkunft der benötigten Parameter sei auf Anhang C.3 verwiesen.

5 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in experimentellen Untersuchungen und aus Modellvorhersagen folgende Ergebnisse gewonnen:

- Spezieskonzentrationen ternärer Amin-H₂O-CO₂-Systeme aus NMR-Experimenten
- Vergleichsdaten der Spezieskonzentrationen zu den durchgeführten Gleichgewichtsmessungen aus Simulation mit dem Park-Modell, dem erweiterten Pitzer-Modell und dem E-NRTL-Modell
- Modellvorhersagen aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsberechnungen ternärer Amin-H₂O-CO₂-Systeme

Des Weiteren konnten erste Erkenntnisse aus Verweilzeit- und Kinetikversuchen gewonnen werden. Die folgenden Abschnitte dieses Kapitels liefern einen Überblick sowie Erläuterungen zu den Ergebnissen der durchgeführten Arbeiten.

5.1 Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen

In der vorliegenden Arbeit wurden ergänzende Messungen zu [7] durchgeführt. Tab. 4 zeigt das Messprogramm:

Tabelle 4: Messprogramm der Gleichgewichtsmessungen.

Amin	x_{Amin} / g/g	T / °C	\tilde{m}_{CO_2} / mol _{CO₂} /mol _{Amin}
MEA	0,2	20	0,00 - 1,09
MEA	0,3	20	0,00 - 1,10
DEA	0,2	20	0,00 - 1,05
MDEA	0,2	20	0,00 - 1,31
MDEA	0,4	20	0,00 - 1,10
MDEA	0,4	40	0,00 - 0,99
MDEA	0,4	60	0,00 - 0,89

Im Anhang E werden die Spezieskonzentrationen aus Experimenten sowie Modellvorhersagen einander gegenübergestellt und zusammen mit den relativen Abweichungen der Modellvorhersagen von den experimentellen Werten in den Tabellen 22 - 42 dokumentiert. Es befinden sich zudem Diagramme (siehe Abb. 30 - 37) der Systeme MEA-H₂O-CO₂ sowie MDEA-H₂O-CO₂ im Anhang in denen die Werte aus Simulation mit dem Park- und dem E-NRTL-Modell den Messwerten für verschiedene Temperaturen und CO₂-Beladungen gegenübergestellt sind..

5.1.1 System MEA-H₂O-CO₂

5.1.1.1 Messungen und Modellvergleich Für das Ternärsystem MEA-H₂O-CO₂ wurde eine Messreihe mit $x_{MEA} = 0,2$ g/g und $T = 20$ °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. Hierbei stellen die stetigen Kurvenverläufe die mit dem erweiterten Pitzer-Modell berechneten Konzentrationen dar. Die mit dem NMR-Spektrometer gemessenen Werte wurden durch einzelne Punkte dargestellt. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, können die Spezies MEA und MEAH⁺ NMR-technisch nicht unterschieden werden. Die Messwerte stellen somit die Summe der Konzentrationen beider Spezies dar. Zum Vergleich wurde für die Werte der Simulation ebenfalls die Summe gebildet.

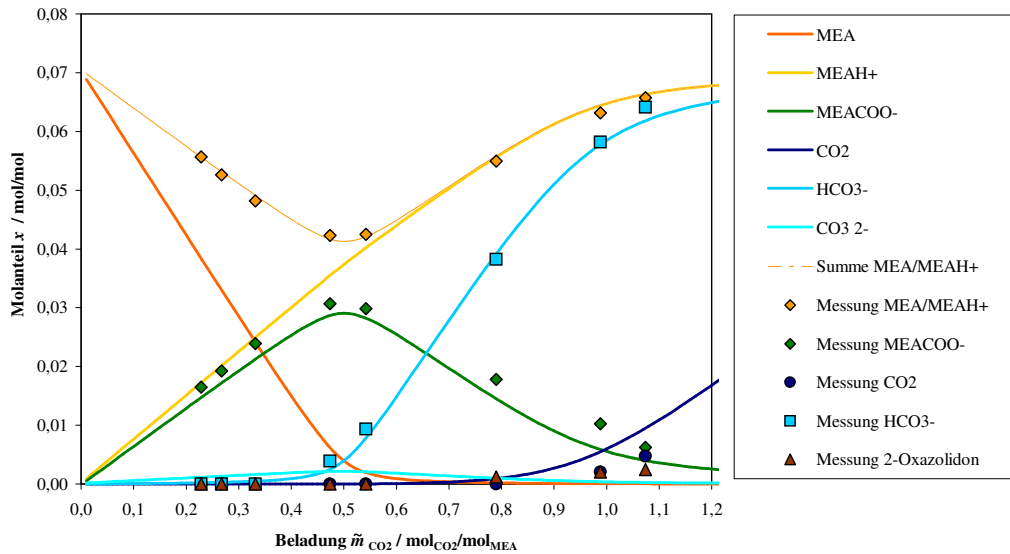


Abbildung 12: Speziesverteilung in wässriger MEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit erweitertem Pitzer-Modell, $x_{MEA} = 0,2$ g/g, $T = 20$ °C.

Im folgenden sollen zuerst allgemein die Kurvenverläufe der einzelnen Spezies diskutiert werden. Für kleine CO₂-Beladungen wird das Kohlendioxid rein chemisch in der Flüssigphase gebunden, es reagiert mit MEA nahezu vollständig zu Carbamat. In gleichen Maße verringert sich die Summenkonzentration aus MEA und MEAH⁺. Da die Lösung zunächst alkalisch ist, wird durch die Hinzugabe des sauren Gases CO₂ das Säure-Base-Gleichgewicht in Richtung kleinerer pH-Werte verschoben. Das protonierbare MEA kann durch die Carbamatreaktion das CO₂ bis zu einem gewissen Grad chemisch binden, bis molekulares MEA bei einer Beladung von $\tilde{m}_{CO_2} = 0,5$ mol_{CO₂}/mol_{MEA} praktisch vollständig umgesetzt ist. Hier erreicht die Carbamatkonzentration ein Maximum, und es beginnt die Bildung von HCO₃⁻. Eine Verschiebung der Gleichgewichte führt zur Verminderung der Carbamatkonzentration und einer verstärkten Bildung von MEAH⁺. Bei höheren Beladungen ist die Lösung nicht mehr imstande weiteres CO₂ chemisch zu binden. Die Absorption von zusätzlichem CO₂ geschieht vorwiegend physikalisch. Zur weiteren Steigerung der Beladung ist dann eine starke Erhöhung des Drucks nötig. In der vorgegebenen Versuchsanordnung konnte ein Maximum von $p = 25$ bar und eine daraus resultierende Beladung von ca. $\tilde{m}_{CO_2} = 1,1$ mol_{CO₂}/mol_{MEA} nicht überschritten werden. Im Bereich hoher Beladung kann sowohl experimentell als auch theoretisch molekulares CO₂ in der Lösung nachgewiesen werden.

Die Bildung von CO_3^{2-} konnte in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden, auch das Modell berechnet nur verschwindende Konzentrationen dieses Ions, das lediglich bei hohen pH-Werten gebildet wird.

Der Vergleich zwischen Messung und Modellrechnung in Abb. 12 zeigt die bereits gute Übereinstimmung der Messwerte mit den berechneten Werten, die insbesondere im Bereich niedriger Beladung sehr gute Vorhersagen treffen. Im Bereich höherer Beladungen zeigen die Carbamat- und Kohlendi-oxidverläufe Abweichungen. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits im Abschnitt 3.3.4, Fehlerana-lyse der NMR-Experimente, diskutiert.

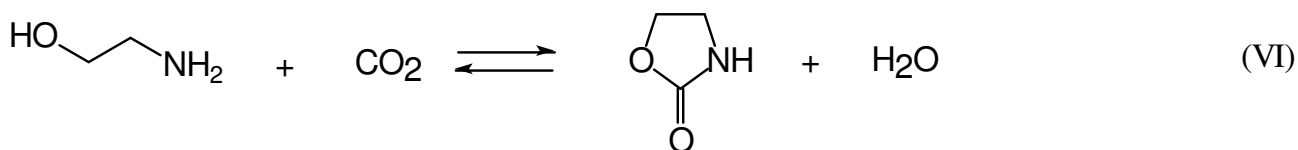
Eine weitere Messreihe des Systems MEA- H_2O - CO_2 wurde ebenfalls bei $T = 20^\circ\text{C}$, jedoch bei hö-herem Aminanteil $x_{\text{MEA}} = 0,3 \text{ g/g}$ aufgenommen. Anhand dieser Versuchsdaten sollen die wesentli-chen Unterschiede zwischen den Vorhersagen der Modelle in drei Diagrammen erläutert werden. Die Diagramme in Abb. 13 zeigen Verläufe der drei Modellierungsansätze. Das Park-Modell zeigt die größte Abweichung zu den Messungen. Hauptsächlich im Bereich höherer Beladungen passen die Aminsummen und die Hydrogencarbonatkurven der beiden G^{E} -Modelle besser zu den gemessenen Werten. Abweichungen ergeben sich im erweiterten Pitzer-Modell bei der Carbamatbildung.

Das erweiterte Pitzer-Modell sagt bei den herrschenden Bedingungen die Entstehung von CO_3^{2-} -Ionen vorher, die aber weder im Experiment noch in den anderen beiden Modellen sichtbare Größenordnun-gen erlangen.

Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der pauschalen Aminkonzentration kaum Auswirkungen auf die qualitativen Verläufe der einzelnen Spezies hat. Wegen der höheren Ausgangskonzentration von MEA sind die Verläufe allgemein im Vergleich zu denen der Messungen mit $x_{\text{MEA}} = 0,2 \text{ g/g}$ in Richtung höherer Konzentrationen gestreckt. Nebenproduktbildung konnte im System mit höherer Aminkon-zentration früher nachgewiesen werden.

5.1.1.2 Nebenprodukte im System MEA- H_2O - CO_2 Neben der Bildung der bekannten Spezies wurde bei den Experimenten ein weiteres stabiles Reaktionsprodukt entdeckt. Dieses Nebenprodukt trat in sehr geringen Konzentrationen auf und konnte erst ab bestimmten Beladungswerten bei der Spektrenauswertung eindeutig quantifiziert werden. Folgende, von Strazisar et al. [40] angegebene Nebenreaktion, in der unter Sauerstoffausschluss die ringförmige Verbindung 2-Oxazolidon entsteht, erschien plausibel.

Reaktion von MEA und CO_2 zu 2-Oxazolidon und Wasser:



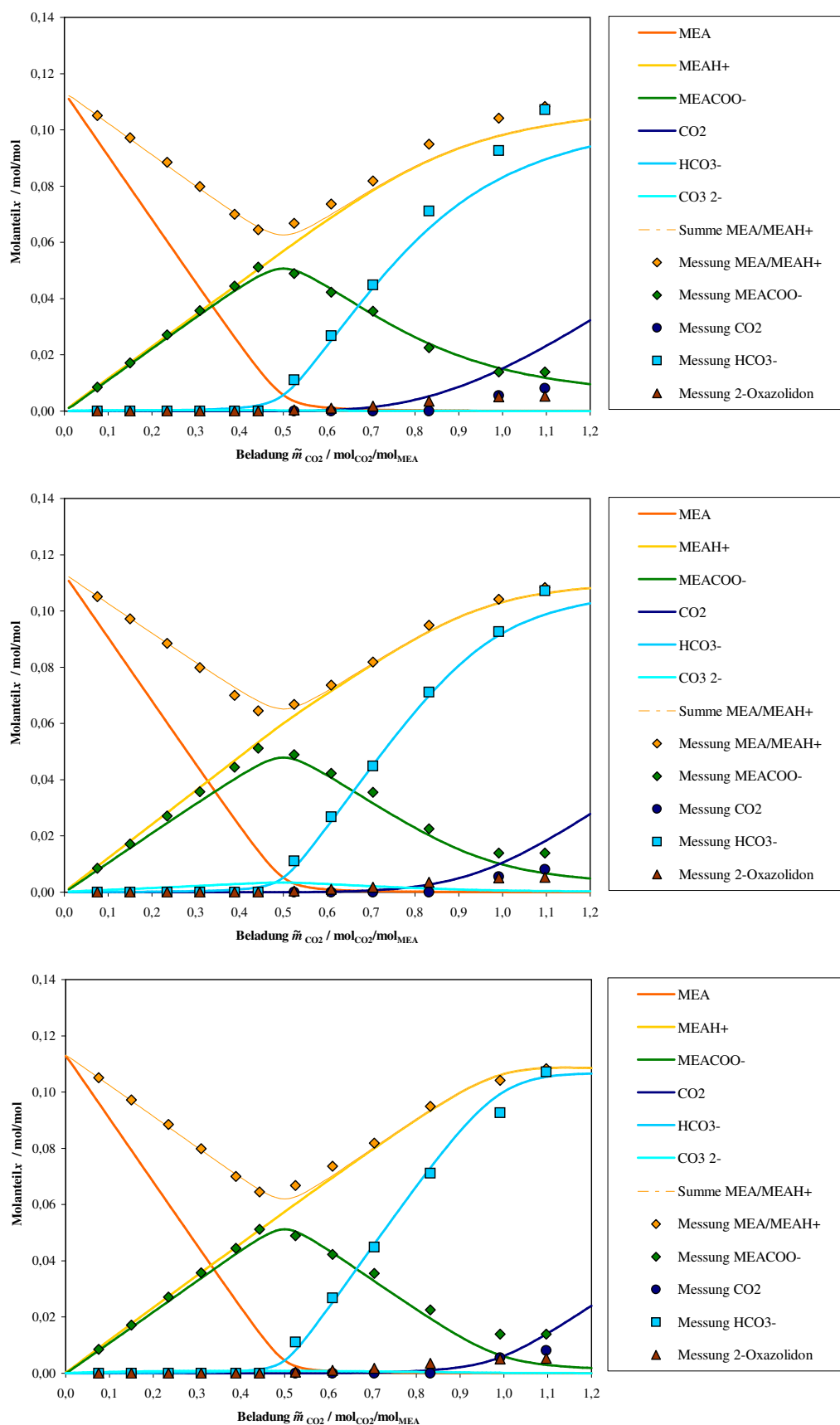


Abbildung 13: Speziesverteilung in wässriger MEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Park-Modell (oben), erweitertem Pitzer-Modell (Mitte) und E-NRTL-Modell (unten) bei $x_{MEA} = 0,3$ g/g, $T = 20^\circ\text{C}$.

Durch die Spektrenvorhersage wurde die Bildung von 2-Oxazolidon weitgehend bestätigt. In [40] wird diese Nebenproduktbildung ebenfalls als sehr wahrscheinlich angenommen. In [7] wird von der Bildung einer Esterverbindung ausgegangen. Diese Esterbildung erscheint aufgrund neuer Erkenntnisse aus Spektren und Spektrenvorhersage eher unwahrscheinlich.

Um bessere Modellvorhersagen für die untersuchten MEA-Systeme zu erhalten, ist es sinnvoll, in zukünftigen Arbeiten Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von 2-Oxazolidon sowie die Carbamatbildungskonstante an die vorhandenen Messdaten aus der vorliegenden Arbeit und aus [7] anzupassen.

5.1.2 System DEA-H₂O-CO₂

5.1.2.1 Messungen und Modellvergleich Zur Ergänzung der Messungen aus [7] wurde das System DEA-H₂O-CO₂ bei $T = 20\text{ °C}$ und einem Aminanteil von 0,2 g/g untersucht. Auffällig sind in den Diagrammen der Abb. 14 die deutlich geringeren Konzentrationen aller Spezies. Sie resultieren aus der höheren Molmasse des Diethanolamins, was im Vergleich zu Monoethanolamin bei gleichen Massenanteilen zu geringeren Molanteilen von DEA führt. Relativ gesehen wird im DEA-System deutlich weniger Carbamat gebildet. Auch die Lösungsgeschwindigkeit des CO₂ bei der Aufgabe des Gases in die Messzelle ist deutlich geringer. Dafür ist die im Vergleich zu MEA größere sterische Hinderung am DEA-Molekül verantwortlich. Die Kapazität der Probenlösung scheint vergleichsweise größer. Molekulares Kohlendioxid ist erst bei höheren Beladungen ab ca. $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,95\text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{DEA}}$ in den Verläufen signifikant vertreten und im Versuch erst bei $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 1,05\text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{DEA}}$ im Spektrum nachweisbar. Die Verläufe des erweiterten Pitzer-Modells zeigen z.T. deutliche Abweichung von den gemessenen Konzentrationen. Die Carbamatbildung wird in der Modellierung erheblich unterschätzt, was einen ebenso großen Fehler bei der Summe von DEA und DEAH⁺ zur Folge hat. Die Verläufe der anderen beiden Modelle zeigen eine bessere Übereinstimmung des Park- und E-NRTL-Modells mit den experimentellen Werten. Die Anpassung der Carbamatbildungskonstante an die Messungen aus dieser Arbeit und aus [7] könnte speziell für DEA-Systeme zu deutlich verbesserten Modellvorhersagen führen.

5.1.2.2 Nebenprodukte im System DEA-H₂O-CO₂ Auch im System DEA-H₂O-CO₂ entstehen Nebenprodukte, die in den Spektren mit zunehmender Beladung signifikant auftreten. In [7] wurde bisher von der Bildung (VII, VIII) der Verbindung Tris-hydroxyethyl-Ethylendiamin (THEED) ausgegangen. In Meisen et al. [29] wird eine weitere mögliche Reaktion (IX) als wahrscheinlich angenommen.

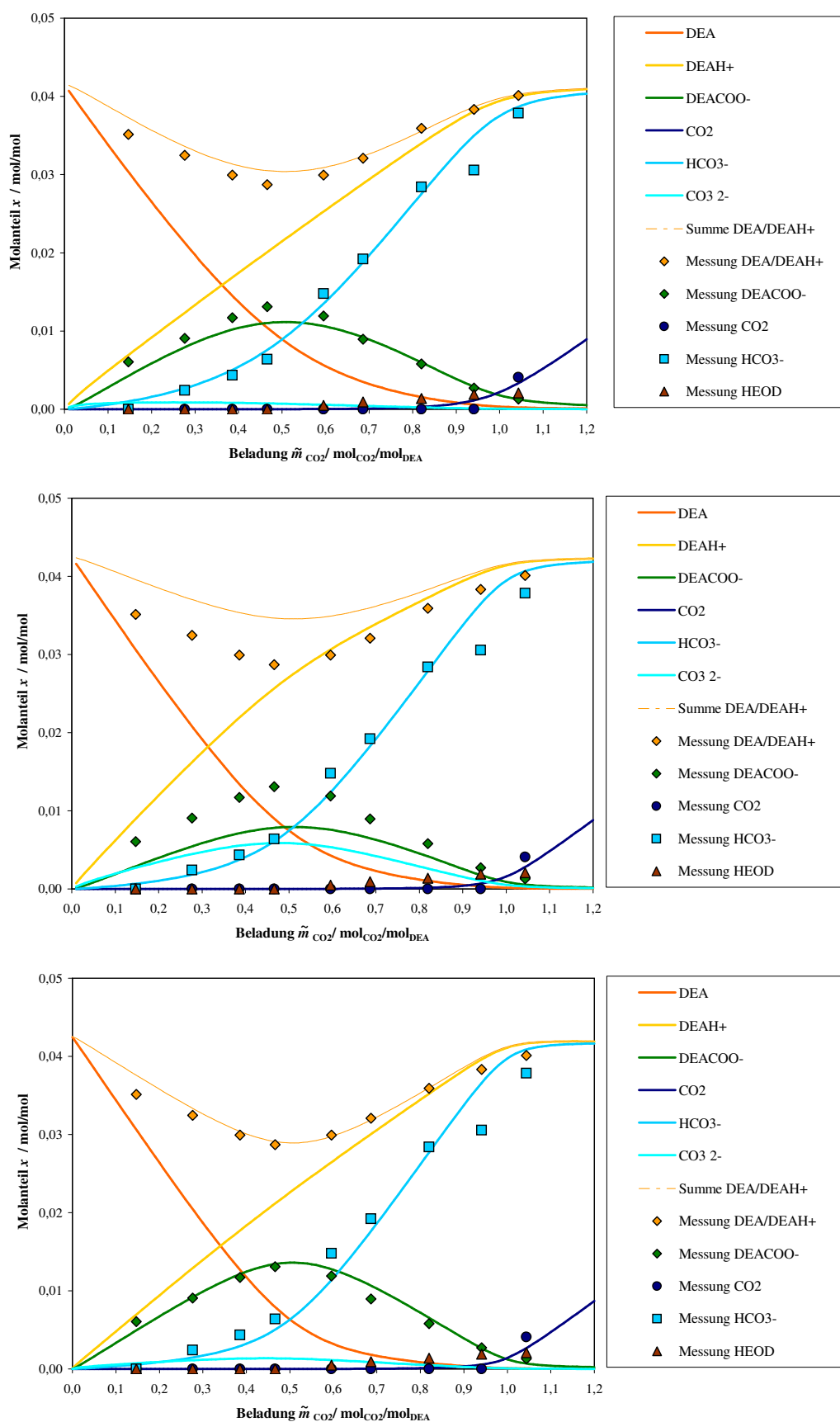
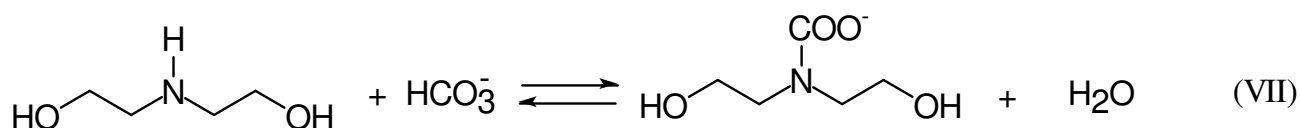
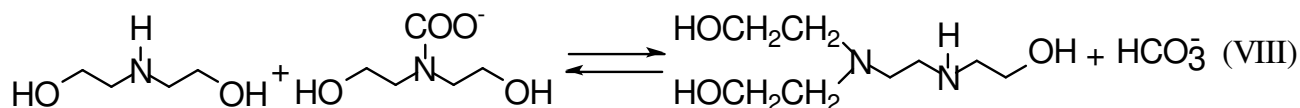
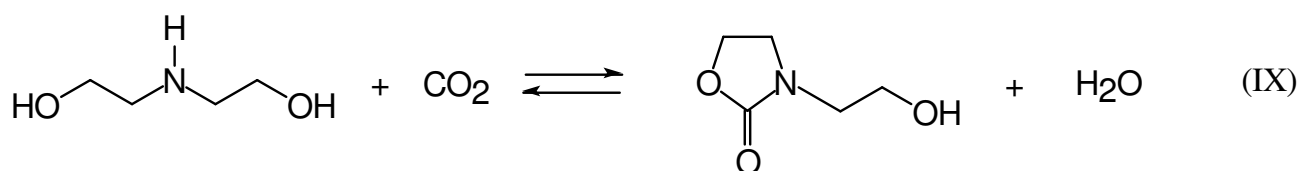


Abbildung 14: Speziesverteilung in wässriger DEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Park-Modell (oben), erweitertem Pitzer-Modell (Mitte) und E-NRTL-Modell (unten) bei $x_{\text{DEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Reaktion von DEA mit HCO_3^- zu DEACOO^- :**Weiterreaktion von DEA und DEACOO^- zu THEED und HCO_3^- :****Reaktion von DEA mit CO_2 zur Ringverbindung Hydroxyethyl-Oxazolidon (HEOD):**

Unterstützt wird die Variante aus Gleichung IX durch die Ergebnisse der Spektrenvorhersage, die besser mit den tatsächlichen NMR-Spektren übereinstimmen als die des THEED.

Zur endgültigen Klärung der Frage der Nebenprodukte in diesem System sind noch weitere Untersuchungen notwendig. NMR-Versuche mit speziell präparierten Proben bieten hier die Möglichkeit, gezielt Nebenproduktkopplungen sichtbar zu machen. Die Analyse durch Gaschromatographie in Verbindung mit Massenspektrometrie (GC-MS) bietet hier eine weitere Alternative, qualitative Untersuchungen durchzuführen und die auftretenden Verbindungen zu bestimmen.

5.1.3 System MDEA- H_2O - CO_2

5.1.3.1 Messungen und Modellvergleich In wässrigen MDEA-Lösungen (siehe Abb. 15) wird anders als bei den bisher untersuchten Systemen kein Carbamat gebildet, da kein freies Proton am Stickstoffatom für die Carbamatbildungsreaktion zur Verfügung steht. MDEA fördert das Lösungsvermögen des Absorptionsmittels daher nur durch seine basischen Eigenschaften. Es liegt bei höheren CO_2 -Beladungen nahezu vollständig in protonierter Form vor. Bei mäßigen Beladungen wird CO_2 vorwiegend als HCO_3^- gebunden. Ab ca. $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,8 - 1,1 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$ tritt es dann signifikant auch molekular auf. In diesem Befund stimmen Experiment und alle Simulationen überein. In den Versuchen konnten Messwerte für Beladungen bis zu $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 1,3 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MDEA}}$ ermittelt werden, wodurch das hohe Absorptionsvermögen von MDEA demonstriert wird.

