



Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

# Methodik zur Suche und Weiterentwicklung physikalischer Waschmittel

Regina Deschermeier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Wolfgang Polifke, Ph.D.

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 9. April 2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 25. September 2015 angenommen.



# Danksagung

Die vorgelegte Arbeit fasst meine Forschungstätigkeiten während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik der Technischen Universität München zusammen. Mein Dank gilt allen, die mich unterstützt haben und diese Zeit zu einer prägenden und an positiven Erinnerungen reichen Zeit werden ließen.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Harald Klein danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen, die Freiheiten eigene Ideen zu verfolgen sowie die Offenheit und Unterstützung auch in schwierigen Situationen. Prägend für mich waren vor allem die Diskussionen im Rahmen der Erstellung der Vorlesungsunterlagen, die mir ein vertieftes Verständnis der Thermodynamik und der Thermischen Verfahrenstechnik ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Wolfgang Polifke, Ph.D. für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik bedanke ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit sowie das angenehme, durch Hilfsbereitschaft geprägte Arbeitsklima. Nachhaltig in Erinnerung werden mir die vielen, nicht nur fachlichen, Diskussionen und Gespräche bleiben. Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen der ersten Stunde Dr.-Ing. Sebastian Rehfeldt, Dr.-Ing. Tobias Sachsenhauser sowie Dipl.-Ing. Andreas Kossmann für die Zusammenarbeit bei der Erstellung der Vorlesungsunterlagen.

Fabian Höhler, M.Sc. danke ich für die wertvolle Zusammenarbeit bei der Konzipierung und dem Aufbau der Phasengleichgewichtsapparatur. Auch den zahlreichen Studierenden, die im Rahmen ihrer Studienarbeiten an der Planung, Realisierung und Inbetriebnahme der Apparatur beteiligt waren, gilt mein Dank. Für die hilfreichen Gespräche bei der Programmierung des Modellprozesses möchte ich mich bei Andreas Rarrek, M.Sc., Johannes Fendt, M.Sc. und Dipl.-Ing. Andreas Kossmann bedanken.

Bei Dr. Stephanie Neuendorf und Markus Kroboth von der Linde AG bedanke ich mich für den offenen Austausch und die wertvolle Zusammenarbeit im Bereich der Phasengleichgewichtsapparatur sowie bei Dr. Oliver Koch von der Linde AG für die beiläufige aber ebenso grundlegende Fragestellung, die zur Entwicklung des Modellprozesses geführt hat.

Dr. José Fonseca sowie Dr. Sven Horstmann und Mitarbeitern vom LTP in Oldenburg danke ich für die offenen und hilfreichen Diskussionen zum Thema ROLSI-Probennehmer und Phasengleichgewichtsmessungen.

Mein Dank gilt auch allen Studierenden, deren Studienarbeiten ich betreuen und im Rahmen von Lehrveranstaltungen begleiten durfte, für ihr entgegengebrachtes Vertrauen, ihre interessanten Fragestellungen und den daraus entstandenen Diskussionen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir meinen schulischen sowie beruflichen Weg ermöglicht und mich auf meinem bisherigen Lebensweg immer uneingeschränkt unterstützt haben.

Braunschweig, im November 2015

Regina Deschermeier

*“How often have I said to you that when you have eliminated the impossible, whatever remains, however improbable, must be the truth?”*

Sherlock Holmes

in “The Sign of Four” von Sir Arthur Conan Doyle



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Formelzeichen</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Allgemeiner physikalischer Absorptionsprozess . . . . .	3
2.1.1 Flour-Solvent-Prozess . . . . .	5
2.1.2 Purisol-Prozess . . . . .	6
2.1.3 Rectisol-Prozess . . . . .	7
2.1.4 Selexol-Prozess . . . . .	7
2.2 Thermodynamische Grundlagen zum Phasengleichgewicht . . . . .	10
2.2.1 Allgemeine Definitionen . . . . .	10
2.2.2 Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	13
2.2.3 Praktische Berechnung des Phasengleichgewichts . . . . .	15
2.2.3.1 Berechnung mit thermischen Zustandsgleichungen . . . . .	16
2.2.3.2 Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten . . . . .	23
2.2.4 Konsistenztest . . . . .	28
2.2.5 Berechnung von energetischen Größen . . . . .	30
<b>3 Entwicklung der Methodik zur Unterstützung bei der Lösemittelsuche</b>	<b>33</b>
3.1 Literaturüberblick . . . . .	33
3.1.1 Experimentelles Vorgehen . . . . .	33
3.1.1.1 Analytische Messmethoden . . . . .	35
3.1.1.2 Synthetische Messmethoden . . . . .	38
3.1.1.3 Weitere Messmethoden bei der Lösemittelsuche . . . . .	39
3.1.2 Computergestützte Lösemittelsuche - Solvent Design . . . . .	40
3.1.3 Kombination Lösemittelsuche und Prozessoptimierung . . . . .	43
3.1.4 Zusammenfassende Anmerkungen . . . . .	47
3.2 Gewählte Methodik . . . . .	51
<b>4 Abstrahierte Betrachtung eines physikalischen Absorptionsprozesses</b>	<b>53</b>
4.1 Abstrahierter Modellprozess . . . . .	53
4.2 Abschätzung der Reinstoffdaten für die hypothetische Komponente . . . . .	56
4.3 Bewertungskriterien . . . . .	62
4.4 Implementierung . . . . .	64
4.4.1 Bestimmung der molaren Enthalpie . . . . .	66
4.4.2 Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts . . . . .	66
4.4.3 Bestimmung des molaren Volumens . . . . .	67

4.4.4	Flash-Algorithmen und Operations . . . . .	67
4.4.5	Abbildung des abstrahierten Fließbildes . . . . .	69
4.5	Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen . . . . .	70
4.5.1	Validierung des Modellprozesses anhand realer Waschmittel . . . . .	70
4.5.2	Kritische Betrachtung der Abschätzmethode . . . . .	76
4.5.3	Untersuchung hypothetischer Waschmittel . . . . .	77
4.5.4	Anwendung . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten</b>	<b>93</b>
5.1	Anlagenbeschreibung der Phasengleichgewichtsapparatur . . . . .	94
5.1.1	Messung . . . . .	95
5.1.1.1	Messzelle . . . . .	96
5.1.1.2	Rührsystem . . . . .	98
5.1.1.3	Verrohrung und Ventile . . . . .	100
5.1.1.4	Probennahmesysteme . . . . .	101
5.1.1.5	Datenerfassung . . . . .	105
5.1.2	Analytik . . . . .	107
5.1.3	Versorgung . . . . .	111
5.1.4	Entsorgung . . . . .	112
5.2	Inbetriebnahme . . . . .	112
5.2.1	Kalibrierung des Gaschromatographen . . . . .	113
5.2.2	Inbetriebnahme der Messzelle und ROLSI-Probennehmer . . . . .	117
5.3	Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .	118
5.4	Messergebnisse . . . . .	120
5.4.1	Kritische Betrachtung der Kalibriermethoden . . . . .	122
5.4.2	Analytische Messmethode . . . . .	123
5.4.3	Synthetische Messmethode . . . . .	129
5.5	Thermodynamische Beschreibung . . . . .	133
5.5.1	Aktivitätsmodell . . . . .	133
5.5.2	Test auf thermodynamische Konsistenz . . . . .	135
5.5.3	Thermische Zustandsgleichung . . . . .	138
5.5.4	Henry-Koeffizient . . . . .	143
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>148</b>
<b>A</b>	<b>Thermodynamische Herleitungen</b>	<b>151</b>
A.1	Berechnung des Fugazitätskoeffizienten . . . . .	151
A.2	Realanteil zur Berechnung der molaren Enthalpie . . . . .	154
A.3	Bestimmung des molaren Volumens . . . . .	156
<b>B</b>	<b>Abstrahierter Modellprozess</b>	<b>161</b>
B.1	Entwicklung des Abschätzvorgehens . . . . .	161
B.2	Verwendete Parametersätze . . . . .	165



---

<b>C Phasengleichgewichtsapparatur</b>	<b>173</b>
C.1 Verwendete Stoffdaten . . . . .	173
C.2 Volumenbestimmung . . . . .	174
C.3 Auswertung Volumenzunahme . . . . .	175
C.4 Auswertung Massenbilanz . . . . .	177
C.5 Auswertung synthetische Messung . . . . .	179
C.6 Messergebnisse . . . . .	181
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>191</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>195</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>199</b>



# Formelverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$a, a_i$	Parameter für kubische thermische Zustandsgleichungen	
$a_i$	Koeffizient Herleitung molares Volumen	
$a, b$	Koeffizienten der Kalibrierkurven	
$\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$	Koeffizienten Herleitung molares Volumen	
$a_{ij}$	Kreuzkoeffizient für kubische thermische Zustandsgleichungen	
$a_{Li}$	Parameter zur Durchführung des Punkttests	-
$A, B$	Parameter für das Mie-Potential, Einheit abhängig von Exponenten $m, n$ in Gleichung	$Jm^{(m,n)}$
$A, B$	Flächen für den Konsistenztest nach Herington	-
$A, B, C$	Parameter für den Sättigungsdampfdruck nach der Antoine-Gleichung	-
$A, B, C, D$	Abkürzungen bei der Herleitung des molaren Volumens	-
$A_{ps}, B_{ps}, C_{ps}, D_{ps}$	Parameter für den Sättigungsdampfdruck nach dem VDI-Wärmeatlas	-
$A_{\rho}, B_{\rho}, C_{\rho}, D_{\rho}$	Parameter für die Flüssigdichte nach dem VDI-Wärmeatlas	-
$A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}$		
$D_{ij}, E_{ij}$	Parameter des Henry-Koeffizienten	-
$A_i$	Ausbeute der Komponente $i$	-
$b, b_i$	Parameter für kubische thermische Zustandsgleichungen	
$b_{ij}$	Kreuzkoeffizient für kubische thermische Zustandsgleichungen	
$BK$	Bucklin-Kriterium	-
$c, d, e, f$	Parameter der molaren Wärmekapazität des idealen Gases	-

$C$	Konstante in Stammfunktion	
$\bar{C}_p$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
$\bar{C}_p^{id}$	molare Wärmekapazität des idealen Gases	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
$d$	Durchmesser	m
$D$	relative Abweichung für den Konsistenztest nach Herington	-
$D$	Diskriminante bei der Berechnung des molaren Volumens	-
$EZ_1$	Energiezahl	W
$EZ_{ges}$	Energiezahl Gesamtenergiebedarf	W
$f_i$	Fugazität der Komponenten $i$	bar
$f_i^0$	Standardfugazität der Komponenten $i$	bar
$f_i^\infty$	Standardfugazität der Komponenten $i$ im Zustand der unendlichen Verdünnung	bar
$F$	Wert der Zielfunktion	-
$\tilde{F}$	Wert der normierten Zielfunktion	-
$g_{ij}$	Wechselwirkungsparameter des NRTL-Modells	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta g_{ij}$	Wechselwirkungsparameter des NRTL-Modells	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$G$	freie Gibbsche Enthalpie	J
$\bar{G}$	molare freie Gibbsche Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\bar{G}_i$	partielle molare freie Gibbsche Enthalpie der Komponente $i$	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\bar{G}_{0i}$	molare freie Gibbsche Enthalpie der Komponente $i$ als Reinstoff	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{G}$	Mischungsgröße der molaren freien Gibbschen Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\bar{G}^E$	molare freie Exzessenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$G_{ij}$	Parameter des NRTL-Modells	-
$H$	Höhe	m
$H$	Enthalpie	J
$\bar{H}$	molare Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\bar{H}_i$	partielle molare Enthalpie der Komponente $i$	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\bar{H}^E$	molare Exzessenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\Delta \bar{H}_B^0$	Standardbildungsenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$

$H_{ij}^*(p, T)$	druck- und temperaturabhängiger Henry-Koeffizient der Komponente $i$ in Komponente $j$	bar
$H_{ij}(T)$	temperaturabhängiger Henry-Koeffizient der Komponente $i$ in Komponente $j$	bar
$H_{i,mix}$	Henry-Koeffizient der Komponente $i$ in mehrkomponentigem Lösemittel	bar
$k_{ij}$	Wechselwirkungsparameter für kubische thermische Zustandsgleichungen	-
$K$	Anzahl der Komponenten	-
$K_i$	Gleichgewichtswert der Komponente $i$	-
$l_{ij}$	Wechselwirkungsparameter für kubische thermische Zustandsgleichungen	-
$L_i$	Koeffizient des Legendre-Polynoms	-
$m$	Exponent	-
$m_i$	Faktor der Komponente $i$ für kubische thermische Zustandsgleichungen	-
$M$	Masse	kg
$\bar{M}$	Molmasse	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
$\bar{M}_i$	Molmasse der Komponente $i$	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
$n$	Exponent zur Berechnung des Wechselwirkungsparameters $k_{ij}$	-
$n$	Kettenlänge	-
$N$	Molmenge	kmol
$N_i$	Molmenge der Komponente $i$	kmol
$N^L$	Anzahl der Terme des Legendre-Polynoms	-
$\Delta N$	Differenz Molmenge	kmol
$\dot{N}$	Molenstrom	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
$\dot{N}_i$	Molenstrom der Komponente $i$	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
$p$	Druck	bar
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$	bar
$p_k$	kritischer Druck	bar
$p_{ki}$	kritischer Druck der Komponente $i$	bar
$p_N$	Normaldruck	bar
$p_s$	Sättigungsdampfdruck	bar

$p_{si}$	Sättigungsdampfdruck der Komponente $i$	bar
$p_r$	reduzierter Druck	-
$p_{ri}$	reduzierter Druck der Komponente $i$	-
$\Delta p$	Kriterium Druck Van-Ness-Test	-
$\tilde{p}, \tilde{q}$	Koeffizienten Herleitung molares Volumen	-
$P$	Leistung	W
$P$	Anzahl der Datenpunkte	-
$Ph$	Anzahl der Phasen	-
$Poy_i$	Poynting-Korrektur der Komponente $i$	-
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$r$	Abstand zweier Moleküle	m
$R_i$	Abtrenngrad der Komponente $i$	-
$\bar{R}$	allgemeine Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
$S$	Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
$\bar{S}$	molare Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
$S_{ij}$	Selektivität der Komponente $i$ gegenüber der Komponente $j$	-
$T$	Temperatur	K, °C
$T_k$	kritische Temperatur	K
$T_{ki}$	kritische Temperatur der Komponente $i$	K
$T_r$	reduzierte Temperatur	-
$T_{ri}$	reduzierte Temperatur der Komponente $i$	-
$T_{NBP}$	Siedetemperatur bei Normaldruck $p_N = 1.013 \text{ bar}$	K
$u, v, w$	Hilfsvariablen Herleitung molares Volumen	-
$U$	innere Energie	J
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\bar{V}$	molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}_i$	partielles molares Volumen der Komponente $i$	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}_{0i}$	molares Volumen der Komponente $i$ als Reinstoff	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}^E$	molares Exzessvolumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}_k$	kritisches molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}_{ki}$	kritisches molares Volumen der Komponente $i$	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\bar{V}_r$	reduziertes molares Volumen	-

$\bar{V}_{ri}$	reduziertes molares Volumen der Komponente $i$	-
$\Delta V^l$	Messabweichung Volumen der Flüssigphase	$\text{m}^3$
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase	-
$x, x_i, z$	Hilfsvariablen Herleitung molares Volumen	-
$X$	Term zur Berechnung der molaren Enthalpie	$\frac{\text{J m}^3}{\text{kmol K}}$
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase	-
$\Delta y$	Kriterium Molanteil Gasphase Van-Ness-Test	-
$z_i$	Molanteil der Komponente $i$ im Gesamtsystem oder allgemein	-
$Z$	Kompressibilitätsfaktor, Realgasfaktor	-
$Z_f$	Anzahl der Freiheitsgrade	-
$ZG$	allgemeine extensive Zustandsgröße	
$\bar{ZG}$	allgemeine molare Zustandsgröße	
$\bar{ZG}_i$	allgemeine partielle molare Zustandsgröße der Komponente $i$	
$\Delta ZG$	allgemeine Mischungsgröße	
$\Delta \bar{ZG}_i$	allgemeine molare Mischungsgröße	

**Griechische Formelzeichen**

$\alpha_i(T)$	temperaturabhängige Funktion für kubische thermische Zustandsgleichungen der Komponente $i$	-
$\alpha_{ij}^{NR}$	Nonrandomness-Parameter des NRTL-Modells	-
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$	-
$\gamma_i^\infty$	rationeller Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$	-
$\Gamma_{ij}$	intermolekulares Kreuzpotential der Komponente $i$ und $j$	J
$\delta$	Kriterium des Punkttests	-
$\delta_i^*$	Anteil der Komponente $i$ am Punkttest	-
$\delta_W$	Waschmittelverlust	-
$\Delta_i$	relative Abweichung der Massenbilanz Komponente $i$	-
$\epsilon$	Restterm des Punkttests	-
$\eta$	Pumpenwirkungsgrad	-
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$ im Gemisch	-
$\varphi_{si}$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$ im Zustand der Sättigung	-
$\varphi_{0i}$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$ als Reinstoff	-
$\rho$	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\rho_{0i}$	Reinstoffdichte der Komponente $i$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\rho_k$	kritische Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\sigma_x$	Standardabweichung Molanteil Flüssigphase	-
$\sigma_y$	Standardabweichung Molanteil Gasphase	-
$\Psi$	Dampfanteil	-
$\omega$	Pitzer-Faktor	-
$\omega_i$	Pitzer-Faktor der Komponente $i$	-



**Tiefgestellte Indizes**

<i>abs</i>	Absorption
<i>A</i>	Absorptiv
<i>AD</i>	Additiv
<i>BW</i>	Basiswaschmittel
<i>des</i>	Desorption
<i>GM</i>	Gasmaus
<i>MZ</i>	Messzelle
<i>r</i>	reduzierte Größe
<i>s</i>	Zustand der Sättigung
<i>T</i>	Trägergas
<i>W</i>	Waschmittel
<i>0<sub>i</sub></i>	Komponente <i>i</i> als Reinstoff

**Hochgestellte Indizes**

$\alpha$	Phase
<i>exp</i>	experimentell
<i>calc</i>	berechnet
<i>g</i>	Gasphase
<i>id</i>	ideales Gas
<i>l</i>	Flüssigphase
<i>rel</i>	relativ
0	Standardzustand
$\infty$	Zustand der unendlichen Verdünnung

**Abkürzungen**

FID	Flammenionisationsdetektor
NPV	Net Present Value
PR	Peng-Robinson
ROLSI	Rapid On-Line Sampler Injector
SRK	Soave-Redlich-Kwong
$\mu$ WLD	Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor



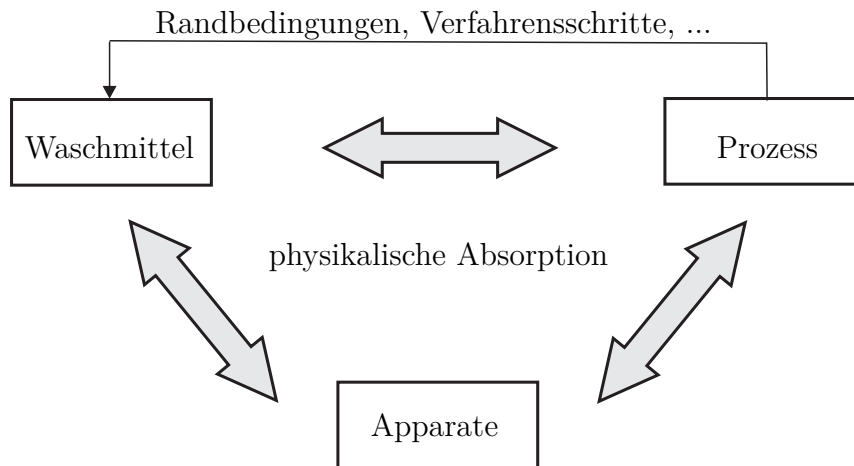
# 1 Einleitung

Alle thermischen Trennverfahren lassen sich auf ein Grundprinzip zurückführen, das in drei Schritte unterteilt werden kann. Mit dem zu trennenden Ausgangsgemisch wird entweder direkt durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme oder indirekt durch Zugabe einer weiteren Komponente oder von mehreren weiteren Komponenten ein Mehrphasensystem erzeugt. Im Anschluss erfolgt der Stoffübergang einer oder mehrerer Komponenten von der einen in die andere Phase. Abschließend werden die Phasen wieder voneinander getrennt. Aufgrund des Stoffübergangs im zweiten Schritt kommt es zu einer An- und Abreicherung der Komponenten in den einzelnen Phasen. Dieses Verhalten wird von den Stoffeigenschaften und den Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander bestimmt. Die treibende Kraft für den Stoffübergang ist das Erreichen des sog. *Phasengleichgewichts*. Somit ist die Kenntnis dieses Phasengleichgewichts für die Beschreibung und Auslegung von thermischen Trennverfahren ein essentieller Bestandteil.

Zu den thermischen Trennverfahren zählt neben der Rektifikation und Extraktion auch die Absorption. Bei physikalischen Absorptionsprozessen wird mit Hilfe eines flüssigen Waschmittelstroms zumeist selektiv aus einem Gasstrom eine oder mehrere Komponenten abgetrennt. Es kann dabei in physikalische und chemische Absorption unterschieden werden, wobei bei letzterem Verfahren zusätzlich noch eine chemische Reaktion zwischen der abzutrennenden Komponente und dem Waschmittel stattfindet. Das thermische Trennverfahren der Absorption wird häufig in der Industrie zur Reinigung von Gasgemischen, Herstellung flüssiger Produkte oder Kühlung von Gasströmen eingesetzt [1]. Von Interesse sind diese Prozesse auch im Bereich der selektiven Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Kraftwerksabgasen oder bei IGCC-Anwendungen im Rahmen der Reduzierung der Kohlenstoffdioxidemissionen. Es gibt mehrere Ansatzpunkte, die bestehenden Absorptionsprozesse an diese oder weitere Aufgaben anzupassen.

Eine schematische Darstellung dieser Ansatzpunkte ist in Abb. 1.1 für den in dieser Arbeit im Fokus stehenden physikalischen Absorptionsprozess gezeigt. So kann zum einen auf Seiten der *Apparate* durch konstruktive Veränderungen eine Verbesserung der Stoffaustauschleistung sowie eine Steigerung der Energieeffizienz erreicht werden. Ein weiterer Punkt ist die *Prozessgestaltung* an sich. Darunter wird unter anderem die Verschaltung der einzelnen Apparate, die gewählten Prozessbedingungen oder Maßnahmen zur Wärmeintegration verstanden. Der dritte Stellhebel ist das eingesetzte *Waschmittel* selbst, wobei damit auch die Zugabe von Additiven zu bestehenden Waschmitteln mit inbegriffen ist. Auf diesen letzten Ansatzpunkt des Waschmittels wird in dieser Arbeit der Fokus gelegt.

Bei der Suche nach neuen Waschmitteln und Additiven zu bereits bestehenden Waschmitteln stellt sich die Frage, was ein gutes Waschmittel auszeichnet und damit welche Eigenschaften es aufweisen muss, um eine spezielle Trenaufgabe zu erfüllen. Ziel dieser



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der Ansatzpunkte zur Verbesserung eines physikalischen Absorptionsprozesses

Arbeit ist es, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragestellung zu leisten, indem allgemein eine Methodik entwickelt wird, die unterstützend bei der Suche wirken kann. In der vorliegenden Arbeit wird dafür ein zweigeteilter Ansatz bestehend aus einem theoretischen sowie einem experimentellen Teil vorgestellt.

Im *theoretischen Teil* wird, basierend auf einer abstrahierten Betrachtung eines physikalischen Absorptionsprozesses, eine Herangehensweise zur Charakterisierung und Suche nach Waschmitteln und Additiven zu bereits bestehenden Waschmitteln entwickelt. Zur Untersuchung einzelner Stoffeigenschaften wird das Konzept der *hypothetischen Waschmittelkomponente* eingeführt. Obwohl zunehmend leistungsfähige prädikative Methoden zur Stoffdatenvorhersage generiert werden, kann auf experimentelle Messungen nicht verzichtet werden. Speziell für die Anwendung im Bereich der physikalischen und chemischen Absorption ist die Kenntnis des Gas-Flüssig-Gleichgewichts von entscheidender Bedeutung. Im *experimentellen Teil* wird daher eine Phasengleichgewichtsapparatur neu konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Ziel ist die isotherme Vermessung von Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für Stoffsysteme aus dem Bereich der physikalischen und chemischen Absorption in einem Temperaturbereich von  $T = -20\text{ °C}$  bis  $180\text{ °C}$  und Drücken bis zu  $p = 75\text{ bar}$ , um so Löslichkeitsdaten wie beispielsweise  $(p, x, y)$ -Datensätze oder Henry-Koeffizienten zu erhalten.

In Kapitel 2 werden zunächst die notwendigen Grundlagen aus dem Bereich der physikalischen Absorption sowie der thermodynamischen Beschreibung des Phasengleichgewichts und speziell des Gas-Flüssig-Gleichgewichts kurz erläutert. Im Anschluss wird in Kapitel 3 aufbauend auf einem Literaturüberblick zur experimentellen Bestimmung von Phasengleichgewichten sowie zur computergestützten Lösemittelsuche der in dieser Arbeit entwickelte und untersuchte Ansatz vorgestellt. In Kapitel 4 wird der theoretische Teil des Ansatzes erläutert und die durchgeführten Untersuchungen diskutiert. Im experimentellen Teil wird die Phasengleichgewichtsapparatur in Kapitel 5 vorgestellt sowie anhand von ersten Messergebnissen am Stoffsystem Kohlenstoffdioxid/Methanol validiert und es werden Möglichkeiten zur thermodynamischen Beschreibung der Daten aufgezeigt.



Bei der Absorption wird der aus dem Trägergas  $T$  und der abzutrennenden Komponente, dem Absorptiv  $A$ , bestehende Feedgasstrom mit einem flüssigen Lösemittel, hier bei der Absorption Waschmittel  $W$  genannt, in Kontakt gebracht. Aus dem beladenen Waschmittel kann das Absorptiv  $A$  im Schritt der Desorption auf verschiedene Arten abgetrennt werden [3]:

- Druckerniedrigung (Flash F-1) und damit Absenkung des Partialdrucks des gelösten Absorptivs  $A$ , gegebenenfalls bis ins Vakuum,
- Erwärmung des Waschmittels zur Erzeugung von Aufdampf durch partielles Verdampfen des Waschmittels (Kolonne C-2 mit Alternative *Wärme*) oder
- Strippen mit einem (externen) Inertgas (Kolonne C-2 mit Alternative *Strippgas*).

Ebenso ist eine Kombination dieser drei Methoden möglich. Damit das auf diese Weise regenerierte Waschmittel zur Absorptionskolonne C-1 zurückgeführt und dort eingespeist werden kann, muss der Druck erhöht (Pumpe P-1) und die Temperatur abgesenkt (Wärmeübertrager E-1) werden.