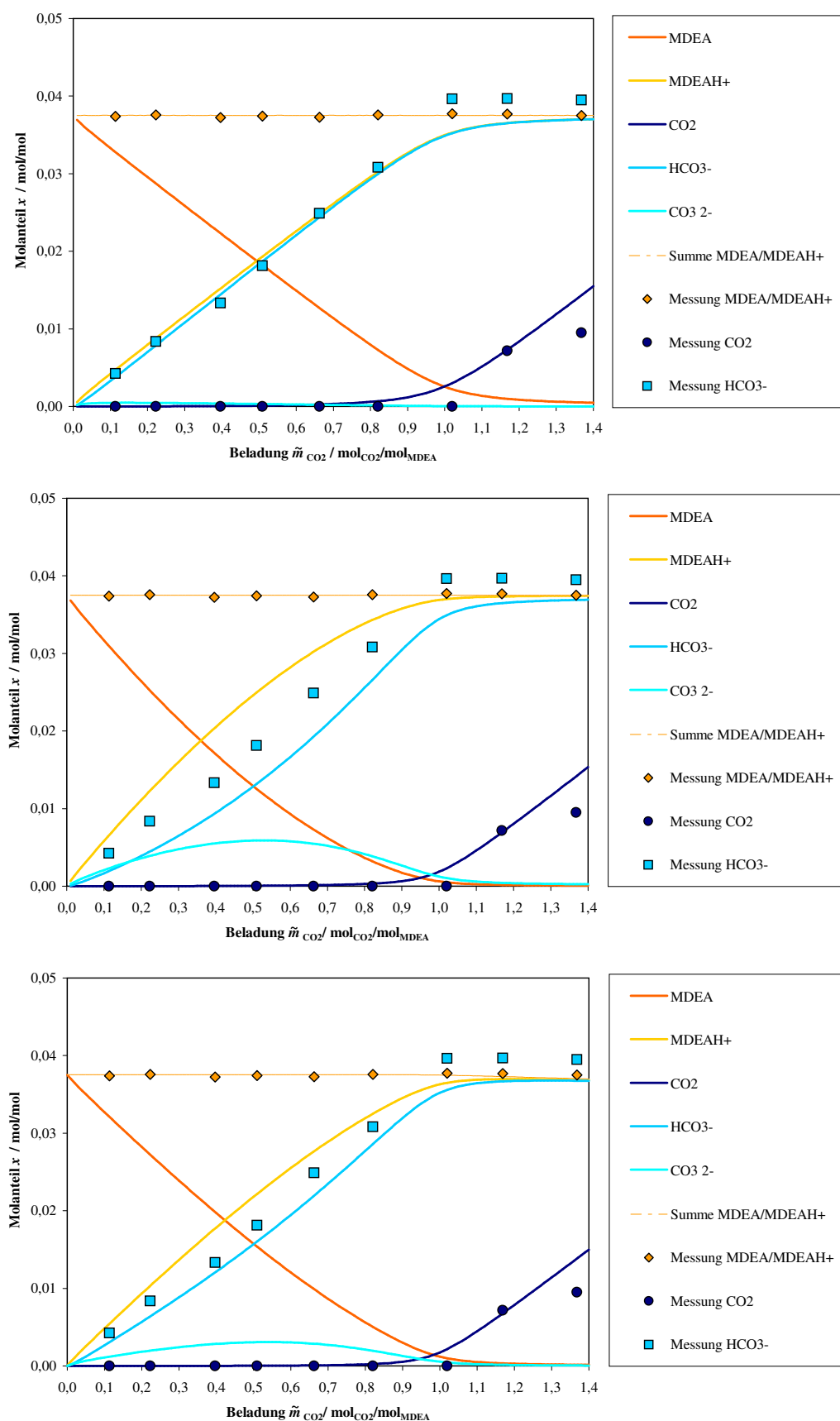


Abbildung 15: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit Park-Modell (oben), erweitertem Pitzer-Modell (Mitte) und E-NRTL-Modell (unten) bei $x_{\text{MDEA}} = 0,2$ g/g, $T = 20^\circ\text{C}$.

In Abb. 15 sind die Messwerte einer Messreihe mit der Temperatur $T = 20\text{ °C}$ und dem Massenanteil von $x_{MDEA} = 0,2\text{ g/g}$ zusammen mit den Kurvenverläufen der drei Modelle aufgetragen. Der Vergleich der Modellvorhersagen in Abb. 15 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellierungsansätzen. Mit den Simulationsrechnungen des Park-Modells werden die Verläufe der Messwerte am Besten wiedergegeben. Es geht von verschwindender Carbonationenbildung aus. In den Spektren konnte CO_3^{2-} nicht bzw. nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Konzentration der Hydrogencarbonationen wird wesentlich von der Weiterreaktion zu CO_3^{2-} beeinflusst, und ebenfalls durch das Park-Modell mit dem geringsten Fehler vorhergesagt.

Das erweiterte Pitzer-Modell zeigt gerade bei den CO_2 -bindenden Spezies starke Abweichungen. Die Abweichungen zum Experiment betragen z.T. bis zu 50 %. Auffallend ist hierbei, dass dieses Modell sehr gute Vorhersagen der Partialdrücke liefert (siehe auch Abschnitt 5.2.3). Die Modellparameter waren durch Perez-Salado Kamps et al. [34] so angepasst worden, dass das Modell möglichst gute Vorhersagen der Partialdrücke von CO_2 für verschiedene Beladungen liefert, die fehlerhafte Wiedergabe der Spezieskonzentrationen in der Flüssigphase wurde in dieser Arbeit in Kauf genommen.

Im allgemeinen werden auch in MDEA-Systemen brauchbare Vorhersagen für die Spezieskonzentrationen durch die drei Modelle gegeben. Eine Anpassung der Modellparameter und Gleichgewichtskonstanten an Flüssigphasenkonzentrationen aus NMR-Messungen in Verbindung mit einer soliden VLE-Datenbasis wäre auch bei diesem Stoffsystem wünschenswert.

In den NMR-Versuchen wurden weitere Messreihen für einen Massenanteil von $x_{MDEA} = 0,4\text{ g/g}$ bei Temperaturen von $T = 20, 40$ und 60 °C durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Diagramme in Abb. 16 ermöglicht eine Betrachtung, die das Verhalten des Systems MDEA- H_2O - CO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen veranschaulicht. Die Modellrechnung ergibt mit steigender Temperatur ein früheres Auftreten von molekularem CO_2 sowie verstärkte Carbonatbildung. Die pauschale Löslichkeit verringert sich im Normalfall mit steigender Temperatur, was sowohl durch das frühere Auftreten von molekularem CO_2 in den NMR-Spektren als auch in der Simulation bestätigt werden kann und auf abnehmende Kapazität bei steigender Temperatur hinweist. In den Experimenten wurden die letzten Messpunkte stets bei den maximal möglichen Drücken von bis zu $p = 25\text{ bar}$ aufgenommen. Die Temperaturabhängigkeiten der Reaktivabsorption in Alkanolaminlösungen mit primären und sekundären Aminen sind sowohl im Experiment als auch in der Simulation i.d.R. ausgeprägter, da diese stärkere chemische Reaktivität zeigen, siehe auch [7].

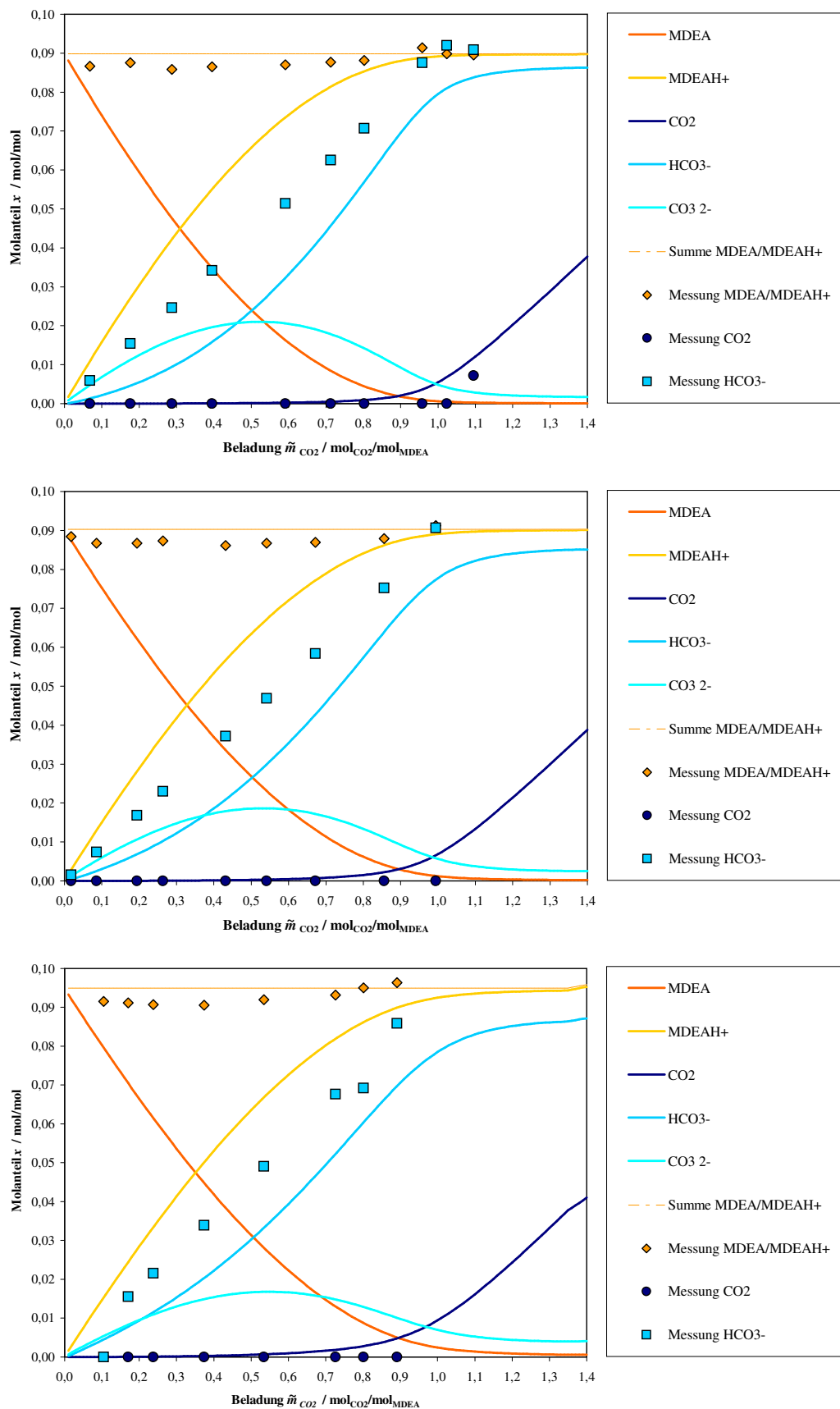
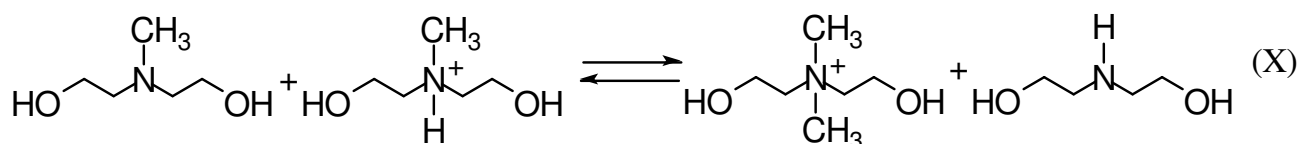


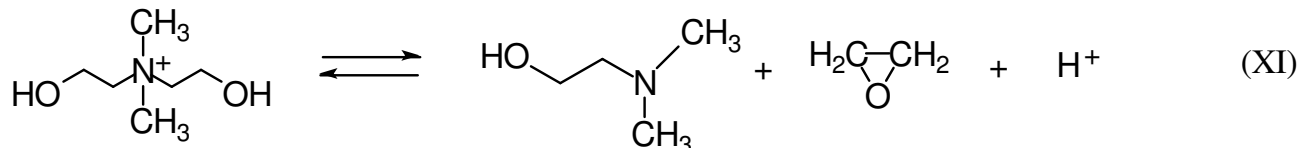
Abbildung 16: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit dem erweitertem Pitzer-Modell bei $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$ und $T = 20 \text{ °C}$ (oben), $T = 40 \text{ °C}$ (Mitte) oder $T = 60 \text{ °C}$ (unten).

5.1.3.2 Nebenprodukte im System MDEA-H₂O-CO₂ In den Spektren des Systems MDEA-H₂O-CO₂ wurden eine größere Anzahl an Nebenproduktpeaks als in den beiden anderen Systemen entdeckt. Die Art der Nebenprodukte konnte hier nicht eindeutig geklärt werden. Im ¹H-Spektrum treten bis zu fünf z.T. durch andere Peaks verdeckte Nebenproduktpeaks auf. Durch Analyse von gCOSY- und ¹H-Spektren konnte nachgewiesen werden, dass zwei der sichtbaren Nebenproduktpeaks mit in Hauptkomponentenpeaks versteckten weiteren Peaks koppeln. Sehr wahrscheinlich gehören diese Peaks zu mindestens zwei verschiedenen Nebenprodukten. Dies wird durch bis zu fünf verschiedenen Nebenproduktpeaks im ¹³C-Spektrum bei bestimmten CO₂-Beladungen bestätigt. Nach den Frequenzen und Kopplungen der Peaks in den Spektren zu urteilen, besitzt mindestens eines der Nebenprodukte ähnliche Struktur wie die Hauptkomponente MDEA. Folgende Reaktionen aus Chakma und Meisen [29] stellen die bisher wahrscheinlichsten Vorgänge bei der Nebenproduktbildung dar:

Reaktion von MDEA und MDEAH⁺ zu Dimethyl-diethanolamin (DDA) und DEA:



Weiterreaktion von DDA zu Dimethyl-amino-ethanol (DMAE), Ethylenoxid und H⁺:



Hierbei sind die Spezies DDA, DMAE, Ethylenoxid und dessen stabiles Endprodukt Ethandiol (Glykol) aus der Weiterreaktion mit Wasser sowie DEA und DEACOO⁻ als Nebenprodukte denkbar. Das DDA wird in der Literatur lediglich als instabiles Zwischenprodukt erwähnt, daher ist die Bildung des ebenfalls MDEA-ähnlichen DMAE eher wahrscheinlich. Erste Analysen mit GC-MS konnten zwar keine eindeutigen Erkenntnisse vorbringen, die Bestimmung der Nebenprodukte scheint bei weiterer Optimierung des Instruments (Säuleneigenschaften, Analysemethoden und -parameter) in Bezug auf die untersuchten Proben machbar.

5.2 VLE-Modellierung

Bisher wurden in wissenschaftlichen Arbeiten zur Bestimmung von Modellparametern für die Gaswäsche mit Aminlösungen hauptsächlich Messwerte der Partialdrücke von CO_2 und H_2S verwendet. Mit solchen Messwerten der Partialdrücke $p_{\text{CO}_2} = f(T, \tilde{m}_{\text{CO}_2}, x_{\text{Amin}})$ wurden in einer pauschalen Betrachtung Wechselwirkungsparameter im erweiterten Pitzer-Modell und im E-NRTL-Modell angepasst. Zur Überprüfung der Modelle aus Kapitel 4 wurde ein Vergleich der Gasphasenkonzentrationen aus den Modellvorhersagen durchgeführt und experimentellen Werte für Partialdrücke von CO_2 aus der Literatur mit den berechneten CO_2 -Partialdrücken der drei Modelle verglichen. Im Anhang sind in den Tabellen 43 - 51 die VLE-Messwerte aus der Literatur den Werten aus den VLE-Berechnungen gegenübergestellt sowie in den Abbildungen 38 - 40 weitere Diagramme von Partialdruckverläufen des Systems $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$ dargestellt.

5.2.1 System $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$

Abb. 17 zeigt einen typischen Verlauf der Konzentrationen von H_2O , CO_2 und MEA über der pauschalen CO_2 -Beladung der Flüssigphase. Bis zu einer Beladung von ca. $0,3 - 0,4 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ befindet sich nahezu kein Kohlendioxid, sondern fast ausschließlich Wasserdampf in der Gasphase. Das CO_2 wird annähernd restlos durch das Lösungsmittel absorbiert, eine Folge der Bindung durch chemische Reaktion. Ab $0,4 - 0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ist die Kapazität der chemischen Absorption durch die Carbamatbildungsreaktion erschöpft, so dass sich zunehmend CO_2 in der Gasphase befindet. An der Stelle des größten Konzentrationsgradienten von CO_2 in der Gasphase ($\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$) befindet sich das Konzentrationsmaximum der Carbamationen, d.h. bei weiterer Erhöhung der Beladung wird Kohlendioxid nicht mehr mit MEA zu Carbamat reagieren können. In der Tat steigt die CO_2 -Konzentration bei weiterer Zunahme der Beladung im Bereich zwischen $0,4$ und $0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ schnell an. Die Kapazität der Lösung beginnt ab $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ zusätzlich vom herrschenden Druck (siehe Abb. 18) abzuhängen. Für Werte höherer Beladung sind die Bindungskapazitäten der chemischen Reaktion ausgereizt, so dass rein physikalische, durch das Henrysche Gesetz bestimmte Absorption wirkt. Die Konzentration von CO_2 in der Gasphase geht für Beladungen ab $1,0 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ gegen $y_{\text{CO}_2} = 1 \text{ mol/mol}$.

Wie schon in Kapitel 4 erwähnt, wurde MEA im erweiterten Pitzer-Modell wegen seines niedrigen Dampfdrucks im Phasengleichgewicht nicht berücksichtigt und hat daher pauschal den Wert $y_{\text{MEA}} = 0 \text{ mol/mol}$. Bestätigt wird die Annahme durch den berechneten Verlauf der Gasphasenkonzentrationen aus dem E-NRTL-Modell, welches auch das Phasengleichgewicht der Amine berücksichtigt. Auch hier ist die Konzentration von MEA um Größenordnungen kleiner als die der anderen Spezies. Die beiden Modelle berechnen im allgemeinen denselben qualitativen Verlauf, jedoch sind die Kurven des erweiterten Pitzer-Modells hin zu größeren Beladungen verschoben.

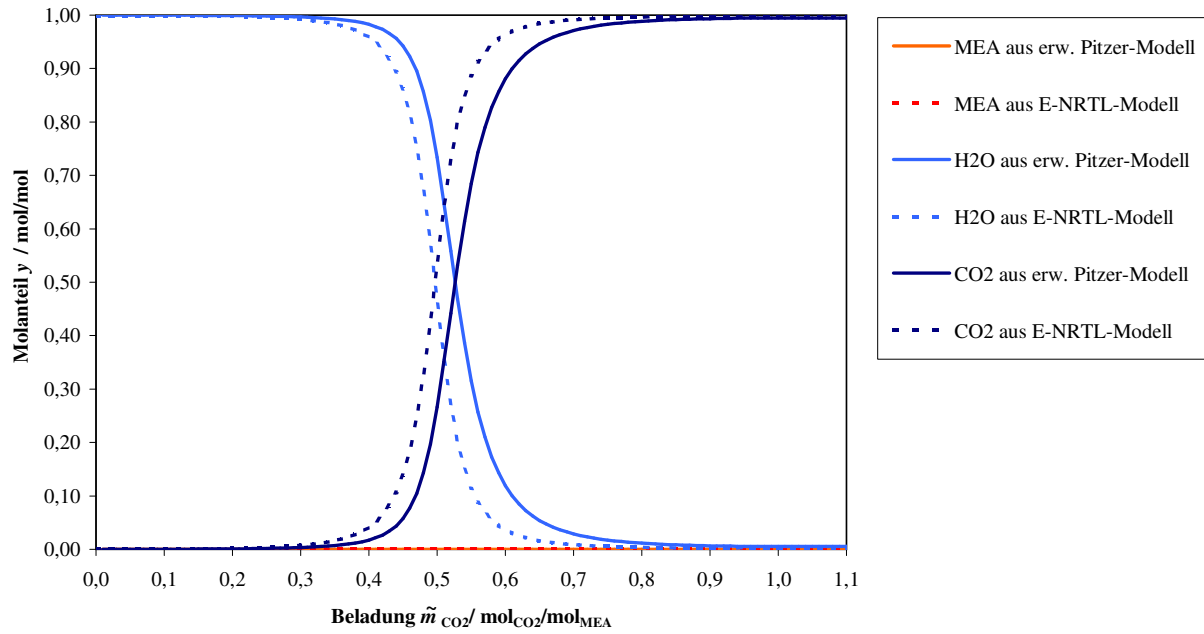


Abbildung 17: Verlauf der Gasphasenkonzentrationen über der CO_2 -Beladung im System MEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{MEA}} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 40^\circ\text{C}$.

Wie in Abb. 18 ersichtlich wurden die Partialdruckverläufe der drei Modelle, sowie der Verlauf des Gesamtdrucks aus dem E-NRTL-Modell und Messwerte des Partialdrucks der Veröffentlichungen von Jou et al. [20] und Shen et al. [39] logarithmiert in einem Diagramm aufgetragen.

Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Literaturdaten von Shen et al. (1992) mit den berechneten Werten des E-NRTL-Modells einerseits und der Daten von Jou und Mitarbeitern mit den Berechnungen des erweiterten Pitzer-Modells andererseits. Der Grund liegt darin, dass die Parameter des E-NRTL-Modells mit den Messungen aus Shen et al. (1992), die Parameter des erweiterten Pitzer-Modell durch Messungen der Veröffentlichung von Jou et al. (1995) angepasst wurden. Die Werte dieser beiden Modelle zeigen jedoch die Differenz von etwa einer halben Größenordnung. Das Park-Modell gibt die Partialdrücke von CO_2 erheblich zu gering wieder, was an den groben Vereinfachungen liegen dürfte.

Aus dem Vergleich des Partialdruckes von Kohlendioxid mit dem Gesamtdruck aus dem E-NRTL-Modell können weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Auffallend ist zunächst der bis zu einer Beladung von $0,4 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ annähernd konstante Gesamtdruck. Dieser Sachverhalt verdeutlicht den Einfluss der chemischen Absorption im ersten Abschnitt des Partialdruckverlaufs, was durch Abgleich mit dem Konzentrationsverlauf aus Abb. 17 bestätigt werden kann. In diesem Teil der Kurve kann - anschaulich gesehen - davon ausgegangen werden, dass das gesamte CO_2 in der Flüssigphase chemisch absorbiert wird, und damit keine Druckerhöhung im Gasvolumen nach sich zieht. Ab $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ steigt der Gesamtdruck in Folge erschöpften chemischen Absorptionsvermögens stetig an. Im zweiten Abschnitt des Partialdruckverlaufs nähert sich dieser asymptotisch dem ansteigenden Gesamtdruck. In diesem Bereich ist die CO_2 -Gasphasenkonzentration $y_{\text{CO}_2} \approx 1 \text{ mol/mol}$, die Absorption läuft vollständig physikalisch ab.

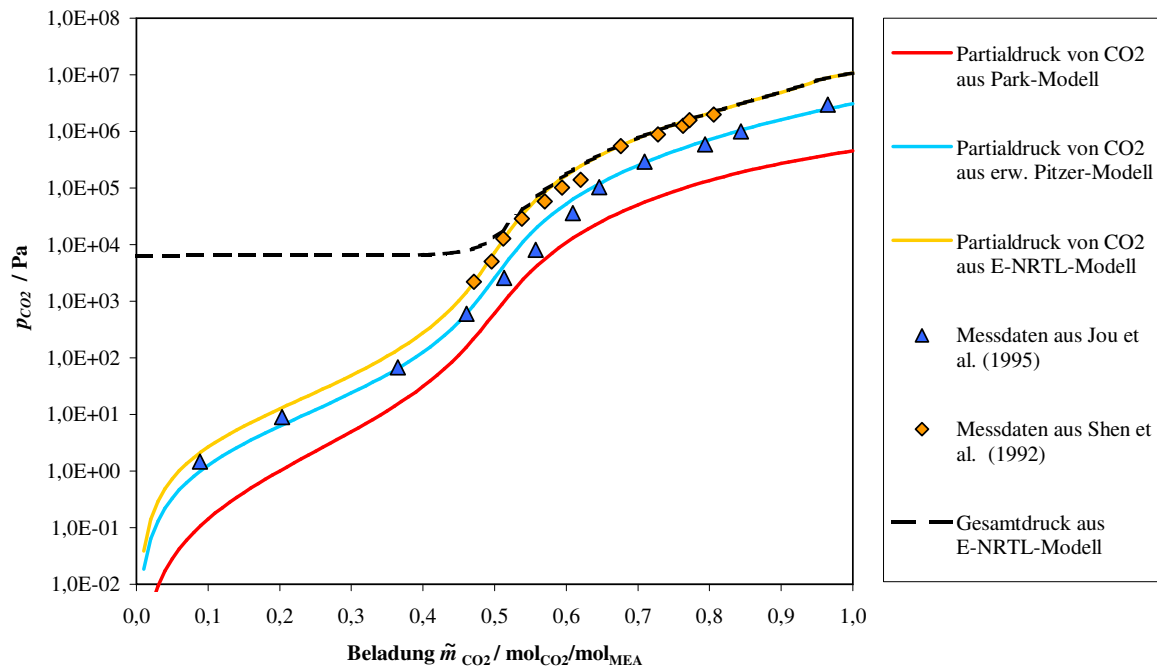


Abbildung 18: Partialdruckverläufe des Systems MEA-H₂O-CO₂ aus Simulation verglichen mit VLE-Messungen aus [20, 39], $x_{MEA} = 0,3$ g/g, $T = 40$ °C.

Zum Vergleich für verschiedene Temperaturen sind im Anhang E.4 Diagramme des System MEA-H₂O-CO₂ mit $x_{MEA} = 0,3$ g/g und $T = 60$ und 80 °C dargestellt. Sie zeigen weitgehend ähnliche Verläufe zu Abb. 38. Auch hier sind auffällig die Übereinstimmungen der Messwerte mit den berechneten Kurven des erweiterten Pitzer-Modell und des E-NRTL-Modells erkennbar.

5.2.2 System DEA-H₂O-CO₂

Im System DEA-H₂O-CO₂ wurden ebenfalls VLE-Berechnungen vorgenommen, siehe Abb. 19 und 20. Prinzipiell wird in Abb. 19 dasselbe Verhalten wie in MEA-Systemen beobachtet, jedoch scheinen DEA-Lösungen keine derart scharfen Übergänge in den Konzentrationsverläufen von CO₂ und H₂O zu besitzen. Die Ursache für diese Verläufe ist die deutlich geringere Tendenz des DEA, Carbamate zu bilden. Dies wurde bereits in Kapitel 2 diskutiert: Die drei untersuchten Amine zeigen sinkende Reaktivität mit steigendem Substitutionsgrad. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationsverläufen sind in den Modellrechnungen mit DEA am stärksten ausgeprägt, da für die Bestimmung von Modellparametern und Gleichgewichtskonstanten in der Vergangenheit nur wenige Messdaten zu DEA-Systemen zur Verfügung standen.