Zur effizienten Gestaltung des Prozesses ist beispielsweise eine Wärmeintegration zwischen dem beladenen Waschmittelstrom und dem rückgeführten Strom möglich, um so den in Wärmeübertrager E-1 abzuführenden Wärmestrom zu verringern oder sogar ganz zu ersetzen. Ein entscheidender Einflussfaktor auf die Effizienz des Prozesses ist die umlaufende Waschmittelmenge, da sie direkt über die notwendigen Apparategrößen die Investitionskosten und beispielsweise über den für Pumpen benötigten elektrischen Strom die Betriebskosten bestimmt. Dies führt neben anderen Aspekten wie der Umweltverträglichkeit zu Anforderungen, die an das verwendete Waschmittel gestellt werden. Eine Auswahl dieser Anforderungen ist nachfolgend aufgeführt:

- hohe Selektivität,
- hohe Kapazität, d. h. eine gute Löslichkeit für das Absorptiv,
- leichte Regenerierbarkeit,
- geringer Dampfdruck zur Reduzierung von Waschmittelverlusten,
- niedrige Viskosität und Schmelzpunkt,
- geringe Korrosivität,
- Ungiftigkeit,
- geringer Preis sowie
- hohe chemische und thermische Stabilität. [2, 4]

Ein weiterer Punkt ist der zulässige Wassergehalt und die Möglichkeiten diesen innerhalb des Prozesses kontrollieren zu können. Der Wassergehalt für gängige physikalische Waschmittel liegt bei einem bis zu sechs Massenprozent [5].

Im Folgenden sind einige in der Industrie eingesetzte Waschmittel und die zugehörigen Absorptionsprozesse kurz vorgestellt sowie wichtige Stoffdaten in Tab. 2.1 angegeben.

**Tabelle 2.1:** Auswahl an Stoffdaten der industriell eingesetzten Waschmittel Propylencarbonat (PC), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Methanol (MeOH) und Polyethylenglykoldimethylether (PEGDME)

Prozess	Fluor Solvent	Purisol	Rectisol	Selexol
Waschmittel	PC	NMP	MeOH	PEGDME
	[5]	[5]	[2]*	[5]
Molmasse $\bar{M}$				
in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	102	99	32	280
Siedetemperatur $T_{NBP}$				
in K	513	475	338	-
Dichte $\rho$				
in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	1195	1027	785	1030
Sättigungsdampfdruck $p_s$				
in bar	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-7}$
max. Betriebstemperatur $T$				
in K	338	-	-	448

Dichte  $\rho$  und Sättigungsdampfdruck  $p_s$  bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$

\*Der Wert für den Sättigungsdampfdruck entstammt der NIST-Datenbank [6].

### 2.1.1 Flour-Solvent-Prozess

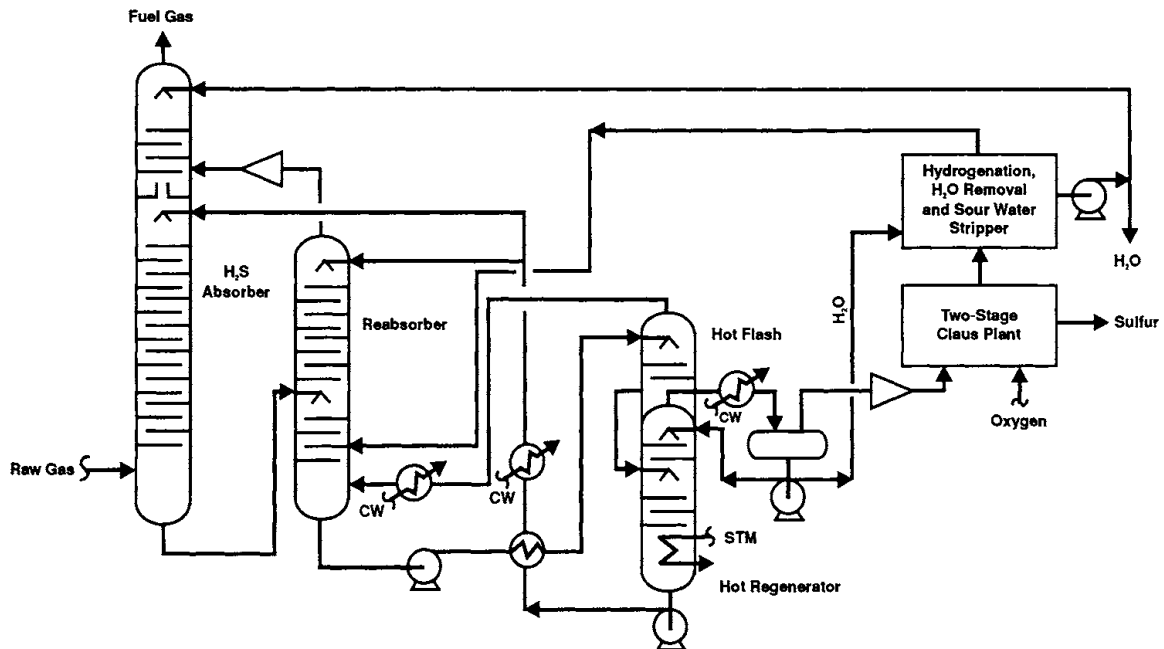
Der Fluor-Solvent-Prozess lizenziert von *Flour Daniel, Inc.*, wurde 1960 eingeführt und setzt als Waschmittel Propylencarbonat (PC) ein [5]. Es handelt sich dabei um einen einfachen physikalischen Absorptionsprozess, der dem Fließbild aus Abb. 2.1 folgt und in dem zur Desorption des beladenen Waschmittels mehrere Druckstufen verwendet werden [2].

Die untere Grenze für die Einsatztemperatur des Waschmittels Propylencarbonat liegt bei  $T = 0^\circ\text{C}$ , da unterhalb dieser Temperatur es in Anwesenheit von Wasser sulzig wird. Neben Reaktionen mit im Gas enthaltenen Aminen und Ammoniak reagiert Propylencarbonat langsam und irreversibel bei Temperaturen um  $90^\circ\text{C}$  mit Wasser und mit Kohlenstoffdioxid. Dies verhindert eine Regulation des Wassergehalts durch Rektifikation bei Umgebungsdruck. Die maximale Betriebstemperatur wird laut Tab. 2.1 zu  $65^\circ\text{C}$  angegeben. [5]

Ein Vergleich mit gängigen Waschmitteln [5] zeigt für Feedgasströme mit nur geringem Gehalt an Schwefelwasserstoff und bei Anwendungen mit Fokus auf der Entfernung des Kohlenstoffdioxids, dass der Flour-Solvent-Prozess aufgrund seiner geringen Löslichkeit für Kohlenwasserstoffe Vorteile aufweist. Nachteilig zu nennen ist eine vergleichsweise geringe Selektivität zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 2.1.2 Purisol-Prozess

Im von der *Lurgi GmbH* entwickelten Purisol-Prozess wird als Waschmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet [2]. Ein Anwendungsbeispiel ist in Abb. 2.2 für die Entschwefelung eines Abgasstroms eines GuD-Kraftwerks dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Vereinfachtes Fließbild einer Rauchgasentschwefelung, die einen Purisol-Prozess und eine anschließende Schwefelgewinnung in einem Claus-Prozess enthält, für den Anwendungsfall eines Abgasstroms eines GuD-Kraftwerks [2]

Aufgrund seiner hohen Löslichkeit für  $\text{H}_2\text{S}$  eignet sich dieses Waschmittel besonders zur selektiven Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von  $\text{CO}_2$ , wie es z. B. in IGCC-Anwendungen<sup>1</sup> der Fall ist. Welche der in Abschnitt 2.1 aufgeführten Möglichkeiten zur Regeneration des beladenen Waschmittels eingesetzt werden, ist abhängig von der Zusammensetzung des Feedgasstroms und der angestrebten Reinheit. In Abb. 2.2 wird eine Kombination aus Entspannung und Erwärmung im Apparat Hot Flash dargestellt. Typische Betriebsbedingungen für den Purisol-Prozess sind erhöhter Druck wie z. B.  $p = 50$  bar und moderate Temperaturen im Bereich von  $T = 20^\circ\text{C}$  bis  $T = 30^\circ\text{C}$ . Da das Waschmittel NMP laut Tab. 2.1 einen relativ hohen Sättigungsdampfdruck und damit eine hohe Flüchtigkeit aufweist, ist es notwendig zur Vermeidung von Waschmittelverlusten den Prozess verlassende Gasströme mit Wasser zu waschen, wie es beispielsweise auch in Abb. 2.2 am Kopf des  $\text{H}_2\text{S}$ -Absorbers vorgesehen ist. [2]

<sup>1</sup> *Integrated Gasification Combined Cycle* bezeichnet einen Energieumwandlungsprozess, bei dem der eingesetzte Brennstoff zunächst zu Synthesegas vergast und dieses anschließend zum Betrieb der Gasturbine zur Stromerzeugung verwendet wird.



### 2.1.3 Rectisol-Prozess

Der Rectisol-Prozess wurde von der *Lurgi GmbH* sowie der *Linde AG* entwickelt und wird mittlerweile von beiden Unternehmen vertrieben. Mit dem hier als Waschmittel eingesetzten Methanol ist der Rectisol-Prozess der erste physikalische Absorptionsprozess, der ein organisches Waschmittel verwendete. Methanol unterscheidet sich, wie in Tab. 2.1 zu sehen, stark von übrigen Waschmitteln. Aufgrund des sehr hohen Sättigungsdampfdrucks ist es notwendig den Prozess bei niedrigen Temperaturen zu betreiben. Typische Betriebstemperaturen sind  $T = -35^\circ\text{C}$  bis  $T = -60^\circ\text{C}$  bei Drücken bis zu  $p = 80$  bar [7], wobei Methanol in diesem Temperaturbereich immer noch eine geringe Viskosität und damit gute Eigenschaften bezüglich der Wärme- und Stoffübertragung besitzt. Vorteil ist zudem, dass Methanol neben seinem generell guten Löslichkeitsvermögen für Verunreinigungen wie z. B. Cyanwasserstoff, Aromate und organische Schwefelverbindungen im Bereich tiefer Temperaturen eine sehr hohe Kapazität für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aufweist und damit hohe Produktreinheiten erreichbar sind. [2]

Eingesetzt wird der Rectisol-Prozess vor allem in der Produktion von Ammoniak, Methanol, Wasserstoff, SNG<sup>2</sup>, flüssigen Kohlenwasserstoffen mittels Fischer-Tropsch Reaktion und Oxo-Alkohole [2]. Abb. 2.3 zeigt einen typischen Rectisol-Prozess zur selektiven Abtrennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ .

Der Feedgasstrom wird zunächst, wie in Abb. 2.3 dargestellt, gegen die Produktströme vorgekühlt, bevor im ersten Absorber (a) mit einem kleinen Waschmittelstrom zunächst das  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt wird. Im zweiten Absorber (b) wird dann mit der Hauptmenge an Waschmittel das  $\text{CO}_2$  abgetrennt. Die Regeneration erfolgt mittels Entspannung (c) und Strippen (d) mit Stickstoff als Strippgas, wobei hauptsächlich  $\text{CO}_2$  ausgetrieben und so das  $\text{H}_2\text{S}$  im Waschmittel aufkonzentriert wird. Durch Strippen mit Eigendampf (Erwärmung des Waschmittels) wird in einer weiteren Kolonne (f) ein  $\text{H}_2\text{S}$ -reicher Produktgasstrom erhalten. In einer weiteren nicht dargestellten Kolonne wird Wasser aus dem Waschmittelstrom abgetrennt, da es sich sonst im umlaufenden Waschmittelstrom anreichern würde. In diesem Prozess werden alle der drei oben vorgestellten Möglichkeiten zur Regeneration des Waschmittels genutzt. [2]

### 2.1.4 Selexol-Prozess

Der Selexol-Prozess wurde ursprünglich von *Allied Chemical Corporation* entwickelt und wird seit 1993 von *UOP* lizenziert [2]. Als Waschmittel wird hier ein Gemisch aus Polyethylenglykoldimethylethern  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$  mit einer Kettenlänge von  $n = 3$  bis 9 verwendet [8].

Der Selexol-Prozess zeichnet sich ebenso wie der Rectisol-Prozess über ein großes Anwendungsgebiet aus. Für eine einfache Abtrennung ist ein Absorber mit anschließender Regeneration des Waschmittels mittels Druckabsenkung in einem Flash ausreichend. Für

<sup>2</sup> *Synthetic Natural Gas* bezeichnet synthetisches Erdgas.

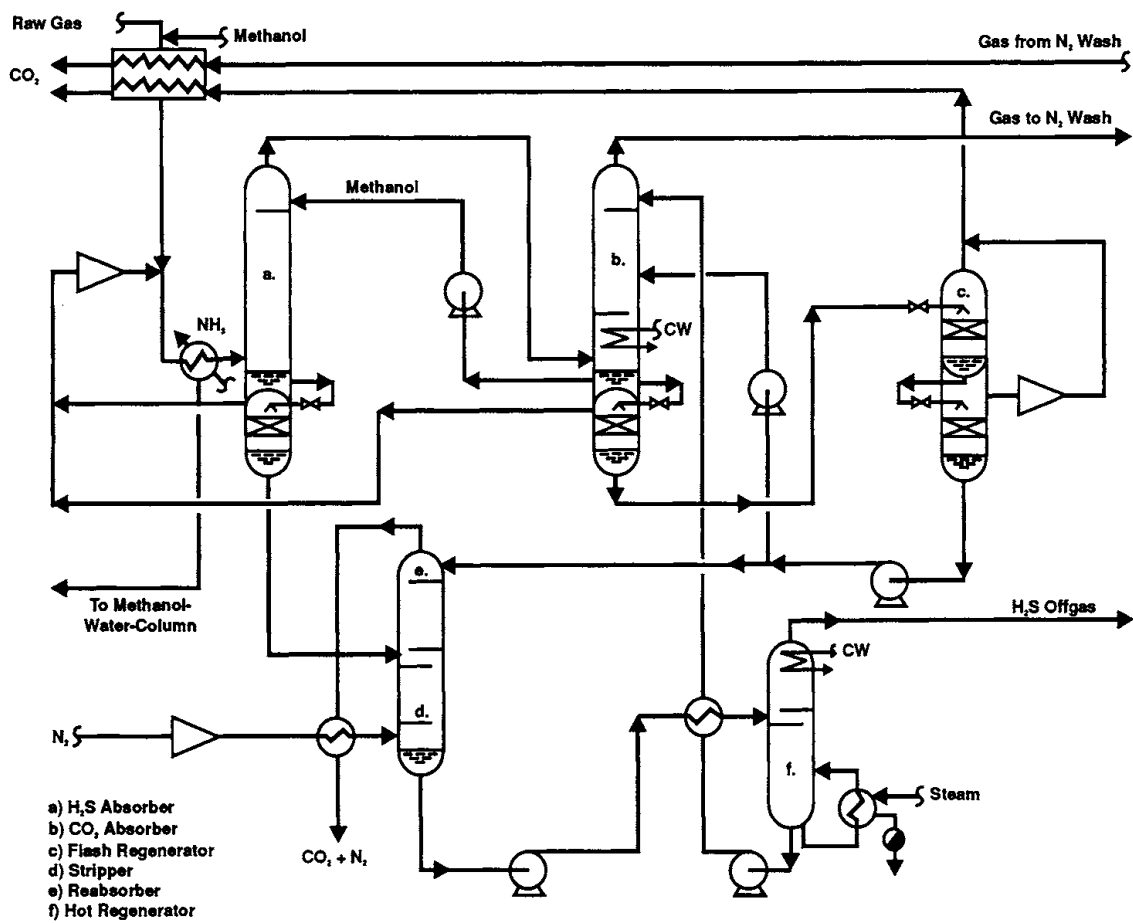
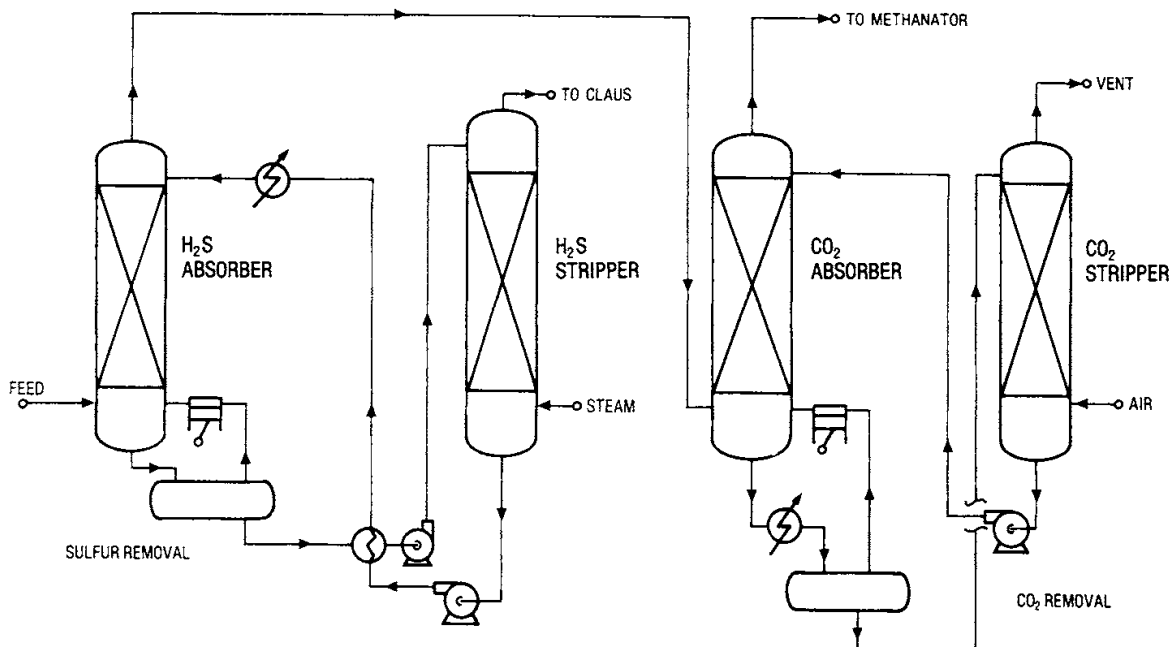


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Fließbild eines selektiven Rectisol-Prozesses [2]

eine selektive Abtrennung ist anstelle der Flash-Stufe eine Strippkolonne notwendig. Soll neben der selektiven Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}$  auch das enthaltene  $\text{CO}_2$  vollständig entfernt werden, so kann ein Prozess nach dem Fließbild in Abb. 2.4 verwendet werden. [2]



**Abbildung 2.4:** Fließbild eines Selexol-Prozesses zur selektiven Entfernung des Schwefelwasserstoffs und zur vollständigen Abtrennung des Kohlenstoffdioxids [2]

In dem hier gezeigten Beispiel wird in einem gesonderten Waschmittelkreislauf zunächst  $\text{H}_2\text{S}$  und mit einem weiteren Waschmittelkreislauf  $\text{CO}_2$  abgetrennt. Jeder der Waschmittelkreisläufe besteht aus einem Absorber und einem Desorber, wobei im ersten Fall mit Dampf und im Fall der  $\text{CO}_2$ -Abtrennung mit Luft gesstrippt wird [2]. Typische Betriebsbedingungen für einen Selexol-Prozess sind Temperaturen im Bereich von  $T = 0^\circ\text{C}$  bis Umgebungstemperatur bei Drücken bis  $p = 138$  bar [9]. Ebenso wie Propylencarbonat aus dem Flour-Solvent-Prozess neigt Selexol bei Temperaturen unter  $T = 0^\circ\text{C}$  bei Anwesenheit von Wasser sulzig zu werden [5]. Da die maximale Betriebstemperatur nach Tab. 2.1 bei  $T = 175^\circ\text{C}$  liegt, spielt auch hier der Wassergehalt im Waschmittel bezüglich der Regenerierung aufgrund der dadurch beeinflussten Siedetemperatur des Gemisches eine entscheidende Rolle.

Zusammenfassend zeigt ein Vergleich der hier vorgestellten physikalischen Absorptionsprozesse, dass die Stoffdaten der Waschmittel stark die Prozessgestaltung, wie z. B. die Art der Regeneration des Waschmittels, beeinflussen.

## 2.2 Thermodynamische Grundlagen zum Phasengleichgewicht

Die allgemeine Theorie zur Phasengleichgewichtsberechnung wird in ihren Grundzügen, soweit sie zum Verständnis der Inhalte dieser Arbeit notwendig ist, aufgeführt. Für eine detaillierte Darstellung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, wie beispielsweise [10, 11, 12, 13, 14]. Die folgenden Betrachtungen stützen sich auf diese Literaturstellen und beziehen sich auf Mehrkomponentengemische ohne chemische Reaktion.

### 2.2.1 Allgemeine Definitionen

Für die Herleitung der für die Beschreibung des Phasengleichgewichts benötigten Zusammenhänge sind zunächst einige Definitionen und Begriffserklärungen notwendig.

**Thermodynamisches System** In der Thermodynamik wird mit dem Begriff System eine bestimmte Menge an Stoffen und/oder ein räumlich abgegrenzter Bereich verstanden, der näher untersucht werden soll. Das System wird durch eine Systemgrenze von der Umgebung abgetrennt und kann über diese mit der Umgebung Energie, Entropie oder Stoff austauschen [11]. Zur Beschreibung eines thermodynamischen Systems werden Zustandsgrößen verwendet, die seinen Zustand eindeutig charakterisieren. Dabei unterscheidet man in intensive Zustandsgrößen, wie beispielsweise den Druck  $p$  oder die Temperatur  $T$ , und extensive Zustandsgrößen, die abhängig von der Größe des Systems sind, so wie etwa die Masse  $M$  oder das Volumen  $V$  des Systems.

**Phasenbegriff** Eine Phase bezeichnet ein homogenes Teilsystem eines Gesamtsystems, wobei in jedem homogenen Teilsystem im Zustand des Gleichgewichts alle intensiven Zustandsgrößen jeweils denselben Wert und die Phase einen einheitlichen Aggregatzustand aufweist [11]. Ein Gesamtsystem kann als Summe seiner homogenen Teilsysteme, das bedeutet Phasen, aufgefasst werden.

Die *Gibbssche Phasenregel* gibt Auskunft darüber, wie viele Freiheitsgrade  $Z_f$  ein Gesamtsystem ohne chemische Reaktion aufweisen kann, wenn es aus  $K$  Komponenten und  $Ph$  Phasen besteht oder anders ausgedrückt wie viele Phasen sich bei einer bestimmten Anzahl an vorgegebenen Freiheitsgraden ausbilden können:

$$Z_f = K + 2 - Ph. \quad (2.1)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade  $Z_f$  ist dabei die Summe aller voneinander unabhängigen intensiven Zustandsgrößen, wie Temperatur  $T$ , Druck  $p$  oder die Zusammensetzung der Phase.

**Gemischzusammensetzung** Wird ein Mehrkomponentensystem, auch Gemisch genannt, betrachtet, so ist es notwendig die Zusammensetzung des Systems und ggf. auch einzelner Phasen angeben zu können. Diese wird häufig in Form von Molanteilen wiedergegeben, wobei hier die Molanteile in der Gasphase mit  $y_i$  und in der Flüssigphase mit  $x_i$  bezeichnet werden. Gilt ein Ausdruck allgemein oder für das Gesamtsystem, so wird für die Molanteile  $z_i$  verwendet und ist wie folgt definiert:

$$z_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^K N_i} = \frac{N_i}{N}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $N_i$  die Molmenge der Komponente  $i$  im System und  $N$  die Molmenge des betrachteten Teilsystems oder des gesamten Systems. Die Molanteile für die Gasphase  $y_i$  und der Flüssigphase  $x_i$  werden analog definiert mit der Molmenge  $N^g$  der Gasphase und der Molmenge  $N^l$  der Flüssigphase:

$$y_i = \frac{N_i^g}{\sum_{i=1}^K N_i^g} = \frac{N_i^g}{N^g} \quad \text{und} \quad x_i = \frac{N_i^l}{\sum_{i=1}^K N_i^l} = \frac{N_i^l}{N^l}. \quad (2.3)$$

Aus diesen Definitionen geht hervor, dass sich die Molanteile in jeder Phase und dem Gesamtsystem zu eins aufsummieren müssen, was im Folgenden als *Schließbedingung* bezeichnet wird:

$$\sum_{i=1}^K z_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K y_i = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K x_i = 1. \quad (2.4)$$

**Zustandsgrößen im Gemisch** Jede extensive Zustandsgröße, allgemein mit  $ZG$  bezeichnet, und analog jede extensive molare Zustandsgröße  $\overline{ZG}$  des Systems kann ausgehend von der Reinstoffgröße  $\overline{ZG}_{0i}$  dargestellt werden:

$$ZG = \sum_{i=1}^K N_i \overline{ZG}_{0i} + \Delta ZG \quad \text{bzw.} \quad \overline{ZG} = \sum_{i=1}^K z_i \overline{ZG}_{0i} + \Delta \overline{ZG}. \quad (2.5)$$

Die Tatsache, dass sich eine Komponente in der Regel im Gemisch anders verhält, als wenn sie als Reinstoff vorliegt, wird dabei durch die Mischungsgröße  $\Delta ZG$  bzw.  $\Delta \overline{ZG}$  berücksichtigt. Eine Alternative, die extensiven Zustandsgrößen eines Gemisches darzustellen, ist die Verwendung von sog. *partiellen molaren Zustandsgrößen* nach folgender Definition<sup>3</sup>:

$$\overline{ZG}_i = \left( \frac{\partial ZG}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}}. \quad (2.6)$$

<sup>3</sup> Dabei wird die partielle Ableitung der Zustandsgröße  $ZG$  nach der Molmenge  $N_i$  der Komponente  $i$  bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$  sowie konstanten Molmengen der übrigen Komponenten  $N_{j \neq i}$  gebildet.

Damit lassen sich die extensiven Zustandsgrößen angeben zu

$$ZG = \sum_{i=1}^K N_i \overline{ZG}_i \quad \text{bzw.} \quad \overline{ZG} = \sum_{i=1}^K z_i \overline{ZG}_i. \quad (2.7)$$

Wichtige extensive Zustandsgrößen zur Beschreibung eines Systems im Bereich der Phasengleichgewichtsberechnung sind die innere Energie  $U$ , die Entropie  $S$ , die Enthalpie  $H$  mit

$$H = U + pV \quad (2.8)$$

und die freie Gibbsche Enthalpie  $G$  mit

$$G = H - TS. \quad (2.9)$$

**Ideales Gas** Das ideale Gas ist ein Modellzustand, in dem die Moleküle kein Eigenvolumen aufweisen und keine gegenseitigen Wechselwirkungen vorliegen [10]. Das  $(p, V, T)$ -Verhalten eines solchen Systems wird mit Hilfe des sog. *idealen Gasgesetzes* beschrieben:

$$pV = N \bar{R}T \quad (2.10)$$

$$p\bar{V} = \bar{R}T. \quad (2.11)$$

Um den Zustand des idealen Gases in den kommenden Gleichungen zu kennzeichnen, wird der Hochindex *id* verwendet. Die Größe  $\bar{R}$  bezeichnet in Gl. (2.11) die allgemeine Gaskonstante und hat folgenden Wert:

$$\bar{R} = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmol K}}.$$

Der Kompressibilitätsfaktor  $Z$  ist allgemein definiert als

$$Z = \frac{pV}{RT}. \quad (2.12)$$

Aus dem idealen Gasgesetz nach Gl. (2.11) ergibt sich direkt, dass für ein ideales Gas gilt

$$Z^{id} = 1. \quad (2.13)$$

Mit Hilfe des Kompressibilitätsfaktors kann somit eine Abweichung vom idealen Verhalten quantifiziert werden, weshalb er auch als Realgasfaktor bezeichnet wird.

**Realanteile** Als Realanteil einer extensiven molaren Zustandsgröße wird die Differenz  $(\bar{Z}G - \bar{Z}G^{id})_{p,T}$  der extensiven molaren Zustandsgröße zum Wert dieser Zustandsgröße im Zustand des idealen Gases beim Druck  $p$  und bei der Temperatur  $T$  bezeichnet. Diese können ausgehend von Gl. (2.9) und den kalorischen Zustandsgleichungen abgeleitet werden [14] und sind ohne Herleitung<sup>4</sup> für molare Zustandsgrößen eines Gemisches in Tab. 2.2 aufgelistet.