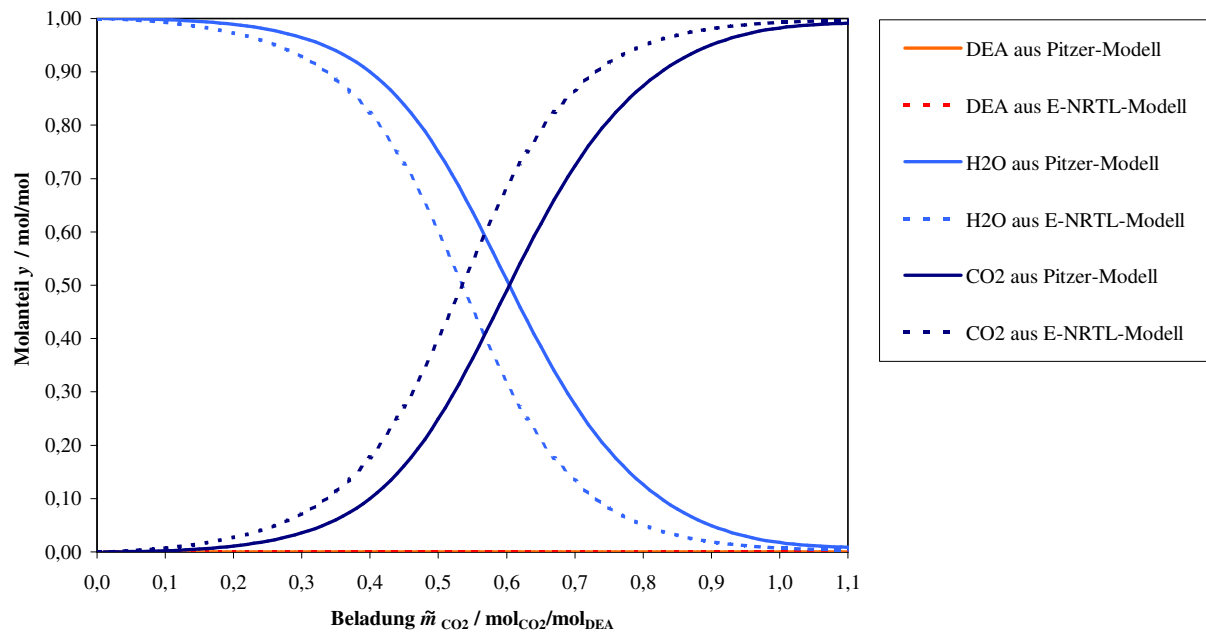


Abbildung 19: Verlauf der Gasphasenkonzentrationen über der CO_2 -Beladung im System DEA- H_2O - CO_2 , $x_{\text{DEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 40^\circ\text{C}$.

Um weitere Unterschiede zwischen MEA- und DEA-Systemen zu verdeutlichen, werden ebenfalls Partialdruckverläufe über DEA-Lösungen im in Abb. 20 dargestellten Diagramm diskutiert. Verglichen mit dem Diagramm für MEA im vorigen Abschnitt sind die in Abb. 20 dargestellten Kurvenverläufe deutlich kleineren Schwankungen unterworfen. Der Grund liegt hauptsächlich in der vermindernden Carbamatbildung. Die von Lal et al. [24] gemessenen Partialdrücke zeigen gute Übereinstimmung mit dem Verlauf aus dem E-NRTL-Modell.

Auch hier wird sichtbar, dass im Vergleich zu den anderen untersuchten Aminen deutlich weniger VLE-Daten zur Verfügung standen. Es konnten einige wenige Daten aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen in der Literatur gefunden werden, die aber z.T. nur an Funktionen angepasste geglättete Verläufe wiedergeben.

Für das erweiterte Pitzer-Modell konnten keine Wechselwirkungsparameter in der Literatur gefunden werden. Daher wurden die Aktivitätskoeffizienten lediglich durch die Ionenstärke berechnet. Die Abweichungen dieses Modells resultieren sehr wahrscheinlich daraus. Auch hier kann das Park-Modell mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten keine brauchbare Näherung liefern.

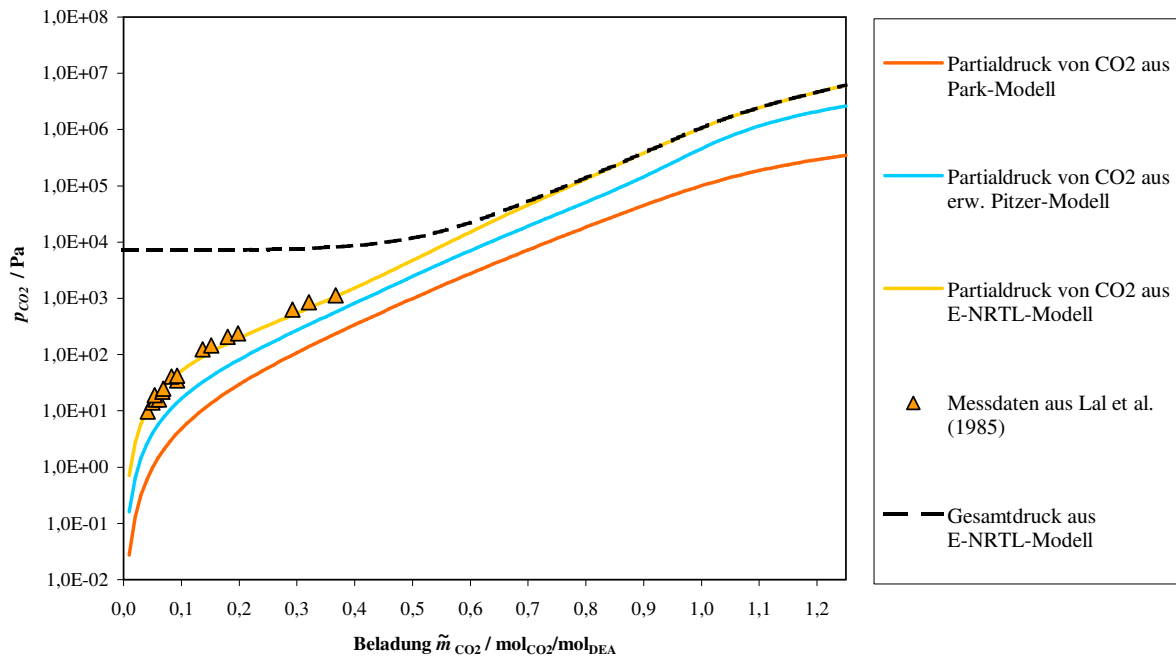


Abbildung 20: Partialdruckverläufe des Systems DEA-H₂O-CO₂ aus Simulation verglichen mit VLE-Messungen aus [24], $x_{DEA} = 0,2$ g/g, $T = 40$ °C.

5.2.3 System MDEA-H₂O-CO₂

Die weichsten Verläufe der Konzentrationen zeigt die Gasphase über einer MDEA-Lösung, siehe Abb. 21. Da keine Carbamate gebildet werden können, enthält die Gasphase von Beginn an CO₂. Es wirkt somit bereits sehr früh der Mechanismus der physikalischen Absorption. Die MDEA-Verläufe zeigen weitgehende Übereinstimmung zwischen Simulationen mit dem erweiterten Pitzer- und dem E-NRTL-Modell.

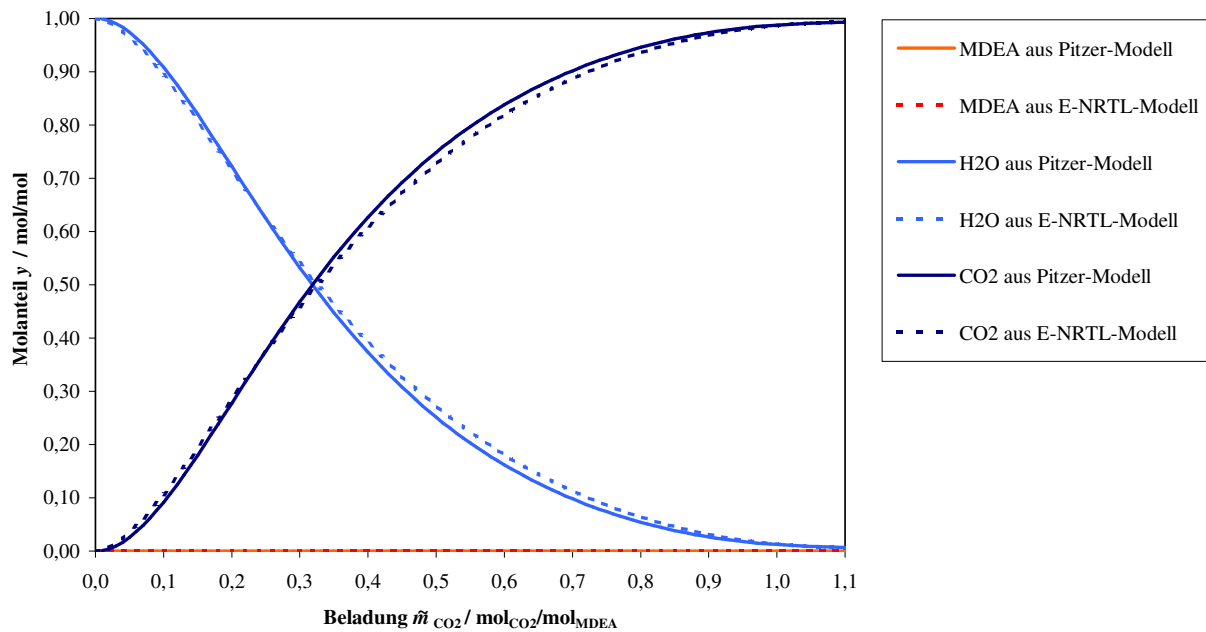


Abbildung 21: Verlauf der Gasphasenkonzentrationen über der CO₂-Beladung im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,3$ g/g, $T = 40$ °C.

Auch für die CO_2 -Partialdruckverläufe zeigt das erweiterte Pitzer-Modell in Lösungen des tertiären Amins MDEA gute Übereinstimmung mit dem E-NRTL-Modell. Neben dem qualitativ sehr ähnlichen Verlauf liegen die Partialdrücke von CO_2 ohne größere Abweichungen im selben Bereich. Die experimentellen Vergleichsdaten aus Jou et al. [18] zeigen die bisher beste Übereinstimmung mit den Modellwerten. Im erweiterten Pitzer-Modell entstammen die Parameter der Veröffentlichung von Perez-Salado Kamps et al. [34]. VLE-Daten aus [23, 34] ermöglichten hier eine sehr gute Parametrierung des Modells. Die Parameter des E-NRTL-Modells wurden durch die Forschergruppe um Rochelle an der University of Texas an deren eigene Messungen aus [3] angepasst. Die Güte der Modellvorhersagen zeigen, dass in diesem System in bisherigen Arbeiten große Anstrengungen zur Ermittlung einer guten VLE-Datenbasis aufgrund seiner technischen Relevanz unternommen wurden, woraus gute Modellvorhersagen der beiden Modelle bezüglich der pauschalen Löslichkeit von CO_2 in wässrigen MDEA-Lösungen resultieren. Durch weitere Untersuchungen oder eine Neuparametrierung des Modells lassen sich für die Modellvorhersagen der pauschalen Löslichkeit höchstwahrscheinlich kaum Verbesserungen erzielen.

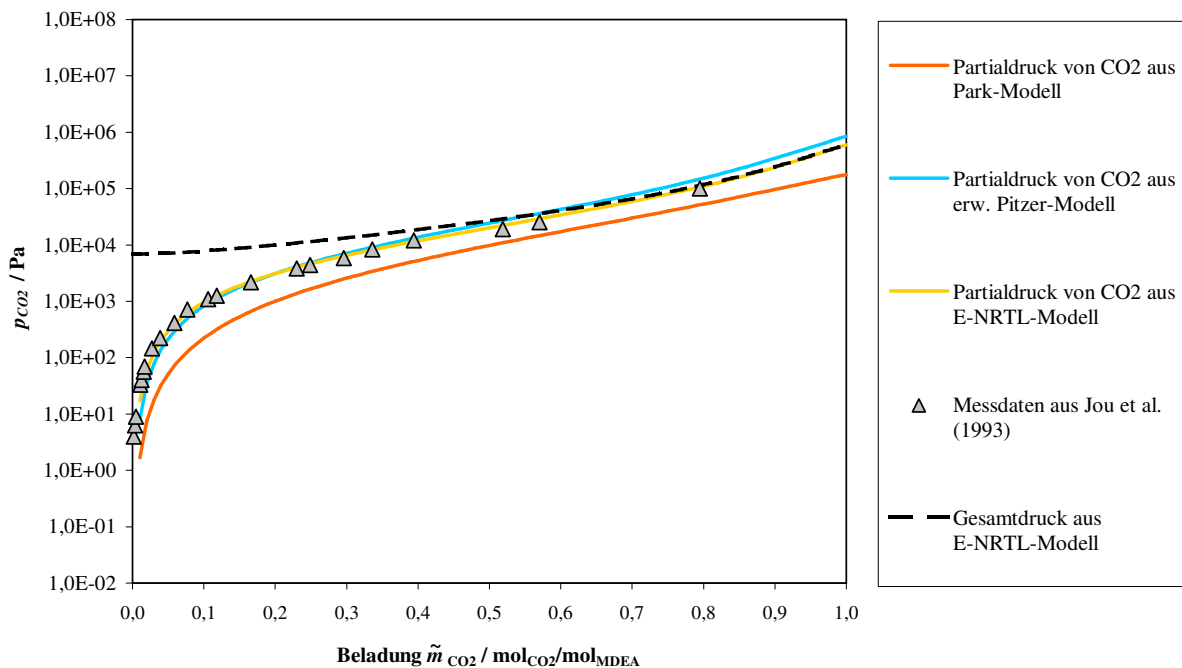


Abbildung 22: Partialdruckverläufe des Systems MDEA-H₂O-CO₂ aus Simulation verglichen mit VLE-Messungen aus [18], $x_{\text{MDEA}} = 0,35 \text{ g/g}$, $T = 40 \text{ °C}$.

5.3 Kinetik- und Verweilzeit

Im Diagramm der Abb. 23 ist die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ von MEA über der Zeit aufgetragen. Die einzelnen Punkte stellen Messpunkte dar, die aus Versuchen mit der in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Versuchskonfiguration bestimmt wurden. Verglichen wurden die experimentellen Werte mit den Berechnungen der Verweilzeitsumme aus der Theorie für laminare Rohrströmungen. In diesen Untersuchungen ergab sich eine experimentelle Totzeit von $t_{res} = 50$ s. Die Theorie liefert eine geringere Totzeit von $t_{res} = 41,5$ s. Die Berechnung ist im Anhang B.4 dokumentiert. Prinzipiell sind die beiden Verläufe ähnlich, jedoch zeitlich etwas versetzt.

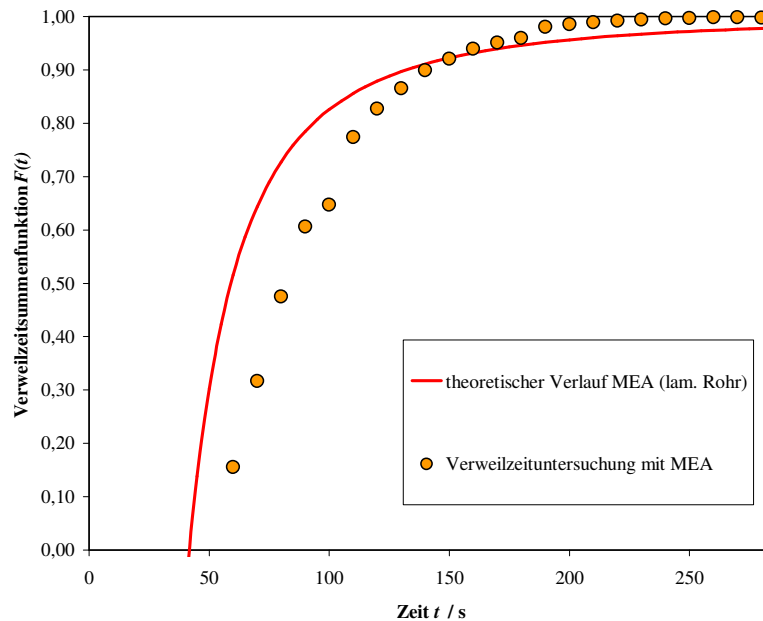


Abbildung 23: Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ über der Zeit t bei einer Verweilzeituntersuchung mit MEA als Markierungssubstanz verglichen mit den Berechnungen für ein laminares Rohr aus Gleichung 4.

Die Kinetikuntersuchungen des Systems MEA-H₂O-CO₂ ergaben das in Abb. 25 dargestellte Verhalten. Für die Kinetikmessungen wurde, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, CO₂ in die unbeladene MEA-Probenlösung der Messzelle zudosiert und die Konzentration des entstehenden MEACOO⁻ durch das NMR-Spektrometer gemessen. Hierin wurde der Verlauf der Verweilzeitsumme der Carbamationen über der Zeit aufgetragen. Zum Vergleich und zur Interpretation der Ergebnisse wurden die beiden Verläufe aus Abb. 23 über den Messwertverlauf aus den Kinetikexperimenten gelegt. Auffällig ist zunächst die lange Verzögerung, bevor erstmals Carbamationen im Spektrum nachweisbar waren. Es wurde eine Totzeit von $t_{res} = 120$ s ermittelt. Im weiteren zeitlichen Verlauf steigt die Verweilzeitsumme zunächst langsam an, um ab Werten von ca. 0,5 einen weitgehend identischen Verlauf zu den Verweilzeitkurven zu nehmen.

Bei der Interpretation müssen eine Vielzahl von Effekten berücksichtigt werden. Der reine Lösungsvorgang von CO₂ nach der Zudosierung nimmt i.d.R. je nach CO₂-Menge, Temperatur und Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers bis zu 60 s in Anspruch. Ferner benötigt die Homogenisierung

des Probenvolumens zusätzliche Zeit. Der sogenannte Channelling-Effekt [28] erklärt das langsame Ansteigen der Carbamatkonzentration zwischen $t = 120$ s und 180 s. Durch die Aufweitung des Querschnitts beim Eintritt der Kapillarleitung in den Probenkopf ergeben sich Toträume in den Randbereichen des sich konisch öffnenden Innenraumes im tatsächlichen Probenvolumen (siehe Abb. 24).

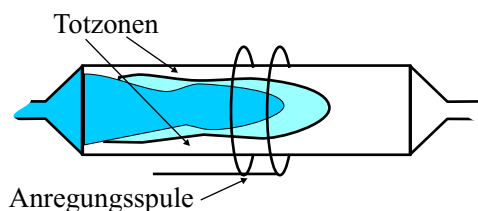


Abbildung 24: Channelling bei Verweilzeit- und Kinetikuntersuchungen an Probenvolumen des NMR-Probenkopfs im der Anregungs- und Empfängerspule.

Dadurch wird das laminare Geschwindigkeitsprofil verzerrt und abgebremst. Bei diesen Versuchsbedingungen läuft die eigentliche Reaktion im Sekunden- oder Minutenbereich ab. Bis zu $t = 180$ s überlagern sich die Effekte durch Stoffübergang, Totzeit, Strömungsverhalten im Rohr und Channelling mit der eigentlichen Reaktionskinetik. Der Vergleich der Verweilzeit- mit den Kinetikuntersuchungen zeigt, dass die Kinetik im untersuchbaren Bereich zwischen $t = 180$ s und $t = 400$ s eine unwesentliche und nicht quantifizierbare Rolle spielt. Um die tatsächliche Kinetik der Carbamatbildungsreaktion zu ermitteln, wäre es notwendig, die auftretenden Anfangseffekte zu unterdrücken, da sie sich sichtbar mit den reaktionskinetischen Vorgängen überlagern. Dies ist lediglich durch eine stärker auf Kinetikuntersuchungen ausgerichtete Versuchsanlage mit kleineren Probenvolumina und kürzeren Verbindungsleitungen zum NMR-Gerät möglich, die mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik realisiert werden könnte.

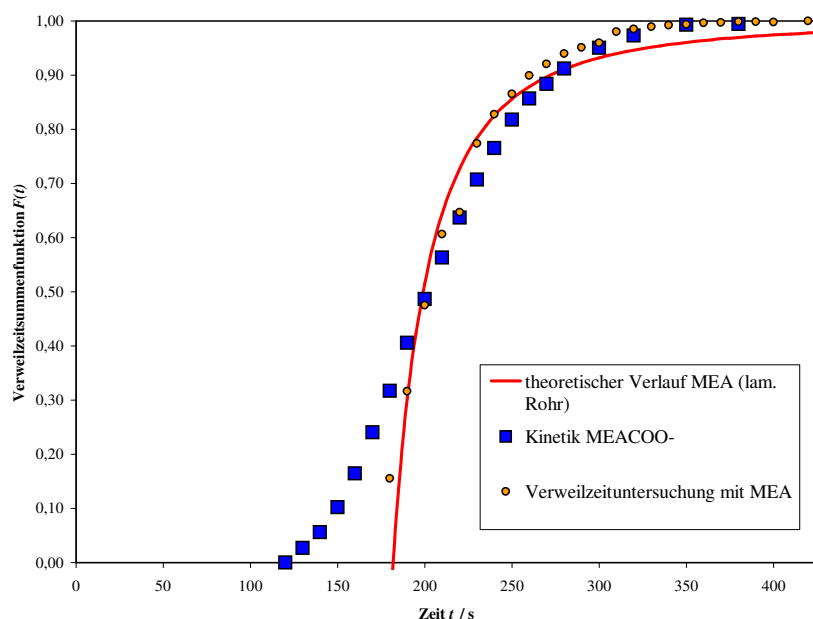


Abbildung 25: Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t bei einer Kinetikuntersuchung der Carbamatbildungsreaktion im System MEA- H_2O - CO_2 .

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Spezieskonzentrationen von CO₂-beladenen Alkanolaminlösungen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt. Es wurden ternäre Stoffsysteme von Wasser, Kohlendioxid und einem primären (MEA), sekundären (DEA) oder tertiären Amin (MDEA) bei verschiedenen Temperaturen und pauschalen CO₂-Beladungen untersucht. Hauptsächlich wurden Versuche im niedrigen Temperaturbereich von $T = 20\text{ °C}$ bei Aminkonzentrationen von $x = 0,2 - 0,4\text{ g/g}$ unter stetiger Erhöhung der gelösten CO₂-Menge für alle drei Aminarten bis zur Löslichkeitsgrenze bei Maximaldrücken von bis zu $p = 25\text{ bar}$ durchgeführt.

Die NMR-Spektroskopie ermöglichte eine Analyse der im System ablaufenden Nebenreaktionen. Die in Systemen mit primären und sekundären Aminen auftretenden Nebenprodukte wurden quantifiziert, so dass deren Bildungsverhalten in zukünftigen Modellansätzen berücksichtigt werden kann.

Zum Vergleich wurden die in dieser und früheren Arbeiten gewonnenen experimentellen Werte mit Modellvorsagen aus drei verschiedenen Modellen verglichen. Hierbei wurde ein Modell mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten nach Park et al. [31], eine Modellierung mit erweitertem Pitzer-Ansatz [11] und ein Elektrolyt-NRTL-Modell nach Chen und Evans [9] ausgewählt. Die Modelle liefern bei der Berechnung der Flüssigphasenkonzentrationen unterschiedliche Ergebnisse. Im Bereich höherer pauschaler CO₂-Beladungen konnten für die verschiedenen Modelle z.T. größere Abweichungen beobachtet werden, die auf einen Optimierungsbedarf hinsichtlich der Gleichgewichtskonstanten schließen lassen. Um weitere Informationen über das untersuchte Absorptionsverhalten im sich einstellenden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zu gewinnen, wurden mit den Modellen die Konzentrationen der Gasphasen sowie berechnete Partialdrücke von CO₂ miteinander verglichen. Hier wurden teilweise erhebliche Unterschiede festgestellt, die durch Anpassung der Modellparameter an verschiedene Messwerte der einzelnen Forschergruppen erklärt werden können.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet wird die Ermittlung von Messdaten und Modellierung quaternärer Systeme eine wichtige Rolle spielen. Unter Umständen können weitere Amine mit komplexeren chemischen Strukturen, wie z.B. Piperazin als ein zyklisches Amin, experimentell untersucht werden. Durch weitere NMR-Untersuchungen sowie GC-MS-Analyse entnommener Proben soll eine weitgehende Aufklärung der gebildeten Nebenprodukte in den untersuchten Systemen erfolgen. Des Weiteren werden mit den bisher gewonnenen Messdaten Gleichgewichtskonstanten für Nebenprodukte und Carbamatbildung sowie Wechselwirkungsparameter des erweiterten Pitzer-Modells angepasst werden können.

Ferner wird in einem EU-Projekt durch eine Kooperation von Universitätsinstituten und Industrieunternehmen eine Versuchsanlage zur Absorption von Kohlendioxid aus der Abluft eines Versuchskraftwerks im Pilotmaßstab aufgebaut und getestet werden. Hierbei sollen die aus der NMR-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse intensiv angewandt, vertieft und erweitert werden.

7 Abstract

The development of efficient processes for removal of sour gases from flue gas streams is of great importance. Absorption with aqueous alkanolamine solvents is a common industrial approach. In the past work, the overall solubility of CO_2 and H_2S in alkanolamine solutions has been determined by measuring their partial pressures in contact with a particular solvent. Recent progress in NMR-spectroscopy allows non-contact online examinations of true concentrations in electrolyte solutions.

The experimental set-up combined a high-pressure experiment cell with a 400 MHz-NMR-spectrometer. The ternary aqueous solvents tested contained common amines (monoethanolamine, diethanolamine or N-methyldiethanolamine) at concentrations between 0.2 and 0.4 g/g. The temperature range tested was between 20 and 60 °C, and the CO_2 loading was varied between 0.0 and 1.3 $\text{mole}_{\text{CO}_2}/\text{mole}_{\text{amine}}$. Additionally, the formation of degradation products could be observed and evaluated.

Three different thermodynamic models, including the extended Pitzer, the Electrolyte-NRTL Model and a model of Park et al. were taken from literature [11, 31, 9] and compared with experimental data. The models showed good agreement with measured values at low CO_2 concentrations. Increasing deviations at higher CO_2 loading indicate the need for further model optimization. Obtained data will serve in future work for correlation of model interaction parameters and fitting of equilibrium constants of the CO_2 -solvent reactions.

Literatur

- [1] ANUFRIKOV, Y.; PEREZ-SALADO KAMPS, A.; RUMPF, B.; SMIRNOVA, N.; MAURER, G.: *Solubility of H₂S in H₂O + N-Methyldiethanolamine + (H₂SO₄ or Na₂SO₄)*. J. Chem. Thermodyn., 35:1277–1289, 2003.
- [2] AUSTGEN, D. M.; ROCHELLE, G. T.: *Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation*. Ind. Eng. Chem. Res., 28:1060–1073, 1989.
- [3] AUSTGEN, D. M.; ROCHELLE, G. T.; CHEN, C.-C.: *Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA*. Ind. Eng. Chem. Res., 30:543–555, 1991.
- [4] BATES, R. G.; PINCHING, G. D.: *Acidic Dissociation Constant and Related Thermodynamic Quantities for Monoethanolammonium Ion in Water from 0° to 50°C*. J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand., 46:349–352, 1951.
- [5] BATT, W. T.; MADDOX, R. N.; MAINS, G. J.; RAHMAN, M.; VAZ, R. N.: *Chemical and Engineering Fundamentals of Ethanolamine Sweetening*. Gas Conditioning Conference 1980, 1980.
- [6] BISHNOI, S., ROCHELLE, G. T.: *Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility*. Chem. Eng. Science, 55:5531–5543, 2000.
- [7] BÖHM, F.: *NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von CO₂ in ternären wässrigen Alkanolaminlösungen*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, 2003.
- [8] BRELVI, S. W.; O'CONNELL, J. P.: *Corresponding State Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids*. AIChE J., 18:1239–1243, 1972.
- [9] CHEN, C.-C.; EVANS, L.B.: *A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems*. AIChE Journal, 32:445–454, 1986.
- [10] DESMUKH, R. D.; MATHER, A. E.: *A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions*. Chem. Eng. Sc., 36:355–362, 1981.
- [11] EDWARDS, T. J.; MAURER, G.; NEWMAN, J.; PRAUSNITZ, J. M.: *Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes*. AIChE J., 24:966–976, 1978.
- [12] EIGENBERGER, G.: *Chemische Reaktionstechnik I*. Vorlesungsskript im Studiengang Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, WS 2002/2003.