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die Realanteile verschiedener thermodynamischer Zustandsgrößen [14]

	druckexplizit	volumenexplizit
$(\bar{G} - \bar{G}^{id})_{p,T}$	$\int_{p^{id}}^p \left( \bar{V} - \frac{\bar{R}T}{p} \right) dp$	$\int_{\infty}^{\bar{V}} \left( \frac{\bar{R}T}{\bar{V}} - p \right) d\bar{V} + \bar{R}T (Z - 1 - \ln Z)$
$(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{p,T}$	$\int_{p^{id}}^p \left[ \bar{V} - T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p \right] dp$	$\int_{\infty}^{\bar{V}} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - p \right] d\bar{V} + p\bar{V} - \bar{R}T$
$(\bar{S} - \bar{S}^{id})_{p,T}$	$\int_{p^{id}}^p \left[ - \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p + \frac{\bar{R}}{p} \right] dp$	$\int_{\infty}^{\bar{V}} \left[ \frac{\bar{R}}{\bar{V}} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] d\bar{V} + \bar{R} \ln Z$

Der Druck  $p^{id}$  in den druckexpliziten Gleichungen bezeichnet dabei den Zustand, in dem sich die Komponente wie ein ideales Gas verhält.

## 2.2.2 Gleichgewichtsbedingungen

Die innere Energie  $U$  des Gesamtsystems kann als eindeutige Funktion der Zustandsgrößen Entropie  $S$ , des Volumens  $V$  und den Molmengen  $N_i$  der im Gemisch enthaltenen Komponenten  $i$  dargestellt werden [15]:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_K). \quad (2.14)$$

Aus der Verbindung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich die *Fundamentalgleichung für Gemische* herleiten. Für ein Gemisch bestehend aus  $K$  Komponenten ergibt sich für die Änderung der innere Energie  $dU$  damit

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \bar{G}_i dN_i. \quad (2.15)$$

<sup>4</sup> Die expliziten Herleitungen können für Reinstoffe beispielsweise [14] entnommen und analog auf Zustandsgrößen eines Gemisches übertragen werden.

Darin ist  $\bar{G}_i$  die partielle molare freie Gibbsche Enthalpie, die auch oft als chemisches Potential  $\mu_i$  der Komponente  $i$  bezeichnet wird:

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (2.16)$$

Damit liefert Umstellen von Gl. (2.15)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i}{T} dN_i. \quad (2.17)$$

Gl. (2.17) gilt sowohl für das Gesamtsystem als auch für die enthaltenen Teilsysteme. Wird nun ein Mehrphasensystem betrachtet, so kann jede Phase als Teilsystem und das Gesamtsystem als Summe dieser einzelnen Teilsysteme aufgefasst werden. Ist das betrachtete Mehrphasensystem zusätzlich noch abgeschlossen, so sind die innere Energie  $U$ , das Volumens  $V$  sowie die Molmenge  $N$  konstant und ihre jeweiligen Änderungen Null. Zur Kennzeichnung der einzelnen Phasen wird ein Hochindex verwendet. Es gilt [15]:

$$0 = dU = \sum_{\alpha=1}^{Ph} dU^{(\alpha)}, \quad (2.18)$$

$$0 = dV = \sum_{\alpha=1}^{Ph} dV^{(\alpha)}, \quad (2.19)$$

$$0 = dN = \sum_{\alpha=1}^{Ph} dN^{(\alpha)}. \quad (2.20)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Entropie  $S$  des abgeschlossenen Mehrphasensystems im Gleichgewichtszustand ein Maximum aufweist und daher im Zustand des Gleichgewichts gilt [15]:

$$0 = dS = \sum_{\alpha=1}^{Ph} dS^{(\alpha)}. \quad (2.21)$$

In Gl. (2.21) wird nun für die Entropie der einzelnen Phasen der Zusammenhang aus Gl. (2.17) eingesetzt, wobei sich die Differentiale  $dU^{(\alpha)}$ ,  $dV^{(\alpha)}$  und  $dN^{(\alpha)}$  aus den Gl. (2.18) bis (2.20) ergeben [15]:

$$0 = \sum_{\alpha=1}^{Ph} dS^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^{Ph} \left[ \frac{1}{T^{(\alpha)}} dU^{(\alpha)} + \frac{p^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dN_i^{(\alpha)} \right]. \quad (2.22)$$

Die drei Ausdrücke vor dem Differential jedes Summanden, also jeder Phase, werden um den entsprechenden, konstanten Anteil der Phase  $Ph$  mit negativem Vorzeichen



erweitert, ohne dass dadurch der Wert der Summe verändert wird. Durch Umformung wird schließlich der folgende Zusammenhang aus Gl. (2.22) erhalten:

$$\begin{aligned}
0 = & \sum_{\alpha=1}^{Ph-1} \left( \frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(Ph)}} \right) dU^{(\alpha)} \\
& + \sum_{\alpha=1}^{Ph-1} \left( \frac{p^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{p^{(Ph)}}{T^{(Ph)}} \right) dV^{(\alpha)} \\
& - \sum_{\alpha=1}^{Ph-1} \left[ \sum_{i=1}^K \left( \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu_i^{(Ph)}}{T^{(Ph)}} \right) dN_i^{(\alpha)} \right].
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Die Bedingung in Gl. (2.23) ist dann erfüllt, wenn die Klammerausdrücke jeweils den Wert Null annehmen. Daraus lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen für ein Mehrphasensystem ohne chemische Reaktion angeben [15]:

$$T^{(1)} = \dots = T^{(Ph)} = T \quad \text{thermisches Gleichgewicht} \tag{2.24}$$

$$p^{(1)} = \dots = p^{(Ph)} = p \quad \text{mechanisches Gleichgewicht} \tag{2.25}$$

$$\mu_i^{(1)} = \dots = \mu_i^{(Ph)} = \mu_i \quad i = 1, \dots, K \quad \text{stoffliches Gleichgewicht.} \tag{2.26}$$

### 2.2.3 Praktische Berechnung des Phasengleichgewichts

Um nun die Gleichgewichtsbedingung aus Gl. (2.26) zur Berechnung von Phasengleichgewichten nutzen zu können, sind Bestimmungsgleichungen für das chemische Potential  $\mu_i$  notwendig. Das chemische Potential  $\mu_i$  einer Komponente  $i$  im Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und der Gemischzusammensetzung<sup>5</sup>  $z_1, z_2, \dots, z_{K-1}$  lässt sich angeben zu [14]

$$\mu_i(p, T, z_1, z_2, \dots, z_{K-1}) = \bar{G}_i = \mu_{0i}(p^0, T) + \bar{R}T \ln \frac{f_i}{p^0}. \tag{2.27}$$

Dabei wird das chemische Potential  $\mu_i$  der Komponente  $i$  ausgehend von ihrem chemischen Potential  $\mu_{0i}$  als Reinstoff beim Bezugsdruck  $p^0$  berechnet. Der Bezugsdruck ist frei wählbar und wird hier mit  $p^0 = 1.013 \text{ bar}$  angesetzt. Das Verhalten der Komponente im Gemisch und bei Systemdruck  $p$  wird durch den zweiten Term in Gl. (2.27) beschrieben. Darin ist die *Fugazität*  $f_i$  der Komponente  $i$  im Gemisch enthalten, die als korrigierter Druck aufgefasst werden kann [14].

<sup>5</sup> Aufgrund der Schließbedingung aus Gl. (2.4) ist die Angabe von  $K - 1$  Molanteilen zur eindeutigen Festlegung der Zusammensetzung einer Phase oder eines Gesamtsystems ausreichend.

### 2.2.3.1 Berechnung mit thermischen Zustandsgleichungen

Eine Beschreibungsmöglichkeit für die Fugazität  $f_i$  ergibt sich aus der Definition des sog. *Fugazitätskoeffizienten*  $\varphi_i$  der Komponente  $i$  [10]:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{z_i p}. \quad (2.28)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  kann als Korrekturterm für das nicht-ideale Verhalten der Komponente  $i$  im Gemisch aufgefasst werden. Für den Zustand des idealen Gases gilt demnach:

$$\varphi^{id} = 1 \quad \text{und} \quad f^{id} = z_i p. \quad (2.29)$$

Im Folgenden wird das Phasengleichgewicht einer Gas- und einer Flüssigphase betrachtet, wobei die Gasphase durch den Hochindex  $g$  und die flüssige Phase durch  $l$  gekennzeichnet wird. Die chemischen Potentiale für die Gasphase und die Flüssigphase können mit Gl. (2.27) somit wie folgt formuliert werden:

$$\mu_i^g(p, T, y_1, y_2, \dots, y_{K-1}) = \mu_{0i}(p^0, T) + \bar{R}T \ln \frac{f_i^g}{p^0} \quad (2.30)$$

$$\mu_i^l(p, T, x_1, x_2, \dots, x_{K-1}) = \mu_{0i}(p^0, T) + \bar{R}T \ln \frac{f_i^l}{p^0}. \quad (2.31)$$

Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale im Gleichgewicht nach Gl. (2.26) ergibt sich dann die sog. *Isofugazitätsbedingung*

$$f_i^g = f_i^l. \quad (2.32)$$

Mit Gl. (2.28) erhält man eine Berechnungsgleichung für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei einer Temperatur  $T$  und einem Druck  $p$ :

$$y_i \varphi_i^g = x_i \varphi_i^l. \quad (2.33)$$

Bei Kenntnis der Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i^g$  und  $\varphi_i^l$  kann mit Gl. (2.33) das Gas-Flüssig-Gleichgewicht berechnet werden.

Aus der Differenz des chemischen Potential  $\mu_i$  bei Systembedingungen und im Zustand des idealen Gases  $\mu_i^{id}$  ergibt sich mit Gl. (2.27)

$$\begin{aligned} \mu_i(p, T) - \mu_i^{id}(p, T) &= \mu_{0i}(p^0, T) + \bar{R}T \ln \frac{f_i}{p^0} - \mu_{0i}(p^0, T) - \bar{R}T \ln \frac{f_i^{id}}{p^0} \\ &= \bar{R}T \ln \varphi_i. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Mit der Definition des chemischen Potentials nach Gl. (2.16) gilt für den natürlichen Logarithmus des Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  damit

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \frac{1}{\bar{R}T} (\mu_i(p, T) - \mu^{id}(p, T)) \\ &= \frac{1}{\bar{R}T} \left( \frac{\partial (G - G^{id})}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} = \frac{1}{\bar{R}T} \left( \frac{\partial N (\bar{G} - \bar{G}^{id})}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Durch Ableiten des Realanteils der molaren Gibbschen Enthalpie in der druckexpliziten Form aus Tab. 2.2 wird eine Berechnungsgleichung für den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  erhalten:

$$\ln \varphi_i = \int_{p^{id}}^p \left( \frac{\bar{V}_i}{\bar{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp. \quad (2.36)$$

Ebenso lässt sich eine volumenexplizite Form herleiten [14]:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{\bar{R}T} \int_{\infty}^V \left[ \frac{\bar{R}T}{V} - \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z. \quad (2.37)$$

Zur Auswertung des druck- oder volumenabhängigen Terms in Gl. (2.36) bzw. Gl. (2.37) und damit zur praktischen Berechnung der Fugazitätskoeffizienten werden häufig sog. *thermische Zustandsgleichungen* verwendet, deren Definition und Verwendung im Folgenden kurz dargestellt wird.

Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichungen kann das  $(p, \bar{V}, T)$ -Verhalten von Reinstoffen sowie Gemischen beschrieben werden. Die einfachste thermische Zustandsgleichung ist das ideale Gasgesetz nach Gl. (2.11). Mit dieser Gleichung können jedoch weder reale Gase noch Flüssigkeiten abgebildet werden.

Um das Verhalten eines realen Gases berücksichtigen zu können, hat van der Waals die Gleichung um die Parameter  $a$  und  $b$  erweitert:

$$\left( p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = \bar{R}T. \quad (2.38)$$

Der Term  $\frac{a}{\bar{V}^2}$  ist der sog. *Kohäsionsdruck* und berücksichtigt die Anziehung der Moleküle untereinander, die zu einer Verringerung des Drucks führt. Der Parameter  $a$  wird daher auch Energieparameter genannt. Das Eigenvolumen der Moleküle wird durch den Parameter  $b$  berücksichtigt, der auch als Co-Volumen bezeichnet wird. Multiplizieren der Gleichung ergibt eine Gleichung dritten Grades für das molare Volumen  $\bar{V}$ . Deshalb werden diese und von dieser abgeleitete thermischen Zustandsgleichungen auch kubische Zustandsgleichungen genannt. Die Zustandsgleichung nach van der Waals kann mit den

reduzierten Größen und den Bedingungen am kritischen Punkt auch wie folgt angegeben werden:

$$\left( p_{ri} + \frac{3}{\bar{V}_{ri}^2} \right) (3\bar{V}_{ri} - 1) = 8T_{ri}. \quad (2.39)$$

Die reduzierten Größen werden durch Division mit der zugehörigen kritischen Größe erhalten:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ki}} \quad \text{und} \quad p_{ri} = \frac{p}{p_{ki}} \quad \text{und} \quad \bar{V}_{ri} = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{ki}}. \quad (2.40)$$

An Gl. (2.39) ist das *Prinzip der korrespondierenden Zustände* zu erkennen, das aussagt, dass das Verhalten einer Komponente nur abhängig vom Abstand zum kritischen Punkt dargestellt werden kann. Im vorliegenden Fall wird vom Zwei-Parameter-Korrespondenz-Prinzip gesprochen.

Auf der Zustandsgleichung nach van der Waals bauen die modernen kubischen Zustandsgleichungen auf. Mit der Erweiterung des Zwei-Parameter-Korrespondenz-Prinzips auf drei Parameter durch Einführung des Pitzer-Faktors  $\omega_i$  nach Gl. (2.41) kann eine bessere Anpassung und damit Wiedergabe des Sättigungsdampfdrucks  $p_{si}$  erreicht werden:

$$\omega_i = -\log \left[ \left( \frac{p_{si}}{p_{ki}} \right)_{T_{ri}=0.7} \right] - 1. \quad (2.41)$$

**Thermische Zustandsgleichungen für Gemische** Um die thermischen und speziell hier die kubischen Zustandsgleichungen auch für Gemische einsetzen zu können, sind sog. *Mischungsregeln* und *Kombinationsregeln* notwendig. Die einfachsten Formen basieren auf der Bildung des arithmetischen oder geometrischen Mittelwerts der Reinstoffparameter.

Der Energieparameter  $a$  und der Parameter für das Co-Volumen  $b$  im Gemisch werden ausgehend von den entsprechenden Parametern der Reinstoffe mit Hilfe von sog. *Mischungsregeln* berechnet. Weit verbreitet ist hierfür die *van der Waals one-fluid* Mischungsregel [16]:

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (2.42)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij}. \quad (2.43)$$

Hierbei stellt  $a_{ij}$  und  $b_{ij}$  den jeweiligen Kreuzkoeffizienten dar. Der Kreuzkoeffizient  $a_{ij}$  des Energieparameters wird in der Regel als geometrischer Mittelwert der beiden Parameter der Reinstoffe  $a_i$  und  $a_j$  sowie dem Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  berechnet:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}). \quad (2.44)$$

Der Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  stellt einen Korrekturfaktor dar, der sowohl stark von der Temperatur als auch vom Größenunterschied der betrachteten Komponenten, d. h. von der Asymmetrie des Systems, beeinflusst wird. Dieser wird durch Anpassung an Phasengleichgewichtswerte erhalten. Liegen keine Daten vor, so kann der Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  mit Hilfe von sog. *Kombinationsregeln* ermittelt werden. So gibt es z. B. Kombinationsregeln, die für spezielle Klassen an Stoffsystemen in Kombination mit einer bestimmten kubische Zustandsgleichung entwickelt wurden. Eine Zusammenstellung ist beispielsweise in [16] zu finden.

Für den Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  kann eine allgemeine Form in Abhängigkeit der Parameter für das Co-Volumen angegeben werden [16, 17]:

$$k_{ij} = 1 - \left( \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_{ij}} \right)^{\frac{n}{3}-2}. \quad (2.45)$$

Dieser Zusammenhang wird dabei ausgehend von der London-Gleichung für das attraktive intermolekulare Kreuzpotential  $\Gamma_{ij}$  und der Mie-Potentialfunktion abgeleitet [17]. Vereinfacht lässt sich das Mie-Potential als

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ij}^{\text{repulsiv}} + \Gamma_{ij}^{\text{attraktiv}} = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (2.46)$$

darstellen, wobei  $r$  den Abstand zwischen den beiden betrachteten Molekülen  $i$  und  $j$  bezeichnet [18]. Nach Gl. (2.46) setzt sich das Mie-Potential aus einem Term, der die anziehenden Kräfte beschreibt, und einem Term für die repulsiven Kräfte zusammen. Der Exponent  $n$  aus dem attraktiven Term des Mie-Potentials in Gl. (2.46) ist dabei identisch mit dem Exponenten  $n$  aus Gl. (2.45).

Der Vorteil der Verwendung des Exponenten  $n$  ist, dass die Einflüsse von Temperatur und Asymmetrie besser untersucht werden können, da sich im Gegensatz zum Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  die Einflüsse nicht überdecken und mit zunehmender Asymmetrie des Systems eine Abnahme des Exponenten  $n$  beobachtet werden kann [17]. Tab. 2.3 zeigt verschiedene Werte für den Exponenten  $n$  und die daraus resultierenden klassischen Kombinationsregeln.

**Tabelle 2.3:** Werte für den Exponenten  $n$  zur Berechnung des Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  nach Gl. (2.45) nach [17]

$n$	Kombinationsregel	Gleichung
6	geometrischer Mittelwert	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$
3	Berthelot-Regel	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left( \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_{ij}} \right)^{-1}$

Um aus dem für die Herleitung von Gl. (2.45) verwendeten Mie-Potential das bekannte Lennard-Jones-Potential zu erhalten, muss der Exponent  $n = 6$  gesetzt werden<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Der Exponent  $m$  hat beim Lennard-Jones-Potential den Wert  $m = 12$ .

Für diesen Wert ergibt sich durch Einsetzen des damit aus Gl. (2.45) resultierenden Wechselwirkungsparameters  $k_{ij} = 0$  der geometrische Mittelwert für die Berechnung des Kreuzkoeffizienten  $a_{ij}$ . Dies stellt den häufig als Kombinationsregel eingesetzten geometrischen Mittelwert auf eine theoretisch fundierte Basis [17]. Für  $n = 3$  wird durch Einsetzen die Bertholet-Regel für den Kreuzkoeffizienten erhalten, die häufig in Molekülsimulationen eingesetzt wird. Des Weiteren werden in der Untersuchung von Coutinho [17] für verschiedene Stoffsysteme die in Tab.2.4 aufgelisteten Werte für den Exponenten  $n$  erhalten.

**Tabelle 2.4:** Werte für den Exponenten  $n$  für verschieden Stoffsysteme [17]

$n$	Stoffsystem
6 bis 7	Fest-Flüssig-Systeme
5 bis 6	mittel asymmetrische Stoffsysteme
4 bis 3	Polymerlösungen
$\gg 6$	sehr symmetrische Systeme

Der Kreuzkoeffizient  $b_{ij}$  für das Co-Volumen wird im Gegensatz zum Kreuzkoeffizienten  $a_{ij}$  in der Regel mit dem arithmetischen Mittelwert aus den Reinstoffparametern gebildet [16]:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}). \quad (2.47)$$

Wenn der Wechselwirkungsparameter  $l_{ij}$  gleich Null gesetzt wird, d. h.  $l_{ij} = 0$ , dann vereinfacht sich die Mischungsregel für den Parameter  $b$  aus Gl. (2.43) zu

$$b = \sum_i z_i b_i. \quad (2.48)$$

Diese Vereinfachung wird häufig durchgeführt. Je größer die Energieeinflüsse im Vergleich zum Volumeneffekt sind, desto stärker dominiert der Parameter  $k_{ij}$  [16]. Eine Ausnahme bilden asymmetrische und athermische Systeme, bei denen der Einfluss des Parameters  $l_{ij}$  größer ist als derjenige des Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  [19].

Für die Berechnung des Wechselwirkungsparameters für das Co-Volumen  $b_{ij}$  existieren neben der Verwendung des arithmetischen Mittelwerts in Gl. (2.47) noch weitere Berechnungsmöglichkeiten in der Literatur. In der Veröffentlichung von Kontogeorgis et al. [19] werden beispielsweise folgende Regeln angegeben:

- Lorentz-Regel

$$b_{ij} = \frac{1}{8} \left( b_i^{1/3} + b_j^{1/3} \right)^3 \quad (2.49)$$

- Lee-Sandler-Regel

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.50)$$

- Good-Hope-Regel

$$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}. \quad (2.51)$$

Für Alkansysteme kann gezeigt werden, dass die Mischungsregel mit dem arithmetischen Mittelwert nach Gl. (2.48) überlegen ist [16].

Neben den hier vorgestellten Mischungsregeln gibt es weitere Entwicklungen. Mit den hier vorgestellten klassischen Mischungsregeln können nur nicht und schwach polare Systeme beschrieben werden [14]. Um diesen Nachteil zu beheben und auch polare Systeme mit thermischen Zustandsgleichungen beschreiben zu können, werden  $\bar{G}^E$ -Modelle herangezogen und mit den bereits verwendeten Mischungsregeln verbunden. Die erste dieser neuen Mischungsregeln wurde von Huron und Vidal 1979 aufgestellt [14].  $\bar{G}^E$ -Modelle und die aus diesen Modellen resultierenden Aktivitätskoeffizienten haben sich zur Beschreibung von polaren Systemen bewährt. Auf die Verwendung von Aktivitätskoeffizienten bei der Berechnung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten wird in Abschnitt 2.2.3.2 eingegangen.

Im Folgenden sind einige gängige kubische Zustandsgleichungen angegeben.

**Thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson** Der Druck berechnet sich mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson mit folgender Gleichung [14]:

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}. \quad (2.52)$$

Der Energieparameter  $a$  und der Parameter für das Co-Volumen  $b$  werden, wie im nachfolgenden Abschnitt gezeigt, aus den Parametern für die Anwendung für Reinstoffe mittels sog. *Mischungsregeln* berechnet. Für einen Reinstoff ergibt sich der Energieparameter  $a_i$  aus den kritischen Daten des Reinstoffs  $T_{ki}$  und  $p_{ki}$  sowie dem Pitzer-Faktor  $\omega_i$ :

$$a_i(T) = 0.45724 \frac{\bar{R}^2 T_{ki}^2}{p_{ki}} \alpha_i(T). \quad (2.53)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Energieparameters wird durch den Faktor  $\alpha_i(T)$  wiedergegeben, der den Pitzer-Faktor  $\omega_i$  enthält und der abkürzend mit dem Faktor  $m_i$  geschrieben werden kann:

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.5422 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \right) \left( 1 - T_{ri}^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.54)$$

$$= \left[ 1 + m_i \left( 1 - T_{ri}^{0.5} \right) \right]^2. \quad (2.55)$$

Der Parameter für das Co-Volumen eines Reinstoffs ergibt sich nach der thermischen Zustandsgleichung von Peng-Robinson zu

$$b_i = 0.0778 \frac{\bar{R} T_{ki}}{p_{ki}}. \quad (2.56)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  im Gemisch berechnet sich nach Peng-Robinson mit den oben genannten Parametern wie folgt<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_i}{\bar{V} - b} + \frac{1}{\sqrt{2} b \bar{R} T} \ln \frac{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})} \left( \frac{a b_i}{2b} - \sum_{j=1}^K z_j a_{ji} \right) \\ & - \frac{a b_i \bar{V}}{\bar{R} T b (\bar{V}^2 + 2\bar{V} b - b^2)} - \ln \frac{p \bar{V}}{\bar{R} T}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

**Thermische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong** Der Druck  $p$  berechnet sich mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong wie folgt [14]:

$$p = \frac{\bar{R} T}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} - b)}. \quad (2.58)$$

Der Energieparameter der Reinstoffe  $a_i$  ergibt sich aus den kritischen Daten des Reinstoffs  $T_{ki}$  und  $p_{ki}$  sowie dem Pitzer-Faktor  $\omega_i$ :

$$a_i(T) = 0.42748 \frac{\bar{R}^2 T_{ki}^2}{p_{ki}} \alpha_i(T). \quad (2.59)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Energieparameters wird durch den Faktor  $\alpha_i(T)$  wiedergegeben, der den Pitzer-Faktor  $\omega_i$  enthält und der abkürzend mit dem Faktor  $m_i$  geschrieben werden kann:

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + \left( 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \right) \left( 1 - T_{ri}^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.60)$$

$$= \left[ 1 + m_i \left( 1 - T_{ri}^{0.5} \right) \right]^2. \quad (2.61)$$

Der Parameter für das Co-Volumen der Reinstoffe ergibt sich nach der thermischen Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong zu

$$b_i = 0.08664 \frac{\bar{R} T_{ki}}{p_{ki}}. \quad (2.62)$$

<sup>7</sup> Die Herleitung der Gleichung ist im Anhang A.1 aufgeführt.



Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  im Gemisch berechnet sich nach Soave-Redlich-Kwong mit den oben genannten Parametern wie folgt [14]:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & - \ln \frac{p \bar{V}}{\bar{R} T} + \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_i}{\bar{V} - b} - \frac{2 \sum_{j=1}^K z_j a_{ji}}{\bar{R} T b^2} \ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \\ & + \frac{b_i a}{\bar{R} T b^2} \left[ \ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} - \frac{b}{b + \bar{V}} \right]. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Da die klassischen thermischen Zustandsgleichungen oft die Dichte der Flüssigphase nur schlecht wiedergeben können, gibt es außerdem als Weiterentwicklung sog. volumentranslatorische Zustandsgleichungen [14], die hier aber nicht weiter beschrieben werden.

### 2.2.3.2 Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten

Eine andere Möglichkeit der Beschreibung der Fugazität ist die Verwendung von sog. *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i$ , die wie folgt definiert sind [10]:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{z_i f_i^0}. \quad (2.64)$$

Ein Vergleich mit der Beschreibung der Fugazität mit Fugazitätskoeffizienten in Gl. (2.28) zeigt, dass der Aktivitätskoeffizient auch als Verhältnis des Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  im Gemisch zum Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_{0i}$  dargestellt werden kann:

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}}. \quad (2.65)$$

Abhängig von der Wahl der Standardfugazität  $f_i^0$  in Gl. (2.64) lassen sich unterschiedliche Gesetze zur praktischen Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts ableiten.