- [13] ERMATCHKOV, V.; PEREZ-SALADO KAMPS, A.; MAURER, G.: *Chemical Equilibrium Constants for the Formation of Carbamates in the System CO₂-Piperazine-Water from NMR-Spektroskopie*. J. Chem. Thermodyn., 35:1277–1289, 2003.
- [14] FITZER, E.; FRITZ, W.; EMIG, G.: *Technische Chemie*. Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [15] HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, G. P.: *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14:209–216, 1975.
- [16] HELTON, R.; CHRISTENSEN, J. J.; IZATT, R. M.: *Enthalpies of Solution of CO₂ in Aqueous Diethanolamine Solutions*. Gas Processors Association, 1987.
- [17] HSU, C.-H.; LI, M.-H.: *Densities of Aqueous Blended Amines*. J. Chem. Eng. Data, 42:502–507, 1997.
- [18] JOU, F. Y.; CAROLL, J. J.; MATHER, A. E.; OTTO, F. D.: *Solubility of CO₂ in a 35 Mass Percent Aqueous Solution of Methyldiethanolamine*. Can. J. of Chem. Eng., 71, 1993.
- [19] JOU, F.-Y.; MATHER, A. E.; OTTO, F. D.: *Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyldiamine Solutions*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21:539–544, 1982.
- [20] JOU, F. Y.; MATHER, A. E.; OTTO, F. D.: *The Solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution*. Can. J. of Chem. Eng., 73, 1995.
- [21] JOU, F.-Y.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E.: *Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine*. Ind. Eng. Chem. Res., 33:2002–2005, 1994.
- [22] KENT, R. L.; EISENBERG, B.: *Better Data for Amine Treating*. Hydrocarbon Processing, 1976.
- [23] KURANOV, G.; RUMPF, B.; SMIRNOVA, N.; MAURER, G.: *Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Temperature Range 313-413 K and Pressures up to 5 MPa*. Ind. Eng. Chem. Res., 35:1959–1966, 1996.
- [24] LAL, D.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E.: *The Solubility of H₂S and CO₂ in a Diethanolamine Solution at Low Partial Pressures*. Can. J. Chem. Eng., 63:681–685, 1985.
- [25] LEE, J. I.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E.: *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures*. J. Chem. Eng. Data., 17:465–468, 1972.
- [26] LEE, J. I.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E.: *Equilibrium between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions*. J. Appl. Chem. Biotech., 26:541–549, 1976.
- [27] MAIWALD, M.: *Instrumente Analytik für Ingenieure*. Vorlesungsskript im Studiengang Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, SS 2003.

- [28] MAIWALD, M.; FISCHER, H.H.; KIM, Y.-K.; ALBERT, K., HASSE, H.: *Quantitative high-resolution On-line NMR Spectroscopy in Reaction and Process Monitoring*. Journal of Magn. Resonance, 166:135–146, 2004.
- [29] MEISEN, A.; DAWODU, O. F.: *Degradation of Alkanolamine Blends by Carbon Dioxide*. Can. J. chem. Eng., 74:960–966, 1996.
- [30] MERKLEY, K. E.; CHRISTENSEN, J. J.; IZATT, R. M.: *Enthalpies of Solution of CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions*. Gas Processors Association, 1986.
- [31] PARK, S. H.; LEE, K. B.; HYUN J. C.; KIM, S. H.: *Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 41:1658–1665, 2002.
- [32] PATTERSON, C. S.; BUSEY, R. H.; MESSMER, R. E.: *Second Ionization of Carbonic Acid in NaCl media to 250°C*. J. Sol. Chem., 13:647–661, 1984.
- [33] PATTERSON, C. S.; SLOCUM, G. H.; BUSEY, R. H.; MESSMER, R. E.: *Carbonate Equilibria in Hydrothermal Systems: First Ionization of Carbonic Acid in NaCl media to 300°C*. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:1653–1663, 1982.
- [34] PEREZ-SALADO KAMPS, ALVARO; BALABAN, A.; JÖDECKE, M.; KURANOV, G.; SMIRNOVA, N. A.; MAURER, G.: *Solubility of Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine at Temperatures from 313 to 393 K and Pressures up to 7.6 MPa: New Experimental Data and Model Extension*. Ind. Eng. Chem. Res., 40:696–706, 2001.
- [35] PITZER, K. S.: *Thermodynamic of Electrolytes, Theoretical Basis and General Equations*. Journal of Phys. Chem., 77:268–277, 1973.
- [36] RUMPF, B.; MAURER, G.: *An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 97:85–97, 1993.
- [37] RUMPF, B.; MAURER, G.: *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., 32:1780–1789, 1993.
- [38] SAUL, A.; WAGNER, W.: *International Equations for Saturation Properties of Ordinary Water Substance*. J.Phys.Chem.Ref.Data, 16:893, 1987.
- [39] SHEN, K.-P.; LI, M.-H.: *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine*. J. Chem. Eng. Data, 37:96–100, 1992.
- [40] STRAZISAR, B. R.; ANDERSON, R. R., WHITE, C. M.: *Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station*. First National Conference on Carbon Sequestration, 2001.

Anhang

A Apparate

A.1 Versuchsaufbau

Tabelle 5: Apparatelite.

Bezeichnung	Typ	Firma	Bemerkungen
Vakuumpumpe	Trivac D8A	Leybold, Köln, Deutschland	Drehschiebervakuumpumpe
Thermostat	P1-C41P	Thermo Haake, Karlsruhe, Deutschland	Heiz- und Kältethermostat
HPLC-Pumpe	Multitherm Modell 2251	Bischoff Chromatography, Leonberg, Deutschland	Dosierpumpe
Pumpenkopf	Multitherm HPD Pumphead HT2	Bischoff Chromatography, Leonberg, Deutschland	0,1 - 19,9 ml/min
Magnetrührer	Cyclone 075	Büchi, Eislungen, Deutschland	Ausführung Edelstahl 1.4435
Drucksensor	0 - 40 bar	Kobold Messring GmbH, Hofheim, Deutschland	Genauigkeitsklasse 0,25
NMR-Spektrometer	Unity Inova 400 MHz	Varian, Palo Alto, CA, USA	
Magnet	Superconducting Magnet	Oxford Instruments, Palo Alto, CA, USA	9,4 T (400 MHz), 54 mm Bohrung
Messzelle	-	Eigenanfertigung, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart, Deutschland	Volumen $V = 350$ ml, Edelstahl 1.4301

A.2 Akquisitionsparameter der NMR-Spektren

Tabelle 6: Akquisitionsparameter der ^1H -Spektren.

Parameter	Abkürzung	Wert
Spektrrentyp	^1H	-
Einstrahlfrequenz	sfreq	399,833 MHz
Transmitter Offset	tof	0 Hz
Sweepweite	sw	6000,6 Hz
Anzahl Scans	nt	1
Dauer Spektrum	time	15 sec

Tabelle 7: Akquisitionsparameter der ^{13}C -Spektren.

Parameter	Abkürzung	Wert
Spektrrentyp	^{13}C	-
Einstrahlfrequenz	sfreq	100,547 MHz
Transmitter Offset	tof	-402,9 Hz
Decouplerfrequenz	dfrq	399,832 MHz
Decoupler Offset	dof	-800,0 Hz
Sweepweite	sw	30018,8 Hz
Anzahl Scans	nt	375 / 400 / 512
Dauer Spektrum	time	ca. 8 h

Tabelle 8: Akquisitionsparameter der gCOSY-Spektren.

Parameter	Abkürzung	Wert
Spektrrentyp	gCOSY	-
Einstrahlfrequenz	sfreq	399,833 MHz
Transmitter-Offset	tof	0 Hz
Sweepweite	sw	6000,6 Hz
Zahl der Inkremente	ni	1024
Anzahl Scans	nt	4
Dauer Spektrum	time	ca. 3,5 h

B Auswertung

B.1 Totvolumina

Tabelle 9: Totvolumina in der Messapparatur.

Ort des Totvolumens	Bezeichnung	Volumen V / ml
Verbindungsleitung CO ₂ -Behälter, Messzelle	V_{CO_2}	9,73
Verbindungsleitung Bürette, Messzelle	V_{LM}	6,58
Verbindungsleitung NMR-Probenkopf, Messzelle	V_{NMR}	3,04

B.2 Dichteberechnung

Tabelle 10: Grunddaten der Reinstoffe bei $p = 1,013$ bar.

Komponente	Reinheiten %	Molare Masse M_i /g/mol	Schmelzpunkt $T_{schmelz}/^{\circ}\text{C}$	Siedepunkt $T_{siede}/^{\circ}\text{C}$
H ₂ O	> 99	18	0	100
MEA	99,5	61,08	10	171
DEA	99,5	105,14	28	268
MDEA	> 98	119,16	k.A.	k.A.

$$v_{mix} = \sum_{i=0}^n x_i v_i + v_{i,j}^E \quad (20)$$

$$v_i^0 = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (21)$$

$$v_{i,j}^E = x_i x_j \sum_{k=0}^n A_{k,ij} (x_i - x_j)^k \quad (22)$$

Tabelle 11: Reinstoffparameter zur Dichteberechnung der Reinstoffe.

Reinstoffe	Parameter		
i	$a_{i,1}$	$a_{i,2}$	$a_{i,3}$
H ₂ O	$8,63559 \cdot 10^{-1}$	$1,21494 \cdot 10^{-3}$	$-2,5708 \cdot 10^{-6}$
MEA	1,19093	$-4,2999 \cdot 10^{-4}$	$-5,6604 \cdot 10^{-7}$
DEA	1,20715	$-1,52 \cdot 10^{-1}$	$-7,6653 \cdot 10^{-7}$
MDEA	1,22864	$-5,4454 \cdot 10^{-1}$	$-3,3593 \cdot 10^{-7}$

$$\frac{\rho_i}{\text{g/cm}^3} = a_{i,1} + a_{i,2} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + a_{i,3} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \quad (23)$$

Tabelle 12: Binärparameter für Dichteberechnung [17].

$A_{k,ij}$	Parameter	MEA+H ₂ O	DEA+H ₂ O	MDEA+H ₂ O
$A_{0,ij}$	$b_{0,1}$	$-5,92024 \cdot 10^{-2}$	$-3,31562 \cdot 10^1$	$-2,28877 \cdot 10^1$
	$b_{0,2}$	$-1,7729 \cdot 10^{-4}$	$8,11654 \cdot 10^{-2}$	$6,9581 \cdot 10^{-2}$
	$b_{0,3}$	$-1,1078 \cdot 10^{-6}$	$6,15156 \cdot 10^{-6}$	$-5,0304 \cdot 10^{-7}$
$A_{1,ij}$	$b_{1,1}$	2,1749	$-3,52516 \cdot 10^1$	$-2,06662 \cdot 10^1$
	$b_{1,2}$	$1,10385 \cdot 10^{-5}$	$9,75694 \cdot 10^{-2}$	$6,36707 \cdot 10^{-2}$

$$\frac{A_{k,ij}}{\text{mol/cm}^3} = b_{k,1} + b_{k,2} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + b_{k,3} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \quad (24)$$

B.3 Berechnung der Molanteile aus den Intensitäten

Spezies aus ¹H-Spektren:

$$x_i = \frac{I_i^{1H}}{I_{ges}^{1H}} \quad (25)$$

Spezies aus ¹³C-Spektren:

$$x_i = \frac{I_i^{13C} \left(\frac{\sum_j I_j^{1H}}{\sum_j I_j^{13C}} \right)}{I_{ges}^{1H}} \quad (26)$$

wobei mit j alle Komponenten bezeichnet werden, die in beiden Spektren vorkommen. Dies sind bei primären und sekundären Aminen die Intensitäten der Summe aus Amin und protoniertem Amin sowie der Carbamate, bei tertiären gehen lediglich die Summe aus Amin und protoniertem Amin in diese Summenterme ein.

Gesamtintensität I_{ges}^{1H} bezogen auf das ¹H-Spektrum:

$$I_{ges}^{1H} = \sum_i I_i^{1H} + \sum_{i \neq j} I_i^{13C} \left(\frac{\sum_j I_j^{1H}}{\sum_j I_j^{13C}} \right) \quad (27)$$

Zur Berechnung der Konzentration von Wasser wurden die Ionen HCO₃⁻, AminH⁺, die OH- und NH- Gruppen der Aminspezies aus dem Peak des Wassers herausgerechnet. Zur Bestimmung der AminH⁺-Konzentration wurde die Elektroneutralitätsbedingung verwendet. Hierbei gilt:

$$x_{AminH^+} = x_{AminCOO^-} + x_{HCO_3^-} \quad (28)$$

Die Ionenspezies CO₃²⁻, OH⁻ und H⁺, konnten wegen ihrer um Größenordnungen geringen Konzentration in Gleichung 28 vernachlässigt werden.

B.4 Berechnungen zur Verweilzeit und Kinetik

Laminares Strömungsprofil eines durchströmten Rohres:

$$v(R)/\text{m/s} = \frac{2\dot{V}}{\pi R_0} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (29)$$

Anlagendaten zur Berechnung der theoretischen Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$:

Volumenstrom im Schlauch: $\dot{V} = 2,5 \text{ ml/min}$

Berechnetes Totvolumen: $V = 6,96 \text{ cm}^3$

C Modellierung

Ausführliche Darstellung der Reaktionsgleichgewichte aus Kapitel 4, Abschnitt 4.1:

$$K_{H_2O} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (30)$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2} a_{H_2O}} \quad (31)$$

$$K_{CO_3^{2-}} = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (32)$$

$$K_{AminH^+} = \frac{a_{AminH^+}}{a_{H^+} a_{Amin}} \quad (33)$$

$$K_{Carbamat} = \frac{a_{Carbamat} a_{H_2O}}{a_{Amin} a_{HCO_3^-}} \quad (34)$$

Aktivität im Modell nach Park et al.:

$$a_i = c_i \quad (35)$$

Aktivität im erweiterten Pitzer-Modell:

$$a_i = m_i \gamma_i^{(m)} \quad (36)$$

Aktivität im E-NRTL-Modell:

$$a_i = x_i \gamma_i^{(x)} \quad (37)$$

C.1 Modellierung mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten

Tabelle 13: Parameter für molaritätsbasierte Henrykonstante und Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenreaktionen aus [31].

Konstanten	A	B/10 ⁻⁴	C/10 ⁻⁸	D/10 ⁻¹¹	E/10 ⁻¹³
$K_{HCO_3^-}/\text{mol/l}$	-241,818	29,8253	-1,48528	0,332648	-0,28239
$K_{CO_3^{2-}}/\text{mol/l}$	-294,74	36,4385	-1,84158	0,415793	-0,35429
$K_{H_2O}/\text{mol}^2/\text{l}^2$	39,5554	-9,879	0,56883	-0,146451	0,136146
$H_{CO_2,H_2O}/\text{kPa} \cdot \text{l/mol}$	22,2819	-1,38306	0,06913	-0,01559	0,012004

Mit:

$$K_i/\text{mol/l} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} + \frac{C}{(T/K)^2} + \frac{D}{(T/K)^3} + \frac{E}{(T/K)^4} \right) \quad (38)$$

$$H_{CO_2,H_2O}/\text{kPa} \cdot \text{l/mol} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} + \frac{C}{(T/K)^2} + \frac{D}{(T/K)^3} + \frac{E}{(T/K)^4} \right) / 51,71475 \quad (39)$$

Tabelle 14: Molaritätsbasierte Gleichgewichtskonstanten aus der Anpassung der Daten aus [31] für MEA und DEA.

Temperatur $T/^\circ\text{C}$	MEA $K_{MEA H^+}/\text{mol/l}$	MEA $K_{MEA COO^-}/\text{mol/l}$	DEA $K_{DEA H^+}/\text{mol/l}$	DEA $K_{DEA COO^-}/\text{mol/l}$
40,0	$2,2830 \cdot 10^{-10}$	26,771	$8,6520 \cdot 10^{-10}$	2,297
60,0	$6,1220 \cdot 10^{-10}$	16,150	$2,5760 \cdot 10^{-9}$	1,510
80,0	$2,0350 \cdot 10^{-9}$	6,860	$5,8750 \cdot 10^{-9}$	0,879

Für die Berechnung von Zwischenwerten und Extrapolation auf $T < 40^\circ\text{C}$ wurden folgenden Gleichungen verwendet:

$$K_{MEA H^+}/\text{mol/l} = \exp \left(-429,64 + \frac{1,4786 \cdot 10^4}{(T/K)} + 62,6803 \ln(T/K) \right) \quad (40)$$

$$K_{DEA H^+}/\text{mol/l} = \exp \left(18,0933 - \frac{1,017 \cdot 10^4}{(T/K)} - 6,6145 \cdot 10^{-5} (T/K)^2 \right) \quad (41)$$

$$K_{MEA COO^-}/\text{mol/l} = \exp \left(45,514 - \frac{8,1519 \cdot 10^3}{(T/K)} - 1,6446 \cdot 10^{-4} (T/K)^2 \right) \quad (42)$$

$$K_{DEA COO^-}/\text{mol/l} = \exp \left(19,7109 - \frac{3,3925 \cdot 10^3}{(T/K)} - 8,2077 \cdot 10^{-5} (T/K)^2 \right) \quad (43)$$

Die Gleichungen 40 - 43 wurden an die oben genannten Gleichgewichtskonstanten aus [31] angepasst.

Gleichgewichtskonstante für MDEA aus [1]:

$$K_{MDEAH^+}/\text{mol/l} = \frac{M_{mix}}{v_{mix}} \exp \left(-60,996 - \frac{1171,57}{(T/\text{K})} + 8,25 \ln(T/\text{K}) \right) \quad (44)$$

mit $M_{mix} = x_{H_2O}M_{H_2O} + x_{MDEA}M_{MDEA}$, v_{mix} aus B.2.

C.2 Modellierung mit erweitertem Pitzer-Modell

Siededruck des Wassers aus [38]:

$$\begin{aligned} p_{H_2O}^s/\text{MPa} = & 22,064 \exp \left(\frac{T_{krit}}{T/\text{K}} (-7,85823T_r + 1,88391T_r^{1,5} - 11,7811T_r^3 \right. \\ & \left. + 22,6705T_r^{3,5} - 15,9393T_r^4 + 1,77516T_r^{7,5}) \right) \end{aligned} \quad (45)$$

mit

$$T_r = 1 - \frac{T}{T_{krit}}, T_{krit} = 647,14\text{K} \quad (46)$$

molares Volumen und spezifische Dichte von Wasser am Siedepunkt aus [38]:

$$\begin{aligned} \rho_{H_2O}/\text{kg/m}^3 = & 322,0 \left(1 + 1,99206T_r^{\frac{1}{3}} + 1,10123T_r^{\frac{2}{3}} - 0,512506T_r^{\frac{5}{3}} - 1,75263T_r^{\frac{16}{3}} \right. \\ & \left. - 45,4485T_r^{\frac{43}{3}} - 6,75615 \cdot 10^5 T_r^{\frac{110}{3}} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

$$v_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (48)$$

$$T_r = 1 - \frac{T}{T_{krit}} \quad (49)$$

mit $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$, $T_{krit} = 647,14 \text{ K}$.

Tabelle 15: Molalitätsbasierte Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenreaktionen und Henry-konstanten.

Konstanten	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	Quelle
$K_{H_2O}/\text{mol}^2/\text{kg}^2$	140,932	13445,9	-	-	-22,477	[11]
$K_{HCO_3^-}/\text{mol}/\text{kg}$	-1203,01	68359,6	$4,713 \cdot 10^6$	-0,2064	188,444	[33]
$K_{CO_3^{2-}}/\text{mol}/\text{kg}$	175,360	-7230,60	$-3,728 \cdot 10^5$	0,01315	-30,651	[32]
$K_{MEA^{H+}}/\text{mol}/\text{kg}$	-0,8909	-6166,11	-	$-9,8482 \cdot 10^{-4}$	-	[4]
$H_{CO_2,H_2O}/\text{MPa} \cdot \text{kg}/\text{mol}$	192,876	-9624,4	-	0,01441	-28,749	[36]

Mit:

$$K_i/\text{mol}/\text{kg} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} + \frac{C}{(T/K)^2} + D (T/K) + E \ln(T/K) \right) \quad (50)$$

$$H_{CO_2,H_2O}/\text{MPa} \cdot \text{kg}/\text{mol} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} + D (T/K) + E \ln(T/K) \right) \quad (51)$$

Tabelle 16: Molalitätsbasierte Gleichgewichtskonstanten der Amin-Flüssigphasenreaktionen aus diversen Veröffentlichungen.

Konstanten	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	Quelle
$K_{DEAH^+}/\text{mol}/\text{kg}$	-2,551	5652,22	-	-	[31]
$K_{MDEAH^+}/\text{mol}/\text{kg}$	-79,474	-819,7	-	10,6756	[23]
$K_{MEACOO^-}/\text{mol}/\text{kg}$	45,5140	$-8,1519 \cdot 10^3$	$1,6446 \cdot 10^{-4}$	-	[31]
$K_{DEACOO^-}/\text{mol}/\text{kg}$	19,7107	$-3,3925 \cdot 10^3$	$-8,2077 \cdot 10^{-5}$	-	[31]

Mit:

$$K_i/\text{mol}/\text{kg} = \frac{1}{\rho_{LM}/\text{kg}/\text{dm}^3} \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} + C (T/K)^2 + D \ln(T/K) \right) \quad (52)$$

partielles molares Volumen von CO₂ in unendlicher Verdünnung aus [8]:

$$v_{CO_2}^\infty/\text{m}^3/\text{mol} = 10^{-5} K_2^0 \Re(1 - C_{12}^0)(T/K) \quad (53)$$

wobei K_2^0 die isotherme Kompressibilität und C_{12}^0 das reduzierte Volumenintegral ist. Beide Parameter folgen aus umfangreichen Gleichungen und sollen hier nicht weiter behandelt werden.

Fugazitätskoeffizienten:

Die Fugazitätskoeffizienten werden mit Virialgleichungen berechnet:

$$\ln \varphi_i = \left(2 \sum_i \sum_j B_{ij} x_j - \sum_i \sum_j B_{ij} x_i x_j \right) \frac{p}{RT} \quad (54)$$

$$\ln \varphi_i^s = B_{ii} \frac{p}{RT} \quad (55)$$

Virialkoeffizienten der Reinstoffe aus [37]:

$$B_{11} = -53,53 - 39,29 \cdot \left(\frac{647,3}{T/K} \right)^{4,3} \quad (56)$$

$$B_{22} = -65,703 - 184,854 \cdot \left(\frac{304,16}{T/K} \right)^{1,4} \quad (57)$$

Für die Bestimmung der gemischten Virialkoeffizienten sind umfangreiche Berechnungen nötig (siehe [15]), deren Gleichungen hier nicht aufgeführt werden.

Ionenstärke:

$$I^{(m)} = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (58)$$

Ionenstärkeabhängige Terme:

Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i (siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.1.2) werden ionenstärkeabhängige Terme benötigt:

$$\lambda_{ij}(I) = \beta_{i,j}^{(0)} + \frac{2 \cdot \beta_{i,j}^{(1)}}{\alpha^2} \left[1 - (1 + \alpha \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha \sqrt{I}) \right] \quad (59)$$

$$f_1(I) = -A_\varphi \cdot \frac{4 \cdot I}{b} \cdot \ln(1 + b \sqrt{I}) \quad (60)$$

$$f_2(I) = \frac{2}{\alpha^2 \cdot I} \left(1 - (1 + \alpha \cdot \sqrt{I}) \exp(-\alpha \cdot \sqrt{I}) \right) \quad (61)$$

$$f_3(I) = \frac{1}{\alpha^2 \cdot I^2} \left(1 - (1 + \alpha \cdot \sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha^2 I) \exp(-\alpha \cdot \sqrt{I}) \right) \quad (62)$$

mit $\alpha = 2,0$ für 1:1 und 1:2 Elektrolyte und $b = 1, 2$ [35].

Osmotischer Koeffizient:

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi N_A \rho_{LM}}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (63)$$

Aktivität von Wasser:

$$\begin{aligned} \ln a_{H_2O} = & \frac{M_{H_2O}}{1000} \left[2A_\varphi \frac{I^{1,5}}{1+b\sqrt{I}} - 2 \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} m_i m_j m_k \tau_{i,j,k} \right. \\ & \left. - \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} m_i m_j \left(\beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right) - \sum_{i \neq w} m_i \right] \end{aligned} \quad (64)$$

mit $M_{H_2O} = 18$ g/mol.

Zusammenhänge der Wechselwirkungsparameter im erweiterten Pitzer-Modell:

$$\beta_{ij}^{(0)} = \beta_{ji}^{(0)} \quad (65)$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \beta_{ji}^{(1)} \quad (66)$$

$$\tau_{ijk} = \tau_{jik} = \tau_{ikj} = \tau_{kij} = \tau_{kji} = \tau_{jki} \quad (67)$$

Tabelle 17: Binäre Wechselwirkungsparameter β_{ij} des erweiterten Pitzer-Modells im System MEA-H₂O-CO₂ aus [20].

binäres Wechselwirkungspaar	Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij} / 10^{-3}$
MEA - MEAH ⁺	12,493
MEA - MEACOO ⁻	1,1159
MEA - HCO ₃ ⁻	-1,1226
MEA - H ⁺	-3,8228
MEA - OH ⁻	-1,8050
MEA - CO ₃ ⁻	0,12213
MEAH ⁺ - MEACOO ⁻	-4,6317
MEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-5,6914
MEAH ⁺ - H ⁺	-1,1601
MEAH ⁺ - OH ⁻	0,231
MEAH ⁺ - CO ₃ ⁻	3,4093
MEACOO ⁻ - HCO ₃ ⁻	-1,0084
MEACOO ⁻ - H ⁺	7,5028
MEACOO ⁻ - OH ⁻	6,0378
HCO ₃ ⁻ - OH ⁻	4,2815
HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ⁻	7,8160
H ⁺ - CO ₃ ⁻	5,7164

Tabelle 18: Binäre Wechselwirkungsparameter β_{ij} des erweiterten Pitzer-Modells im System DEA-H₂O-CO₂ aus [20].

binäres Wechselwirkungspaar	Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij} / 10^{-3}$
HCO ₃ ⁻ - OH ⁻	4,2815
HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ⁻	7,8160
H ⁺ - CO ₃ ⁻	5,7164

Tabelle 19: Erster temperaturabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$ des erweiterten Pitzer-Modells im System MDEA-H₂O-CO₂ aus [34].

$$\beta_{ij}^{(0)} = A + \frac{B}{T/K} \quad (68)$$

binäres Wechselwirkungspaar	A	B
MDEA - HCO ₃ ⁻	-4,6353·10 ⁻³	49,422
MDEA - CO ₃ ²⁻	0,021287	-
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	0,31729	-90,86
MDEAH ⁺ - CO ₃ ²⁻	0,022476	-
MDEAH ⁺ - CO ₂	-0,13952	-4,4825
CO ₂ - HCO ₃ ⁻	0,23042	-22,012

Tabelle 20: Zweiter temperaturabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(1)}$ des erweiterten Pitzer-Modells im System MDEA-H₂O-CO₂ aus [34].

$$\beta_{ij}^{(1)} = A + \frac{B}{T/K} \quad (69)$$

binäres Wechselwirkungspaar	A	B
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻	-0,68478	290,29
MDEAH ⁺ - CO ₃ ²⁻	0,58421	-

Tabelle 21: Temperaturabhängiger und ternärer Wechselwirkungsparameter τ_{ijk} des erweiterten Pitzer-Modells im System MDEA-H₂O-CO₂ aus [34].

$$\tau_{ijk} = A + \frac{B}{T/K} \quad (70)$$

ternäre Wechselwirkungsspezies	A	B
MDEAH ⁺ - HCO ₃ ⁻ - HCO ₃ ⁻	-5,55509·10 ⁻³	1,5327
MDEAH ⁺ - CO ₃ ²⁻ - CO ₃ ²⁻	2,8235·10 ⁻³	-
MDEAH ⁺ - CO ₃ ²⁻ - CO ₂	-0,61812·10 ⁻⁴	-

C.3 Modellierung mit Elektrolyt-NRTL-Modell

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des E-NRTL-Modell aus [2]:

Der Nonrandomness Factor α_{ij} und der Energy Parameter τ_{ij} für Molekül-Molekül-, Molekül-Ionenpaar- und Ionenpaar-Ionenpaar-Wechselwirkungen sind anpassbar, wobei $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Die Parameter G_{ij} werden aus α_{ij} und τ_{ij} berechnet:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (71)$$

Die gemischten Parameter für Ion-Molekül müssen aus den angepassten Parametern berechnet werden:

$$\begin{aligned} G_{cm} &= \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} & G_{am} &= \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \\ \alpha_{cm} &= \frac{\sum_a X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} & \alpha_{am} &= \frac{\sum_c X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \end{aligned} \quad (72)$$

wobei

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = |z_j| \text{ für Ionen; } C_j = 1 \text{ für Moleküle})$$

Debye-Hückel- und Born-Term aus Gleichung 18:

$$\frac{g_{BORN}^E}{\Re T} = \left(\frac{e^2}{2kT} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_{LM}} - \frac{1}{\varepsilon_{H_2O}} \right) \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (73)$$

$$\frac{g_{PDH}^E}{\Re T} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_{LM}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4A_\varphi I}{\sigma} \right) \ln \left(1 + \sigma I^{\frac{1}{2}} \right) \quad (74)$$

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten aus einer Redlich-Kwong-Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \frac{b_i^{rein}}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B^*) \\ &+ \frac{A^*}{B^* u} \left(\frac{b_i^{rein}}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{2Z + 2B^* u}{2Z} \end{aligned} \quad (75)$$

mit

$$\begin{aligned} b &= \sum_i x_i b_i^{rein}, \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}), \\ Z &= \frac{p \cdot v}{\Re T}, \quad \delta_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_{ij}^{1/2} (1 - k_{ij}), \quad A^* = \frac{a \cdot p}{\Re^2 T^2}, \quad B^* = \frac{b \cdot p}{\Re T} \\ \text{und } a_i^{rein} &= \frac{0,42748 \cdot \Re^2 T_{krit}^{2,5}}{p_{krit} \cdot T^{1/2}}, \quad b_i^{rein} = \frac{\Re T_{krit}}{8 \cdot p_{krit}}. \end{aligned}$$

Das E-NRTL-Modell benötigt eine Vielzahl von Parametern, u.a. die Wechselwirkungsparameter α_{ij} und τ_{ij} , Gleichgewichtskonstanten K_j (molanteilsbasiert), die Henrykonstante sowie kritische Daten der einzelnen Stoffe für die Fugazitätskoeffizienten. Die Parameter und Gleichgewichtskonstanten für die Modellierung sind in der Datenbank der Software ASPEN PLUS enthalten und entstammen den Veröffentlichungen [2, 16, 18, 19, 30].

D Spektren

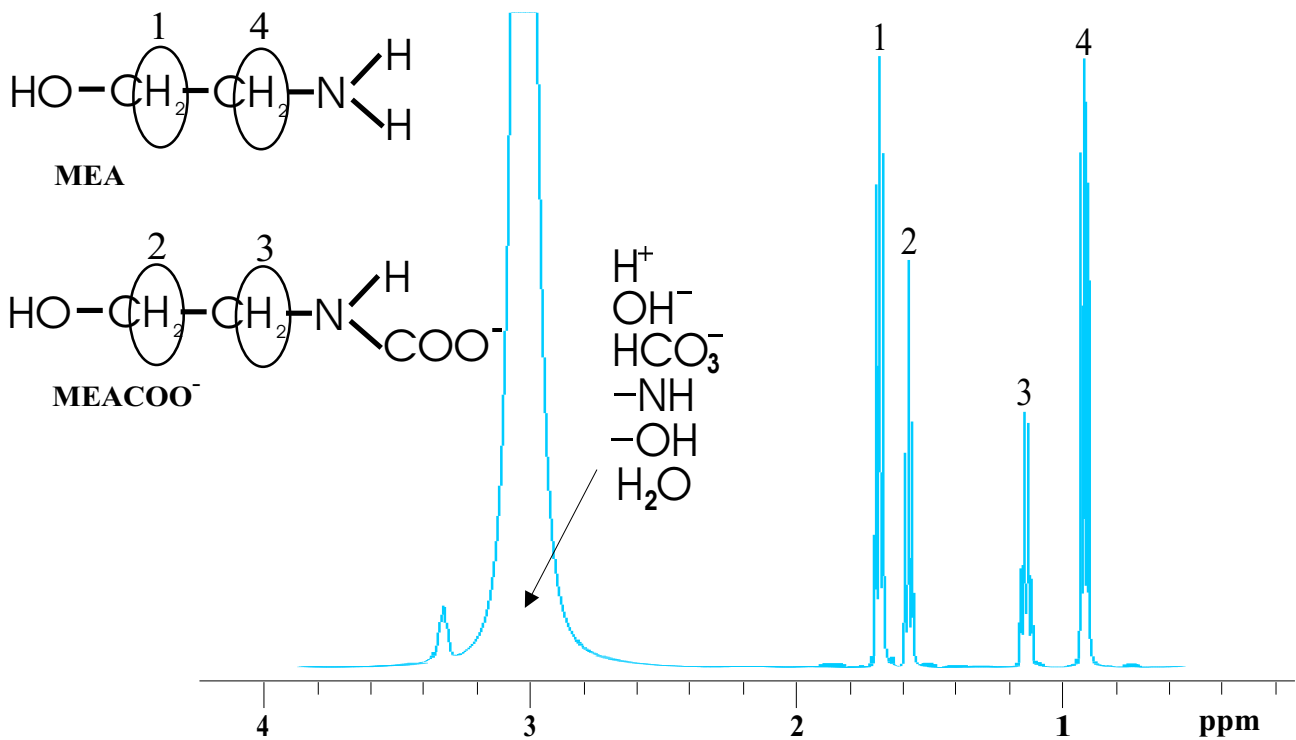


Abbildung 26: ^1H -Spektrum einer wässrigen MEA-Lösung, $x_{\text{MEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,35 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$.

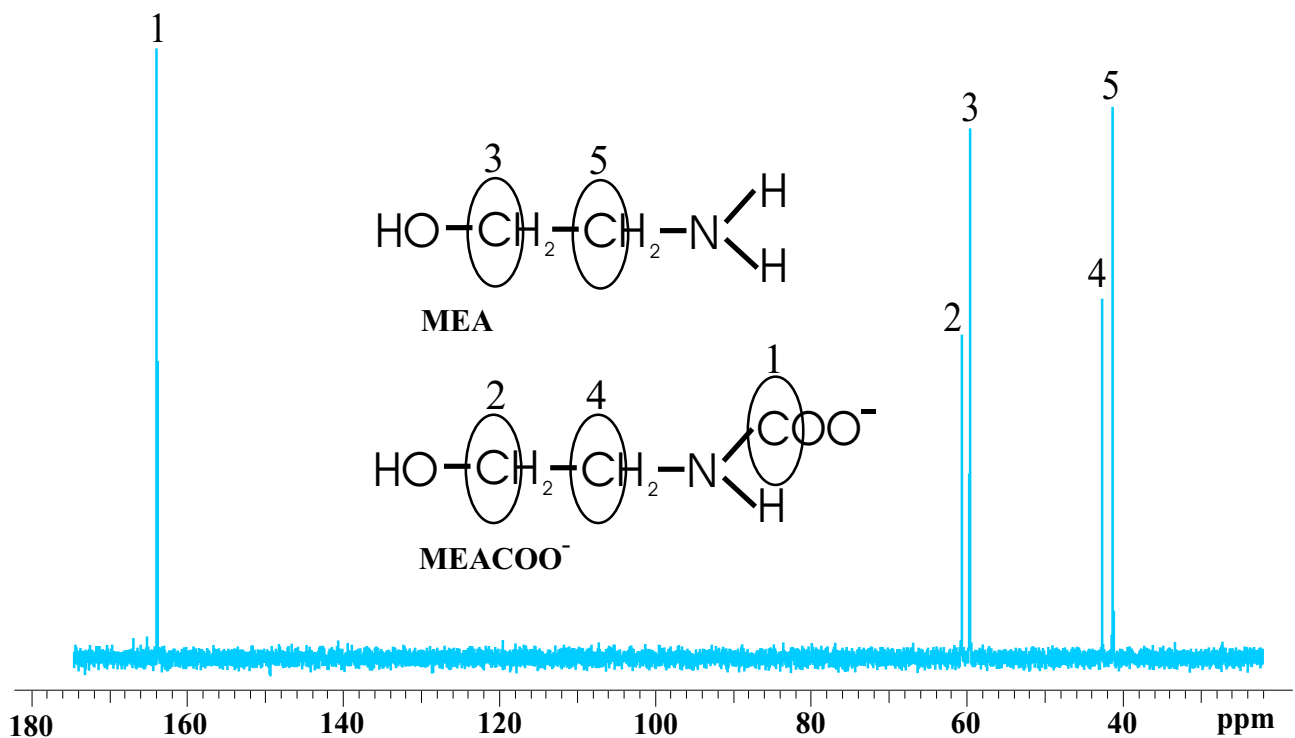


Abbildung 27: ^{13}C -Spektrum einer wässrigen MEA-Lösung, $x_{\text{MEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,35 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$.

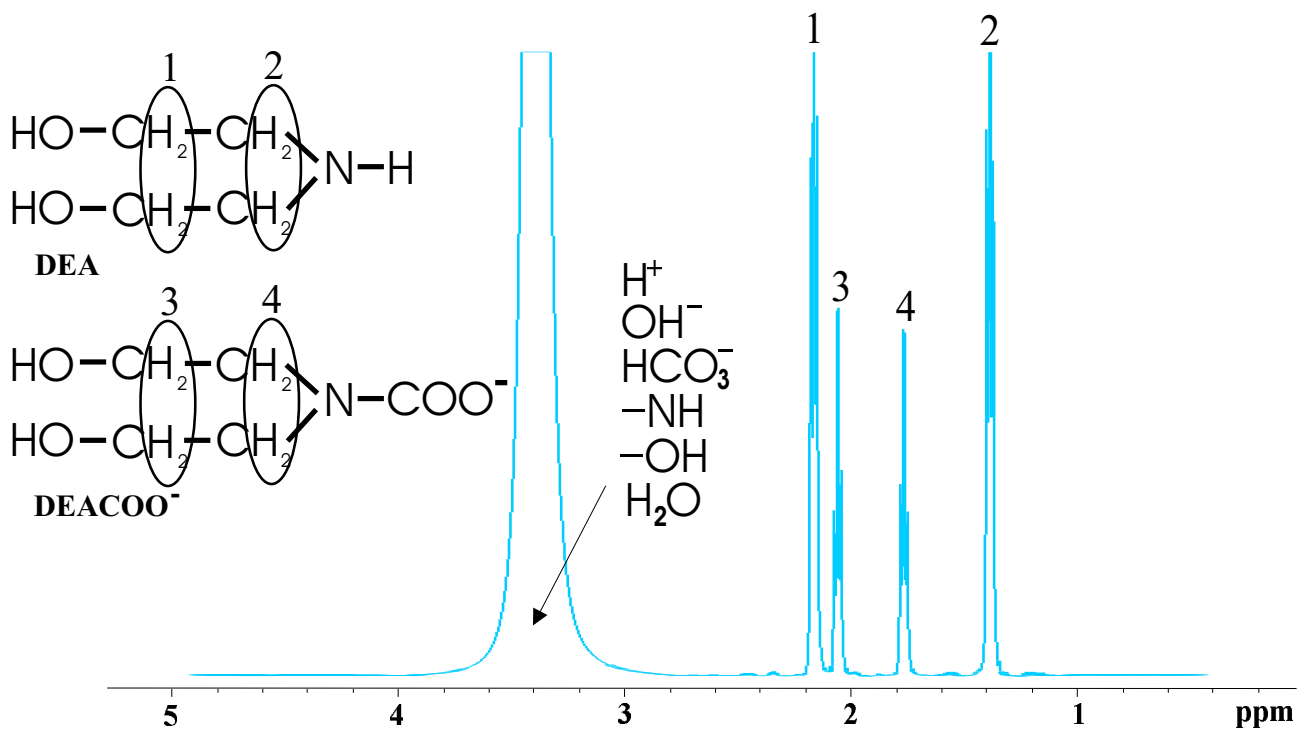


Abbildung 28: ^1H -Spektrum einer wässrigen DEA-Lösung, $x_{\text{DEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,37 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{DEA}}$.

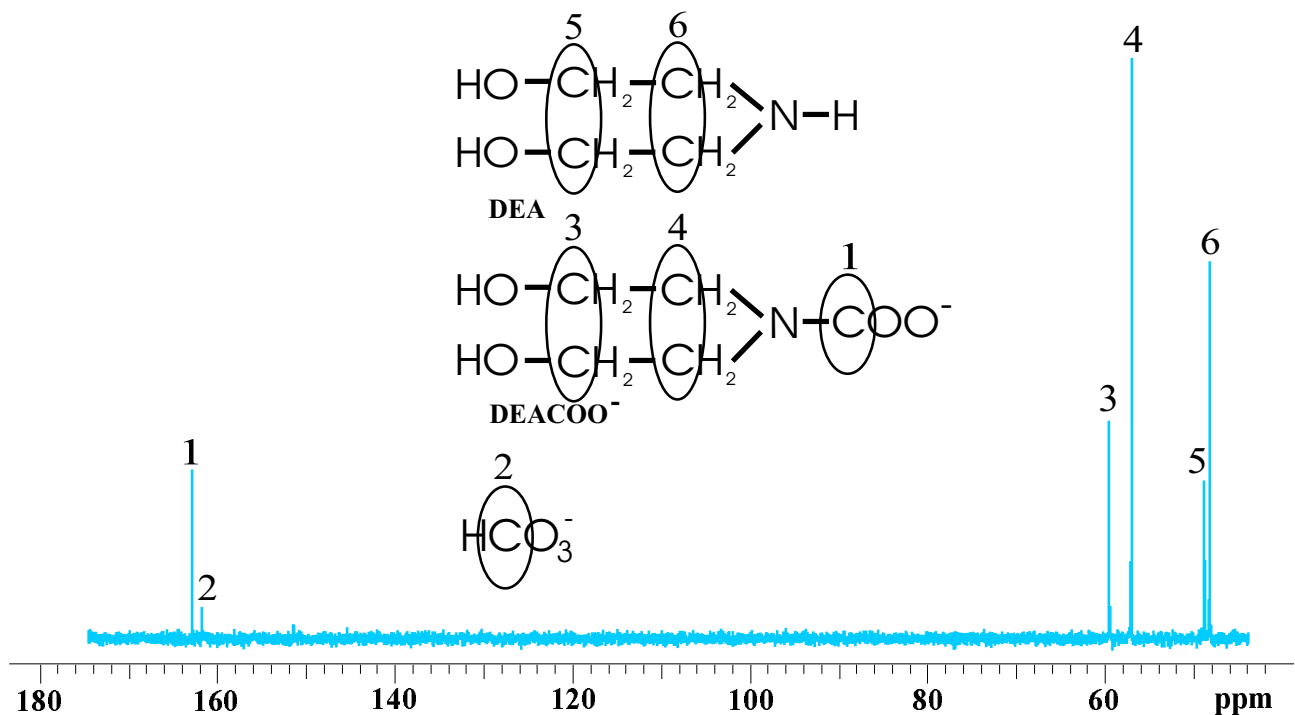


Abbildung 29: ^{13}C -Spektrum einer wässrigen DEA-Lösung, $x_{\text{DEA}} = 0,2 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tilde{m}_{\text{CO}_2} = 0,37 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{DEA}}$.

E Ergebnisse und Tabellen

E.1 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems MEA-H₂O-CO₂

In den nachfolgenden Tabellen sind die durch Experimente sowie Simulationen erhaltenen Ergebnisse tabellarisch aufgeführt (Modell 1 = Modell nach Park et al., Modell 2 = erweitertes Pitzer-Modell, Modell 3 = E-NRTL-Modell). Berechnung der Abweichung:

$$\text{Abweichung in Prozent} = 100 \cdot \frac{\text{Messwert} - \text{Modellwert}}{\text{Messwert}} \quad (76)$$

Tabelle 22: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,20 \text{ g/g}$, $T = 20 \text{ °C}$.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,2282	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,055 0,016 0,000 0,000 0,000	0,055 0,016 0,000 0,000 0,000	0,1 3,0 0,0 0,0 0,0	0,056 0,015 0,000 0,000 0,000	-1,4 8,6 0,0 0,0 0,0	0,055 0,015 0,000 0,000 0,000	-0,5 5,5 0,0 0,0 0,0
2	0,2674	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,052 0,019 0,000 0,000 0,000	0,052 0,018 0,000 0,000 0,000	-0,7 2,2 0,0 0,0 0,0	0,053 0,017 0,000 0,000 0,000	-2,6 7,9 0,0 0,0 0,0	0,052 0,018 0,000 0,000 0,000	-1,4 4,6 0,0 0,0 0,0
3	0,3320	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,047 0,023 0,000 0,000 0,000	0,048 0,022 0,000 0,001 0,000	-2,0 3,9 0,0 — 0,0	0,049 0,021 0,000 0,000 0,000	-4,6 9,6 0,0 — 0,0	0,048 0,022 0,000 0,000 0,000	-2,9 6,0 0,0 0,0 0,0
4	0,4738	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,041 0,030 0,000 0,004 0,000	0,040 0,030 0,000 0,003 0,000	1,8 -2,0 0,0 30,9 0,0	0,042 0,029 0,000 0,002 0,000	-2,1 3,6 0,0 38,1 0,0	0,040 0,030 0,000 0,002 0,000	1,4 -1,3 0,0 44,5 0,0
5	0,5417	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,041 0,029 0,000 0,009 0,000	0,040 0,030 0,000 0,008 0,000	1,0 -4,4 0,0 12,8 0,0	0,042 0,028 0,000 0,008 0,000	-2,9 1,4 0,0 15,6 0,0	0,041 0,030 0,000 0,007 0,000	0,4 -3,4 0,0 17,6 0,0
6	0,7902	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,052 0,017 0,000 0,036 0,001	0,054 0,016 0,002 0,038 0,000	-4,3 3,8 — -4,0 —	0,056 0,015 0,001 0,039 0,000	-7,3 13,7 — -8,1 —	0,056 0,014 0,000 0,040 0,000	-7,4 14,0 0,0 -11,1 —
7	0,9881	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,059 0,010 0,002 0,054 0,002	0,062 0,008 0,008 0,054 0,000	-5,0 12,9 -303,2 1,6 —	0,065 0,006 0,006 0,058 0,000	-9,2 39,3 -188,0 -6,3 —	0,066 0,004 0,003 0,062 0,000	-12,3 60,8 -67,5 -14,4 —
8	1,0743	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,061 0,006 0,004 0,060 0,002	0,064 0,007 0,012 0,057 0,000	-4,0 -12,7 -162,9 4,6 —	0,066 0,004 0,009 0,062 0,000	-7,9 30,4 -110,2 -2,9 —	0,068 0,002 0,007 0,066 0,000	-10,5 66,2 -57,6 -9,8 —

Tabelle 23: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,20$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1254	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,056 0,006 0,000 0,000 0,001	0,062 0,007 0,000 0,000 0,000	-11,3 -6,9 0,0 0,0 —	0,062 0,006 0,000 0,000 0,000	-10,3 -4,4 0,0 0,0 —	0,062 0,006 0,000 0,000 0,000	-10,4 -4,9 0,0 0,0 —
2	0,2202	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,051 0,012 0,000 0,000 0,001	0,056 0,013 0,000 0,000 0,000	-9,1 -6,7 0,0 0,0 —	0,055 0,013 0,000 0,000 0,000	-8,6 -3,4 0,0 0,0 —	0,055 0,013 0,000 0,000 0,000	-8,5 -4,3 0,0 0,0 —
3	0,3026	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,046 0,018 0,000 0,000 0,001	0,050 0,019 0,000 0,000 0,000	-9,1 -2,5 0,0 0,0 —	0,050 0,018 0,000 0,000 0,000	-8,9 0,9 0,0 0,0 —	0,050 0,018 0,000 0,000 0,000	-8,6 -0,4 0,0 0,0 —
4	0,4519	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,041 0,027 0,000 0,003 0,001	0,041 0,028 0,000 0,002 0,000	-0,3 -5,5 0,0 26,4 —	0,041 0,027 0,000 0,002 0,000	-0,6 -2,3 0,0 37,2 —	0,041 0,028 0,000 0,002 0,000	0,5 -4,3 0,0 37,9 —
5	0,5229	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,038 0,028 0,000 0,006 0,001	0,039 0,029 0,000 0,006 0,000	-2,7 -3,2 0,0 1,2 —	0,040 0,029 0,000 0,005 0,000	-3,0 -0,4 0,0 9,4 —	0,039 0,029 0,000 0,005 0,000	-1,7 -2,5 0,0 9,9 —
6	0,5671	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,041 0,026 0,000 0,011 0,001	0,040 0,028 0,000 0,009 0,000	0,8 -7,9 0,0 14,4 —	0,041 0,027 0,000 0,010 0,000	-0,6 -3,2 0,0 8,2 —	0,040 0,028 0,000 0,009 0,000	1,5 -6,8 0,0 18,1 —
7	0,6289	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,041 0,022 0,000 0,016 0,001	0,044 0,025 0,000 0,018 0,000	-8,1 -14,6 0,0 -12,1 —	0,044 0,024 0,000 0,018 0,000	-8,5 -10,4 0,0 -10,6 —	0,044 0,024 0,000 0,018 0,000	-7,7 -12,3 0,0 -11,2 —
8	0,8329	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,055 0,010 0,000 0,024 0,001	0,054 0,014 0,003 0,040 0,000	0,7 -49,5 — -63,1 —	0,055 0,013 0,002 0,040 0,000	0,0 -38,3 — -66,0 —	0,055 0,013 0,002 0,041 0,000	0,2 -38,5 — -67,3 —
9	0,5096	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,037 0,027 0,000 0,008 0,000	0,039 0,029 0,000 0,006 0,000	-7,6 -9,3 0,0 27,3 0,0	0,040 0,029 0,000 0,005 0,000	-7,9 -6,3 0,0 33,4 0,0	0,039 0,029 0,000 0,005 0,000	-6,5 -8,5 0,0 33,8 0,0
10	0,7412	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,048 0,013 0,000 0,027 0,001	0,050 0,019 0,001 0,031 0,000	-4,7 -39,8 — -12,6 —	0,050 0,018 0,001 0,031 0,000	-5,2 -32,9 — -13,1 —	0,050 0,018 0,001 0,031 0,000	-4,8 -34,3 — -13,9 —

Tabelle 24: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,20$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1342	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,056 0,009 0,000 0,000 0,000	0,062 0,009 0,000 0,000 0,000	-10,3 -1,5 0,0 0,0 0,0	0,061 0,009 0,000 0,000 0,000	-8,1 1,9 0,0 0,0 0,0	0,061 0,009 0,000 0,000 0,000	-8,0 0,8 0,0 0,0 0,0
2	0,2487	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,050 0,016 0,000 0,000 0,000	0,054 0,017 0,000 0,001 0,000	-9,0 -3,5 0,0 — 0,0	0,053 0,016 0,000 0,001 0,000	-7,2 0,3 0,0 — 0,0	0,053 0,017 0,000 0,000 0,000	-6,8 -1,4 0,0 0,0 0,0
3	0,3168	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,045 0,021 0,000 0,000 0,000	0,050 0,022 0,000 0,001 0,000	-9,8 -2,8 0,0 — 0,0	0,049 0,021 0,000 0,001 0,000	-8,2 1,0 0,0 — 0,0	0,048 0,021 0,000 0,001 0,000	-7,3 -1,1 0,0 — 0,0
4	0,3686	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,042 0,025 0,000 0,000 0,000	0,047 0,025 0,000 0,002 0,000	-10,8 0,0 0,0 — 0,0	0,046 0,024 0,000 0,001 0,000	-9,4 3,6 0,0 — 0,0	0,045 0,024 0,000 0,001 0,000	-8,0 1,2 0,0 — 0,0
5	0,4372	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,039 0,023 0,000 0,004 0,000	0,043 0,028 0,000 0,003 0,000	-9,7 -19,7 0,0 21,6 0,0	0,043 0,027 0,000 0,003 0,000	-8,3 -15,7 0,0 30,4 0,0	0,042 0,028 0,000 0,002 0,000	-6,0 -19,6 0,0 41,8 0,0