**Raoult'sches Gesetz** Die Gasphase wird weiterhin mit Fugazitätskoeffizienten beschrieben. Für die Flüssigphase werden nach Gl. (2.64) Aktivitätskoeffizienten verwendet, wobei als Standardfugazität der Zustand der reinen Flüssigkeit  $f_{0i}^l$  bei Systemdruck  $p$  und Systemtemperatur  $T$  gewählt wird. Nach Gl. (2.28) ergibt sich für die Standardfugazität

$$f_{0i}^l(p, T) = p \varphi_{0i}^l(p, T). \quad (2.66)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_{0i}^l$  ergibt sich aus Gl. (2.36), wobei das Integral in einen Anteil bis Sättigungszustand und einen Anteil bis Systemdruck aufgespalten wird:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_{0i}^l &= \underbrace{\int_{p^{id}}^{p_{si}} \left( \frac{\bar{V}_{0i}^l}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp}_{=\ln \varphi_{si}} + \int_{p_{si}}^p \left( \frac{\bar{V}_{0i}^l}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \\ &= \ln \varphi_{si} + \int_{p_{si}}^p \frac{\bar{V}_{0i}^l}{RT} dp + \ln \frac{p_{si}}{p}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Der erste Term dieser Gleichung stellt den natürlichen Logarithmus des Fugazitätskoeffizients  $\varphi_{si}$  der Komponente  $i$  im Zustand der Sättigung dar<sup>8</sup>. Für den zweiten Term wird häufig folgende Abkürzung eingeführt, die als *Poynting-Korrektur* bezeichnet wird:

$$Poy_i(p, T) = \exp \int_{p_{si}}^p \frac{\bar{V}_{0i}^l}{RT} dp. \quad (2.68)$$

Wird Gl. (2.67) unter Verwendung der Poynting-Korrektur in Gl. (2.66) eingesetzt, so erhält man

$$f_{0i}^l(p, T) = p_{si} \varphi_{si} Poy_i. \quad (2.69)$$

Eingesetzt in die Isofugazitätsbedingung aus Gl. (2.32) ergibt sich damit das *verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz*

$$y_i p \varphi_i^g = x_i \gamma_i^l p_{si} \varphi_{si} Poy_i. \quad (2.70)$$

Wird ideales Gasverhalten angenommen, so gilt  $\varphi_i^g = 1$  und  $\varphi_{si} = 1$ . Ist die Poynting-Korrektur aufgrund von hinreichend geringen Druckdifferenzen zwischen dem Systemdruck  $p$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p_{si}$  vernachlässigbar, so vereinfacht sich das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz zum *erweiterten Raoult'schen Gesetz*

$$y_i p = x_i \gamma_i^l p_{si}. \quad (2.71)$$

Kann zusätzlich noch von idealem Verhalten in der Flüssigphase ausgegangen werden, d. h. für die Aktivitätskoeffizienten gilt  $\gamma_i = 1$ , erhält man das *Raoult'sche Gesetz*

$$y_i p = x_i p_{si}. \quad (2.72)$$

<sup>8</sup> Eine Unterscheidung in Gas und Flüssigkeit entfällt, da im Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei einem Reinstoff, dem Sättigungszustand, die Werte für die Fugazitätskoeffizienten identisch sind.

Dabei stellt die linke Seite der Gl. (2.72) den sog. *Partialdruck*  $p_i$  der Komponente  $i$  dar, der als Produkt aus Molanteil  $y_i$  der Komponente  $i$  in der Gasphase und dem Systemdruck  $p$  definiert ist:

$$p_i = y_i p. \quad (2.73)$$

**Henrysches Gesetz** Wird für die Standardfugazität  $f_i^0$  anstelle des Zustandes der reinen Flüssigkeit der Zustand der unendlichen Verdünnung  $x_i \rightarrow 0$  gewählt, so kann aus der Isofugazitätsbedingung ein weiterer Zusammenhang zur Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts hergeleitet werden. Die Fugazität in der Gasphase wird weiterhin mittels Fugazitätskoeffizienten beschrieben. Für die Flüssigphase wird die Standardfugazität  $f_i^\infty$  im Zustand der unendlichen Verdünnung verwendet, wobei zur Beschreibung jetzt ein sog. *rationeller Aktivitätskoeffizient*  $\gamma_i^*$  notwendig ist. Dieser wird über den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i^\infty$  der Komponente  $i$  im Bezugszustand der unendlichen Verdünnung analog zu Gl. (2.65) definiert:

$$\gamma_i^* = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^\infty}. \quad (2.74)$$

Damit ergibt sich die Fugazität  $f_i^l$  in der Flüssigphase zu

$$f_i^l = x_i \gamma_i^* p \varphi_i^\infty. \quad (2.75)$$

Das Produkt der beiden letzten Größen wird als *druck- und temperaturabhängiger Henry-Koeffizient*  $H_{ij}^*(p, T)$  der Komponente  $i$  in Komponente  $j$  definiert:

$$H_{ij}^*(p, T) = p \varphi_i^\infty. \quad (2.76)$$

Einsetzen des so gewonnenen Ausdrucks für die Fugazität  $f_i^l$  der Komponente  $i$  in der Flüssigphase in die Isofugazitätsbedingung nach Gl. (2.32) liefert dann das sog. *verallgemeinerte Henrysche Gesetz*

$$y_i p \varphi_i^g = x_i \gamma_i^* H_{ij}^*(p, T). \quad (2.77)$$

Auch dieses Gesetz kann ähnlich dem verallgemeinerten Raoultischen Gesetz vereinfacht werden. Geht man davon aus, dass sich nur sehr wenig von Komponente  $i$  in Komponente  $j$  löst und somit das System näherungsweise im Zustand der idealen Verdünnung  $x_i \rightarrow 0$  vorliegt, so gilt für den rationalen Aktivitätskoeffizient im Zustand der unendlichen Verdünnung

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1. \quad (2.78)$$

Außerdem gilt für den Henry-Koeffizienten  $H_{ij}^*(p, T)$ , dass dieser in den temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten  $H_{ij}(T)$  übergeht, da der Druck mit dem Sättigungsdampfdruck  $p_{sj}$  zusammenfällt und so nur noch eine Temperaturabhängigkeit besteht:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} H_{ij}^*(p, T) = H_{ij}(T) \quad \text{mit} \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} p = p_{sj}(T). \quad (2.79)$$

Die thermodynamische Definition dieses temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten  $H_{ij}(T)$  ergibt sich aus Gl. (2.75) [20]:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^l}{x_i} = H_{ij}(T). \quad (2.80)$$

Mit der Annahme des Zustandes der unendlichen Verdünnung vereinfacht sich Gl. (2.77) damit zum *erweiterten Henryschen Gesetz*

$$y_i p \varphi_i^g = x_i H_{ij}(T). \quad (2.81)$$

Wird zusätzlich die Gasphase noch als ideales Gas betrachtet, so erhält man das *Henrysche Gesetz*

$$y_i p = x_i H_{ij}(T). \quad (2.82)$$

Eine gute Übersicht über die verschiedenen Formen des Henryschen Gesetzes und die Grenzen der jeweiligen Anwendung ist in Carroll [20] zu finden. So kann z. B. die Druckabhängigkeit des Henry-Koeffizienten über die *Krichevsky-Kasarnovsky-Gleichung* berücksichtigt werden:

$$\ln H_{ij}^*(p, T) = \ln H_{ij}^*(p_{sj}, T) + \frac{\bar{V}_i^{\infty} (p - p_{sj})}{RT}. \quad (2.83)$$

Für die Anwendung dieser Gleichung ist die Kenntnis des molaren Volumens  $\bar{V}_i^{\infty}$  im Zustand der unendlichen Verdünnung notwendig.

In Prozesssimulatoren wird die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten mit Hilfe von empirischen Korrelationen wie beispielsweise in nachfolgender Form<sup>9</sup>, beschrieben, wobei die Parameter  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $D_{ij}$  und  $E_{ij}$  an experimentelle Daten angepasst werden [14]:

$$\ln H_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} \ln T + D_{ij} T + \frac{E_{ij}}{T^2}. \quad (2.84)$$

Sinnvoll ist der Einsatz der Gruppe der Henryschen Gesetze vor allem dann, wenn der Standardzustand der reinen Flüssigkeit und damit in der Regel der Sättigungsdampfdruck  $p_{si}$  bei Systembedingungen nicht definiert ist. Es besteht die Möglichkeit

<sup>9</sup> Da es sich um eine Zahlenwertgleichung handelt, müssen bei Anwendung der Gleichung die Einheiten bekannt sein, für die die Parameter gültig sind.

mit sog. *hypothetischen Flüssigkeiten* die Werte für die Fugazität  $f_i$  entsprechend zu extrapolieren, jedoch wird in der praktischen Berechnung im Bereich der Gaslöslichkeiten in binären Gemischen bevorzugt die Beschreibung mit Hilfe des Henryschen Gesetzes gewählt. Erst bei Mehrkomponentensystemen bietet die Verwendung von hypothetischen Flüssigkeiten Vorteile [10], da die Henry-Koeffizienten ansonsten mit empirischen Gleichungen gemittelt werden müssen. Ein Beispiel für eine solche Mittelung ist [14]

$$\ln H_{i,mix} = \frac{\sum_{j=1}^K x_j \ln H_{ij}}{\sum_{j=1}^K x_j}. \quad (2.85)$$

Die Anwendung dieser Gleichung ist nur zu empfehlen, wenn die binären Henry-Koeffizienten der in hoher Konzentration vorkommenden Komponenten bekannt sind und auch nur die bekannten Werte in der Summe berücksichtigt werden [14].

**Praktische Berechnung Aktivitätskoeffizienten** Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist zwar auch über Fugazitätskoeffizienten möglich, erfolgt zumeist über sog.  $\bar{G}^E$ -Ansätze. Die molare freie Enthalpie  $\bar{G}$  des Gemisches kann mit Gl. (2.6) mit Hilfe von Mischungsgrößen angegeben werden:

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^K x_i \bar{G}_{0i} + \Delta\bar{G}. \quad (2.86)$$

Dabei kann die molare Mischungsgröße der molaren freien Enthalpie in einen Anteil  $\Delta\bar{G}^{id}$  des idealen Gases und einen Realanteil, der auch als molare freie Exzessenthalpie  $\bar{G}^E$  bezeichnet wird, aufgespalten werden:

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^{id} + \bar{G}^E. \quad (2.87)$$

Der Anteil  $\Delta\bar{G}^{id}$  des idealen Gases ist gegeben zu

$$\Delta\bar{G}^{id} = \bar{R}T \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i. \quad (2.88)$$

Mit dem chemischen Potential aus Gl. (2.27) und der Fugazität nach Gl. (2.64) sowie dem Anteil  $\Delta\bar{G}^{id}$  des idealen Gases nach Gl. (2.88) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der molaren freien Exzessenthalpie  $\bar{G}^E$  und den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ :

$$\bar{G}^E = \bar{R}T \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i. \quad (2.89)$$

Für die molare freie Exzessenthalpie sind diverse Ansätze entwickelt worden, über die auch die Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden können. Eine Auflistung kann der

Fachliteratur, wie beispielsweise [10] und [16], entnommen werden. Stellvertretend sei hier das *NRTL-Modell*<sup>10</sup> vorgestellt. Es handelt sich dabei, um einen Ansatz der im Gegensatz zu thermischen Zustandsgleichungen nicht von einer zufälligen Mischung der Komponenten ausgeht, sondern mit sog. *lokalen Konzentrationen* arbeitet. Die dimensionslose molare freie Exzessenthalpie  $\bar{G}^E/\bar{R}T$  ist nach dem NRTL-Modell gegeben zu [16]

$$\frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]. \quad (2.90)$$

Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich damit wie folgt berechnen [14]:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.91)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (2.92)$$

In der Definition der Parameter  $G_{ij}$  ist neben dem Wechselwirkungsparameter  $g_{ij}$  zwischen der Komponente  $i$  und der Komponente  $j$  auch der Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{ij}^{NR}$  enthalten:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}^{NR} \tau_{ij}) \quad (2.93)$$

$$\text{mit} \quad \tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{\bar{R}T} = \frac{\Delta g_{ij}}{\bar{R}T}. \quad (2.94)$$

Beim Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{ij}^{NR}$  handelt es sich um einen physikalisch begründeten Parameter, der in der Regel Werte zwischen 0.20 und 0.47 aufweist. Bei Anpassung von Datensätzen wird dieser Parameter oft als zusätzlicher Anpassungsparameter verwendet. Er kann aber ebenso willkürlich auf einen festen Wert, häufig auf 0.3, festgesetzt werden [16]. Für ein binäres Gemisch ergeben sich aus Gl. (2.93) und Gl. (2.94) drei Modellparameter:  $\alpha_{12}^{NR}$ ,  $\Delta g_{12}$  und  $\Delta g_{21}$ . Die Wechselwirkungsparameter  $\Delta g_{12}$  und  $\Delta g_{21}$  haben die Einheit einer molaren Enthalpie. Das NRTL-Modell ist auch für Mehrkomponentensysteme sowie die Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten anwendbar.

## 2.2.4 Konsistenztest

Zur Überprüfung von experimentell bestimmten Phasengleichgewichtsdaten sind in der Literatur verschiedene sog. *Konsistenztests* entwickelt worden [21]. Es wird dabei in Integral- und Punkttests unterschieden.

---

<sup>10</sup>*Non Randomness Two Liquid*

Als Beispiel für einen Integraltest kann der *Konsistenztest nach Herington* angeführt werden [22]. Für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der molaren Exzessenthalpie  $\bar{G}^E$  lässt sich der folgende Zusammenhang für ein binäres Gemisch herleiten [14]:

$$d\left(\frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T}\right) = -\frac{\bar{H}^E}{\bar{R}T^2}dT + \frac{\bar{V}^E}{\bar{R}T}dp + \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}dx_1. \quad (2.95)$$

Integration der Gl. (2.95) von  $x_1 = 0$  bis  $x_1 = 1$  führt zu einer Gleichung, die die Grundlage für die integralen Flächentests bildet:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d\left(\frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T}\right) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}dx_1 - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{\bar{H}^E}{\bar{R}T^2}dT + \int_{p(x_1=0)}^{p(x_1=1)} \frac{\bar{V}^E}{\bar{R}T}dp = 0. \quad (2.96)$$

Zur Auswertung dieser Gleichung sind im Allgemeinen daher kalorische Messungen für die molare Exzessenthalpie  $\bar{H}^E$  und Dichtemessungen zur Bestimmung des molaren Exzessvolumens  $\bar{V}^E$  notwendig. Für isotherme Datensätze entfällt der von der Temperatur abhängige Term und es ist zusätzlich die Vereinfachung zulässig, dass der Einfluss des molaren Exzessvolumens  $\bar{V}^E$  vernachlässigbar ist [21]. Gl. (2.96) vereinfacht sich damit zu

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}dx_1 = 0. \quad (2.97)$$

Diese Gleichung kann durch Auftragung der Funktionswerte  $\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  gegen den Molanteil  $x_1$  geprüft werden. Zur Bewertung der aus dem sog. *Flächentest* ermittelten Flächen  $A$  und  $B$  über bzw. unterhalb der Abzisse wird die relative Abweichung  $D$  bestimmt [22]:

$$D = 100 \frac{|A - B|}{A + B}. \quad (2.98)$$

Ein isothermer Datensatz wird als thermodynamisch konsistent bezeichnet, wenn für die relative Abweichung  $D < 5$  gilt [21].

Im Gegensatz zum Integraltest werden beim Punktttest die einzelnen Datenpunkte überprüft. Aus den gegebenen  $(p, T, x, y)$ -Datensätze werden zunächst die Aktivitätskoeffizienten berechnet und damit die dimensionslose molare freie Exzessenthalpie  $\bar{G}^E/\bar{R}T$  nach Gl. (2.89) bestimmt. Diese kann mit Hilfe eines Legendre-Polynoms und der Variable  $(2x_1 - 1)$  dargestellt werden [23]:

$$\frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} = x_1(1 - x_1) \sum_{i=1}^{N^L} a_{Li} L_i(2x_1 - 1). \quad (2.99)$$

Die Legendre-Polynome sind dabei wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} L_0(2x_1 - 1) &= 1 \\ L_1(2x_1 - 1) &= 2x_1 - 1 \\ L_2(2x_1 - 1) &= \frac{1}{2} [3(2x_1 - 1)^2 - 1] \\ &\dots \end{aligned}$$

Die Koeffizienten aus Gl. (2.99) werden zunächst an die aus den experimentelle Daten bestimmte dimensionslose molare freie Exzessenthalpie  $\bar{G}^E/\bar{R}T$  angepasst. Mit der so erhaltenen Gleichung können die Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} + (1 - x_1) \frac{d}{dx_1} \frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} \quad (2.100)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} - x_1 \frac{d}{dx_1} \frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T}. \quad (2.101)$$

Um das Kriterium  $\delta$  des Punkttests nach Kang et al. [21] bestimmen zu können, ist neben dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten auch die Steigung der dimensionslosen molaren freien Exzessenthalpie  $\bar{G}^E/\bar{R}T$  notwendig:

$$\delta = \frac{100}{P} \sum_{i=1}^P |\delta_i^*| \quad (2.102)$$

$$\delta_i^* = \frac{d}{dx_1} \frac{\bar{G}^E}{\bar{R}T} - \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \epsilon. \quad (2.103)$$

Für einen isothermen Datensatz kann der Term  $\epsilon$  vernachlässigt werden. Für Werte  $\delta < 5$  wird ein isothermer Datensatz als konsistent angesehen [24].

## 2.2.5 Berechnung von energetischen Größen

Neben dem Phasengleichgewicht ist auch die Berechnung von energetischen Zustandsgrößen wie der inneren Energie oder Enthalpie notwendig. Dafür werden sog. *kalorische Zustandsgleichungen* in der praktischen Berechnung eingesetzt. Das totale Differential der molaren Enthalpie  $\bar{H}$  für ein Einkomponentensystem ergibt sich zu

$$d\bar{H} = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.104)$$

Darin wird die partielle Ableitung nach der Temperatur  $T$  als *molare Wärmekapazitäten* bei konstantem Druck  $p$  bezeichnet:

$$\bar{C}_p(T, p) dT = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p. \quad (2.105)$$



Für den Zustand des idealen Gases ergibt sich damit

$$d\bar{H}^{id} = \bar{C}_p^{id}(T) dT. \quad (2.106)$$

Zur praktischen Berechnung der molaren Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}(T)$  des idealen Gases in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  stehen in der Literatur verschiedene, zum Teil sehr komplexe Gleichungen zur Verfügung, deren Parameter an experimentelle Daten angepasst und tabelliert vorliegen. Eine einfache Polynomgleichung der Form

$$\bar{C}_p^{id} = c + dT + eT^2 + fT^3 \quad (2.107)$$

erzielt im Temperaturbereich von  $T = 200$  K bis  $T = 500$  K für die Anwendung in der Prozesssimulation Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit. Weitere Gleichungen können der Literatur entnommen werden. [14]

Zur Bestimmung der molaren Enthalpie  $\bar{H}$  werden im Bereich der Prozesssimulation verschiedene Methoden vorgeschlagen [14]. Für die in Kapitel 4 vorgestellte Modellierung wird der Weg über die Verwendung von thermischen Zustandsgleichungen besprochen. Dabei wird als Bezugspunkt der Zustand des idealen Gases bei Standardbedingungen ( $p^0 = 1.013$  bar und  $T^0 = 298.15$  K) gewählt. Die molare Enthalpie  $\bar{H}_i^{id}$  der Komponente  $i$  bei Bezugsdruck  $p^0$  und Systemtemperatur  $T$  berechnet sich ausgehend von Gl. (2.106) mit Hilfe der Standardbildungsenthalpie  $\Delta\bar{H}_B^0$  und der Temperaturkorrektur mittels der molaren Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  des idealen Gases:

$$\bar{H}_i^{id}(T, p^0) = \Delta\bar{H}_B^0 + \int_{T^0}^T \bar{C}_p^{id} dT. \quad (2.108)$$

Die molare Enthalpie  $\bar{H}^{id}$  des idealen Gases im Gemisch ist dann

$$\bar{H}^{id}(T, p^0, z_i) = \sum_i z_i \bar{H}_i^{id}(T, p^0). \quad (2.109)$$

Für die molare Enthalpie  $\bar{H}(T, p, z_i)$  muss noch der Realanteil berücksichtigt werden:

$$\bar{H}(T, p, z_i) = \bar{H}^{id}(T, p^0, z_i) + (\bar{H} - \bar{H}^{id})(T, p, z_i). \quad (2.110)$$

Der Realanteil wird dabei mit dem entsprechenden Zusammenhang aus Tab. 2.2 bestimmt:

$$(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{T,p} = \int_{\infty}^{\bar{V}} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - p \right] d\bar{V} + p\bar{V} - \bar{R}T. \quad (2.111)$$

Die im Realanteil enthaltene Abhängigkeit zwischen Druck und Volumen kann mit Hilfe von thermischen Zustandsgleichungen berechnet werden.

Für die in Abschnitt 2.2.3.1 aufgeführten thermischen Zustandsgleichungen ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Peng-Robinson<sup>11</sup>:

$$\left(\bar{H} - \bar{H}^{id}\right)_{T,p} = \frac{1}{2\sqrt{2}b} \left(a + \frac{TX}{2}\right) \ln \frac{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})} + p\bar{V} - \bar{R}T \quad (2.112)$$

Soave-Redlich-Kwong [14]:

$$\left(\bar{H} - \bar{H}^{id}\right)_{T,p} = -\frac{1}{b} \left(a + \frac{TX}{2}\right) \ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} + p\bar{V} - \bar{R}T. \quad (2.113)$$

In beiden Gleichungen ist der als Abkürzung eingeführte Term  $X$  gegeben zu:

$$X = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_i \sum_j z_i z_j \frac{a_{ij}}{2} \left( \frac{m_j}{\sqrt{\alpha_j T_{kj}}} + \frac{m_i}{\sqrt{\alpha_i T_{ki}}} \right). \quad (2.114)$$

Die Parameter  $a_i, a_{ij}, a, \alpha_i, b_i, b$  und  $m_i$  sind die entsprechenden Parameter der thermischen Zustandsgleichungen, wie sie in Abschnitt 2.2.3.1 aufgeführt sind.

---

<sup>11</sup>Die Herleitung ist in Anhang A.2 aufgeführt.

# 3 Entwicklung der Methodik zur Unterstützung bei der Lösemittelsuche

Bei der Suche nach neuen Lösemitteln und Additiven zu bereits großtechnisch eingesetzten Lösemitteln im Bereich der thermischen Trenntechnik gibt es in der Literatur diverse Ansätze und Vorgehensweisen. Diese beinhalten für eine systematische und möglichst zeitsparende Suche neben dem Einsatz von Experimenten auch die theoretische Berechnung oder sogar eine gleichzeitige Optimierung von Eigenschaften der gesuchten Komponente und der Prozessgestaltung. Im Folgenden werden zunächst einige in der Literatur vorgestellte Ansätze gezeigt, bevor auf die in dieser Arbeit gewählte Methodik zur Charakterisierung, systematischen Suche und Weiterentwicklung physikalischer Waschmittel eingegangen wird.

## 3.1 Literaturüberblick

Die Suche nach Lösemitteln kann in drei Kategorien eingeteilt werden [25]:

- wissensbasiert,
- experimentell,
- mathematisch.

Wissensbasierte Ansätze berufen sich auf Erfahrungen aus der Vergangenheit, was ihre Eignung zur Suche neuer Lösemittel beschränkt [25]. Für die beiden letzten Kategorien wird ein kurzer Überblick gegeben.

### 3.1.1 Experimentelles Vorgehen

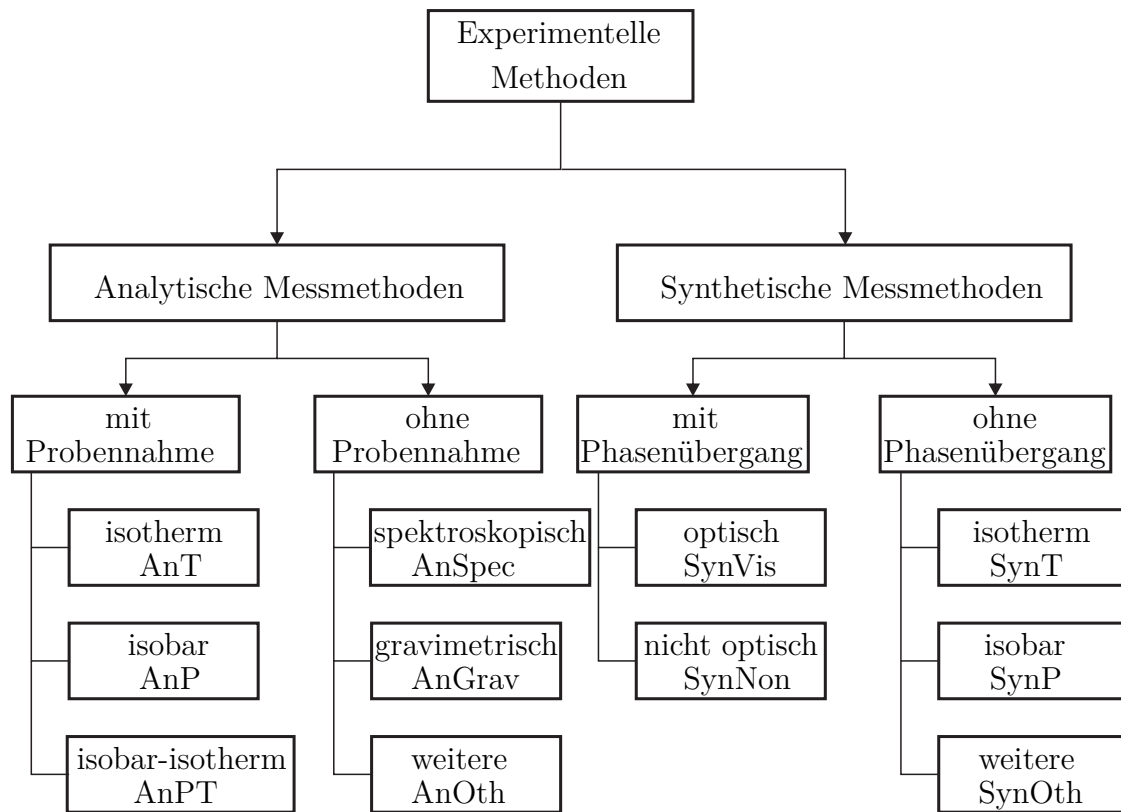
Je nach Interesse an bestimmten Stoffeigenschaften stehen unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung. Im Folgenden wird der Fokus auf die Bestimmung von Löslichkeitsdaten und damit der Untersuchung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten gelegt, da diese in dem in dieser Arbeit betrachteten physikalischen Absorptionsprozess von großer Bedeutung sind. Von besonderem Interesse ist dabei der Hochdruckbereich, wie der Anwendungsbereich der in Abschnitt 2.1 vorgestellten Absorptionsprozesse zeigt.

Prinzipiell können Apparaturen zur Vermessung von Phasengleichgewichten im Hochdruckbereich<sup>1</sup> in *analytische* und *synthetische* Messmethoden eingeteilt werden [26].

---

<sup>1</sup> In den Bereich der Hochdruckmessung wird eine Apparatur eingeordnet, wenn mindestens ein Messpunkt oberhalb eines Drucks von  $p = 10$  bar berichtet wird [26].

Ein Überblick über in der Literatur veröffentlichte Phasengleichgewichtsapparaturen ist beispielsweise in [26, 27, 28] zu finden. Abb. 3.1 zeigt daraus eine systematische Einteilung der in der Literatur beschriebenen Apparaturen.



**Abbildung 3.1:** Einteilung der Messmethoden zur Bestimmung des Hochdruck-Phasengleichgewichts nach [26]

Bei der analytischen Messmethode werden die untersuchten Komponenten in einem unbekanntem Mengenverhältnis vermischt und erst im Zustand des Phasengleichgewichts entweder mit oder ohne Probennahme die Zusammensetzung der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen durch Analyse bestimmt. Im Gegensatz dazu wird bei der synthetischen Messmethode eine Mischung der zu untersuchenden Komponenten erzeugt, wobei die Mengen der einzelnen Komponenten in hinreichender Genauigkeit bekannt sein müssen. Die Auswertung erfolgt über die Registrierung des Phasenübergangs oder anhand von Massenbilanzen.

Der Vorteil der synthetischen Messmethode ist, dass eine Beprobung unter Hochdruck und damit verbundene Probleme sowie die aufwendigen zumeist stoffspezifischen Analysemethoden entfallen. Jedoch ist die Übertragung dieser Messmethode auf Mehrkomponenten- und Mehrphasensysteme schwierig, so dass für diese Anwendungsfälle die analytische Messmethode bevorzugt wird. [28]

Eine weitere in der Literatur verbreitete Einteilungsmöglichkeit ist die Unterscheidung in *statische* und *dynamische* Messmethoden [29]. Bei der statischen Messmethode erfolgt die Gleichgewichtseinstellung in einer temperierten Messzelle mit einem konstanten oder variablen Volumen, wobei die Gleichgewichtseinstellung durch Rühren oder Schütteln beschleunigt werden kann. Im Gegensatz dazu werden Messmethoden, bei denen eine oder mehrere Phasen aus der Messzelle mittels Pumpen entnommen und wieder zurückgeführt werden, als dynamisch bezeichnet.

Im Folgenden werden kurz die Grundzüge der verschiedenen Messmethoden anhand der in Abb. 3.1 vorgestellten Einteilung erläutert. Die jeweilige Häufigkeit der in der Literatur erwähnten Phasengleichgewichtsapparaturen aufgeschlüsselt nach den einzelnen Messmethoden in den Zeiträumen 2000 bis 2004 und 2005 bis 2008 ist in Tab. 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Häufigkeit der in der Literatur erwähnten Phasengleichgewichtsapparaturen aufgeschlüsselt nach den einzelnen Messmethoden nach Abb. 3.1 [28]

Zeitraum	2000 bis 2004	2005 bis 2008
<b>Analytisch</b>	46.7 %	37.6 %
AnT	27.6 %	19.7 %
AnP	0.0 %	0.0 %
AnPT	15.4 %	11.2 %
AnSpec	1.5 %	1.1 %
AnGrav	1.1 %	5.0 %
AnOth	1.1 %	0.6 %
<b>Synthetisch</b>	53.3 %	62.4 %
SynVis	36.4 %	36.0 %
SynNon	8.4 %	13.4 %
SynT	6.1 %	11.8 %
SynP	0.2 %	0.5 %
SynOth	2.2 %	0.7 %

### 3.1.1.1 Analytische Messmethoden

Wie oben bereits erwähnt, wird bei der analytischen Messmethode in einer Gleichgewichtszelle eine Mischung in der Nähe der angestrebten Gleichgewichtsbedingungen bezüglich Druck und Temperatur, abhängig davon, ob es sich um eine isobare oder isotherme Methode handelt, erzeugt, die im Gleichgewicht mehrphasig vorliegt [26]. Ein Hauptproblem bei der analytischen Messmethode mit Probennahme ist die Beprobung unter Hochdruckbedingungen. Durch die Probennahme kommt es zu einem Druckverlust,

der die Gleichgewichtslage verändert. Dieser Effekt kann einerseits dadurch verringert werden, dass eine Messzelle mit einem variablen Volumen eingesetzt wird, die in der Lage ist die Volumenabnahme durch die Probennahme z. B. durch einen beweglichen Kolben auszugleichen und so eine isobare Messung zu erlauben [27]. Auch kann ein Teil des Inhalts der Messzelle vor der Probennahme abgesperrt und die Probe aus diesem Reservoir gezogen werden. Ein anderer Ansatz den Druckverlust bei Probennahme möglichst gering zu halten, ist das Volumen der genommenen Probe im Vergleich zum Zellvolumen zu reduzieren. Es können dafür Ventile aus dem Bereich der HPLC-Messtechnik<sup>2</sup> verwendet werden, die es ermöglichen eine Probe in eine Probenschleife mit bekanntem Volumen zu entnehmen. Ebenso können Kapillarsysteme zur Probennahme eingesetzt werden. Als ein kommerzieller Vertreter eines solchen Kapillarsystems ist der ROLSI<sup>TM</sup>-Probennehmer<sup>3</sup>, der in dieser Arbeit sowie auch in weiteren in der Literatur beschriebenen Phasengleichgewichtsapparaturen eingesetzt wird [27, 30]. Der Aufbau und die Funktionsweise des von *Armines* vertriebenen Probennehmers wird in Abschnitt 5.1.1.4 näher erläutert. Bei beiden Systemen, HPLC-Ventile und Kapillarsysteme, erfolgt die Analyse zumeist direkt durch online-Gaschromatographie [27]. Häufig sind die Messzellen auch mit Sichtfenstern ausgestattet, die zwar den Vorteil der Beobachtung unvorhergesehener Phänomene, wie der Bildung weiterer Flüssigphasen, und der Sicherstellung der Beprobung der richtigen Phase bieten, jedoch auch zu einem teureren und komplexeren Aufbau führen [27].

**Isotherme Messmethode AnT** Bei dieser Messmethode wird die Temperatur auf einen festen Wert eingestellt und das Erreichen des Gleichgewichts kann anhand eines konstanten Drucks detektiert werden. Die Gleichgewichtseinstellung kann dabei durch das Rühren des Zellinhalts, das Schütteln der gesamten Messzelle oder durch das Umwälzen einer oder mehrerer Phasen erfolgen [27]. In sehr vielen Fällen wird die erste Variante eingesetzt, da hier Probleme wie die Verwendung flexibler Anschlüsse beim Schütteln oder mögliche Druckverluste durch Pumpen beim Umwälzen einzelner Phasen vermieden werden können. Vorteile kann das Umwälzen der einzelnen Phasen bei der Beprobung bringen, da die Probennahme aus der umlaufenden Phase ohne zusätzliche nennenswerte Druckverluste erfolgen kann und weitere Messungen wie beispielsweise die Bestimmung der Dichte über Biegeschwinger möglich sind [27]. Rührer können direkt über einen Motor und Achse betrieben werden oder indirekt über Magnetrührer. Bei erster Variante ist die Abdichtung der rotierenden Achse eine kritische Stelle, wohingegen es bei Magnetrührern, abhängig von der Viskosität der untersuchten Gemische, schwierig ist, eine ausreichende Rührerleistung zur Verfügung zu stellen [27]. Die isotherme analytische Messmethode ist nach Tab. 3.1 die häufigste der analytischen Messmethoden.

---

<sup>2</sup> High Performance Liquid Chromatography

<sup>3</sup> Rapid On-Line Sampler Injector

**Isobare Messmethode AnP** Zu dieser Gruppe gehört der als Ebbuliometer oder auch Umlaufapparat bezeichnete Aufbau. Dieser wird zur Vermessung des Sättigungsdampfdrucks von Reinstoffen verwendet. Dabei handelt es sich um ein Siedegeäß, in dem das vorgelegte Gemisch zum Sieden gebracht wird. Das aufsteigende Gas reißt Flüssigkeit mit und wird z. B. mittels einer Cotrell-Pumpe in innigen Kontakt mit der Flüssigkeit gebracht, wodurch sich Gleichgewicht einstellt. In einer Gleichgewichtszelle werden die Phasen getrennt und es können ggf. nach Kondensation Proben entnommen und analysiert werden. Die restliche Gas- und Flüssigphase wird wieder in das Siedegeäß geleitet. Da die Apparaturen zumeist aus Glas gefertigt sind, sind Messungen nur bis zu Drücken von  $p = 2$  bar möglich [29]. Entsprechend angepasst wird dieses Prinzip auch im Hochdruckbereich eingesetzt, wobei häufig auch synthetische Messungen, wie später beschrieben, durchgeführt werden [27].

**Isobar-isotherme Messmethode AnPT** Bei den isobar-isothermen Messmethoden werden ein oder mehrere Gas- oder Flüssigströme kontinuierlich in eine temperierte Messzelle geleitet, wobei der Druck durch die austretenden Ströme, meistens dem gasförmigen Strom, konstant gehalten wird [28]. Die in der Literatur auch als dynamisch bezeichneten Methoden können in kontinuierliche und halb-kontinuierliche Betriebsweise eingeteilt werden. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise werden mittels Hochdruck-Dosierpumpen und nach Vorwärmung in einen auf die gewünschte Temperatur temperierten, zumeist statischen Mischer geleitet, worin die Gleichgewichtseinstellung erfolgt. In einer Gleichgewichtszelle werden im Anschluss die Phasen voneinander getrennt, separat gesammelt und analysiert. Vorteilhaft ist, dass die Probennahme ohne Störung des Gleichgewichts möglich ist und auch größere Probenmengen genommen werden können [27]. Bei der halb-kontinuierlichen Betriebsweise ist nur eine Phase mobil, die andere, stationäre Phase befindet sich in der Gleichgewichtszelle, wobei zusätzlich meist noch eine weitere Zelle zur Vorsättigung vor die Zelle geschaltet wird. Der austretende Gasstrom wird entspannt, kondensierte Bestandteile aufgefangen und der Gasstrom volumetrisch oder mittels Durchflussmessgerät bestimmt [27]. Die Schwierigkeit bei den isobar-isothermen Messmethoden besteht generell darin, zu erkennen, ob sich die Phasen im Gleichgewicht befinden und dass damit eine ausreichende Zeit zur Gleichgewichtseinstellung vorgesehen wurde. Daneben ist noch der Einsatz von chromatographischen Methoden möglich [27].

**Analytische Messmethoden ohne Probennahme** Um die Probleme durch die Probennahme zu umgehen, werden in der Literatur auch Messapparaturen beschrieben, die ohne Probennahme auskommen und die Analyse direkt in der Messzelle unter Hochdruck durchgeführt wird. Jedoch stellen diese analytischen Messmethoden ohne Probennahme mit einer Häufigkeit von insgesamt 6.7 % im Zeitraum 2005 bis 2008 laut Tab. 3.1 nur einen geringen Anteil der analytischen Messmethoden dar. Die Analyse erfolgt bei den analytischen Messmethoden ohne Probennahme durch spektroskopische Methoden (AnSpec) wie beispielsweise die Verwendung von IR-,  $^2\text{HNMR}$ -Spektroskopie oder gravimetrischen Methoden (AnGrav) oder anderen Methoden (AnOth) wie z. B.

der Einsatz einer Quarzkristall-Mikrowaage [28]. Bei den gravimetrischen Methoden kommen häufig sog. Magnetschwebewaagen zum Einsatz. Dabei wird die Probe in der Messumgebung durch einen Permanentmagneten und einem außerhalb der Messumgebung angebrachten Elektromagneten in einem Schwebезustand gehalten. Über diese Magnetschwebekupplung kann die benötigte Kraft über eine außerhalb der Messumgebung angeordnete Mikrowaage bestimmt werden. Dieser Aufbau eignet sich z. B. zur Untersuchung von Sorptionsgleichgewichten von Gasen in Polymeren [27].

### 3.1.1.2 Synthetische Messmethoden

Zwar bieten analytische Messmethoden, wie bereits schon angedeutet, gegenüber der synthetischen Messmethode Vorteile, jedoch gibt es auch Grenzen, wo die analytische Messmethode versagt. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Trennung der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen aufgrund von gleichen oder sehr ähnlichen Dichten nicht bzw. nur schwer möglich ist. Da bei den synthetischen Messmethoden keine Analyse und damit keine Probennahme notwendig ist, ist in der Regel das Volumen der Messzelle im Vergleich zur analytischen Messmethode geringer und der Aufbau der Apparatur wird damit weniger aufwendig und kostengünstiger sowie die Versuchsdurchführung einfacher und schneller [28]. Wie Tab. 3.1 zeigt, ist die Anzahl der veröffentlichten, durch die synthetische Messmethode gewonnenen Messdaten von 53.3 % im Zeitraum 2000 bis 2004 auf 62.4 % im Zeitraum 2005 bis 2008 angestiegen. Dies zeigt einen Trend von der analytischen hin zur synthetischen Messmethode.

**Synthetische Messmethoden mit Phasenübergang** In einer Messzelle werden die zu untersuchenden Komponenten in einer Mischung bekannter Zusammensetzung vorgelegt, bei der das Gemisch zunächst einphasig vorliegt. Durch Änderung des Drucks und/oder Temperatur wird eine neue Phase ausgebildet. Zum Zeitpunkt der Neubildung der Phase kann die Zusammensetzung der Phase mit dem größeren Volumen gleich der Zusammensetzung des vorgelegten Gemisches gesetzt werden. Im Gegensatz zu analytischen Messmethoden, wo alle im Phasengleichgewicht existierenden Phasen beprobt werden [27], wird hier als Ergebnis nur  $(p, T, x)$ -Datenpunkte, d. h. neben Druck und Temperatur im Phasengleichgewicht nur die Zusammensetzung einer Phase, erhalten.

Die optische Messmethode (SynVis) stellt mit insgesamt 36.0 % den größten Anteil der im Zeitraum 2005 bis 2008 veröffentlichten Literaturdaten dar. Dabei wird der Phasenübergang anhand einer Trübung oder dem Auftreten eines Meniskus in der Messzelle erkannt. Zur Beobachtung des Zellinneren werden Apparaturen mit Sichtfenster oder Hohlzylinder aus durchsichtigem Material ausgestattet. [28]

Sind die im Gleichgewicht existierenden Phasen aufgrund eines sehr ähnlichen Brechungsindex nicht zu unterscheiden, können nicht-optische Messmethoden (SynNon) verwendet werden. Dabei wird ähnlich wie bei den spektroskopisch analytischen Messmethoden (AnSpec) auf physikalisch-chemische Eigenschaften zurückgegriffen. Es werden



dabei z. B. Messungen basierend auf Röntgenstrahlen oder auf der Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten eingesetzt. Eine andere Möglichkeit den Phasenübergang zu registrieren, ist die Durchführung von  $(p, V, T)$ -Messungen. Ein steiler Anstieg oder Abfall der Druck-Temperatur-Kurve zeigt den Phasenübergang an. [28]

**Synthetische Messmethoden ohne Phasenübergang** Bei der isothermen synthetischen Messmethode (SynT) zur Bestimmung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten wird eine bekannte Menge der ersten Komponente, in der Regel die flüssig vorliegende Komponente, in eine Messzelle eingefüllt. Zur Entfernung möglicher gelöster Inertgaskomponenten wird Vakuum gezogen. Im Anschluss wird die zweite, gasförmige Komponente in bekannter Menge dazugegeben. Nach einem ersten Druckanstieg aufgrund der Gasaufgabe sinkt der Druck auf den Gleichgewichtsdruck. Während der Gleichgewichtseinstellung wird die Messzelle auf der gewünschten Temperatur gehalten. [27]

Ein wichtiger Punkt bei den synthetischen Messmethoden ohne Phasenübergang ist die Auswertung. Hier müssen im Gegensatz zu den analytischen Messmethoden neben Massenbilanzen auch thermodynamische Modelle verwendet und zum Teil Annahmen getroffen werden. Die Qualität, mit der die Daten und vor allem die Zusammensetzung der Gasphase wiedergegeben werden kann, hängt dabei stark von der Eignung des verwendeten thermodynamischen Modells für das betrachtete Stoffsystem ab [29]. Die Auswertung erfolgt meist iterativ ausgehend von einem ersten Schätzwert, der die Zusammensetzung des vorgelegten Gemisches gleich der Zusammensetzung der Flüssigphase im Gleichgewicht setzt. Neben dem Zellvolumen müssen auch die Volumen der sich im Gleichgewicht befindlichen Gas- und Flüssigphase über Messung oder Abschätzung mittels geeigneter Korrelationen bekannt sein [29]. In Abschnitt 5.4.3 wird näher auf einzelne Auswerteverfahren im Bereich der synthetischen Messmethode eingegangen.

Die Messung nach der isobaren synthetischen Messmethode (SynP) verläuft analog zur isobaren analytischen Messmethode (AnP) mit dem Unterschied, dass keine Probennahme erfolgt und die Auswertung über Massenbilanzen durchgeführt wird [28].

### 3.1.1.3 Weitere Messmethoden bei der Lösemittelsuche

Neben den klassischen Messmethoden, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden, seien hier noch zwei Beispiele aufgeführt, die speziell für Screening-Experimente eingesetzt werden. Bei Screening-Experimenten steht im Vordergrund in kurzer Zeit mit möglichst geringer Aufwendung von Ressourcen Ergebnisse zu erhalten.

Als ein Beispiel hierfür kann die Arbeit von Lefortier et al. [31] aus dem Bereich der mikrofluidischen Technologie genannt werden. Untersucht werden die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid und Diffusionskoeffizienten verschiedener physikalischer Waschmittel. Es wird dabei ein Chip mit Mikrokanälen mit einer Breite von  $182\ \mu\text{m}$  eingesetzt. Das über ein Nadelventil zugegebene Gas wird in einem T-Stück mit dem flüssigen Waschmittel vermischt und anhand der Veränderung der Blasengrößen über die Länge

des Kanals, die mit einer Kamera erfasst wird, die gewünschten Größen ermittelt. Aufgrund des kleinen Maßstabs können so in kurzer Zeit mit wenig Einsatzstoffen eine große Anzahl an Messpunkten vermessen werden.

Das zweite Beispiel für Screening-Experimente entstammt dem Bereich der Suche nach neuen Waschmitteln für die chemische Wäsche. In Aronu et al. [32] werden neben den Absorptionsbedingungen auch die für die Regeneration wichtigen Desorptionsbedingungen untersucht. Die betrachteten Amin-Lösungen werden zunächst mit Kohlenstoffdioxid beladen und in einem zweiten Schritt in derselben Apparatur durch Erwärmung regeneriert. Vorteil ist hier, dass nicht nur Informationen über den Prozessschritt der Absorption und der Regeneration sondern auch über Schaumneigung, Degenerierung oder Korrosionseigenschaften des Waschmittels gesammelt werden können.

### 3.1.2 Computergestützte Lösemittelsuche - Solvent Design

Neben der rein experimentellen Untersuchungen werden auch zunehmend computergestützte, sog. *Computer-Aided-Molecular-Design methods*, kurz CAMD-Methoden, zur Suche nach Lösemitteln verwendet [33, 34]. Bei diesen Methoden werden Zieleigenschaften, wie z. B. Siedetemperatur oder Löslichkeitsparameter, vorgegeben und es wird nach einem Molekül oder Molekülgruppen gesucht, die diese Eigenschaften erfüllen [35].

Häufig werden bei CAMD-Methoden auf Gruppenbeitragsmethoden zur Beschreibung der Stoffeigenschaften zurückgegriffen [34, 36, 37, 38]. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine Komponente oder ein Gemisch aus verschiedenen Komponenten als eine Sammlung von funktionellen Gruppen aufgefasst werden kann, wobei die gesuchte Komponente oder das Gemisch bestimmte Zieleigenschaften innerhalb eines vorgegebenen Bereichs erfüllen soll [36]. Dies ist demnach nichts anderes als das umgekehrte Vorgehen bei der Berechnung von Stoffdaten mittels einer Gruppenbeitragsmethode. Der Vorteil von Gruppenbeitragsmethoden besteht allgemein darin, dass nicht eine bestimmte Komponente vorgegeben wird, sondern eine Vielzahl an Strukturen und damit an Molekülen abgesucht werden kann [35]. Dies hat jedoch gleichzeitig zur Folge, dass bei der kombinatorischen Erzeugung einschränkende Maßnahmen, wie z. B. die Vorgabe von Randbedingungen und zulässige Wertebereiche für diese, vorgesehen werden müssen. Dies ist notwendig, um die Anzahl der so gewonnen potentiellen Lösemittelkandidaten in einer sinnvollen Größenordnung zu halten [36].

**Sequentielles Vorgehen** Laut Marcoulaki et al. [39] ist in Gani und Brignole [35] einer der ersten Versuche der computergestützten Synthese von Molekülen zu finden, die zur Lösemittelauswahl thermodynamische Stoffeigenschaften hinzuzieht. Mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC<sup>4</sup> werden verschiedene Lösemittel zur Trennung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Parafinen erzeugt und anhand von Bewertungskriterien, wie z. B. Selektivität oder Art der Binodalkurve, bewertet [35]. In Brignole et al. [40] wird das Vorgehen noch um weitere Kriterien

<sup>4</sup> Universal Functional Activity Coefficients

wie die chemische Realisierbarkeit der erhaltenen Molekülstruktur, die sog. *structural feasibility*, erweitert.

Eine Weiterentwicklung dieses Ansatzes unterteilt das Problem der Lösemittelsuche in drei Schritte [36]:

- die Erzeugung von real möglichen Molekülstrukturen,
- die Vorauswahl und
- der abschließende Design- und Auswahlschritt.

Im ersten Schritt werden chemisch mögliche Komponenten durch einen effizienten und strukturierten Algorithmus erzeugt. Danach werden im zweiten Schritt die Zieleigenschaften, sowohl Reinstoffgrößen als auch Gemischgrößen, der zuvor erzeugten Moleküle anhand von Gruppenbeitragsmethoden oder Korrelationen berechnet. Durch einen Vergleich mit den Zieleigenschaften wird eine Liste chemisch möglicher Lösemittelkandidaten erhalten. Im abschließenden Schritt wird eine Prozesssimulation des jeweiligen Beispiels durchgeführt, wobei als Grundlage ein komplettes Prozessfließbild, nur ein Ausschnitt davon oder lediglich ein einzelner Verfahrensschritt dienen kann. Das auf eine Vielzahl an Beispielen übertragbare Vorgehen wird unter anderem für die selektive Absorption von Kohlenstoffdioxid aus einem Stickstoff/Kohlenstoffdioxid/Wasserstoff-Gemisch betrachtet. Eine Optimierung wird nur für den letzten Schritt empfohlen. [36]

In Constantinou et al. [38] wird der jetzt als *Computer-Aided-Product-Design*, kurz CAPD, bezeichnete Ansatz weiterentwickelt und auf ein großes Spektrum an Problemstellungen wie etwa der Suche nach einem Ersatz für ein Aufschäum- und Reinigungsmittel in der Textilindustrie oder einem Polymer für eine Anwendung in der Elektrotechnik angewendet. Dabei wird anstelle von UNIFAC eine neue Gruppenbeitragsmethode zur Abschätzung der Reinstoffgrößen organischer Verbindungen nach Constantinou und Gani [41] verwendet.

Eine Verbesserung der Vorauswahl der möglichen Lösemittelkandidaten kann durch die Verbindung von Erkenntnissen aus der molekularen Modellierung aus dem Bereich der Chemie und den aus der Verfahrenstechnik verbreiteten Gruppenbeitragsmethoden erreicht werden [42]. Zusätzlich wird das methodische Vorgehen noch um einen Vor- und Nachbereitungsschritt um den eigentlichen CAMD-Schritt erweitert [43]. Im vorbereitenden Schritt werden zunächst relevante Größen identifiziert und anhand möglicher verwendeter Verfahrensschritte benötigte Stoffdaten und geeignete Stoffdatenmodelle ermittelt. Im Nachbereitungsschritt erfolgt eine Datenbanksuche der gefundenen Lösemittel, um die abgeschätzten Daten zu überprüfen.

Eine weitere Suchmethode zum Erhalt chemisch realisierbarer Komponenten, die sich hinsichtlich der Strategien zur Beschränkung der Anzahl der erzeugten Lösemittelkandidaten unterscheidet, wird in Pretel et al. [44] für die Anwendung auf Flüssig-Flüssig-Extraktion und Extraktivrektifikation vorgestellt. Hervorzuheben an dieser Veröffentlichung ist der Vergleich der durch das Stoffdatenmodell UNIFAC abgeschätzten Werte beispielsweise für die Verteilungskoeffizienten mit experimentellen Werten. Es zeigt sich, dass bei der Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts signifikante

Abweichungen auftreten, die sich damit auch auf die Qualität und Aussagekraft der Ergebnisse der computergestützten Lösemittelsuche auswirken. Die Autoren stufen daher das verwendete Stoffdatenmodell als eine erste Abschätzung ein. Dies hat zur Folge, dass das vorgestellte Vorgehen zur systematischen Suche nach Lösemitteln geeignet ist, aber durch die Verfügbarkeit der notwendigen Parameter und durch die Qualität der Vorhersage der eingesetzten Stoffdatenmethode eingeschränkt wird.

**Einsatz von Optimierungsmethoden** Erweiternd zu den bereits oben aufgeführten Arbeiten wird in Odele und Macchietto [45] anstelle eines „generate-and-test“-Vorgehens [38] eine Optimierung der Molekülstruktur durchgeführt. Die Stoffeigenschaften werden weiterhin mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden und Korrelationen beschrieben. Da nur ganzzahlige Vielfache der funktionellen Gruppen möglich sind, handelt es sich beim zu lösenden Gleichungssystem mathematisch um ein *Mixed-Integer NonLinear Programming problem*, kurz MINLP-Problem, wobei der Lösungsalgorithmus in Odele und Macchietto [45] an die gegebene Problemstellung angepasst und verbessert wird. Als Bewertungskriterien werden Selektivität, Kapazität und Lösemittelverlust herangezogen. Gezeigt wird das Vorgehen neben Beispielen aus dem Bereich der Flüssig-Flüssig-Extraktion auch an einem Beispiel der physikalischen Absorption zur selektiven Abtrennung von Sauer gasen. Zur Bestimmung der Bewertungskriterien wird nicht ein kompletter Absorptionsprozess, sondern der Prozess anhand nur einer Gleichgewichtsstufe berechnet. Ausgehend von einem Startmolekül wird zunächst eine hypothetische Komponente mit nicht-ganzzahligen Vielfachen für die ausgewählten funktionellen Gruppen erhalten. In anschließenden Iterationsschritten wird ein möglicher Lösemittelkandidat ermittelt, der die gewählte Zielfunktion, im Beispiel die Selektivität der Sauer gas Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff, und weitere Randbedingungen erfüllt. Auf Grundlage der untersuchten funktionellen Gruppen zeigt sich, dass die Ether-Gruppe eine positive Auswirkung auf die Selektivität der Sauer gas Komponenten hat.

Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Optimierungsverfahren ist in Klein et al. [46] zu finden. Dort wird eine sukzessive Regression und lineare Programmierung verwendet, um aus einer vorgegebenen Menge an potentiellen Lösemitteln anhand von Kosten als Zielfunktion mit den Randbedingungen Löslichkeitsparametern (linear) und Siedetemperatur (nicht-linear) ein Optimum zu finden.

In Marcoulaki und Kokossis [34] sowie Marcoulaki et al. [39] wird ein weiteres systematisches Vorgehen zur Entwicklung neuer Chemikalien vorgestellt. Grundlage bildet die Beschreibung der Moleküle in Form von funktionellen Gruppen, deren Anordnung in einem Zustandsvektor festgehalten wird. Dies ermöglicht eine stochastische Optimierung in Form eines *simulated annealing*-Algorithmus durchzuführen [39]. Als Randbedingungen dienen für die gewählte Anwendung charakteristische Stoffwerte.

### 3.1.3 Kombination Lösemittelsuche und Prozessoptimierung

Als Weiterentwicklung der in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Vorgehen wird zunehmend versucht, die CAMD-Methoden mit einer gleichzeitigen Prozessoptimierung, teilweise auch Prozessdesign, zu verbinden. Motivation dafür ist, dass eine getrennte Betrachtung und eine Beurteilung auf wissensbasiert gewählten Bewertungskriterien zu Fehlentscheidungen führen kann, da relevante Einflussfaktoren, wie Kosten, Größe und Wirtschaftlichkeit des Prozesses und der notwendigen Apparate bei einer getrennten Betrachtung von Lösemittel und Prozess nicht berücksichtigt werden können [25].