Tabelle 25: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,20$ g/g, $T = 80$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,0498	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,063 0,003 0,000 0,000 0,000	0,068 0,003 0,000 0,000 0,000	-8,2 21,3 0,0 0,0 0,0	0,065 0,003 0,000 0,000 0,000	-3,6 4,6 0,0 0,0 0,0	0,065 0,003 0,000 0,000 0,000	-3,5 0,8 0,0 0,0 0,0
2	0,0978	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,060 0,007 0,000 0,000 0,000	0,065 0,006 0,000 0,000 0,000	-7,6 9,0 0,0 0,0 0,0	0,062 0,006 0,000 0,000 0,000	-3,1 3,4 0,0 0,0 0,0	0,062 0,007 0,000 0,000 0,000	-2,8 -0,6 0,0 0,0 0,0
3	0,2623	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,049 0,018 0,000 0,000 0,000	0,055 0,016 0,000 0,001 0,000	-10,8 7,6 0,0 — 0,0	0,052 0,016 0,000 0,001 0,000	-6,4 8,7 0,0 — 0,0	0,052 0,017 0,000 0,001 0,000	-4,6 3,4 0,0 — 0,0
4	0,3243	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,046 0,022 0,000 0,000 0,000	0,051 0,020 0,000 0,002 0,000	-11,0 10,9 0,0 — 0,0	0,049 0,019 0,000 0,002 0,000	-6,7 12,6 0,0 — 0,0	0,048 0,021 0,000 0,001 0,000	-3,9 6,5 0,0 — 0,0
5	0,5745	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,038 0,030 0,000 0,009 0,000	0,045 0,026 0,000 0,014 0,000	-20,0 13,6 0,0 -50,4 0,0	0,044 0,024 0,000 0,014 0,000	-17,3 18,1 0,0 -51,8 0,0	0,041 0,027 0,001 0,011 0,000	-9,6 8,3 0,0 -19,3 0,0

Tabelle 26: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 20$ °C, 1.Tabellenteil.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,0751	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,105 0,009 0,000 0,000 0,000	0,105 0,009 0,000 0,000 0,000	0,5 -2,5 0,0 0,0 0,0	0,105 0,008 0,000 0,000 0,000	0,3 2,6 0,0 0,0 0,0	0,105 0,009 0,000 0,000 0,000	0,5 -0,5 0,0 0,0 0,0
2	0,1501	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,097 0,017 0,000 0,000 0,000	0,097 0,017 0,000 0,000 0,000	0,5 3,4 0,0 0,0 0,0	0,097 0,016 0,000 0,000 0,000	-0,2 8,6 0,0 0,0 0,0	0,097 0,016 0,000 0,000 0,000	0,3 5,3 0,0 0,0 0,0
3	0,2347	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,088 0,027 0,000 0,000 0,000	0,088 0,026 0,000 0,000 0,000	0,7 5,9 0,0 0,0 0,0	0,089 0,024 0,000 0,000 0,000	-0,6 11,2 0,0 0,0 0,0	0,088 0,025 0,000 0,000 0,000	0,4 7,6 0,0 0,0 0,0
4	0,3090	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,080 0,036 0,000 0,000 0,000	0,079 0,034 0,000 0,001 0,000	1,1 3,8 0,0 0,0 0,0	0,071 0,042 0,000 0,001 0,000	11,3 -18,2 0,0 — 0,0	0,079 0,034 0,000 0,000 0,000	0,8 5,1 0,0 0,0 0,0
5	0,3885	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,070 0,044 0,000 0,000 0,000	0,070 0,043 0,000 0,001 0,000	-0,7 3,6 0,0 — 0,0	0,073 0,040 0,000 0,001 0,000	-3,9 9,2 0,0 — 0,0	0,071 0,043 0,000 0,001 0,000	-0,9 4,2 0,0 — 0,0
6	0,4427	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,064 0,051 0,000 0,000 0,000	0,066 0,048 0,000 0,002 0,000	-1,9 7,0 0,0 — 0,0	0,068 0,045 0,000 0,002 0,000	-5,8 12,4 0,0 — 0,0	0,066 0,048 0,000 0,001 0,000	-1,7 7,0 0,0 — 0,0
7	0,5243	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,067 0,049 0,000 0,011 0,000	0,063 0,050 0,000 0,008 0,000	5,6 -2,8 0,0 24,7 0,0	0,066 0,048 0,000 0,008 0,000	1,8 2,9 0,0 29,1 0,0	0,062 0,051 0,000 0,007 0,000	6,4 -3,5 0,0 33,9 0,0

Tabelle 27: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 20$ °C, 2. Tabellenteil.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
8	0,6089	MEA	0,074	0,070	4,8	0,073	1,5	0,070	4,3
		MEA ⁺							
		MEACOO ⁻	0,042	0,043	-2,4	0,041	4,0	0,043	-1,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,027	0,025	5,5	0,025	5,1	0,025	4,9
		2-Oxazolidon	0,001	0,000	—	0,000	0,0	0,000	0,0
9	0,7044	MEA	0,082	0,079	4,0	0,081	0,9	0,080	2,3
		MEA ⁺							
		MEACOO ⁻	0,035	0,035	2,1	0,032	9,8	0,033	6,5
		CO ₂	0,000	0,001	—	0,001	—	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,045	0,043	4,1	0,044	1,2	0,045	-0,3
		2-Oxazolidon	0,002	0,000	—	0,000	—	0,000	—
10	0,8324	MEA	0,095	0,089	6,1	0,093	2,4	0,093	1,7
		MEA ⁺							
		MEACOO ⁻	0,023	0,024	-7,1	0,020	9,4	0,020	12,6
		CO ₂	0,000	0,005	—	0,003	—	0,001	—
		HCO ₃ ⁻	0,071	0,065	9,1	0,069	2,3	0,073	-2,1
		2-Oxazolidon	0,004	0,000	—	0,000	—	0,000	—
11	0,9918	MEA	0,104	0,098	6,0	0,103	1,3	0,106	-1,8
		MEA ⁺							
		MEACOO ⁻	0,014	0,015	-10,9	0,010	26,1	0,007	53,2
		CO ₂	0,005	0,014	-163,3	0,010	-79,3	0,006	-1,7
		HCO ₃ ⁻	0,093	0,082	11,2	0,091	1,5	0,099	-7,1
		2-Oxazolidon	0,005	0,000	—	0,000	—	0,000	—
12	1,0965	MEA	0,108	0,102	6,2	0,106	1,8	0,109	-0,3
		MEA ⁺							
		MEACOO ⁻	0,014	0,012	15,6	0,007	52,2	0,003	78,8
		CO ₂	0,008	0,023	-185,8	0,018	-126,7	0,014	-74,7
		HCO ₃ ⁻	0,107	0,090	16,4	0,099	7,8	0,105	1,6
		2-Oxazolidon	0,005	0,000	—	0,000	—	0,000	—

Tabelle 28: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,31$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1248	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,098 0,014 0,000 0,000 0,000	0,103 0,014 0,000 0,000 0,000	-4,8 2,7 0,0 0,0 0,0	0,102 0,013 0,000 0,000 0,000	-3,9 5,6 0,0 0,0 0,0	0,102 0,013 0,000 0,000 0,000	-3,9 4,5 0,0 0,0 0,0
2	0,2054	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,092 0,024 0,000 0,000 0,000	0,092 0,024 0,000 0,000 0,000	-0,9 -0,9 0,0 0,0 0,0	0,092 0,023 0,000 0,000 0,000	-0,4 2,5 0,0 0,0 0,0	0,092 0,023 0,000 0,000 0,000	-0,2 0,8 0,0 0,0 0,0
3	0,2803	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,083 0,032 0,000 0,000 0,000	0,084 0,032 0,000 0,001 0,000	-1,7 1,7 0,0 — 0,0	0,084 0,031 0,000 0,000 0,000	-1,5 5,2 0,0 0,0 0,0	0,084 0,031 0,000 0,000 0,000	-1,0 3,2 0,0 0,0 0,0
4	0,3538	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,075 0,041 0,000 0,000 0,000	0,077 0,040 0,000 0,001 0,000	-2,7 3,4 0,0 — 0,0	0,077 0,038 0,000 0,001 0,000	-3,0 6,9 0,0 — 0,0	0,076 0,039 0,000 0,001 0,000	-1,9 4,5 0,0 — 0,0
5	0,4306	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,065 0,049 0,000 0,000 0,000	0,069 0,048 0,000 0,002 0,000	-5,1 3,8 0,0 — 0,0	0,069 0,046 0,000 0,002 0,000	-5,7 7,0 0,0 — 0,0	0,068 0,047 0,000 0,002 0,000	-3,7 4,0 0,0 — 0,0
6	0,5076	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,065 0,048 0,000 0,009 0,000	0,065 0,051 0,000 0,008 0,000	-0,5 -5,9 0,0 13,1 0,0	0,065 0,050 0,000 0,007 0,000	-0,9 -2,8 0,0 21,6 0,0	0,064 0,052 0,000 0,007 0,000	1,7 -6,7 0,0 26,5 0,0
7	0,6835	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,077 0,034 0,000 0,040 0,002	0,078 0,038 0,002 0,040 0,000	-1,4 -11,7 0,0 1,0 —	0,078 0,037 0,001 0,038 0,000	-1,0 -9,0 0,0 5,1 —	0,078 0,037 0,001 0,039 0,000	-0,7 -9,7 0,0 1,6 —
8	0,8275	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,087 0,020 0,000 0,064 0,004	0,090 0,026 0,007 0,064 0,000	-3,4 -27,9 0,0 1,3 —	0,092 0,023 0,005 0,066 0,000	-5,0 -14,8 0,0 -3,0 —	0,090 0,025 0,006 0,064 0,000	-2,9 -21,5 0,0 0,4 —

Tabelle 29: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,29$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
9	0,2361	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,089 0,028 0,000 0,000 0,000	0,089 0,027 0,000 0,000 0,000	0,1 0,8 0,0 0,0 0,0	0,089 0,026 0,000 0,000 0,000	0,4 4,3 0,0 0,0 0,0	0,088 0,027 0,000 0,000 0,000	0,7 2,5 0,0 0,0 0,0
10	0,3431	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,076 0,040 0,000 0,000 0,000	0,078 0,038 0,000 0,001 0,000	-2,4 3,2 0,0 — 0,0	0,078 0,037 0,000 0,001 0,000	-2,6 6,7 0,0 — 0,0	0,077 0,038 0,000 0,001 0,000	-1,6 4,3 0,0 — 0,0
11	0,4655	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,068 0,051 0,000 0,004 0,000	0,066 0,050 0,000 0,004 0,000	2,8 1,6 0,0 3,6 0,0	0,066 0,049 0,000 0,003 0,000	2,3 4,6 0,0 19,3 0,0	0,065 0,051 0,000 0,003 0,000	4,7 1,1 0,0 29,0 0,0
12	0,4868	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,066 0,052 0,000 0,005 0,000	0,065 0,051 0,000 0,006 0,000	1,6 2,2 0,0 -4,0 0,0	0,065 0,050 0,000 0,005 0,000	1,2 5,1 0,0 9,9 0,0	0,067 0,048 0,000 0,002 0,000	-1,0 7,6 0,0 66,6 0,0
13	0,7385	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₃ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,080 0,037 0,000 0,045 0,004	0,084 0,033 0,003 0,050 0,000	-4,0 11,2 0,0 -10,7 —	0,084 0,031 0,002 0,051 0,000	-5,1 16,9 0,0 -13,3 —	0,083 0,032 0,003 0,050 0,000	-3,4 13,6 0,0 -10,8 —

Tabelle 30: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1311	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,094 0,014 0,000 0,000 0,000	0,101 0,015 0,000 0,000 0,000	-7,8 -3,4 0,0 0,0 0,0	0,099 0,014 0,000 0,000 0,000	-5,6 0,3 0,0 0,0 0,0	0,099 0,014 0,000 0,000 0,000	-5,4 -1,1 0,0 0,0 0,0
2	0,2035	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,088 0,022 0,000 0,000 0,000	0,093 0,022 0,000 0,000 0,000	-6,1 -0,3 0,0 0,0 0,0	0,091 0,022 0,000 0,000 0,000	-4,2 3,5 0,0 0,0 0,0	0,091 0,022 0,000 0,000 0,000	-3,8 1,8 0,0 0,0 0,0
3	0,2765	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,077 0,030 0,000 0,000 0,000	0,084 0,031 0,000 0,001 0,000	-9,0 -6,0 0,0 — 0,0	0,083 0,030 0,000 0,001 0,000	-7,3 -1,8 0,0 — 0,0	0,082 0,031 0,000 0,000 0,000	-6,5 -4,1 0,0 0,0 0,0
4	0,4155	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,066 0,040 0,000 0,004 0,000	0,070 0,045 0,000 0,003 0,000	-6,9 -13,7 0,0 23,8 0,0	0,069 0,044 0,000 0,003 0,000	-5,5 -9,5 0,0 35,4 0,0	0,068 0,045 0,000 0,002 0,000	-3,1 -13,6 0,0 53,6 0,0
5	0,4494	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,065 0,041 0,000 0,007 0,000	0,068 0,047 0,000 0,004 0,000	-3,8 -16,2 0,0 37,8 0,0	0,067 0,046 0,000 0,004 0,000	-2,5 -12,1 0,0 46,6 0,0	0,065 0,048 0,000 0,003 0,000	0,4 -17,0 0,0 60,9 0,0
6	0,5585	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,067 0,047 0,000 0,017 0,000	0,068 0,047 0,000 0,017 0,000	-2,4 -0,8 0,0 -2,9 0,0	0,068 0,045 0,000 0,016 0,000	-1,2 2,9 0,0 1,7 0,0	0,065 0,047 0,001 0,015 0,000	2,0 -1,7 — 11,2 0,0
7	0,6826	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,071 0,039 0,000 0,032 0,003	0,078 0,038 0,002 0,038 0,000	-9,5 4,0 — -20,9 —	0,077 0,036 0,002 0,039 0,000	-8,9 9,3 — -21,3 —	0,073 0,039 0,005 0,032 0,000	-3,2 0,1 — -2,2 —

Tabelle 31: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,31$ g/g, $T = 80$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,0594	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,108 0,007 0,000 0,000 0,000 0,000	0,115 0,007 0,000 0,000 0,000 0,000	-6,6 -2,4 0,0 0,0 0,0 0,0	0,111 0,007 0,000 0,000 0,000 0,000	-3,0 2,1 0,0 0,0 0,0 0,0	0,111 0,007 0,000 0,000 0,000 0,000	-2,9 -1,0 0,0 0,0 0,0 0,0
2	0,1221	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,101 0,014 0,000 0,000 0,000 0,000	0,108 0,014 0,000 0,001 0,000 0,000	-7,2 0,1 0,0 — 0,0 0,0	0,105 0,013 0,000 0,000 0,000 0,000	-3,7 5,0 0,0 0,0 0,0 0,0	0,104 0,014 0,000 0,000 0,000 0,000	-3,3 1,7 0,0 0,0 0,0 0,0
3	0,1982	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,092 0,023 0,000 0,000 0,000 0,000	0,099 0,023 0,000 0,001 0,000 0,000	-7,9 -2,5 0,0 — — 0,0	0,096 0,022 0,000 0,001 0,000 0,000	-4,6 2,7 0,0 — — 0,0	0,095 0,023 0,000 0,000 0,000 0,000	-3,6 -1,4 0,0 0,0 0,0 0,0
4	0,2822	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,088 0,035 0,000 0,000 0,000 0,000	0,090 0,032 0,000 0,002 0,000 0,000	-2,5 7,2 0,0 — — 0,0	0,087 0,030 0,000 0,002 0,000 0,000	0,5 11,8 0,0 — — 0,0	0,086 0,032 0,000 0,001 0,000 0,000	2,2 7,2 0,0 — — 0,0
5	0,3166	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,090 0,035 0,000 0,005 0,000 0,000	0,086 0,036 0,000 0,003 0,000 0,000	4,7 -4,4 0,0 43,7 0,0 0,0	0,083 0,034 0,000 0,002 0,000 0,000	7,4 0,8 0,0 52,9 0,0 0,0	0,081 0,037 0,000 0,001 0,000 0,000	9,7 -5,2 0,0 78,9 0,0 0,0
6	0,5467	MEA MEA ⁺ MEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ 2-Oxazolidon	0,078 0,054 0,000 0,018 0,000 0,000	0,075 0,047 0,001 0,019 0,000 0,000	3,5 13,4 — -8,4 0,0 0,0	0,073 0,045 0,000 0,018 0,000 0,000	6,2 17,2 0,0 -1,5 0,0 0,0	0,067 0,050 0,002 0,012 0,000 0,000	13,5 7,2 — 31,4 0,0 0,0

Ergänzende Schaubilder zu Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2.1 für $x_{MEA} = 0,2$ g/g und $T = 20$ °C für Simulation mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten und E-NRTL-Modell:

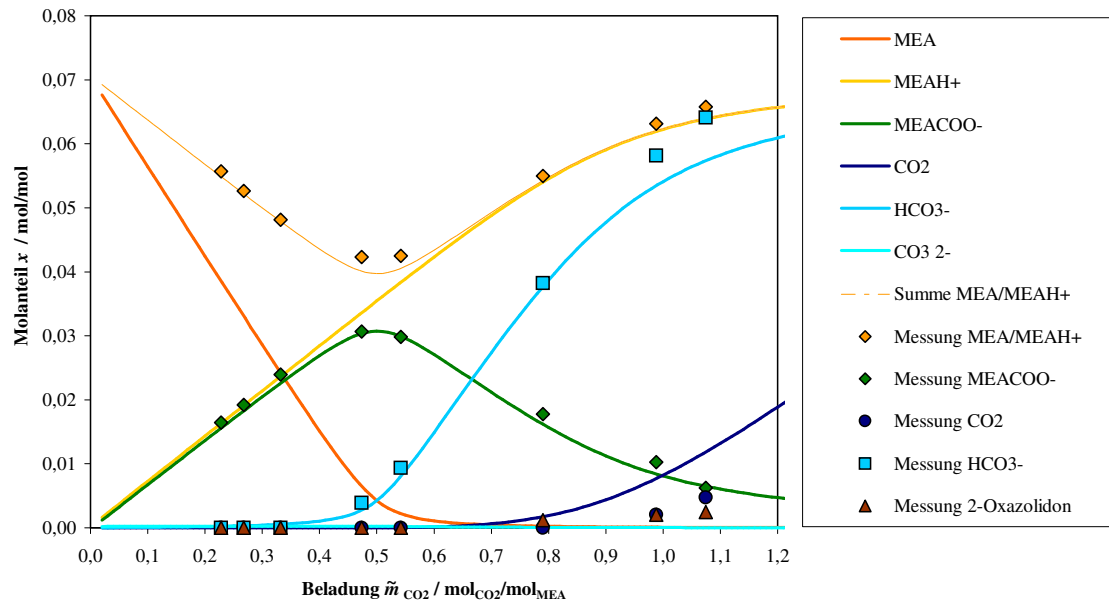


Abbildung 30: Speziesverteilung in wässriger MEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, $x_{MEA} = 0,2$ g/g, $T = 20$ °C.

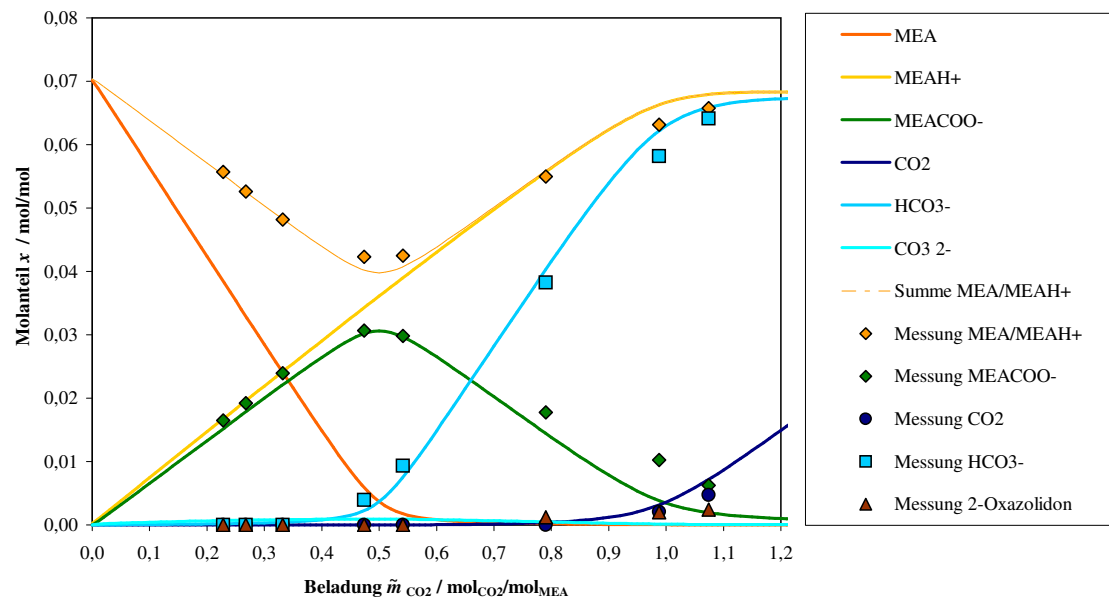


Abbildung 31: Speziesverteilung in wässriger MEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit E-NRTL-Modell, $x_{MEA} = 0,2$ g/g, $T = 20$ °C.

E.2 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems DEA-H₂O-CO₂

Tabelle 32: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{DEA} = 0,20$ g/g, $T = 20$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1469	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,035 0,006 0,000 0,000 0,000	0,037 0,005 0,000 0,001 0,000	-4,1 17,9 0,0 — 0,0	0,039 0,003 0,000 0,001 0,000	-11,3 44,3 0,0 — 0,0	0,037 0,006 0,000 0,001 0,000	-4,7 5,4 0,0 — 0,0
2	0,2766	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,032 0,009 0,000 0,002 0,000	0,034 0,008 0,000 0,003 0,000	-3,2 11,4 0,0 -12,8 0,0	0,037 0,006 0,000 0,002 0,000	-13,9 39,2 0,0 22,2 0,0	0,033 0,009 0,000 0,001 0,000	-2,4 -2,4 0,0 38,2 0,0
3	0,3856	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,030 0,012 0,000 0,004 0,000	0,031 0,010 0,000 0,005 0,000	-4,5 12,4 0,0 -17,9 0,0	0,035 0,007 0,000 0,004 0,000	-17,9 38,7 0,0 12,1 0,0	0,030 0,012 0,000 0,003 0,000	-1,2 -4,6 0,0 30,6 0,0
4	0,4661	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,029 0,013 0,000 0,006 0,000	0,030 0,011 0,000 0,008 0,000	-6,2 15,7 0,0 -21,1 0,0	0,035 0,008 0,000 0,006 0,000	-20,7 40,2 0,0 2,0 0,0	0,029 0,013 0,000 0,005 0,000	-1,3 -2,8 0,0 19,1 0,0
5	0,5954	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,030 0,012 0,000 0,015 0,001	0,031 0,011 0,000 0,014 0,000	-3,4 11,2 0,0 7,0 0,0	0,035 0,008 0,000 0,013 0,000	-16,8 36,8 0,0 14,5 0,0	0,030 0,013 0,000 0,012 0,000	0,3 -6,6 0,0 21,0 0,0
6	0,6863	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,032 0,009 0,000 0,019 0,001	0,032 0,009 0,000 0,019 0,000	-1,0 -1,9 0,0 0,9 —	0,036 0,006 0,000 0,018 0,000	-12,3 27,9 0,0 3,8 —	0,032 0,011 0,000 0,018 0,000	0,4 -18,2 0,0 7,0 —
7	0,8199	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,036 0,006 0,000 0,028 0,001	0,036 0,006 0,000 0,028 0,000	1,1 -3,4 0,0 3,1 —	0,038 0,004 0,000 0,028 0,000	-6,7 28,1 0,0 1,8 —	0,036 0,007 0,000 0,028 0,000	-0,1 -13,1 0,0 2,5 —
8	0,9411	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,038 0,003 0,000 0,031 0,002	0,039 0,003 0,001 0,035 0,000	-0,7 -7,2 — -14,2 —	0,041 0,002 0,001 0,036 0,000	-6,1 33,7 — -19,1 —	0,040 0,003 0,001 0,037 0,000	-3,9 1,8 — -19,6 —
9	1,0435	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,040 0,001 0,004 0,038 0,002	0,040 0,001 0,003 0,039 0,000	-0,3 1,0 20,6 -2,0 —	0,042 0,001 0,003 0,041 0,000	-4,5 56,5 34,0 -7,2 —	0,042 0,001 0,003 0,041 0,000	-3,9 44,5 38,0 -7,8 —

Tabelle 33: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{DEA} = 0,23$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1393	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,038 0,006 0,000 0,000 0,000 0,000	0,041 0,005 0,000 0,001 0,000 0,000	-8,1 24,2 0,0 — 0,0 0,0	0,043 0,004 0,000 0,001 0,000 0,000	-12,9 40,9 0,0 — 0,0 0,0	0,042 0,005 0,000 0,001 0,000 0,000	-10,2 23,5 0,0 — 0,0 0,0
2	0,4006	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,032 0,012 0,000 0,006 0,000 0,000	0,034 0,011 0,000 0,007 0,000 0,000	-7,9 5,8 — -17,3 0,0 0,0	0,037 0,009 0,000 0,006 0,000 0,000	-17,0 23,7 0,0 1,8 0,0 0,0	0,034 0,012 0,000 0,005 0,000 0,000	-7,8 -1,4 0,0 8,2 0,0 0,0
3	0,5756	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,033 0,012 0,000 0,000 0,014 0,001	0,034 0,012 0,000 0,000 0,015 0,000	-5,1 0,3 0,0 — -5,8 —	0,037 0,009 0,000 0,000 0,014 0,000	-14,0 18,6 0,0 0,0 0,9 —	0,034 0,013 0,000 0,000 0,013 0,000	-3,9 -10,1 0,0 0,0 5,0 —
4	0,7744	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,034 0,008 0,000 0,000 0,025 0,001	0,038 0,008 0,001 0,000 0,027 0,000	-9,6 -5,8 — — -6,3 —	0,040 0,006 0,000 0,000 0,027 0,000	-16,7 16,2 0,0 — -7,7 —	0,038 0,008 0,000 0,000 0,027 0,000	-10,6 -11,9 0,0 0,0 -6,4 —
5	0,8852	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,039 0,004 0,000 0,000 0,034 0,003	0,041 0,005 0,002 0,000 0,034 0,000	-4,0 -13,3 — — 0,2 —	0,043 0,004 0,001 0,000 0,036 0,000	-9,7 19,6 — — -5,0 —	0,042 0,005 0,001 0,000 0,035 0,000	-6,4 -10,0 — — -3,3 —
6	1,0597	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,042 0,000 0,003 0,000 0,042 0,002	0,044 0,002 0,005 0,000 0,041 0,000	-2,9 — -94,8 3,0 — —	0,046 0,001 0,004 0,000 0,044 0,000	-7,7 — -49,8 -4,3 — —	0,045 0,002 0,005 0,000 0,043 0,000	-5,7 — -68,9 -1,5 — —
7	0,0502	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,041 0,002 0,000 0,000 0,000 0,000	0,044 0,002 0,000 0,000 0,000 0,000	-8,5 28,2 0,0 0,0 0,0 0,0	0,045 0,001 0,000 0,000 0,000 0,000	-11,3 44,4 0,0 0,0 0,0 0,0	0,045 0,002 0,000 0,000 0,000 0,000	-10,4 24,6 0,0 0,0 0,0 0,0
8	0,1599	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,036 0,007 0,000 0,000 0,000 0,000	0,040 0,005 0,000 0,000 0,002 0,000	-11,3 23,1 0,0 — 0,0 0,0	0,042 0,004 0,000 0,000 0,001 0,000	-16,6 39,8 0,0 — 0,0 0,0	0,041 0,005 0,000 0,000 0,001 0,000	-13,5 22,3 0,0 — 0,0 0,0
9	0,2902	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,033 0,010 0,000 0,000 0,003 0,000	0,037 0,009 0,000 0,000 0,004 0,000	-9,7 8,9 0,0 — -42,4 0,0	0,039 0,007 0,000 0,000 0,003 0,000	-17,5 27,4 0,0 — -12,7 0,0	0,037 0,009 0,000 0,000 0,003 0,000	-11,1 5,4 0,0 — -9,4 0,0