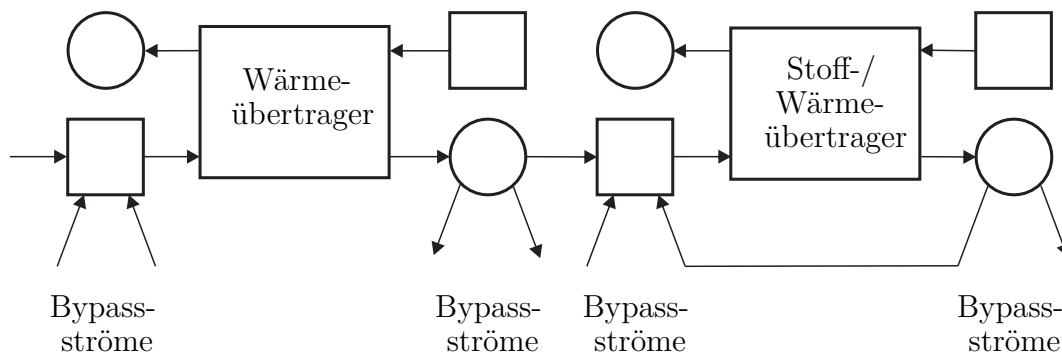
Eine der ersten Ansätze, die eine gleichzeitige Prozessoptimierung und Lösemittelsuche durchführen, ist in Hamad und El-Halwagi [25] beschrieben. Das Optimierungsproblem wird als MINLP-Problem aufgefasst mit der Zielfunktion, eine Liste an Lösemittelkandidaten zu erzeugen, die die gegebene Trennaufgabe zu minimalen Kosten bewerkstelligen kann. Dabei sollen neben Randbedingungen, die aufgrund von Anforderungen an das Lösemittel gestellt werden, auch Prozessbedingungen eingehalten werden. Die Trennaufgabe wird in Form eines festen Fließbildes vorgegeben. Die Erzeugung und Stoffdatenbestimmung wird anhand einer Gruppenbeitragsmethode durchgeführt. Zur Abschätzung der Kosten wird eine eigens erstellte Korrelation basierend auf den im Lösemittelmolekül vorkommenden Atome verwendet.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung eines Hybrid-Modells, das mathematische Modellierung mit heuristischen Regeln verbindet [47]. Die gängigen Trennverfahren werden in Form eines allgemeinen Fließbildes, der sog. *Superstruktur*, hinterlegt. Zur Generierung und Suche des Lösemittels wird die in Harper et al. [42] vorgestellte CAMD-Methode eingesetzt. Um den mathematischen Aufwand zu verringern, wird mit Hilfe von heuristischen Regeln das Problem vereinfacht. Als Ergebnis wird neben einem Lösemittel, das die gestellten Anforderungen erfüllt, auch ein Prozessfließbild erhalten, das in einem weiteren Schritt in einem Prozesssimulator nachgerechnet werden kann.

Weiterführend zum Ansatz von Marcoulaki und Kokossis [34] ohne Optimierung wird in Marcoulaki und Kokossis [48] anhand von Bewertungskriterien wie der relativen Flüchtigkeit, Selektivität und Verteilungskoeffizienten als Randbedingungen, für die jeweils ein gewünschter Wertebereich vorgegeben wird, eine Optimierung durchgeführt. Die Verbindung des Prozessdesigns mit dem Lösemitteldesign wird am Beispiel einer physikalischen Absorption gezeigt [48]. Aufbauend auf diesen Arbeiten wird in Papadopoulos und Linke [37] eine multikriterielle Optimierung durchgeführt. Zur Lösung wird dabei das Problem aufgeteilt: Im ersten Schritt findet die Lösemittelsuche, im zweiten die Prozessoptimierung statt. Dabei werden Prozessdesign und -anforderungen als Ziele in Optimierung integriert [37]. Zur Verbesserung der Suche wird ein Clustering-Algorithmus [49] vorgeschlagen, der die Rechenzeit bis zum gewünschten Zielmolekül verringert.

Die Untersuchungen von Pistikopoulos und Stefanis [50] stellen neben Kosten die Auswirkungen des Lösemittels auf die Umwelt in den Mittelpunkt. In einem dreistufigen Vorgehen werden zunächst die Verfahrensschritte identifiziert, in denen das Lösemittel

eine Rolle spielt. Danach wird eine Liste möglicher Lösemittelkandidaten mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden und unter Verwendung von Randbedingungen, die einerseits von der Trennaufgabe selbst und andererseits aus Umweltverträglichkeitsgründen bestimmt werden, erzeugt. Die abschließende Auswahl des Lösemittels erfolgt anhand der Betrachtung des Gesamtprozesses. Zur Abbildung des Prozesses werden universelle Stoff-/Wärmeübertragungsmodule, sog. *multipurpose mass/heat-transfer modules*, verwendet [51]. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, kann ein solches Modul im ersten Teil einen reinen Wärmeübergang, im zweiten Teil einen kombinierten Stoff- und Wärmeübergang abbilden. Mit diesen Grundoperationen können alle wesentlichen Verfahrensschritte wie Wärmeübertrager, Absorptionskolonnen, Rektifikationskolonnen, etc. auf Grundlage von Energie- und Massenbilanzen dargestellt und Superstrukturen für Gesamtprozesse erstellt werden.



**Abbildung 3.2:** Stoff-/Wärmeübertragungsmodul; Rechtecke Mischer, Kreise Stromteilung; frei nach [51]

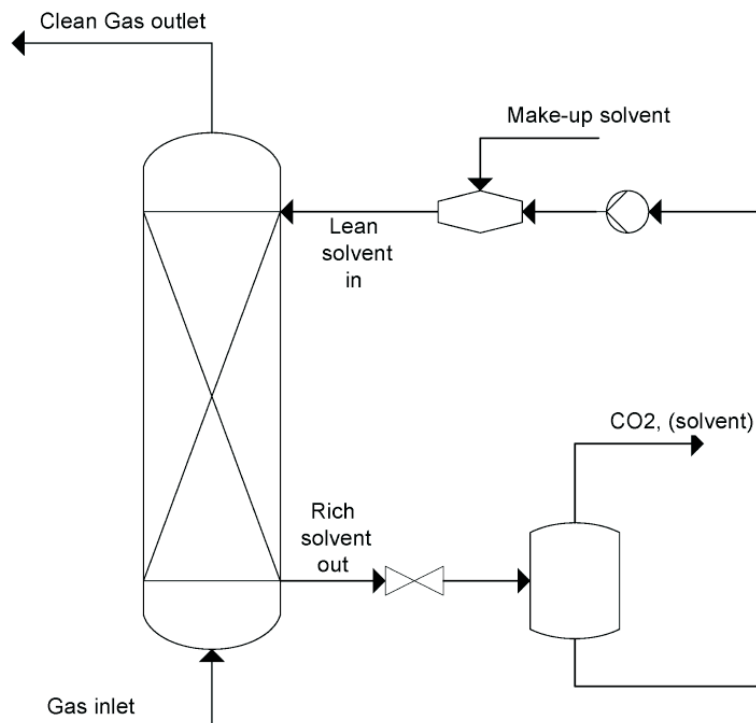
Die bisher aufgeführten Ansätze verwenden zu meist als Stoffdatenmodell UNIFAC, wie z. B. Pistikopoulos und Stefanis [50], oder andere Gruppenbeitragsmethoden wie nach Constantinou und Gani [41] oder Korrelationen nach Joback [52]. Eine neuere, vielversprechende Möglichkeit bietet die Familie der PC-SAFT-Zustandsgleichungen<sup>5</sup> [53]. Der Vorteil der PC-SAFT-Zustandsgleichungen ist, dass hier eine begrenzte jedoch eindeutig auf Moleküleigenschaften rückführbare Anzahl an Parameter verwendet wird [33]. Außerdem können mit diesen Zustandsgleichungen neben der Beschreibung des Phasengleichgewichts auch weitere thermodynamische Größen wie die molare Wärmekapazität [54] und Transportgrößen [55] berechnet werden, so dass im Gegensatz zu UNIFAC nur ein Modell zur Beschreibung aller für die Modellierung notwendigen Größen ausreichend ist [54].

Im Rahmen des Projekts zur Weiterentwicklung von *pre-combustion* CO<sub>2</sub>-Technologien<sup>6</sup> an der Pilotanlage Buggenum IGCC [56] wird ein Vorgehen zur integrierten Lösemittel- und Prozessoptimierung von Bardow et al. [33] vorgestellt. Als Stoffdatenmethode wird die PC-SAFT-Zustandsgleichung verwendet, die eine Weiterentwicklung der

<sup>5</sup> Perturbated Chain - Statistical Associating Fluid Theory

<sup>6</sup> Pre-combustion bedeutet dabei im Gegensatz zur *post-combustion*, dass das Kohlenstoffdioxid vor der Gasturbine im Kraftwerk abgetrennt wird.

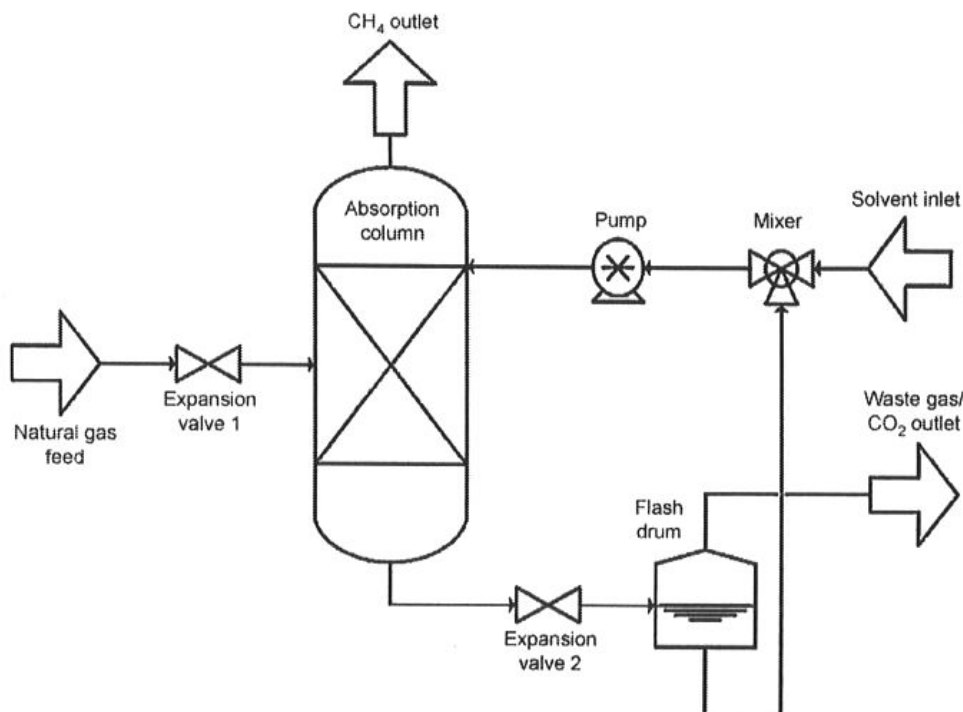
PC-SAFT-Zustandsgleichung für die Beschreibung polarer Komponenten darstellt. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zu den bisher vorgestellten Ansätzen ist, dass das Lösemittel als *hypothetische Komponente* aufgefasst wird [33]. Das Lösemittel wird dabei als Zusammenstellung der für die PC-SAFT-Zustandsgleichung benötigten Parameter, in diesem Fall sieben Stück, betrachtet. In einem ersten Schritt, dem sog. *continuous targeting*, werden neben Prozessparametern auch diese Parameter optimiert. Die als Ergebnis erhaltenen Parameter müssen nun einem realen Molekül zugeordnet werden, wobei dieser Schritt als *Mappen* bezeichnet wird. In Bardow et al. [33] wird dies anhand einer Datenbanksuche und Taylor-Näherung um die optimale Lösung durchgeführt. Eine Weiterentwicklung kann die Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden sein, die auch für PC-SAFT-Zustandsgleichungen entwickelt werden [33, 57]. Das als *Continuous Molecular Targeting-CAMD*, kurz CoMT-CAMD, bezeichnete Vorgehen wird an einem Beispiel der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus einem Gemisch mit Wasserstoff mittels physikalischer Absorption gezeigt. Der Prozess wird dabei anhand des in Abb. 3.3 dargestellten Fließbildes abgebildet, das neben einer Absorptionskolonne und einer Flash-Stufe zur Desorption auch eine Lösemittelrückführung enthält. Drücke, Temperaturen und Anzahl der theoretischen Stufen sind neben Feedzusammensetzung und Reinheit im Produktgas vorgegeben. Als Variablen werden zur in MATLAB<sup>®</sup> umgesetzten Optimierung der Druck in der Flash-Stufe und die Parameter aus der Zustandsgleichung zur Beschreibung der hypothetischen Lösemittelkomponente verwendet [58]. Es findet also eine Prozessoptimierung, kein Prozessdesign statt.



**Abbildung 3.3:** Fließbild des Absorptionsprozesses aus Bardow et al. [33]

Hervorzuheben an dieser CoMT-CAMD-Methode ist, dass zwar das Problem auch in mehrere, hier zwei, Unterprobleme aufgeteilt wird, jedoch findet die Lösemittel- und Prozessoptimierung in einem gemeinsamen Schritt statt, so dass hier tatsächlich von einer integrierten Prozess- und Lösemitteloptimierung gesprochen werden kann. Ein erster Ansatz dazu wurde bereits in einer früheren Arbeit versucht, indem durch ein sog. *Clustering-Konzept* die notwendigen Stoffdaten unabhängig von der Komponente oder Gemischzusammensetzung beschrieben werden, was ein Lösen der Prozess- und Lösemitteloptimierung erlaubt [59].

Ein weiterer Ansatz nach Pereira et al. [54], der auch eine Zustandsgleichung aus der SAFT-Familie verwendet, besteht ebenfalls aus zwei Schritten [54]. In einem ersten Schritt wird ein für die gestellte Trennaufgabe (Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus einem Erdgasstrom unter erhöhtem Druck) passender Trennprozess ausgewählt, hier die physikalische Absorption. Anhand von Literaturinformationen wird das Spektrum möglicher Lösemittel auf n-Alkane mit einer Kettenlänge von 7 bis 14 eingeschränkt. Dies ermöglicht im zweiten Schritt, der mathematischen Formulierung der Lösemittel- und Prozessoptimierung in einem gemeinsamen Optimierungsproblem, statt eines MINLP als ein reines Non Linear Problem, kurz NLP, aufzufassen<sup>7</sup>. Zielfunktion der Optimierung sind Kosten in Form des *Net Present Value*, kurz NPV. Zur Beschreibung des Absorptionsprozesses wird das in Abbildung 3.4 dargestellte Fließbild aus der Literatur entnommen, das eine Absorptionskolonne, Flash-Stufe zur Desorption und eine Lösemittelrückführung enthält.



**Abbildung 3.4:** Fließbild des Absorptionsprozesses aus Pereira et al. [54]

<sup>7</sup> Die ganzzahligen Variablen zur Beschreibung der Struktur des Lösemittels, die das Optimierungsproblem zu einem MINLP machen würden, entfallen, da die Parameter aufgrund der homologen Reihe der n-Alkane als kontinuierliche Funktion der Kettenlänge beschrieben werden können. Nicht ganzzahlige Werte stehen dabei für Gemische verschiedener n-Alkane [54].



Aufbauend auf diesen Arbeiten wird in Burger und Hasse [60] zur Abbildung des Prozesses als Weiterentwicklung die  $\infty/\infty$ -Analyse eingesetzt, die die Annahme trifft, dass die betrachtete Grundoperation ihre thermodynamischen Grenzen erreicht. Die  $\infty/\infty$ -Analyse wurde ursprünglich als Short-Cut-Methode für die Rektifikation entwickelt, aber mittlerweile auf weitere Grundoperationen ausgedehnt [60]. Vorteil ist, dass damit auch komplizierte Prozesse anhand eines reduzierten Modells betrachtet und damit ein robuster Startwert für eine detaillierte Berechnung und Optimierung erhalten wird. Nachteilig an der Verwendung der  $\infty/\infty$ -Analyse ist, dass keine Aussagen über den Energiebedarf oder Investitionskosten getroffen werden können. Daher müssen andere Ziele, wie z. B. die Minimierung des umlaufenden Lösemittelstroms, die indirekt die Ziele „Minimierung des Energiebedarfs und/oder der Investitionskosten“ widerspiegeln, angesetzt werden.

Als Beispiel wird wieder der in Abbildung 3.4 dargestellte Prozess betrachtet, wobei der Einfluss von Sauerstoff in der Alkankette unter der Verwendung eines SAFT- $\gamma$  Mie-Ansatzes untersucht wird [61]. Als vielversprechendes Lösemittelmolekül erweist sich Tetraoxymethyldimethylether, das auch als Tetraglyme bezeichnet wird. Dieses Vorgehen wird außerdem noch erfolgreich auf die Entwicklung eines Prozesses zur Herstellung von oxidierten Polyoxymethyldimethylethern angewendet [60].

Da es sich bei dem vorliegenden Optimierungsproblem um eine multikriterielle Optimierung handelt, wird in beiden zuletzt genannten Beispielen Methoden der *Pareto-Optimierung*<sup>8</sup> eingesetzt. Der Einsatz der Pareto-Optimierung findet im Bereich der Verfahrenstechnik eine immer größere Verbreitung [63] und wird auch im Rahmen der CAMD-Methoden mit [33, 37, 60, 61] und ohne Prozessoptimierung [48] häufiger verwendet.

### 3.1.4 Zusammenfassende Anmerkungen

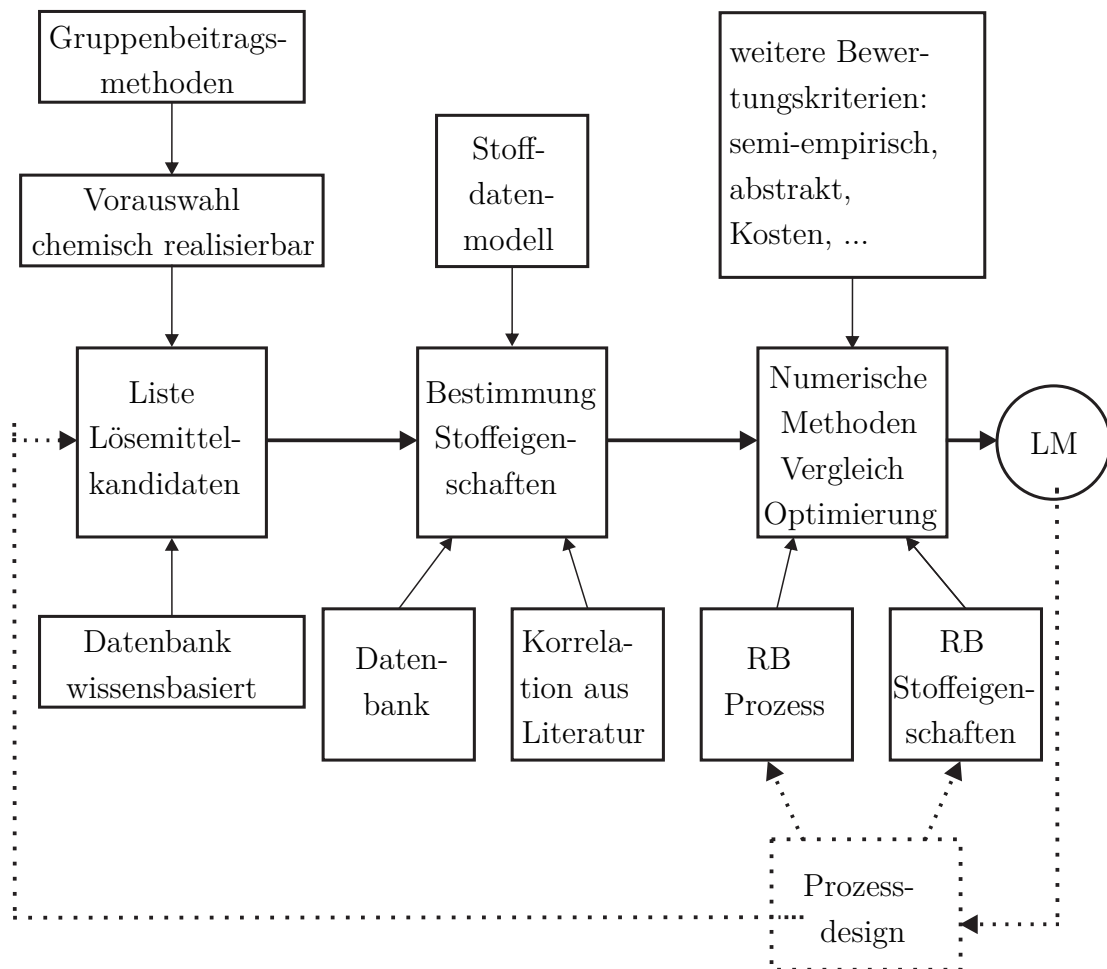
Zusammenfassend lässt sich die computergestützte Suche nach Lösemitteln anhand des Schemas in Abb. 3.5 darstellen.

Es ergeben sich dabei folgende Fragestellungen:

- Wie werden potentielle Lösemittelkandidaten erzeugt?
- Wie wird ihr thermodynamisches Verhalten beschrieben?
- Wie werden die Anforderungen an das Lösemittel abgebildet?
- Wie wird das erhaltene Problem mathematisch gelöst?
- Wie kann anhand der berechneten Parameter eine real existierende Komponente gefunden werden, die die getroffenen Anforderungen hinreichend genau erfüllt?

---

<sup>8</sup> Unter einer Pareto-Optimierung wird das Lösen eines Problems mit mehreren Zielen, d. h. eines multikriteriellen Optimierungsproblems, verstanden. Mit Hilfe von mathematischen und numerischen Methoden lässt sich für das Problem die Pareto-optimale Lösung ermitteln, die dadurch gekennzeichnet ist, dass keine Verbesserung einer Zielfunktion möglich ist, ohne eine Verschlechterung einer anderen Zielfunktion zu zulassen [62].



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der computergestützten Lösemittelsuche, dabei steht RB für Randbedingung und LM für Lösemittel

**Problemformulierung** Aus den oben aufgeführten Literaturstellen ist zu erkennen, dass für die computergestützte Suche nach für die gewünschte Aufgabe geeigneten Lösemitteln die Problemstellung in abstrakter Form, d.h. entweder in Form von gewünschten Werten für Stoffeigenschaften [35], Kennzahlen [37, 39, 48] oder in Form von Fließbildern und Betriebsbedingungen oder noch eine Stufe weiter abstrahiert in Form sog. Superstrukturen [47], formuliert werden muss. Abhängig von der Fragestellung und den Anforderungen an das gesuchte Lösemittel kann die Auswahl der Bewertungskriterien angepasst werden, wie z.B. in Gani et al. [36]. Dabei wird die Prozesserfahrung und das Wissen um die thermodynamischen Zusammenhänge in der Gestaltung und Wahl des Fließbildes und/oder der Wahl des zulässigen Wertebereichs für die Zielgrößen abgebildet.

**Stoffdaten** Als entscheidender Punkt in den erwähnten Vorgehen ist das verwendete thermodynamische Modell zu sehen [33, 36, 54]. Je genauer die Wiedergabe des thermodynamischen Verhaltens der eingesetzten Komponenten und deren Wechselwirkungen gelingt, desto genauer wird auch die getroffene Vorhersage. Dabei steigt meist die Anzahl der benötigten stoffspezifischen Parameter mit der Qualität der Vorhersage an. Gegenteilig dazu verhält sich der Aufwand der Simulation und der Beschaffung der benötigten Parameter. Dies zeigt den Vorteil der PC-SAFT-Zustandsgleichungen, die auf physikalisch begründeten Parametern aufbaut und daher eine gute Eignung besitzt, neben der Beschreibung des  $(p, V, T)$ -Verhaltens auch weitere physikalische Eigenschaften abbilden zu können.

**Mathematische Modellierung** Neben den Herausforderungen der akkuraten Beschreibung der Stoffeigenschaften stellt sich die gleichzeitige Optimierung der Moleküleigenschaften und des Prozessdesigns als Schwierigkeit dar [33, 37, 54]. Ein Lösungsansatz die mathematische Modellierung zu ermöglichen, ist die Aufteilung des Problems in mehrere für sich lösbar Teilprobleme [37, 59]. Des Weiteren kann die Prozessberechnung durch den Einsatz von Short-Cut-Modellen [37, 48, 49] oder der  $\infty/\infty$ -Analyse [60] vereinfacht werden. Anstelle einer ausführlichen Berechnung der einzelnen Grundoperation können diese auch durch vereinfachte Modelle wie der Betrachtung als eine Gleichgewichtsstufe [45] oder der Einführung von beschreibenden Strukturen wie beispielsweise den sog. universellen Stoff-/Wärmeübertragungsmodulen [50, 51] abgebildet werden. Eine Optimierung des Gesamtprozesses kann durch die Einführung von Superstrukturen ermöglicht werden [47, 50].

Angewendet werden diese Verfahren nicht nur auf physikalische Absorptionsprozesse [45], sondern auch auf Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse [35, 37, 45, 48], sowie Extraktivrektifikation [48] und bei der Lösemittelsuche bei der Kristallisation [64], weitere Beispiele sind in Papadopoulos und Linke [37] zu finden.

**Vergleich experimentelle und computergestützte Suche** Die sich aus den in vorherigen Abschnitten vorgestellten Literaturstellen ergebenden Vor- und Nachteile der

experimentellen und computergestützten Lösemittelsuche sind Tab. 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2:** Vor- und Nachteile der experimentellen und computergestützten Lösemittelsuche

	experimentell	computergestützt
<b>Vorteile</b>	Beobachtung von nicht a priori erwarteten oder modellierbaren Phänomenen wie z. B. Schaumbildung	schnelle und ressourcensparende Untersuchung einer großen Anzahl an Lösemittelkandidaten
	direkte Verbindung zur Realität	Untersuchung hypothetischer Komponenten und Optimierungen möglich
<b>Nachteile</b>	zeitaufwendig bei der Durchführung	zeitaufwendig in der Vorbereitung und Modellierung
	ressourcenintensiv	Unsicherheiten in der Modellierung des realen Verhaltens

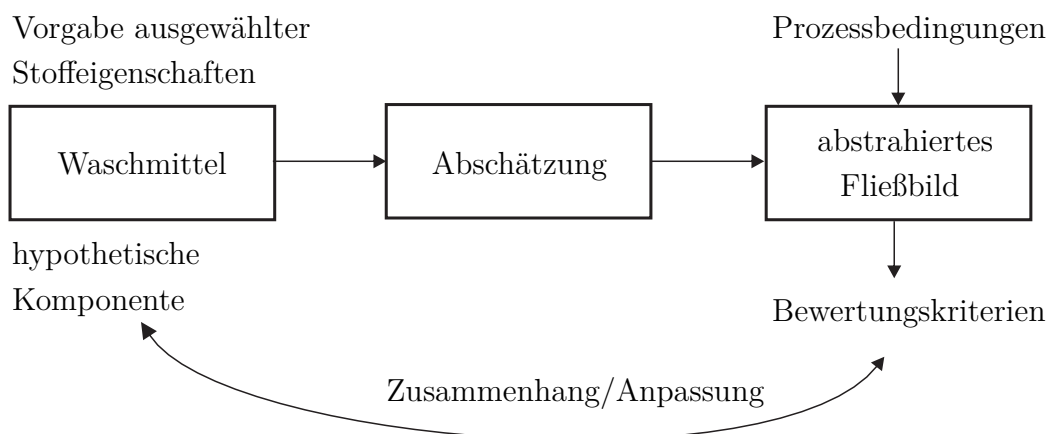
Ein zentrales Problem der computergestützten Lösemittelsuche ist die hinreichend genaue Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens der betrachteten Komponenten. Als entscheidender Vorteil der experimentellen Lösemittelsuche ist daher zu nennen, dass durch die Untersuchung in Experimenten auch nicht erwartete und/oder nur schwer modellierbare Phänomene beobachtet werden können und so ein direkter Bezug zum realen Verhalten der untersuchten Komponenten besteht. Im Gegensatz dazu kann es von Vorteil sein, unabhängig von real existierenden Komponenten, Stoffeigenschaften untersuchen zu können, um so auch außerhalb von vorgegebenen oder wissensbasierten Listen nach Lösemitteln zu suchen. Dies bieten wiederum nur computergestützte Methoden.

Der zeitliche Aufwand liegt bei den experimentellen Methoden in der Regel überwiegend bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente, wobei berücksichtigt werden muss, ob ein entsprechender Versuchsaufbau bereits vorhanden ist und ob es sich um eine etablierte Messmethode handelt. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss auch deren Aufbau und Inbetriebnahme sowie Etablierung der Messmethode mitberechnet werden. Da mit der fortschreitenden Erhöhung der Rechnerleistungen eine Begrenzung durch diese immer selten gegeben ist, ist bei den computergestützten Ansätzen in der Regel der zeitintensive Schritt die Erstellung des Modells. Abhängig von der Art der Experimente sind im Allgemeinen diese ressourcenintensiver als rein computergestützte Untersuchungen.

## 3.2 Gewählte Methodik

Wie die Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der experimentellen und computer-gestützten Lösemittelsuche in Tab. 3.2 zeigt, so können durch eine Verknüpfung beider Methoden die Nachteile ausgeglichen und die Vorteile beider Methoden genutzt werden. Zielsetzung des vorgestellten Ansatzes ist es daher die Vorteile der experimentellen Untersuchung und den Aussagen, die aufgrund von theoretischen Berechnungen getroffen werden, miteinander zu verbinden. Die Aufgabe ist die Charakterisierung, systematische Suche und Weiterentwicklung von Lösemitteln für die physikalische Absorption am Beispiel der Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Inertgas. Es wird ein zweigeteilter Ansatz aus einer theoretischen und einer experimentellen Untersuchung gewählt.

Im theoretischen Teil wird aufbauend auf den Aussagen aus Abschnitt 3.1.4 der betrachtete Prozess der physikalischen Absorption auf seine wesentlichen Schritte reduziert und die Anforderungen an das Waschmittel oder Additive in abstrakter Weise in das Fließbild integriert. Abb. 3.6 zeigt das gewählte Vorgehen.



**Abbildung 3.6:** Übersicht über den theoretischen Teil der gewählten Methodik

Ähnlich wie in Bardow et al. [33] wird das Waschmittel als hypothetische Komponente aufgefasst. Vorteil dabei ist, dass keine Festlegung auf eine spezielle Komponente erfolgen muss, sondern als zusätzlicher Freiheitsgrad in die Betrachtung eingefügt werden kann. Ausgehend von einigen ausgewählten Stoffdaten werden die noch fehlenden, zur Prozesssimulation notwendigen Größen durch ein selbst entwickeltes Abschätzvorgehen ermittelt, das in Abschnitt 4.2 vorgestellt wird.

Der nächste Schritt ist das abstrahierte Fließbild, in das als Randbedingungen vorgegebene Prozessbedingungen wie Absorptionstemperatur oder Absorptionsdruck fließen. Die Abstraktion des Prozesses ist notwendig, da die aus der Industrie bekannten physikalischen Absorptionsprozesse stark auf das jeweilige Waschmittel abgestimmt und optimiert sind, wie beispielsweise ein Vergleich der Fließbilder in Abb. 2.2, Abb. 2.3 und Abb. 2.4 zeigt. So sind unter anderem Unterschiede in der Anzahl der Kolonnen

oder Art der Regeneration zu erkennen. Somit ist eine unabhängige Bewertung des Waschmittels ohne Abstraktion nur schwer möglich. Außerdem kann durch eine abstrahierte Betrachtung die Zahl der zu besetzenden Freiheitsgrade und Randbedingungen und damit auch der Rechenaufwand reduziert werden. Das Vorgehen zur Abstraktion und das als Ergebnis erhaltene Fließbild sowie die thermodynamische Modellierung sind in Abschnitt 4.1 dargestellt.

Zur Auswertung werden wie in den oben aufgeführten Literaturquellen Bewertungskriterien herangezogen, um so den Einfluss der thermodynamischen Stoffeigenschaften auf die Leistung der hypothetischen Waschmittelkomponente im abstrahierten Prozess darzustellen. Dabei wird in dieser Arbeit versucht möglichst nahe an der thermodynamischen Ebene zu bleiben und nicht auf eine abstrahierter Ebene wie beispielsweise von Kosten in Form des NPV zu gehen, wie in Burger und Hasse [60] verwendet. Ziel ist es vor allem die Verbindung zwischen thermodynamischen Eigenschaften und der Leistungsfähigkeit in einem späteren Absorptionsprozess herauszuarbeiten. Die ausgewählten Bewertungskriterien werden in Abschnitt 4.3 erläutert.

Unsicherheiten in thermodynamischen Ansätzen zur Beschreibung des Phasengleichgewichts, wie z. B. in Pretel et al. [44], haben einen bedeutenden Einfluss bei der Entwicklung von Absorptionsprozessen [54]. Somit sind auch weiterhin, trotz immer weiter verbesserten Ansätzen, experimentelle Untersuchungen notwendig [34], in diesem Fall die experimentelle Bestimmung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts. Im Zuge dieser Arbeit wird daher auch eine Apparatur zur möglichst vielseitigen Vermessung von isothermen Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten aus dem Bereich der physikalischen und chemischen Absorption nach der analytischen sowie synthetischen Messmethode aufgebaut. Die aufgebaute Phasengleichgewichtsapparatur sowie deren Inbetriebnahme und Test ist in Kapitel 5 beschrieben.

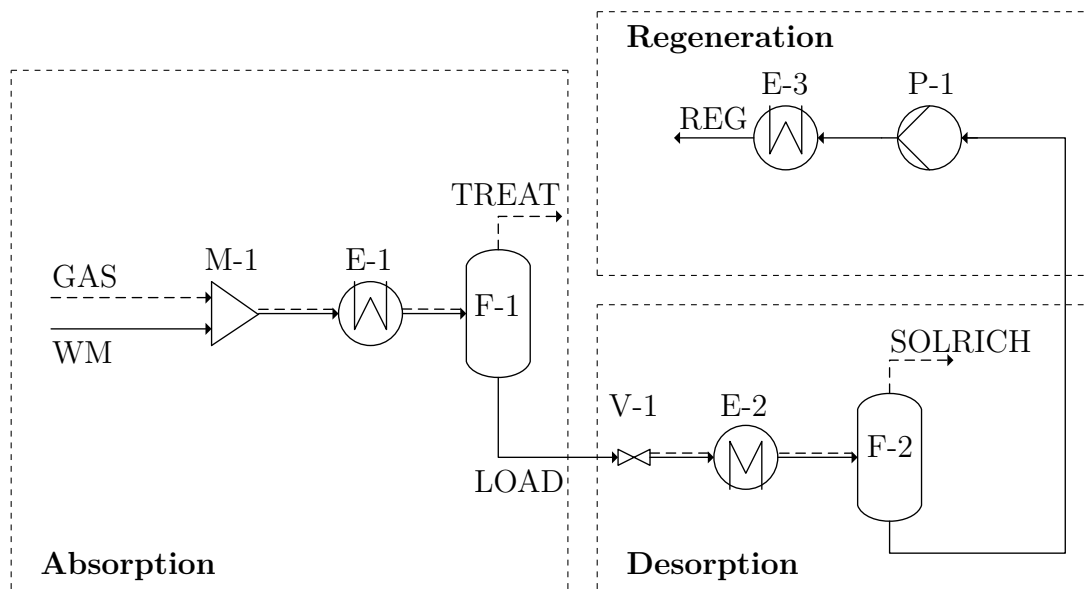
Mit Hilfe des experimentellen Aufbaus können die durch den theoretischen Ansatz gefundenen möglichen Waschmittelkandidaten untersucht und somit Daten für eine präzise Prozessrechnung gewonnen werden. Außerdem können etwaige, nicht a priori bekannte Phänomene wie Schaumbildung, Zersetzung, etc. durch Experimente abgeklärt werden.

# 4 Abstrahierte Betrachtung eines physikalischen Absorptionsprozesses

Im Folgenden wird der gewählte Ansatz vorgestellt, indem zunächst auf das grundlegende Fließbild des abstrahierten Prozesses, die verwendete Abschätzmethode und die Bewertungskriterien eingegangen wird. Nach einer kurzen Beschreibung der Implementierung des Ansatzes in MATLAB<sup>®</sup> R2014a von *The MathWorks*<sup>®</sup> werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen diskutiert.

## 4.1 Abstrahierter Modellprozess

In Abb. 4.1 ist das Fließbild des abstrahierten Modellprozesses dargestellt. Grundlage der Entwicklung bildet das Fließbild des allgemeinen physikalischen Absorptionsprozesses nach Abb. 2.1.



**Abbildung 4.1:** Fließbild des abstrahierten Modellprozesses, gestrichelte Linie gasförmig, durchgezogene Linie flüssig, gestrichelte und durchgezogene Linie zweiphasig

Ähnlich wie in Pistikopoulos und Stafanis [50] werden in das Fließbild nur diejenigen Prozessschritte aufgenommen, die entscheidend vom Waschmittel beeinflusst werden. Ein allgemeiner Absorptionsprozess mit dem Ziel, eine Komponente aus einem gasförmigen

Strom mit Hilfe eines flüssigen Waschmittels abzutrennen, kann basierend auf dem Grundfließbild in Abb. 2.1 in drei Abschnitte eingeteilt werden:

- Absorption, in der die Abtrennung der Komponente aus dem Gasstrom erfolgt,
- Desorption, in der die gelöste Komponente aus dem Waschmittel entfernt wird,
- Rückführung, worunter hier die Wiederbereitstellung des Waschmittels zu Absorptionsbedingungen verstanden wird und daher abweichend zu Abb. 2.1 als Regeneration bezeichnet wird.

Analog zu den Betrachtungen über die Verwendung von Stoff-/Wärmeübertragungsmodulen<sup>1</sup> in Papalexandri und Pistikopoulos [51] wird versucht, die einzelnen Verfahrensschritte auf die darin jeweils ablaufenden thermodynamischen Zusammenhänge zu reduzieren. Demzufolge wird der Schritt der Absorption nicht durch die Simulation einer Kolonne mit mehreren Gleichgewichtsstufen, sondern lediglich durch einen isotherm-isobaren Flash abgebildet. Eine Gleichgewichtsstufe ist ausreichend, um das Löslichkeitsverhalten des Waschmittels bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck beurteilen zu können, wie es beispielsweise auch in Odele und Macchietto [45] oder Gani et al. [36] durchgeführt wird. Dies entspricht der Zielsetzung des Vorgehens, kein Short-Cut-Tool zur schnellen Berechnung eines Absorptionsprozesses, sondern eine Möglichkeit zur Bewertung der Leistungsfähigkeit verschiedener Waschmittel auf Grundlage ihrer thermodynamischen Stoffdaten generieren zu wollen. Analog zu diesen Überlegungen werden alle Temperaturänderungen innerhalb des Prozesses als isobare Wärmeübertrager und alle Druckänderungen als isenthalpe Ventile modelliert.

Im Abschnitt Absorption wird nach Abb. 4.1 ein Gasstrom GAS, bestehend aus einer oder mehreren Inertgaskomponenten, hier Stickstoff ( $N_2$ ), und der abzutrennenden Komponente, hier Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ), mit einem reinen Waschmittelstrom WM in einem isobaren und isenthalpen Mischer M-1 bei der gewählten Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  gemischt. Aufgrund des Lösungsvorgangs kommt es entsprechend der Absorptionsenthalpie dabei zu einer Temperaturänderung. Im Wärmeübertrager E-1 wird der gemischte Strom wieder auf Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  gebracht. Da sowohl der Druck als auch die Temperatur der beiden Feedströme GAS und WM den Absorptionsbedingungen entsprechen, ist die im Wärmeübertrager E-1 abgeführte Wärmemenge identisch mit der Absorptionsenthalpie.

Die Absorption selbst wird, wie oben beschrieben, als eine Gleichgewichtsstufe in Form eines isotherm-isobaren Flash F-1 abgebildet. Diesen verlassen ein Gasstrom TREAT und ein Flüssigkeitsstrom LOAD. Anstelle den Molenstrom des Stroms WM zu spezifizieren, wird der Anteil des Absorptivs festgelegt, hier  $CO_2$ , der vom gasförmigen Feedstrom GAS im beladenen Waschmittelstrom LOAD enthalten ist. Dieses Verhältnis der Komponentenmolenströme  $\dot{N}_{CO_2}^{LOAD}$  und  $\dot{N}_{CO_2}^{GAS}$  wird als Abtrenngrad  $R_{CO_2}$  bezeichnet:

$$R_{CO_2} = \frac{\dot{N}_{CO_2}^{LOAD}}{\dot{N}_{CO_2}^{GAS}}. \quad (4.1)$$

<sup>1</sup> Nähere Ausführungen finden sich hierzu in Abschnitt 3.1.3 und Abb. 3.2.



Somit ist die benötigte Waschmittelmenge eine Folge der Leistungsfähigkeit des betrachteten Waschmittels.

Das Ziel im zweiten Abschnitt Desorption ist das zuvor absorbierte  $\text{CO}_2$  wieder aus dem beladenen Waschmittelstrom abzutrennen. Dies wird durch Druckabsenkung auf einen spezifizierten Desorptionsdruck  $p_{des}$  im Ventil V-1 und Erwärmung im Wärmeübertrager E-2 erreicht. Die Desorption selbst wird analog zur Absorption als eine Gleichgewichtsstufe im isotherm-isobaren Flash F-2 abgebildet, den ein Gasstrom SOLRICH und ein Flüssigkeitsstrom mit einer Restbeladung an Absorptiv und Inertgaskomponenten verlässt. Die Desorptionstemperatur  $T_{des}$  wird ebenso wie die Menge des Waschmittelstroms nicht direkt vorgegeben, sondern indirekt über eine einzuhaltende Größe, hier die Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$ , spezifiziert. Die Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$  ist als Verhältnis des Molenstroms des Absorptivs  $\text{CO}_2$  im Gasstrom SOLRICH zum Molenstrom an  $\text{CO}_2$  im gasförmigen Feedstrom GAS definiert:

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{SOLRICH}}}{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{GAS}}} . \quad (4.2)$$

Über die zur Einhaltung der Ausbeute notwendige Desorptionstemperatur ist der Energiebedarf zur Desorption eine Folge des Löslichkeitsverhaltens und damit der Leistungsfähigkeit des betrachteten Waschmittels. Die weitere Möglichkeit mittels Strippen die absorbierte Komponente abzutrennen, wird hier nicht berücksichtigt, da sonst zur aussagekräftigen Abbildung die Einführung weiterer Freiheitsgrade und damit deren Besetzung notwendig ist. Als Beispiel für mögliche zusätzliche Freiheitsgrade können etwa die Anzahl der Gleichgewichtsstufen der Strippkolonne, der eingesetzte Strippgasstrom oder die Art des Strippgases genannt werden. Zur grundsätzlichen Bewertung des Schwierigkeitsgrades der Desorption ist die Betrachtung einer Gleichgewichtsstufe mit Änderung des Drucks und der Temperatur ausreichend.

Im letzten Abschnitt der Regeneration wird der beladene Waschmittelstrom bezüglich Temperatur im Wärmeübertrager E-3 und Druck durch die Pumpe P-1 auf Absorptionsbedingungen gebracht. Eine Rückführung des regenerierten Waschmittels wie im allgemeinen Absorptionsprozess in Abb. 2.1 wird hier bewusst nicht durchgeführt, um so Einflüsse eines vorbeladenen Waschmittels auszuschließen. Der Anteil an Absorptiv  $\text{CO}_2$  liegt über Massenbilanzen aufgrund der Definition des Abtrenngrades  $R_{\text{CO}_2}$  und der Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$  fest.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Waschmittels und damit zur Berechnung der Bewertungskriterien werden die übertragenen Wärmeströme in den Wärmeübertragern E-1, E-2 und E-3 sowie die Leistung der Pumpe P-1 verwendet.

Das vorgestellte Fließbild nach Abb. 4.1 kann leicht an andere Aufgabenstellungen, wie beispielsweise eine weitere Waschmittelkomponente oder selektive Abtrennung einer weiteren Gaskomponente, angepasst werden.

## 4.2 Abschätzung der Reinstoffdaten für die hypothetische Komponente

Das Waschmittel wird, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, im Folgenden als hypothetische Komponente aufgefasst. Die Reinstoffdaten dieser hypothetischen Komponente werden anhand eines Abschätzvorgehens ermittelt. Aus der Literatur sind eine Vielzahl an Methoden zur Abschätzung von Reinstoffdaten bekannt [52, 65]. Viele dieser Methoden stammen aus dem Bereich der Erdölindustrie und sind zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffgemischen. Folgende Aufzählung zeigt eine Auswahl häufig verwendeter Größen zur Abschätzung von Reinstoffdaten<sup>2</sup>:

- Molmasse  $\bar{M}$ ,
- Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar,
- Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  bei einer vorgegebenen Temperatur (z. B.  $T = 20^\circ\text{C}$ ),
- Strukturformel,
- kritische Daten, wie kritische Temperatur  $T_k$  und kritischer Druck  $p_k$ ,
- C/H-Verhältnis bei Kohlenwasserstofffraktionen.

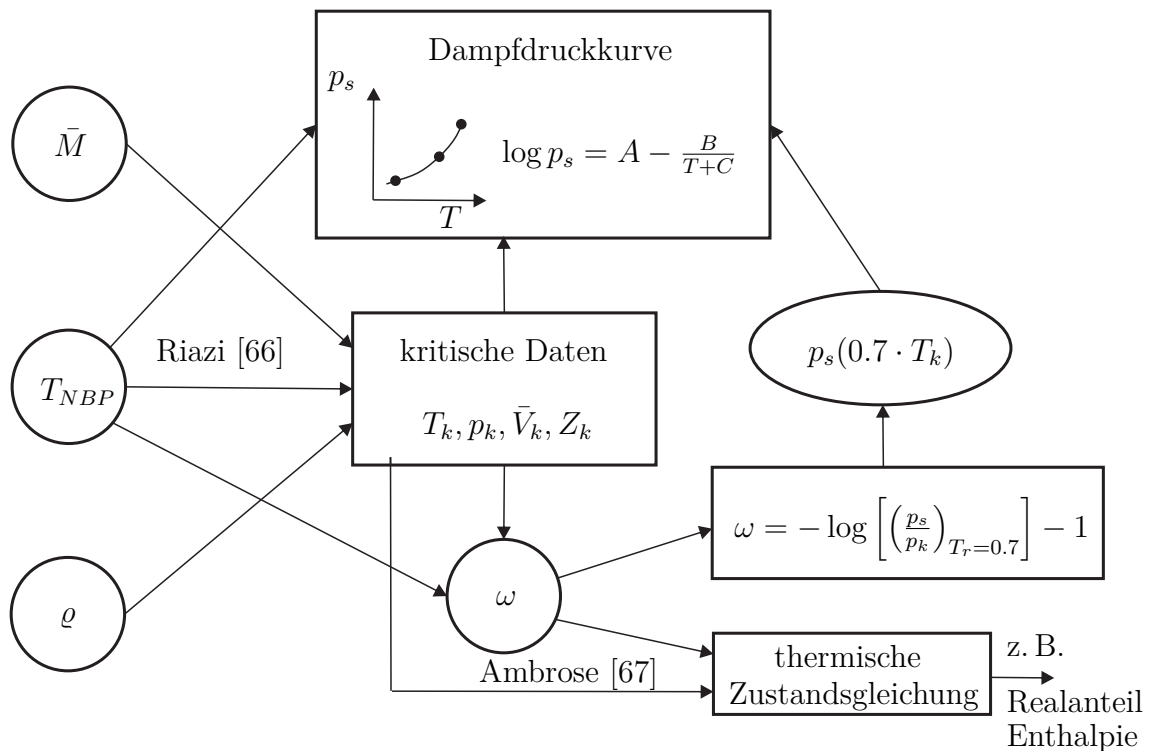
Die in der Literatur vorhandenen Abschätzvorgehen lassen sich vor allem in drei Kategorien einteilen [65]:

- Korrelationen basierend auf experimentellen Daten,
- Abschätzmethoden basierend auf thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten,
- Gruppenbeitragsmethoden.

Daneben werden in *Perry's Chemical Engineers' Handbook* [52] noch computergestützte Chemie, empirische Korrelationen basierend auf quantitativen Struktur-Stoffdaten-Beziehungen<sup>3</sup> und Molekulardynamik als weitere Möglichkeiten genannt, die hier nicht weiter betrachtet werden. Gruppenbeitragsmethoden haben in den Anwendungen zur computergestützten Lösemittelsuche, wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, eine weite Verbreitung. Ziel in dem hier vorgestellten Ansatz ist es jedoch, das Lösemittel als hypothetische Komponente möglichst allgemein zu beschreiben. Damit die Darstellung unabhängig von einer zuvor ausgewählten Liste an funktionellen Gruppen und damit spezifischen Stoffklassen ist, werden daher bewusst keine Gruppenbeitragsmethoden verwendet. Als mögliche Abschätzmethoden verbleiben daher die beiden ersten Punkte in obiger Aufzählung. Es wird eine Untersuchung diverser in der Literatur veröffentlichter Abschätzmethoden aus diesen Kategorien durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse sind im Anhang B.1 zu finden. Das auf der Grundlage dieser Untersuchung gewählte Abschätzvorgehen ist in Abb. 4.2 dargestellt.

<sup>2</sup> Da im Folgenden nur Reinstoffdaten betrachtet werden, wird auf eine Kennzeichnung der Komponente  $i$  durch entsprechende Indizierung der Formelzeichen in diesem Abschnitt verzichtet.

<sup>3</sup> Die sog. QSPR Methoden, kurz für *quantitative structure property relationship*, stellen eine Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften eines Moleküls und seiner molekularen und elektronischen Struktur her, wobei zur Beschreibung sog. *molekulare Deskriptoren* verwendet werden [52].



**Abbildung 4.2:** Schema des Abschätzvorgehens zur Bestimmung der Reinstoffdaten des hypothetischen Waschmittels

Vorgegeben werden die drei Größen Molmasse  $\bar{M}$ , Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar und Dichte  $\rho$  der Flüssigphase bei einer Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$ . Durch die Vorgabe der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck liegt ein erster Punkt auf der Dampfdruckkurve fest. Ausgehend von der Molmasse  $\bar{M}$ , der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck und der Dichte  $\rho$  der Flüssigphase bei einer Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  wird nach der Methode von Riazi et al. [66] die kritischen Größen, unter anderem auch die kritische Temperatur  $T_k$  und der kritische Druck  $p_k$  abgeschätzt. Mit dem kritischen Punkt liegt ein zweiter Punkt auf der Dampfdruckkurve fest. Damit die Dampfdruckkurve mit Hilfe eines dreiparametrischen Ansatzes nach Antoine der Form

$$\log p_s = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{mit } p_s \text{ in bar und } T \text{ in K} \quad (4.3)$$

beschrieben werden kann, muss noch ein weiteres Wertepaar ermittelt werden. Hierzu wird der Pitzer-Faktor  $\omega$  aus den Größen Molmasse  $\bar{M}$  und Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck nach Ambrose und Walton [67] abgeschätzt. Aus der Definition des Pitzer-Faktors nach Gl. (2.41) kann mit den bereits bekannten kritischen Daten der Sättigungsdampfdruck  $p_s$  bei der Temperatur  $T = 0.7 \cdot T_k$  als weiterer Punkt auf der Dampfdruckkurve bestimmt werden. Somit lassen sich die drei Parameter zur Beschreibung der Dampfdruckkurve nach Antoine berechnen.

Mit den kritischen Daten und dem Pitzer-Faktor steht die thermische Zustandsgleichung zur Bestimmung des  $(p, V, T)$ -Verhaltens zur Verfügung. Damit können auch beispielsweise der Realanteil bei der Berechnung der molaren Enthalpie  $\bar{H}$ , wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt, berechnet werden.

Mit diesem Vorgehen können durch die Vorgabe und Variation der drei Größen Molmasse  $\bar{M}$ , Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar und Dichte  $\rho$  der Flüssigphase bei einer Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  thermodynamisch konsistente Parametersätze für die hypothetische Komponente erzeugt werden. Im Gegensatz dazu werden die Parameter der molaren Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  des idealen Gases und des Henry-Koeffizienten  $H_{i,W}$  der Gaskomponenten im hypothetischen Waschmittel bewusst nicht abgeschätzt, sondern als Parametersatz vorgegeben, um so den Einfluss dieser beiden Größen getrennt voneinander untersuchen zu können. Dabei wird die molare Wärmekapazität als beschreibende Größe für den Energiebedarf und der Henry-Koeffizient für das Löslichkeits- und Selektivitätsverhalten angesehen. Die molare Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  wird als temperaturabhängige Größe eines Polynoms in vereinfachter Form nach Gl. (2.107) abgebildet:

$$\bar{C}_p^{id} = c + dT \quad \text{mit } \bar{C}_p^{id} \text{ in } \frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \text{ und } T \text{ in K.} \quad (4.4)$$

Im Gegensatz zur molaren Wärmekapazität ist der temperaturabhängige Henry-Koeffizient  $H_{i,W}(T)$  eine Gemischgröße. Seine Temperaturabhängigkeit wird nach Gl. (2.84) wiedergegeben, wobei nur die ersten beiden Terme berücksichtigt werden:

$$\ln H_{i,W} = A_{i,W} + \frac{B_{i,W}}{T} \quad \text{mit } H_{i,W} \text{ in bar und } T \text{ in K.} \quad (4.5)$$

Bei Vorliegen mehrerer Waschmittelkomponenten wird zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten im Gemisch die Mischungsregel nach Gl. (2.85) verwendet.

Am Beispiel des Basiswaschmittels, das in Abschnitt 4.5 verwendet wird, wird die Erstellung der Parametersätze mit Hilfe des vorgestellten Abschätzvorgehens gezeigt. Als Stoffdaten werden die in Tab. 4.1 aufgeführten Werte für die Molmasse  $\bar{M}$ , die Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar und der Dichte  $\rho$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$  vorgegeben.

**Tabelle 4.1:** Vorgegebene Stoffdaten Basiswaschmittel

Molmasse $\bar{M}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Siedetemperatur $T_{NBP}$ in K	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
100	373.15	1000

Mit den Stoffdaten aus Tab. 4.1 werden mit dem oben vorgestellten Abschätzvorgehen die kritischen Daten, der Pitzer-Faktor und die Parameter für die Dampfdruckkurve nach Antoine erhalten, wie sie in Tab. 4.2 aufgeführt sind.

**Tabelle 4.2:** Durch das Abschätzvorgehen erhaltene Stoffdaten und Parameter für das Basiswaschmittel

kritische Daten		Pitzer-Faktor	Antoine-Parameter		
$T_k$	$p_k$	$\omega$	$A$	$B$	$C$
in K	in bar				
581.76	46.11	0.2617	4.38564	1499.788	-30.735

Für die Berechnung werden zusätzlich noch die Parameter für die Henry-Koeffizienten und für die molare Wärmekapazität des idealen Gases benötigt. Der Parametersatz für das Basiswaschmittel basiert dabei auf Literaturdaten von Methanol. Für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,\text{BW}}$  von Kohlenstoffdioxid im Basiswaschmittel wird anhand von Messwerten nach Miyano2004 [68] der in Abb. 4.3 gezeigte Verlauf ermittelt<sup>4</sup>. Für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{N}_2,\text{BW}}$  für Stickstoff im Basiswaschmittel werden zunächst aus  $(p, x)$ -Datensätzen von Brunner1987 [69] temperaturabhängige Henry-Koeffizienten bestimmt, mit denen analog zum Henry-Koeffizienten von  $\text{CO}_2$  verfahren wird. Bei der molaren Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{\text{id}}$  des idealen Gases wird der Verlauf von Messwerten von Strömsøe1970 [70], wie in Abb. 4.3 gezeigt, durch eine Gerade angenähert.