Tabelle 34: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{DEA} = 0,20$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1684	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,038 0,005 0,000 0,000 0,000	0,042 0,005 0,000 0,002 0,000	-10,3 -4,9 0,0 — 0,0	0,043 0,005 0,000 0,002 0,000	-13,4 10,1 0,0 — 0,0	0,043 0,005 0,000 0,002 0,000	-12,2 0,2 0,0 — 0,0
2	0,4742	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,033 0,011 0,000 0,008 0,000	0,037 0,011 0,000 0,011 0,000	-10,4 0,0 0,0 -36,1 0,0	0,038 0,010 0,000 0,010 0,000	-15,4 11,6 0,0 -23,4 0,0	0,037 0,012 0,000 0,010 0,000	-10,0 -5,4 0,0 -22,3 0,0
3	0,5869	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,034 0,011 0,000 0,018 0,001	0,037 0,011 0,000 0,017 0,000	-8,3 -1,0 0,0 6,2 —	0,039 0,009 0,000 0,016 0,000	-13,2 11,0 0,0 10,4 —	0,037 0,011 0,000 0,016 0,000	-7,4 -8,3 0,0 11,9 —
4	0,6579	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,038 0,009 0,000 0,022 0,001	0,038 0,010 0,000 0,021 0,000	-1,0 -7,8 0,0 2,2 —	0,040 0,009 0,000 0,021 0,000	-5,4 5,9 0,0 3,9 —	0,038 0,010 0,000 0,020 0,000	-0,4 -15,2 0,0 5,7 —
5	0,8517	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,040 0,005 0,000 0,033 0,001	0,041 0,006 0,002 0,032 0,000	-3,4 -25,6 — 3,6 —	0,043 0,005 0,001 0,034 0,000	-8,0 3,3 — -1,9 —	0,042 0,007 0,002 0,032 0,000	-3,7 -30,5 — 3,6 —
6	0,9316	DEA DEAH ⁺ DEACOO ⁻ CO ₂ HCO ₃ ⁻ HEOD	0,045 0,000 0,000 0,042 0,001	0,043 0,005 0,003 0,036 0,000	5,5 — — 14,8 —	0,045 0,003 0,002 0,039 0,000	0,9 — — 7,4 —	0,043 0,005 0,003 0,036 0,000	5,2 — — 14,8 —

E.3 Speziesverteilung in der Flüssigphase des Systems MDEA-H₂O-CO₂

Tabelle 35: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,21 \text{ g/g}$, $T = 20 \text{ °C}$.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1132	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,000 0,004	0,038 0,000 0,004	-0,4 0,0 13,6	0,038 0,000 0,002	-0,4 0,0 55,7	0,038 0,000 0,003	-0,5 0,0 30,1
2	0,2224	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,038 0,000 0,008	0,038 0,000 0,008	0,1 0,0 6,8	0,038 0,000 0,004	0,1 0,0 47,5	0,038 0,000 0,006	0,0 0,0 24,5
3	0,3967	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,000 0,013	0,038 0,000 0,015	-0,8 0,0 -9,3	0,038 0,000 0,009	-0,7 0,0 29,2	0,038 0,000 0,012	-0,8 0,0 8,8
4	0,5094	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,000 0,018	0,038 0,000 0,019	-0,2 0,0 -3,2	0,038 0,000 0,013	-0,2 0,0 27,2	0,038 0,000 0,016	-0,3 0,0 11,4
5	0,6627	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,000 0,025	0,038 0,000 0,027	-0,6 0,0 -7,8	0,038 0,000 0,022	-0,6 0,0 10,6	0,038 0,000 0,025	-0,7 0,0 0,6
6	0,8205	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,038 0,000 0,031	0,038 0,001 0,030	0,1 — 2,8	0,038 0,000 0,027	0,1 0,0 13,8	0,038 0,000 0,029	0,0 0,0 7,2
7	1,0199	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,038 0,000 0,040	0,038 0,005 0,036	0,6 0,0 9,2	0,038 0,004 0,036	0,6 0,0 9,3	0,037 0,004 0,036	0,9 0,0 8,3
8	1,1684	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,038 0,007 0,040	0,038 0,012 0,037	0,5 — 7,1	0,038 0,012 0,037	0,5 — 7,3	0,037 0,011 0,037	1,5 — 7,3
9	1,3680	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,010 0,040	0,038 0,014 0,037	-0,1 — 6,4	0,038 0,014 0,037	-0,1 — 6,6	0,037 0,014 0,037	1,2 — 6,9

Tabelle 36: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,20$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,2367	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,036 0,000 0,008	0,037 0,000 0,009	-3,8 0,0 -1,4	0,037 0,000 0,006	-2,8 0,0 32,3	0,037 0,000 0,008	-2,9 0,0 10,6
2	0,4666	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,036 0,000 0,017	0,037 0,000 0,017	-3,3 0,0 -1,8	0,037 0,000 0,013	-2,3 0,0 23,7	0,037 0,000 0,015	-2,4 0,0 7,2
3	0,6804	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,035 0,000 0,024	0,037 0,001 0,024	-4,6 — -1,9	0,037 0,000 0,020	-3,6 0,0 14,6	0,037 0,000 0,023	-3,7 0,0 3,5
4	0,9794	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,035 0,000 0,034	0,037 0,005 0,035	-5,6 — -1,0	0,037 0,004 0,034	-4,6 — -0,7	0,036 0,004 0,035	-4,3 — -2,3
5	1,0264	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,034 0,002 0,033	0,037 0,004 0,034	-7,6 -113,1 -1,9	0,037 0,003 0,034	-6,6 -54,8 -1,2	0,036 0,003 0,034	-6,4 -50,2 -3,4
6	1,2026	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,034 0,003 0,038	0,037 0,009 0,035	-7,8 -240,0 8,1	0,037 0,008 0,035	-6,8 -211,1 8,4	0,036 0,008 0,036	-6,1 -204,1 7,8

Tabelle 37: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,21$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1228	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,035 0,000 0,004	0,040 0,000 0,005	-14,2 0,0 -4,1	0,039 0,000 0,003	-11,8 0,0 25,6	0,039 0,000 0,004	-11,9 0,0 5,5
2	0,2665	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,036 0,000 0,010	0,040 0,000 0,010	-8,7 — -6,6	0,039 0,000 0,008	-6,5 — 19,9	0,039 0,000 0,010	-6,6 — 1,9
3	0,4115	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,036 0,000 0,015	0,040 0,000 0,016	-10,7 0,0 -5,9	0,039 0,000 0,012	-8,4 0,0 16,8	0,039 0,000 0,015	-8,5 0,0 1,0
4	0,5625	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,038 0,000 0,022	0,040 0,001 0,021	-5,4 — 0,4	0,039 0,000 0,018	-3,2 0,0 17,3	0,039 0,000 0,020	-3,3 0,0 5,1
5	0,9720	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,037 0,000 0,037	0,040 0,005 0,034	-8,0 — 7,4	0,039 0,003 0,033	-5,8 — 8,5	0,039 0,003 0,034	-5,6 — 5,6

Tabelle 38: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,30$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1146	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,057 0,000 0,007	0,061 0,000 0,006	-7,0 0,0 7,3	0,061 0,000 0,003	-5,8 0,0 55,6	0,061 0,000 0,005	-5,9 0,0 20,8
2	0,2576	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,057 0,000 0,015	0,061 0,000 0,015	-6,8 — -2,6	0,061 0,000 0,008	-5,7 — 44,6	0,061 0,000 0,013	-5,8 — 12,7
3	0,4528	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,057 0,000 0,026	0,061 0,000 0,027	-7,7 — -2,5	0,061 0,000 0,017	-6,5 — 35,0	0,061 0,000 0,024	-6,6 — 10,4
4	0,7475	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,058 0,000 0,045	0,061 0,001 0,045	-5,2 — 0,6	0,061 0,001 0,036	-4,0 — 18,9	0,061 0,000 0,042	-4,1 — 6,4
5	1,0492	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,061 0,005 0,061	0,061 0,008 0,057	-1,3 -45,7 6,2	0,061 0,006 0,055	-0,2 -17,6 8,7	0,060 0,005 0,057	0,2 -4,1 5,2
6	1,0609	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,056 0,004 0,058	0,061 0,008 0,057	-9,4 -115,8 2,1	0,061 0,007 0,056	-8,2 -77,1 4,5	0,060 0,006 0,058	-7,7 -57,9 1,1

Tabelle 39: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment [7] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,29$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,2452	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,052 0,000 0,013	0,059 0,000 0,016	-14,0 — -16,5	0,058 0,000 0,010	-11,4 — 23,8	0,058 0,000 0,014	-11,6 — -5,6
2	0,2513	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,052 0,000 0,013	0,059 0,000 0,017	-13,6 0,0 -26,1	0,058 0,000 0,011	-11,0 0,0 16,8	0,058 0,000 0,015	-11,2 0,0 -14,4
3	0,6714	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,053 0,000 0,037	0,059 0,002 0,040	-11,1 0,0 -9,9	0,058 0,001 0,034	-8,6 0,0 7,7	0,058 0,001 0,039	-8,6 0,0 -6,4
4	0,6205	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,054 0,000 0,034	0,059 0,002 0,039	-10,4 0,0 -15,5	0,058 0,001 0,033	-7,9 0,0 4,3	0,058 0,001 0,038	-8,0 0,0 -11,3
5	0,9077	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,055 0,000 0,052	0,059 0,006 0,050	-6,9 0,0 4,2	0,058 0,004 0,048	-4,4 0,0 8,4	0,058 0,003 0,051	-4,2 0,0 2,9

Tabelle 40: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,40$ g/g, $T = 20$ °C.

	Beladung CO ₂	Spezies	Exp. Werte x / mol/mol	Modell 1		Abweichung %	Modell 2 x / mol/mol	Abweichung %	Modell 3 x / mol/mol	Abweichung %
	$\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$			x mol/mol	x / mol/mol					
1	0,0681	MDEA	0,086	0,083	0,090	-4,4	0,090	-4,3	0,090	-4,4
		MDEAH ⁺	0,000	0,007	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,006	0,005	0,005	10,1	0,001	76,6	0,004	27,5
2	0,1763	MDEA	0,086	0,073	0,090	-4,2	0,090	-4,2	0,090	-4,3
		MDEAH ⁺	0,000	0,017	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,015	0,015	0,015	0,7	0,005	68,9	0,011	26,4
3	0,2872	MDEA	0,084	0,063	0,090	-7,3	0,090	-7,2	0,090	-7,3
		MDEAH ⁺	0,000	0,027	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,024	0,025	0,025	-4,0	0,010	60,3	0,018	23,6
4	0,3953	MDEA	0,084	0,053	0,090	-7,4	0,090	-7,4	0,090	-7,5
		MDEAH ⁺	0,000	0,037	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,033	0,035	0,035	-5,7	0,016	51,2	0,026	20,8
5	0,5911	MDEA	0,083	0,037	0,090	-8,6	0,090	-8,5	0,090	-8,6
		MDEAH ⁺	0,000	0,053	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,000	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,049	0,052	0,052	-6,3	0,032	34,3	0,042	14,5
6	0,7130	MDEA	0,083	0,026	0,090	-8,9	0,090	-8,8	0,090	-8,9
		MDEAH ⁺	0,000	0,063	0,001	—	0,000	0,0	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,001	0,001	—	0,000	0,0	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,059	0,063	0,063	-6,3	0,045	23,0	0,054	9,0
7	0,8024	MDEA	0,082	0,019	0,090	-9,2	0,090	-9,2	0,090	-9,2
		MDEAH ⁺	0,000	0,071	0,001	—	0,001	—	0,000	0,0
		CO ₂	0,000	0,001	0,001	—	0,001	—	0,000	0,0
		HCO ₃ ⁻	0,066	0,070	0,070	-6,2	0,057	14,2	0,063	4,1
8	0,9578	MDEA	0,084	0,008	0,090	-7,0	0,090	-6,9	0,090	-6,8
		MDEAH ⁺	0,000	0,082	0,005	—	0,004	—	0,002	—
		CO ₂	0,000	0,005	0,005	—	0,004	—	0,002	—
		HCO ₃ ⁻	0,080	0,081	0,081	-1,3	0,076	5,3	0,081	0,0
9	1,0234	MDEA	0,082	0,005	0,090	-9,2	0,090	-9,1	0,089	-8,7
		MDEAH ⁺	0,000	0,084	0,007	—	0,007	—	0,005	—
		CO ₂	0,000	0,007	0,007	—	0,007	—	0,005	—
		HCO ₃ ⁻	0,084	0,084	0,084	0,0	0,081	4,1	0,084	-0,1
10	1,0954	MDEA	0,082	0,003	0,090	-9,5	0,090	-9,4	0,089	-8,4
		MDEAH ⁺	0,007	0,086	0,012	-89,6	0,012	-83,9	0,011	-61,2
		CO ₂	0,007	0,012	0,012	-89,6	0,012	-83,9	0,011	-61,2
		HCO ₃ ⁻	0,083	0,086	0,086	-3,6	0,084	-0,7	0,086	-3,6

Tabelle 41: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,40$ g/g, $T = 40$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,0177	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,088 0,000 0,002	0,091 0,000 0,001	-3,5 0,0 16,4	0,090 0,000 0,000	-2,1 0,0 73,2	0,090 0,000 0,001	-2,2 0,0 16,6
2	0,0855	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,087 0,000 0,007	0,091 0,000 0,007	-5,4 0,0 -1,0	0,090 0,000 0,003	-4,1 0,0 63,9	0,090 0,000 0,006	-4,2 0,0 13,6
3	0,1941	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,087 0,000 0,017	0,091 0,000 0,017	-5,5 0,0 1,3	0,090 0,000 0,007	-4,1 0,0 60,5	0,090 0,000 0,014	-4,2 0,0 18,2
4	0,2637	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,087 0,000 0,023	0,091 0,000 0,023	-4,7 0,0 0,0	0,090 0,000 0,010	-3,4 0,0 56,4	0,090 0,000 0,019	-3,5 0,0 17,3
5	0,4316	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,086 0,000 0,037	0,091 0,000 0,038	-6,2 0,0 -3,5	0,090 0,000 0,021	-4,8 0,0 44,1	0,090 0,000 0,033	-4,9 0,0 12,5
6	0,5408	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,087 0,000 0,047	0,091 0,001 0,048	-5,5 — -3,1	0,090 0,000 0,030	-4,2 0,0 36,5	0,090 0,000 0,042	-4,3 0,0 10,6
7	0,6718	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,087 0,000 0,058	0,091 0,001 0,060	-5,2 — -2,2	0,090 0,001 0,043	-3,9 — 27,1	0,090 0,000 0,054	-3,9 0,0 7,9
8	0,8558	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,088 0,000 0,075	0,091 0,004 0,075	-4,0 — 0,6	0,090 0,002 0,064	-2,7 — 14,4	0,090 0,001 0,072	-2,7 — 4,0
9	0,9939	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,091 0,000 0,091	0,091 0,008 0,082	-0,3 — 9,2	0,090 0,006 0,077	1,0 — 15,0	0,090 0,005 0,083	1,4 — 8,8

Tabelle 42: Speziesverteilung der Flüssigphase aus Experiment und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,41$ g/g, $T = 60$ °C.

	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{Amin}$	Spezies	Exp. Werte $x / \text{mol/mol}$	Modell 1 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 2 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %	Modell 3 $x / \text{mol/mol}$	Abweichung %
1	0,1044	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,092 0,000 0,000	0,098 0,000 0,009	-6,6 0,0 —	0,095 0,000 0,004	-3,7 0,0 —	0,095 0,000 0,008	-3,8 0,0 —
2	0,1707	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,091 0,000 0,016	0,098 0,000 0,016	-7,0 0,0 -3,4	0,095 0,000 0,008	-4,2 0,0 49,9	0,095 0,000 0,014	-4,3 0,0 8,3
3	0,2380	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,091 0,000 0,022	0,098 0,000 0,023	-7,6 0,0 -5,8	0,095 0,000 0,012	-4,7 0,0 46,0	0,095 0,000 0,020	-4,8 0,0 6,1
4	0,3744	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,091 0,000 0,034	0,098 0,000 0,035	-7,7 0,0 -4,0	0,095 0,000 0,020	-4,8 0,0 40,9	0,095 0,000 0,032	-4,9 0,0 6,8
5	0,5339	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,092 0,000 0,049	0,098 0,001 0,050	-6,1 — -2,1	0,095 0,001 0,033	-3,2 — 33,0	0,095 0,001 0,046	-3,3 — 6,4
6	0,7264	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,093 0,000 0,068	0,098 0,004 0,067	-4,7 — 0,4	0,095 0,002 0,053	-1,9 — 22,2	0,095 0,001 0,064	-1,9 — 5,0
7	0,8018	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,095 0,000 0,069	0,098 0,005 0,073	-2,6 — -5,1	0,095 0,003 0,060	0,1 — 13,0	0,095 0,002 0,071	0,2 — -2,0
8	0,8909	MDEA MDEAH ⁺ CO ₂ HCO ₃ ⁻	0,096 0,000 0,086	0,098 0,007 0,077	-1,2 — 10,5	0,095 0,004 0,067	1,5 — 22,4	0,095 0,003 0,076	1,7 — 11,8

Ergänzende Schaubilder zu Kapitel 5, Abschnitt 5.1.3 für $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$ und $T = 20, 40$ und 60°C für Simulation mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten und E-NRTL-Modell:

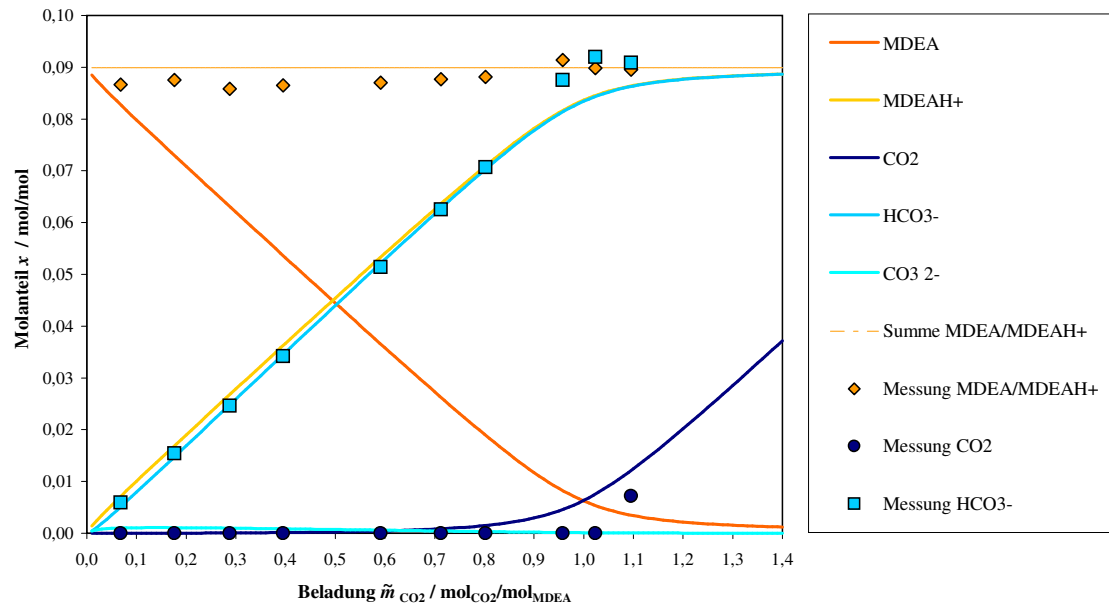


Abbildung 32: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ \text{C}$.

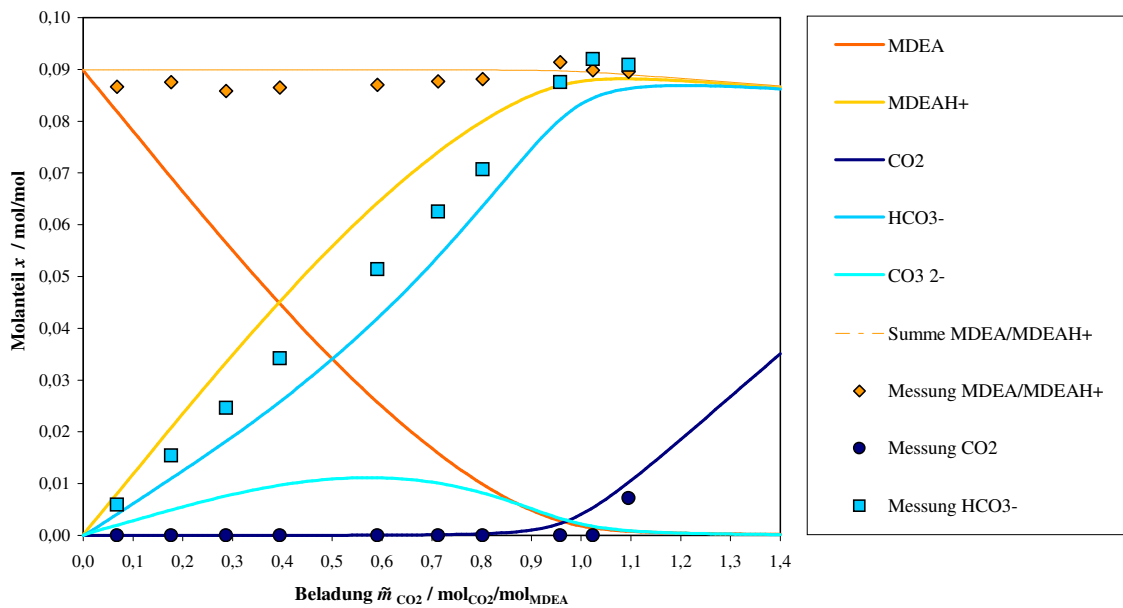


Abbildung 33: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit E-NRTL-Modell, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 20^\circ \text{C}$.

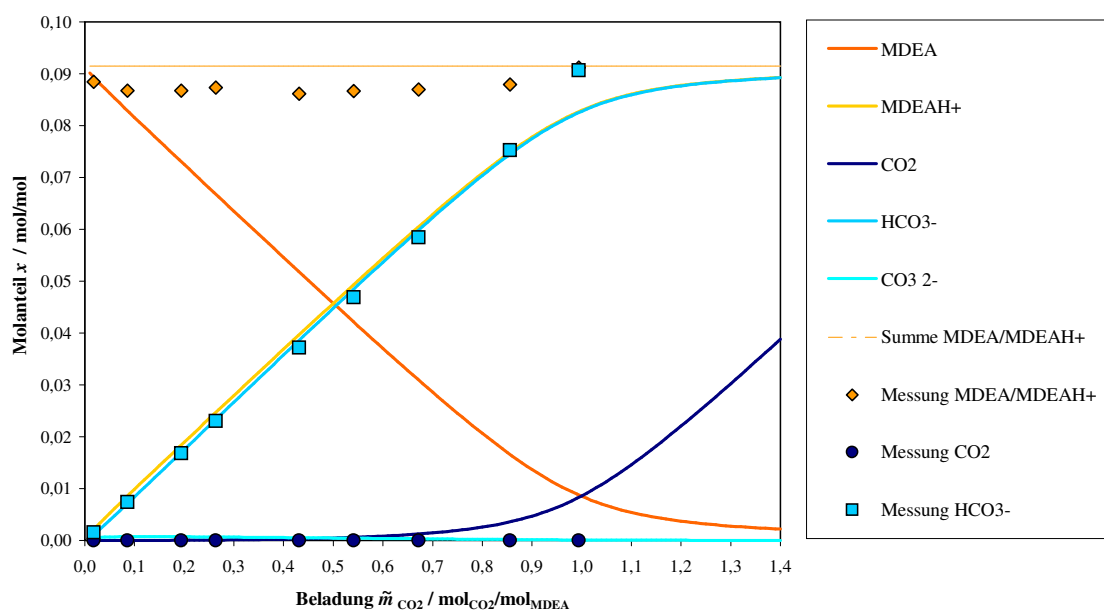


Abbildung 34: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 40^\circ\text{C}$.

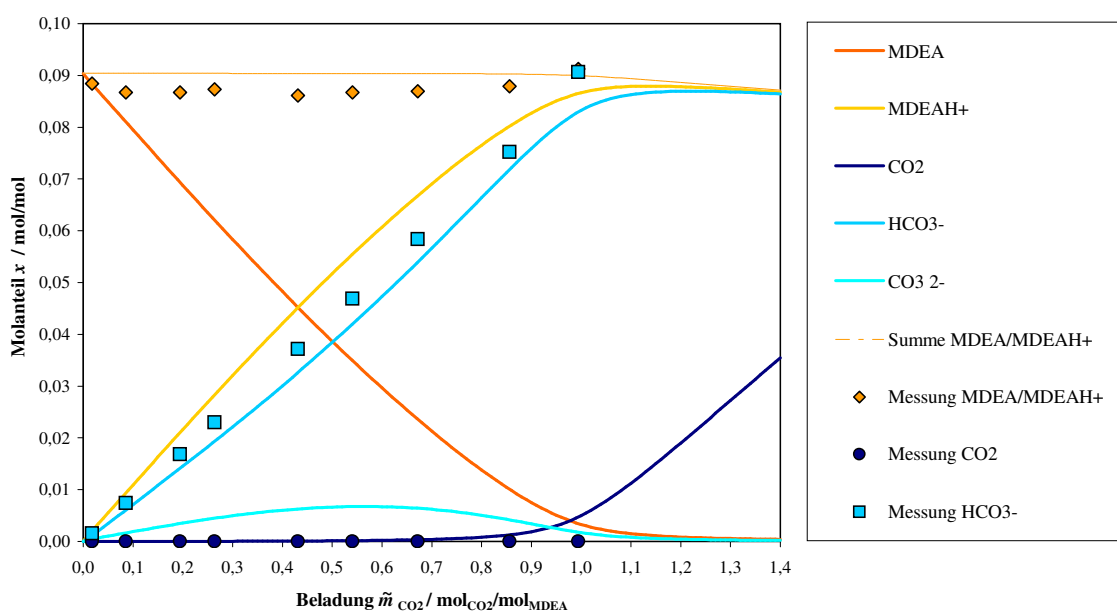


Abbildung 35: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit E-NRTL-Modell, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 40^\circ\text{C}$.

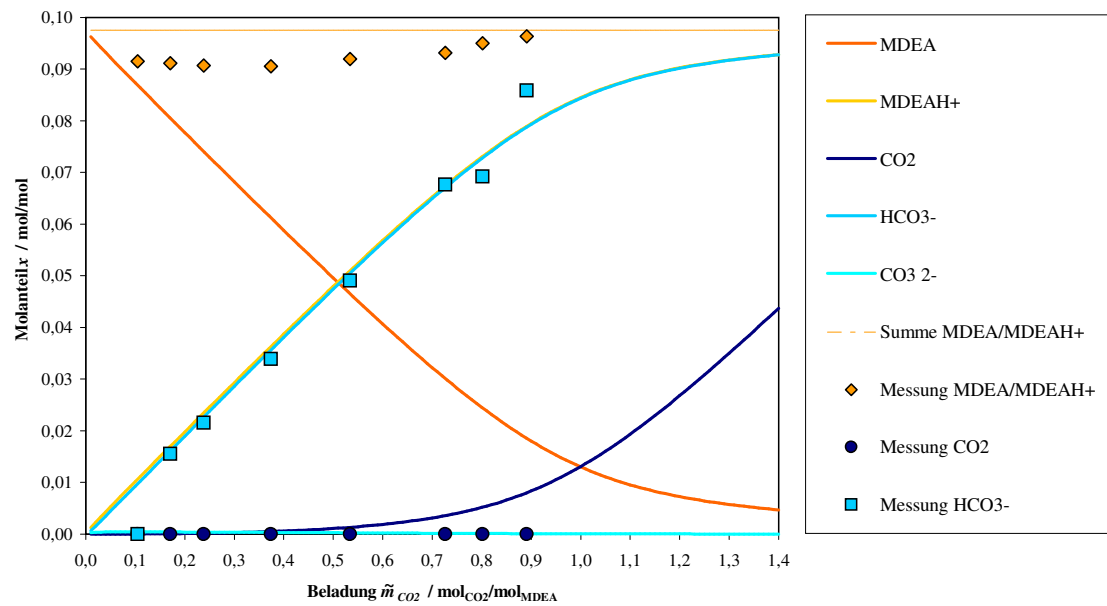


Abbildung 36: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

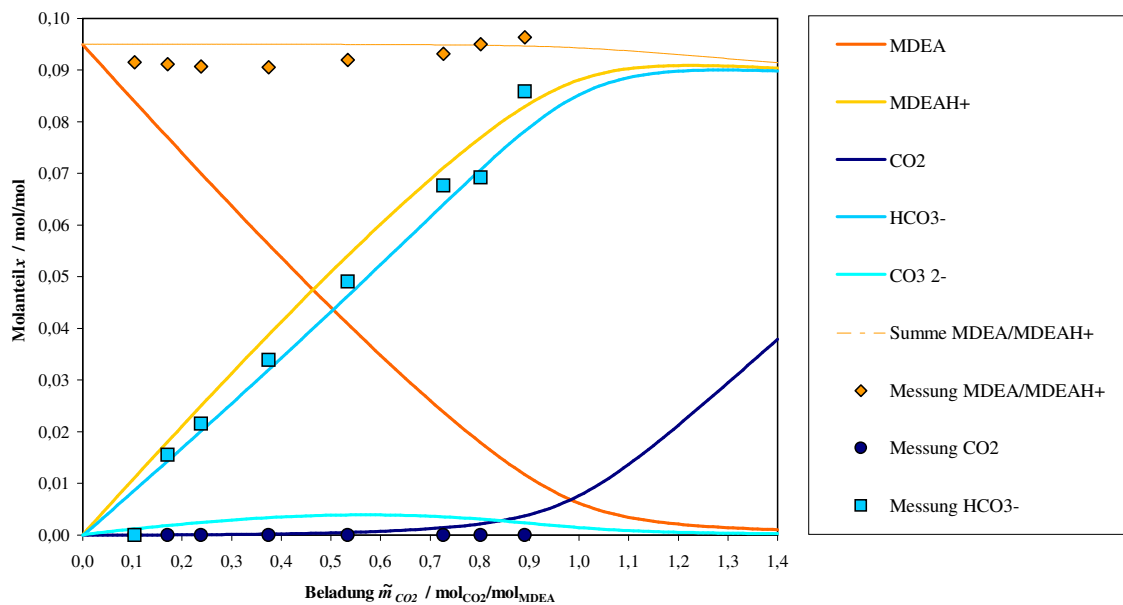


Abbildung 37: Speziesverteilung in wässriger MDEA-Lösung aus NMR-Experimenten im Vergleich mit Modellrechnungen mit E-NRTL-Modell, $x_{MDEA} = 0,4 \text{ g/g}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

E.4 Partialdrücke von CO₂ im System MEA-H₂O-CO₂

Tabelle 43: Partialdrücke der Experimente aus [20] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 40$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,089	1,5	0,1	1,0	2,2
0,203	9,0	1,0	6,2	12,6
0,365	67,7	16,8	70,5	151,2
0,461	604,0	152,4	592,0	1430,4
0,513	2570,0	884,7	3816,2	11189,7
0,557	8090,0	4319,4	20501,0	65634,6
0,609	36100,0	13231,0	63968,7	203347,2
0,646	103000,0	30024,0	146637,5	454115,6
0,709	293000,0	56880,0	282893,2	853213,5
0,794	593000,0	124850,0	656523,2	1920860,3
0,844	993000,0	184090,0	1018365,5	2974298,3
0,965	2992000,0	393910,0	2574941,7	9079298,6
1,049	5986000,0	555330,0	4075116,3	13754157,0
1,097	9969000,0	665450,0	5275921,7	17404326,5
1,132	14945000,0	734290,0	6117184,6	19940494,3
1,180	19914000,0	852930,0	7782332,0	24929009,1

Tabelle 44: Partialdrücke der Experimente aus [39] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 40$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,471	2200,0	211,3	824,9	2063,9
0,496	5000,0	614,8	2585,0	7250,6
0,512	12800,0	884,7	3816,2	11189,7
0,538	28700,0	2433,3	11232,7	35564,6
0,570	58400,0	5583,1	26615,6	85582,6
0,594	101300,0	8850,5	42593,4	136416,9
0,620	140100,0	15886,0	76949,8	243445,6
0,676	552000,0	39448,0	193854,2	593685,1
0,728	883000,0	70853,0	356152,9	1064130,8
0,763	1256000,0	95542,0	489983,4	1446328,3
0,772	1580000,0	104790,0	541668,9	1593401,7
0,806	1973000,0	147000,0	787723,8	2297937,0

Tabelle 45: Partialdrücke der Experimente aus [20] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 60$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,056	4,3	0,2	3,5	5,5
0,119	19,3	1,3	13,6	21,0
0,206	57,9	6,9	51,7	81,2
0,389	528,0	137,4	693,8	1327,8
0,438	2010,0	414,5	1976,4	4371,1
0,504	11000,0	2145,3	10440,1	33340,7
0,565	34100,0	13200,0	68766,5	287061,0
0,575	82000,0	16296,0	85283,4	356610,6
0,642	282000,0	45954,0	245811,7	960992,1
0,701	582000,0	97931,0	539666,6	1875524,4
0,749	982000,0	160120,0	915282,3	2874340,9
0,880	2977000,0	399310,0	2604288,4	6888017,4
0,942	5968000,0	541960,0	3828683,9	10834317,7

Tabelle 46: Partialdrücke der Experimente aus [39] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 60$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,379	1100,0	113,0	580,6	1088,0
0,435	3800,0	414,5	1976,4	4371,1
0,495	15100,0	2145,3	10440,1	33340,7
0,512	31800,0	2860,7	14107,0	48284,6
0,526	61000,0	4988,8	25177,9	96401,6
0,557	96500,0	10556,0	54648,3	226449,5
0,565	116300,0	13200,0	68766,5	287061,0
0,590	451000,0	19875,0	104471,2	435140,2
0,644	858000,0	45954,0	245811,7	960992,1
0,671	1244000,0	68936,0	373559,8	1380239,8
0,696	1595000,0	97931,0	539666,6	1875524,4
0,731	1975000,0	133150,0	749056,6	2447886,8

Tabelle 47: Partialdrücke der Experimente aus [20] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 80$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,017	3,0	0,2	4,2	3,7
0,024	4,8	0,2	4,2	3,7
0,078	46,5	5,1	51,8	44,5
0,118	99,2	14,0	115,6	100,3
0,187	278,0	51,5	328,3	300,1
0,348	2670,0	616,2	2646,3	3272,8
0,460	16000,0	4446,4	16878,3	39534,8
0,517	56000,0	14791,0	57270,7	248889,1
0,576	235000,0	43259,0	176436,1	890134,6
0,640	558000,0	100470,0	434758,9	1874586,7
0,680	958000,0	157230,0	712194,9	2662972,8
0,797	2951000,0	414710,0	2226255,8	5623067,0
0,875	5943000,0	647820,0	3977129,0	8340510,9
0,953	9925000,0	882400,0	6213831,1	12018635,9
0,998	14902000,0	1063900,0	8626815,9	17381078,5

Tabelle 48: Partialdrücke der Experimente aus [39] und Simulation im System MEA-H₂O-CO₂, $x_{MEA} = 0,30$ g/g, $T = 80$ °C.

Beladung MEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,35	4000	616,24	2646,29	3272,80
0,40	8300	1432,30	5695,03	8573,66
0,42	14700	2058,20	7995,84	4696,14
0,45	25100	3649,20	13896,87	29557,15
0,46	37500	4446,40	16878,27	39534,79
0,49	78700	8131,10	30952,15	100770,86
0,52	117900	14791,00	57270,66	248889,14
0,53	413000	17939,00	70007,36	324467,36
0,56	834000	31002,00	124146,17	629635,50
0,59	1206000	50588,00	208228,39	1034763,55
0,61	1578000	67821,00	284637,53	1348993,78
0,64	1964000	100470,00	434758,91	1874586,69

Ergänzendes Schaubild zu Kapitel 5, Abschnitt 5.2.1 für $x_{MEA} = 0,3 \text{ g/g}$ und $T = 40, 80 \text{ °C}$:

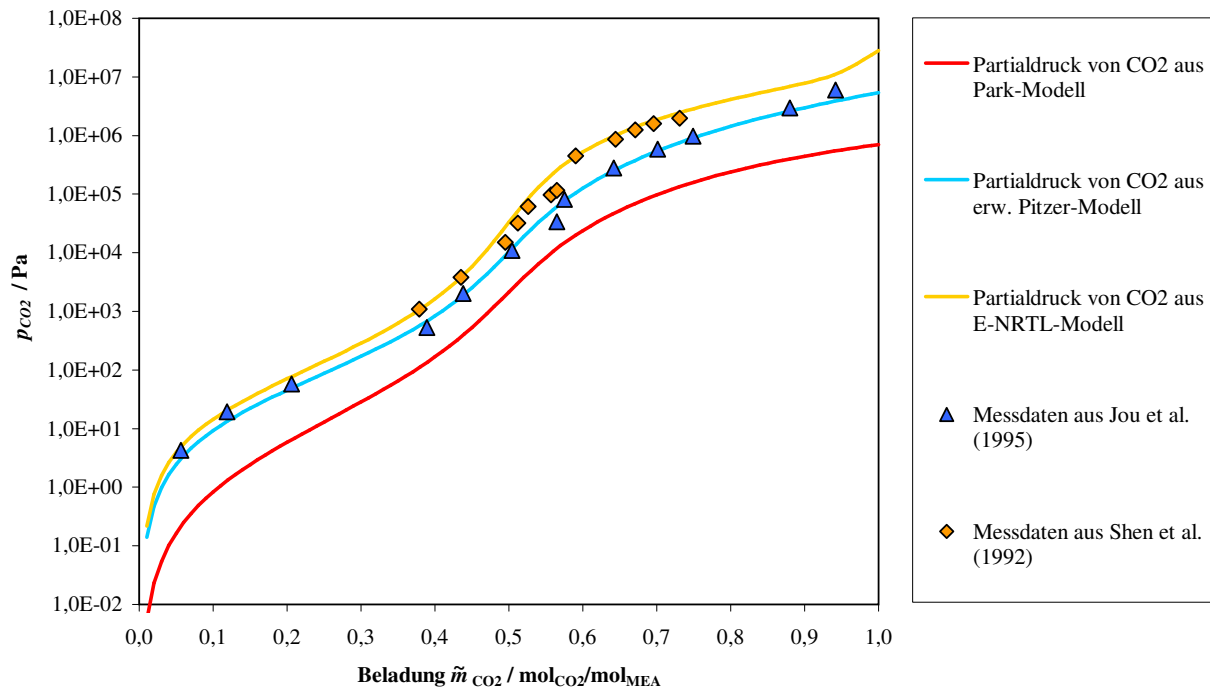


Abbildung 38: Partialdruckverläufe des Systems MEA-H₂O-CO₂ aus Simulation mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, erweitertem Pitzer-Modell und E-NRTL-Modell verglichen mit VLE-Messungen aus [20, 39], $x_{MEA} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 60 \text{ °C}$.

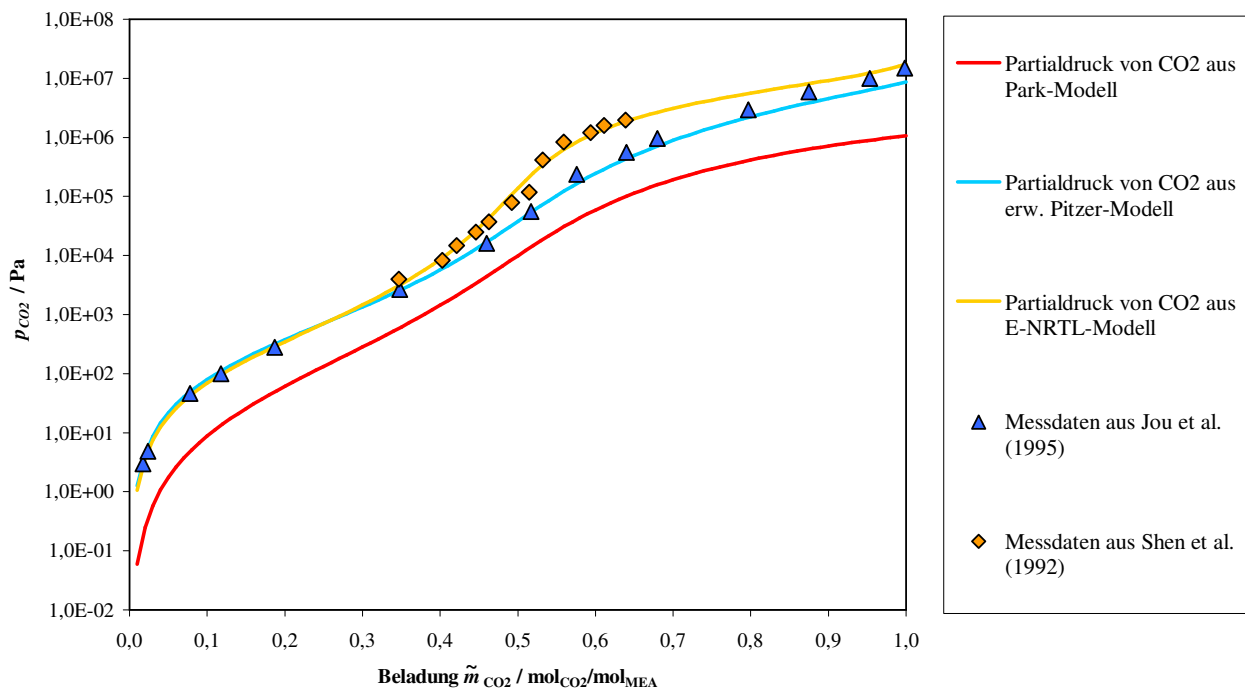


Abbildung 39: Partialdruckverläufe des Systems MEA-H₂O-CO₂ aus Simulation mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, erweitertem Pitzer-Modell und E-NRTL-Modell verglichen mit VLE-Messungen aus [20, 39], $x_{MEA} = 0,3 \text{ g/g}$, $T = 80 \text{ °C}$.

E.5 Partialdrücke von CO₂ im System DEA-H₂O-CO₂

Tabelle 49: Partialdrücke der Experimente aus [24] und Simulation im System DEA-H₂O-CO₂, $x_{DEA} = 0,20$ g/g, $T = 40$ °C.

Beladung DEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{DEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,042	9,8	0,6	2,6	9,8
0,050	14,0	1,0	4,0	14,7
0,055	16,0	1,5	5,7	20,4
0,061	16,0	1,5	5,7	20,4
0,054	19,0	1,0	4,0	14,7
0,067	22,0	2,1	7,8	26,9
0,069	25,0	2,1	7,8	26,9
0,093	35,0	3,7	13,1	42,2
0,083	41,0	2,8	10,3	34,2
0,093	42,0	3,7	13,1	42,2
0,137	123,0	11,1	34,3	95,2
0,152	145,0	13,3	40,2	108,7
0,180	207,0	21,8	62,3	156,7
0,198	238,0	29,4	81,4	195,9
0,292	631,0	96,0	242,0	493,2
0,321	857,0	137,1	339,2	666,3
0,367	1125,0	242,7	585,9	1112,5

E.6 Partialdrücke von CO₂ im System MDEA-H₂O-CO₂

Tabelle 50: Partialdrücke der Experimente aus [39] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,35$ g/g, $T = 40$ °C.

Beladung MDEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2} / \text{mol}_{MDEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,002	4	1,7	7,9	17,1
0,004	6,3	1,7	7,9	17,1
0,005	9	1,7	7,9	17,1
0,011	33	1,7	7,9	17,1
0,013	40	1,7	7,9	17,1
0,016	56	7,6	34,8	60,4
0,017	69	7,6	34,8	60,4
0,027	146	17,8	79,2	123,5
0,039	224	32,6	141,2	203,3
0,059	415	76,0	308,8	526,5
0,077	719	139,0	541,3	659,2
0,106	1100	272,6	986,2	1125,0
0,118	1260	328,3	1166,8	1302,1
0,166	2160	699,4	2271,5	2350,4
0,230	3820	1378,5	4102,2	3990,0
0,249	4430	1671,0	4836,4	4640,6
0,296	5890	2572,1	7112,0	6535,0
0,336	8290	3495,6	9334,2	8373,6
0,394	12000	4957,2	12831,8	11175,6
0,519	19100	11017,0	27325,7	22403,1
0,570	25100	14624,0	36303,8	29099,9
0,795	100000	52975,0	153031,2	110567,9

Tabelle 51: Partialdrücke der Experimente aus [39] und Simulation im System MDEA-H₂O-CO₂, $x_{MDEA} = 0,30$ g/g, $T = 60$ °C.

Beladung MDEA mit CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MDEA}$	Messung Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 1 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 2 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa	Modell 3 Partialdruck CO ₂ p_{CO_2} / Pa
0,189	1100,0	2162,2	8492,7	8674,0
0,245	3200,0	3660,7	14310,6	14320,5
0,312	7700,0	6672,6	21966,8	21583,2
0,424	22400,0	14297,0	42205,1	40283,2
0,499	44700,0	23004,0	64410,5	60036,6
0,647	98500,0	51368,0	138902,4	122017,2
0,738	163600,0	81020,0	226638,1	189357,7
0,897	829000,0	177440,0	626302,1	463260,5
0,955	1236000,0	234130,0	964033,8	678145,9
0,978	1588000,0	255870,0	1113549,8	771555,4
1,007	1946000,0	291110,0	1376524,4	934695,4

Ergänzendes Schaubild zu Kapitel 5, Abschnitt 5.2.1 für $x_{MDEA} = 0,3$ g/g und $T = 60$ °C:

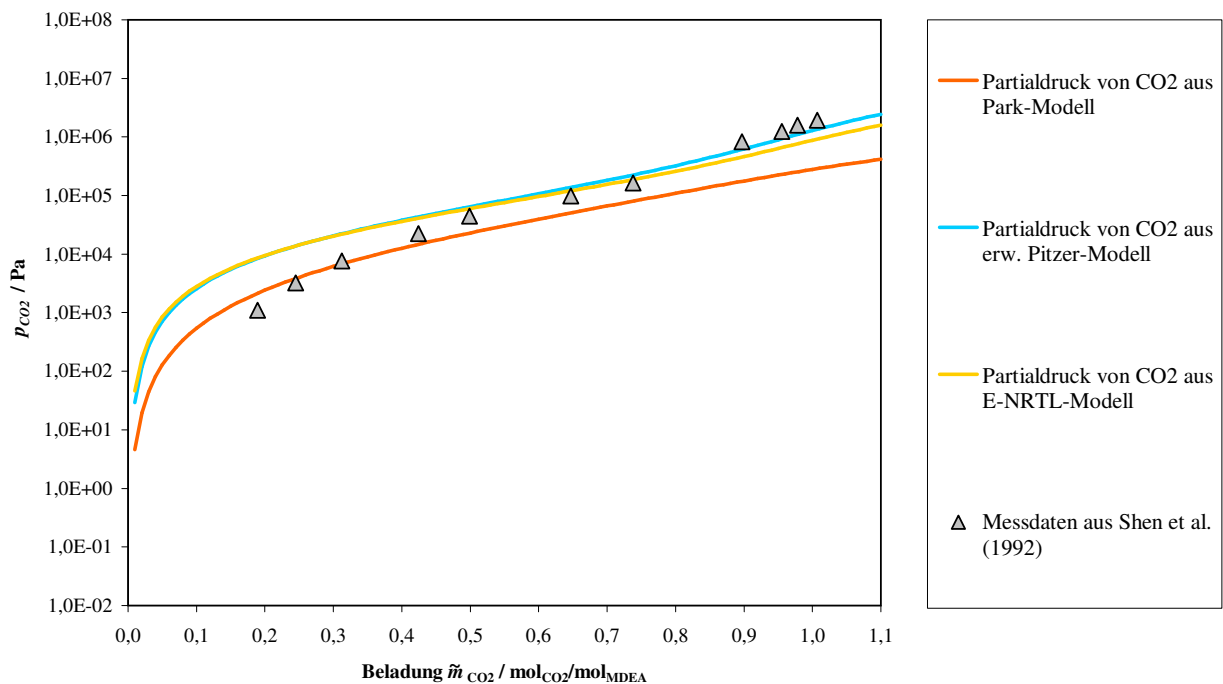


Abbildung 40: Partialdruckverläufe des Systems MDEA-H₂O-CO₂ aus Simulation mit scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, erweitertem Pitzer-Modell und E-NRTL-Modell verglichen mit VLE-Messungen aus [39], $x_{MDEA} = 0,3$ g/g, $T = 60$ °C.

E.7 Kinetik und Verweilzeit

Tabelle 52: Experimentelle Werte der Verweilzeituntersuchung verglichen mit der theoretischen Verweilzeitsumme aus Gleichung 4.

	Zeit <i>t</i> / s	Exp. Werte <i>x</i> _{H2O} / mol/mol <i>x</i> _{MEA} / mol/mol		Exp. <i>F(t)</i>	Berechn. <i>F(t)</i> aus Gl.
1	0	1,000	0,000	0,000	—
2	60	0,983	0,018	0,155	0,515
3	70	0,965	0,036	0,316	0,644
4	80	0,949	0,054	0,475	0,727
5	90	0,935	0,068	0,606	0,785
6	100	0,931	0,073	0,647	0,826
7	110	0,918	0,087	0,774	0,856
8	120	0,913	0,093	0,828	0,879
9	130	0,909	0,098	0,865	0,897
10	140	0,906	0,101	0,899	0,911
11	150	0,904	0,104	0,921	0,922
12	160	0,902	0,106	0,940	0,932
13	170	0,901	0,107	0,951	0,940
14	180	0,900	0,108	0,960	0,946
15	190	0,898	0,111	0,980	0,952
16	200	0,897	0,111	0,985	0,956
17	210	0,897	0,112	0,989	0,960
18	220	0,897	0,112	0,992	0,964
19	230	0,897	0,112	0,994	0,967
20	240	0,896	0,112	0,997	0,970
21	250	0,896	0,112	0,997	0,972
22	260	0,896	0,113	0,999	0,974
23	270	0,896	0,113	0,998	0,976
24	280	0,896	0,113	0,998	0,978
25	300	0,896	0,113	1,000	0,981

Tabelle 53: Experimentelle Ergebnisse der Kinetikuntersuchung.

	Zeit t / s	Beladung CO ₂ $\tilde{m}_{CO_2} / \text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{Amin}$	Exp. Werte			$F(t)$ MEACOO ⁻
			$x_{H_2O} / \text{mol/mol}$	$x_{MEA} / \text{mol/mol}$	$x_{MEACOO^-} / \text{mol/mol}$	
1	0	0,000	0,892	0,108	0,000	0,000
2	120	0,000	0,892	0,108	0,000	0,000
3	130	0,007	0,893	0,106	0,001	0,027
4	140	0,015	0,893	0,105	0,002	0,055
5	150	0,026	0,893	0,104	0,003	0,101
6	160	0,043	0,893	0,103	0,005	0,163
7	170	0,063	0,893	0,100	0,007	0,238
8	180	0,082	0,893	0,098	0,009	0,314
9	190	0,105	0,893	0,096	0,011	0,401
10	200	0,126	0,893	0,094	0,014	0,481
11	210	0,147	0,894	0,091	0,016	0,556
12	220	0,166	0,894	0,089	0,018	0,630
13	230	0,185	0,894	0,086	0,020	0,699
14	240	0,200	0,894	0,085	0,021	0,756
15	250	0,215	0,894	0,083	0,023	0,808
16	260	0,225	0,894	0,082	0,024	0,847
17	270	0,233	0,895	0,081	0,025	0,873
18	280	0,241	0,895	0,080	0,025	0,902
19	300	0,251	0,895	0,079	0,026	0,939
20	320	0,258	0,895	0,078	0,027	0,962
21	350	0,263	0,895	0,077	0,028	0,981
22	380	0,264	0,895	0,077	0,028	0,983
23	410	0,265	0,895	0,077	0,028	0,991
24	460	0,268	0,895	0,077	0,028	1,001
25	510	0,267	0,895	0,077	0,028	1,000
26	560	0,264	0,895	0,078	0,028	0,988