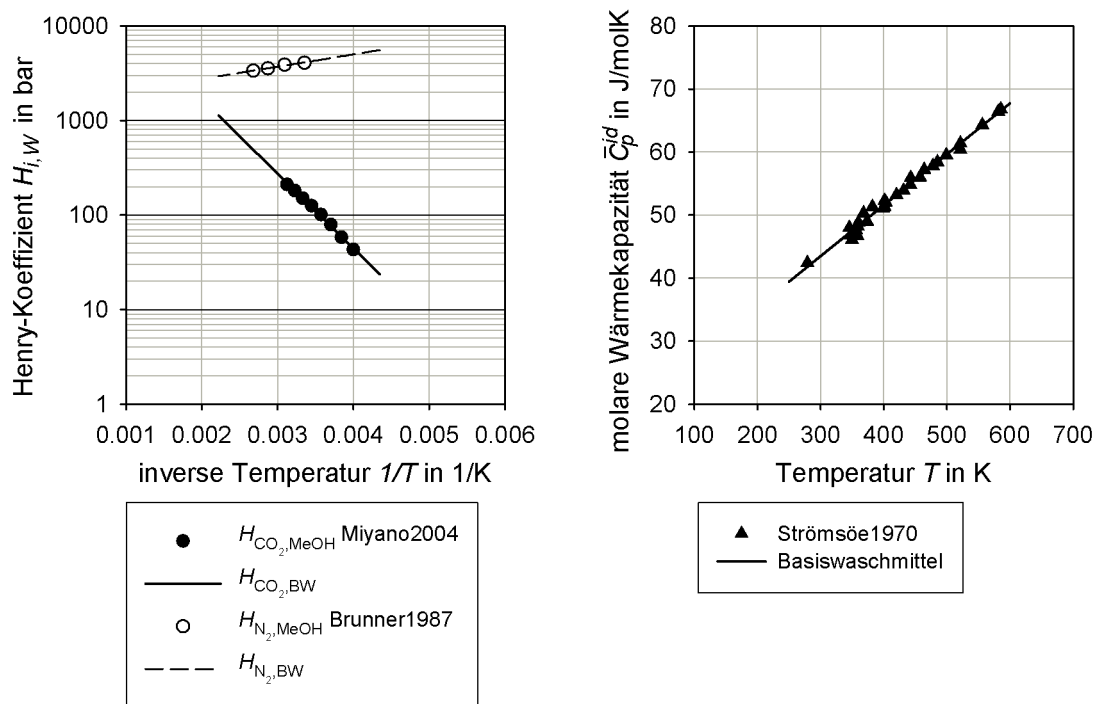
Zur Erzeugung weiterer Parametersätze ausgehend vom Basiswaschmittel werden die Kurven aus Abb. 4.3 zum einen parallel nach oben oder unten verschoben (Lageparameter  $A_{\text{CO}_2,\text{BW}}$  und  $c$ ), um den Einfluss einer Erhöhung oder Erniedrigung des Absolutwertes zu untersuchen. Zum anderen wird die Steigung ausgelenkt (Steigungsparameter  $B_{\text{CO}_2,\text{BW}}$  und  $d$ ). Im zweiten Fall wird dabei der Wert bei  $T = 298.15 \text{ K}$  gleich zum Basiswaschmittel gehalten. Über steilere und flachere Verläufe, lässt sich eine unterschiedlich starke Abhängigkeit der betrachteten Größe von der Temperatur untersuchen. Die auf diese Weise beispielhaft erzeugten Verläufe sind in Abb. 4.4 dargestellt<sup>5</sup>.

Die prozentualen Änderungen beziehen sich dabei auf die Änderung im Vergleich zum Wert des jeweiligen Parameters des Basiswaschmittels. Für die Änderung des Wertes der Henry-Koeffizienten im Vergleich zu dem der idealen Wärmekapazität muss beachtet werden, dass die Henry-Koeffizienten logarithmisch nach Gl. (4.5) aufgetragen werden.

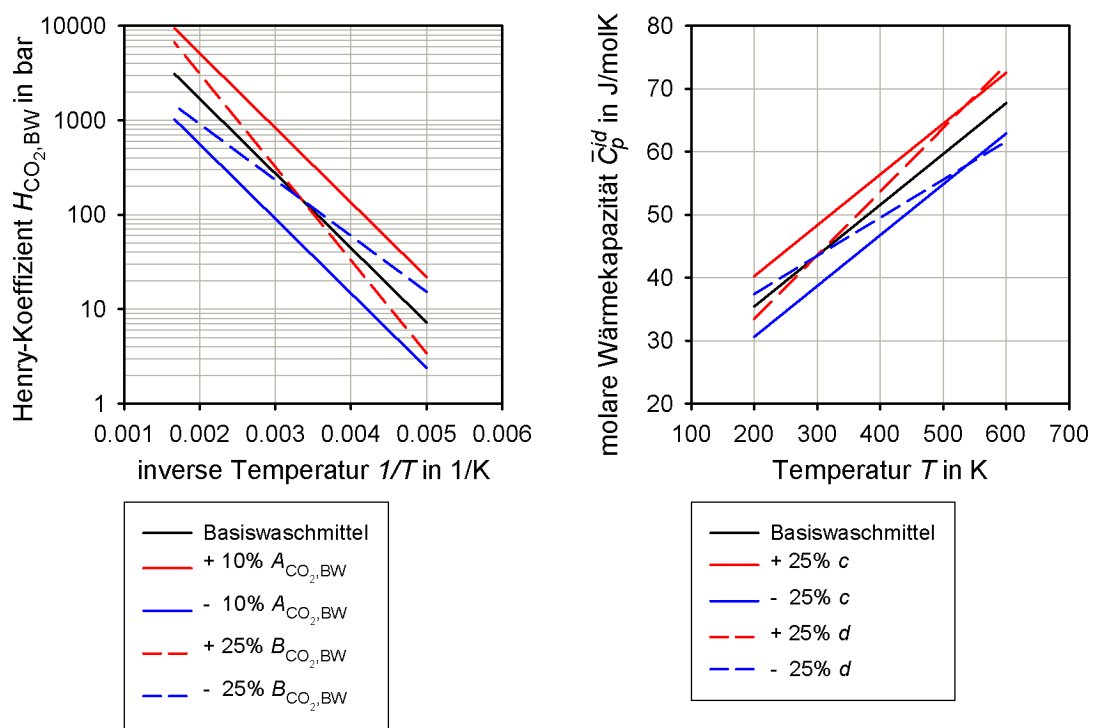
Auf diese Weise lassen sich diverse Parametersätze erzeugen und damit die Auswirkung der Änderung der Parameter beispielsweise für den Henry-Koeffizienten und die molare Wärmekapazität des idealen Gases auf den abstrahierten Modellprozess untersuchen. Die in dieser Arbeit verwendeten Parametersätze sind im Anhang B.2 mit zusätzlichen Erläuterungen aufgeführt.

<sup>4</sup> Im Gegensatz zu den übrigen Literaturstellen werden in dieser Arbeit experimentelle Datensätze auch außerhalb des Literaturverzeichnisses zusätzlich mit der Jahreszahl ihrer Veröffentlichung gekennzeichnet.

<sup>5</sup> In Abb. 4.4 ist als Beispiel der Henry-Koeffizient von  $\text{CO}_2$  dargestellt, analog kann auch für den Henry-Koeffizienten von  $\text{N}_2$  verfahren werden.



**Abbildung 4.3:** Ermittlung der Stoffdaten für die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizientens von  $CO_2$  und  $N_2$  im Basiswaschmittel  $H_{CO_2,BW}$  bzw.  $H_{N_2,BW}$  und der molaren Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  des idealen Gases anhand von Literaturwerten von Methanol: Miyano2004 [68], Brunner1987 [69], Strömsøe1970 [70]



**Abbildung 4.4:** Erzeugung von Parametersätzen für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{BW}}$  von  $\text{CO}_2$  im Basiswaschmittel und für die molare Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  des idealen Gases

### 4.3 Bewertungskriterien

Die in der Literatur verwendeten Bewertungskriterien können anhand ihres Abstraktionsgrades in drei Kategorien eingeteilt werden. Zum einen können dies konkrete Werte für einzelne Größen wie beispielsweise Stoffeigenschaften sein. Zum anderen können davon semi-empirische Kennzahlen wie z. B. zur Bewertung der Löslichkeit oder Toxizität unterschieden werden, die direkt aus berechneten Größen ermittelt werden. In einer dritten Kategorie können abstraktere Bewertungskriterien zusammengefasst werden, die durch das Zusammenziehen mehrerer Größen auf einer höheren Abstraktionsebene gebildet werden. Eine Auswahl an möglichen Bewertungskriterien, die zum Teil bereits im Abschnitt 3.1 erwähnt wurden, ist in Tab. 4.3 dargestellt.

**Tabelle 4.3:** Auswahl an häufig in der Literatur verwendeten Bewertungskriterien

	Bewertungskriterium	Quelle
konkrete Werte	Siedepunkt	[34, 35, 44]
	weitere Stoffeigenschaften:	
	z. B. Dichte, Viskosität, Verdampfungsenthalpie	[35, 44] [34]
semi-empirische Kennzahlen	Selektivität	[35, 37, 44, 45, 48]
	relative Flüchtigkeit	[37, 44, 48]
	Lösemittelverlust	[37, 44, 45, 48]
	Toxizität	[37, 48]
abstrakte Kriterien	Kapazität	[44, 45]
	Trenneffizienz	[54, 60]
	Kosten (NPV)	[25, 46, 50, 54, 60, 71]

Wie aus Tab. 4.3 zu ersehen, werden sehr häufig Kosten als Bewertungskriterium eingesetzt. Laut Hamad und El-Halwagi [25] können Kosten als „*ultimate criterion for solvent and process*“ bezeichnet werden. Da in dem hier vorgestellten Ansatz die thermodynamischen Zusammenhänge im Vordergrund stehen, wird neben den gängigen Größen zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens, wie etwa dem Bunsenschen Absorptionskoeffizienten oder dem technischen Löslichkeitskoeffizienten, auf Bewertungskriterien zurückgegriffen, die näher an den thermodynamischen Zusammenhängen sind als das abstrahierte Kriterium Kosten.

Verwendet werden hier zur Beurteilung des Waschmittels zum einen der Waschmittelverlust in folgender Definition:

$$\delta_W = \frac{\dot{N}_W^{TREAT} + \dot{N}_W^{SOLRICH}}{\dot{N}_W^{WM}}. \quad (4.6)$$



Als weiteres Bewertungskriterium wird die Selektivität  $S_{A,T}$  herangezogen. Diese ist als Verhältnis des Molanteils  $x_A$  des Absorptivs bezogen auf den Molanteil  $x_T$  des Trägergases definiert und ist temperaturabhängig:

$$S_{A,T}(T) = \frac{x_A}{x_T} . \quad (4.7)$$

Zur Bewertung der Löslichkeit wird zusätzlich das hier als Bucklin-Kriterium bezeichnete Bewertungskriterium betrachtet, das ähnlich dem Bunsenschen Löslichkeitskoeffizienten definiert ist. Motivation für die Einführung ist, dass sich die betrachteten Waschmittel in ihrer Molmasse und Dichte zum Teil stark unterscheiden. Dies beeinträchtigt einen Vergleich auf der Basis von Mol- oder Massenanteil der gelösten Komponente im Zustand der Sättigung. Als Größe mit mehr Aussagekraft wird das Verhältnis des Volumens  $V_A$  der gelösten Komponente<sup>6</sup> zum Volumen  $V_W$  des Waschmittels jeweils im Bezugszustand gewählt. Dies wird damit begründet, dass Apparate, Rohrleitungen und Energiebedarf eines realen Absorptionsprozesses entscheidend vom Volumen des Waschmittelstroms abhängen. [5]

$$BK = \frac{V_A}{V_W} = \frac{R_{\text{CO}_2} \frac{\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{GAS}} \bar{R} T_{\text{abs}}}{p_{\text{abs}} y_{\text{CO}_2}^{\text{GAS}}}}{\dot{N}_W^{\text{WM}} \bar{V}^{\text{WM}}} \quad (4.8)$$

Neben der Definition des Bucklin-Kriteriums ist in Gl. (4.8) auch dessen Berechnung aus den Daten der Simulation angegeben. Zusätzlich zu den bereits bekannten Größen, wie beispielsweise der Abtrenngrad  $R_{\text{CO}_2}$ , wird noch das molare Volumen  $\bar{V}^{\text{WM}}$  des Stroms WM benötigt.

Einer ähnlichen Motivation wie das Bucklin-Kriterium folgen die in diesem Ansatz eingeführten Energiezahlen. Hierbei werden die vier Energieströme des Modellprozesses aus Abb. 4.1 miteinander verknüpft, wobei thermische Wärmeströme aus den Wärmeübertragern E-1, E-2 und E-3 mit einem Faktor gegenüber der elektrischen Leistung, die für die Pumpe P-1 benötigt wird, gewichtet werden. Dieser Faktor berücksichtigt die Umwandelbarkeit von thermischer Energie in elektrische Energie und wird hier mit 0.25 angesetzt.

Zur Beurteilung des Gesamtenergiebedarfs kann eine Aufsummierung der Absolutbeträge der einzelnen thermischen Wärmeströme unter Berücksichtigung des Gewichtungsfaktors und der Pumpenleistung verwendet werden, die als Energiezahl  $EZ_{\text{ges}}$  benannt wird:

$$EZ_{\text{ges}} = \frac{|\dot{Q}_{E-1}| + |\dot{Q}_{E-2}| + |\dot{Q}_{E-3}|}{4} + P_{P-1} .$$

Neben den absoluten Beträgen ist es auch entscheidend, ob ein Wärmestrom dem Prozess zu- oder abgeführt werden muss. Dies kann anhand einer Bilanzierung angelehnt an den ersten Hauptsatz der Thermodynamik geschehen, indem die Energieströme

<sup>6</sup> allgemein als Absorptiv  $A$  bezeichnet

vorzeichenrichtig, d. h. positiv für einen zugeführten und negativ für einen abzuführenden Wärmestrom, ermittelt werden. Die sich daraus ergebende Energiezahl wird mit  $EZ_1$  bezeichnet:

$$EZ_1 = \frac{\dot{Q}_{E-1} + \dot{Q}_{E-2} + \dot{Q}_{E-3}}{4} + P_{P-1}.$$

## 4.4 Implementierung

Da es sich beim in Abb. 2.1 dargestellten Modellprozess um eine Reihenschaltung einzelner Prozesselemente ohne Rückführung handelt, kann dieser in sequentieller, modularer Vorgehensweise gelöst werden [72]. Zur Implementierung des in Abschnitt 4.1 vorgestellten Modellprozesses werden die benötigten Berechnungen auf Grundlage der objektorientierten Programmierung umgesetzt. Komponenten und Ströme werden als Objekte aufgefasst. Es werden drei Klassen definiert:

- Klasse *constant* wird zur Hinterlegung aller Konstanten und allgemeinen Einstellungen verwendet.
- Klasse *component* dient zur Abbildung von Komponenten und der Ausführung von Berechnungen für Reinstoffe, wie beispielsweise die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks.
- Klasse *stream* beinhaltet die Informationen außer über die verwendeten Komponenten durch das Einbinden der Objekte der Klasse *component*, auch weitere zur Definition des Stroms notwendige Parameter, wie Temperatur und Druck. Des Weiteren sind dort als sog. *Methoden* die Berechnung des molaren Volumens, des Phasengleichgewichts und der molaren Enthalpie enthalten.

Die Verbindung zwischen den einzelnen Objekten geschieht durch sog. *Operations*, die in Form von Funktionen implementiert werden. Diese führen die notwendigen Berechnungen durch und liefern als Ergebnis entweder Zahlenwerte oder Ströme. Das in Abb. 4.5 dargestellte Fließschema zeigt den groben Ablauf des Programms.

Im Schritt *CompImport* werden die Reinstoffdaten und binäre Parameter aus einer Excel-Datei eingelesen. Danach erfolgt im Schritt *ScriptImport* das Einlesen der Prozessparameter wie beispielsweise der Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  und Ausbeute  $A_{CO_2}$ . Anhand der Randbedingungen Abtrenngrad  $R_{CO_2}$  und Ausbeute  $A_{CO_2}$  werden die gewünschten Molenströme  $\dot{N}_{Solaim}$  bzw. Molenströme  $\dot{N}_{Solaim2}$  an  $CO_2$  in den Strömen LOAD bzw. SOLRICH bestimmt. Der notwendige Waschmittelstrom wird iterativ bestimmt, bevor die einzelnen Schritte der Absorption berechnet werden. Analog wird die Desorptionstemperatur  $T_{des}$  iterativ ermittelt. Es folgen die Berechnung der Desorption und Regeneration. Zum Schluss werden die in Abschnitt 4.3 angegebenen Bewertungskriterien und zusätzlich Massen- und Energiebilanzen ausgewertet. Diese werden zusammen mit den übrigen Simulationsergebnissen in eine Ausgabedatei in Form einer Excel-Datei geschrieben.

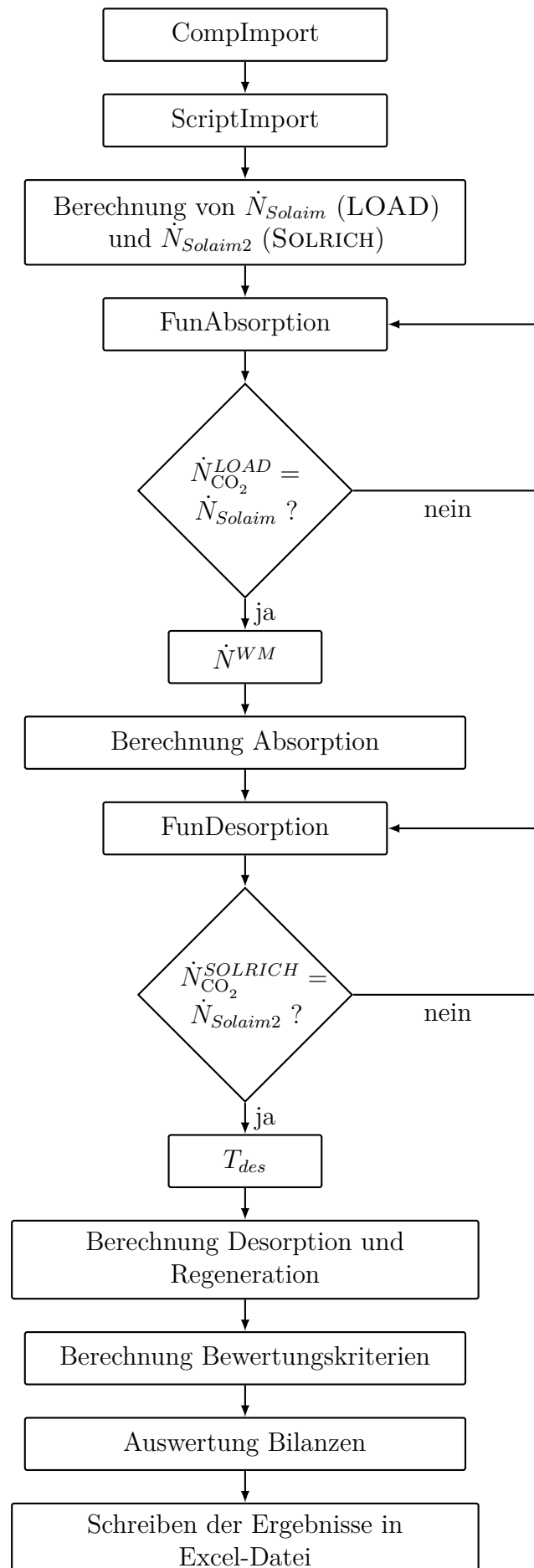


Abbildung 4.5: Fließschemata des implementierten Modellprozesses

Im Folgenden werden die im Programm verwendeten Berechnungsgleichungen und deren Implementierung kurz vorgestellt, wobei die Berechnung der molaren Enthalpie, des Gas-Flüssig-Gleichgewichts und des molaren Volumens Methoden der Klasse *stream* darstellen.

#### 4.4.1 Bestimmung der molaren Enthalpie

Die Bestimmung der molaren Enthalpie  $\bar{H}$  erfolgt nach dem in Abschnitt 2.2.5 vorgestellten Weg. Die molare Wärmekapazität  $\bar{C}_p^{id}$  des idealen Gases wird mit Hilfe eines polynomischen Zusammenhangs nach Gl. (2.107) beschrieben.

Anzumerken ist zur Bestimmung der molaren Enthalpie der hypothetischen Waschmittel, dass hier die Standardbildungsenthalpie zu Null gesetzt wird. Dies ist möglich, da in die Berechnung keine absoluten Zahlenwerte, sondern lediglich Enthalpiedifferenzen einfließen.

#### 4.4.2 Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts

Das Phasengleichgewicht wird im vorliegenden Fall mit Hilfe der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Methoden beschrieben. Dabei werden die Komponenten in Waschmittelkomponenten und gelöste Komponenten eingeteilt. Für die erste Gruppe wird das Raoult'sche Gesetz nach Gl. (2.72) verwendet. Das Phasengleichgewicht der gelösten Komponenten wird durch das Henry'sche Gesetz nach Gl. (2.8) beschrieben. Die Entscheidung gegen die Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung ist darin begründet, dass gesondert der Einfluss des Henry-Koeffizienten als Einflussfaktor auf die Löslichkeit untersucht werden soll.

In der Flüssigphase wird ideales Verhalten angenommen, da die Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten die Angabe von weiteren Parametern notwendig machen und so die Anzahl der Freiheitsgrade des Modells noch weiter erhöhen würde. Aufgrund der polaren Komponente  $\text{CO}_2$  [5] und der erhöhten Drücke ist jedoch ein vom idealen Verhalten abweichendes Verhalten zu erwarten.

Die Gasphase wird zunächst auch als ideal betrachtet. In einem späteren Schritt können Nichtidealitäten in Form von Fugazitätskoeffizienten berücksichtigt werden, so dass dann die Waschmittelkomponenten nach dem erweiterten Raoult'schen Gesetz nach Gl. (2.71) mit idealem Verhalten in der Flüssigphase, d. h.  $\gamma_i = 1$ , und die gelösten Komponenten nach dem erweiterten Henry'schen Gesetz nach Gl. (2.81) beschrieben werden.

Die Wahl des Stoffdatenmodells stellt daher einen Kompromiss zwischen einer hinreichend genauen Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts und einer überschaubaren Anzahl an Freiheitsgraden dar, die es noch ermöglicht den Einfluss der einzelnen Parameter nachvollziehen zu können.

Ausgedrückt wird das Gas-Flüssig-Gleichgewicht mit Hilfe des sog. *Gleichgewichtswerts*  $K_i$  der Komponente  $i$ , der als Verhältnis des Molanteils  $y_i$  in der Gasphase zum

Molanteil  $x_i$  in der Flüssigphase definiert ist. Mit den Zusammenhängen aus dem Raoult'schen Gesetz nach Gl. (2.72) und dem Henry'schen Gesetz nach Gl. (2.8) ergibt sich somit

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{si}(T)}{p} \quad \text{bzw.} \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_{ij}(T)}{p}. \quad (4.9)$$

### 4.4.3 Bestimmung des molaren Volumens

Zur Bestimmung des molaren Volumens  $\bar{V}$  können die in Abschnitt 2.2.3.1 beschriebenen thermischen Zustandsgleichungen verwendet werden, indem diese für die vorgegebene Temperatur  $T$  und Druck  $p$  gelöst werden. Im Falle von kubischen Zustandsgleichungen kann diese kubische Gleichung für das molare Volumen  $\bar{V}$  mit Hilfe der aus der Mathematik bekannten Methode nach Cardano gelöst werden [73]. Das Vorgehen wird am Beispiel der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung in Anhang A.3 gezeigt, kann aber analog auf andere kubische Zustandsgleichungen übertragen werden. Es werden hier trotz einer in einigen Fällen unzureichenden Beschreibung der Dichte und damit auch des molaren Volumens [14] klassische kubische Zustandsgleichungen verwendet, da es so möglich ist ausgehend von den kritischen Daten ohne Vorgabe weiterer Parametersätze oder Abschätzung weiterer Modellparameter wie z. B. des Rackett-Parameters das molare Volumen und damit die Dichte zu bestimmen.

### 4.4.4 Flash-Algorithmen und Operations

Zur Lösung der einzelnen *Operations* sind zwei grundlegende Arten von Flash-Rechnungen zu lösen:

- Beim *PT-Flash* sind Druck und Temperatur vorgegeben. Ziel der Berechnung ist unter anderem die Zusammensetzung der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen.
- Beim *PH-Flash* sind Druck und Enthalpie vorgegeben. Ziel ist unter anderem die Bestimmung der Temperatur.

Für die Berechnung des *PT-Flash* muss das Gleichungssystem bestehend aus den  $2K$  Gleichungen aus den Molmengenbilanzen und Phasengleichgewichtsbeziehungen für jede der  $K$  Komponenten für die  $2K$  unbekanntenen Komponentenmolenströme der Gas- und Flüssigphase  $\dot{N}_i^g$  bzw.  $\dot{N}_i^l$  gelöst werden. Die Molmengenbilanzen sind dabei gegeben als

$$\dot{N}_i - \dot{N}_i^g - \dot{N}_i^l = 0 \quad (4.10)$$

und die Phasengleichgewichtsbeziehungen als

$$\frac{\dot{N}_i^g}{\dot{N}^g} - K_i \frac{\dot{N}_i^l}{\dot{N}^l} = 0. \quad (4.11)$$

Zur Bestimmung eines geeigneten Startwerts für die Komponentenmolenströme der Gas- und Flüssigphase  $\dot{N}_i^g$  bzw.  $\dot{N}_i^l$  wird eine Abschätzung für den Dampfanteil  $\Psi$  nach Michelsen und Mollerup [74] verwendet. Der Dampfanteil ist dabei definiert als das Verhältnis der Molmenge  $N^g$  des Gases zur Gesamtmolmenge  $N$ :

$$\Psi = \frac{N^g}{N}. \quad (4.12)$$

Das Gleichungssystem wird in MATLAB<sup>®</sup> mit dem Algorithmus *Trust-Region Dogleg Method* gelöst. Der *PH-Flash* wird als *PT-Flash* mit übergeordneter Iterationsschleife in Form einer Nullstellensuche zur Bestimmung der gesuchten Temperatur  $T$  des Stroms modelliert, die den vorgegebenen Druck  $p$  und den Wert für die molare Enthalpie  $\bar{H}$  erfüllt.

Die als *Operations* bezeichneten Funktionen fassen die Berechnung für die verwendeten Prozessschritte zusammen. Als Eingabeparameter weisen sie mindestens einen Strom auf, zusätzlich können optional auch konkrete Werte übernommen werden. Ausgabewerte sind mindestens ein Strom. Zur Lösung der einzelnen Probleme werden in den überwiegenden Fällen Nullstellensuchen eingesetzt.

**OpsFlash** In dieser Operation wird der übergebene Strom in einen Gasstrom und einen Flüssigstrom, die beide miteinander im Phasengleichgewicht stehen, geteilt.

**OpsHeaterT** Die Operation *OpsHeaterT* dient zur Beschreibung eines Wärmeübertragers, wobei die Temperatur  $T$  nach dem Wärmeübertrager vorgegeben wird. Der dafür zu- oder abzuführende Wärmestrom  $\dot{Q}$  ist dabei die gesuchte Größe. Nach Übergabe der grundlegenden Informationen und Setzen der Temperatur auf den gewünschten Wert wird ein *PT-Flash* durchgeführt. Als Differenz zwischen dem Wert für die ermittelte molare Enthalpie des ein- und austretenden Stroms kann der zu- oder abzuführende Wärmestrom bestimmt werden.

**OpsMixStream** Diese Operation dient zum Mischen zweier Ströme, die der Funktion als Eingabewerte übergeben werden. Der Druck des gemischten Stroms wird auf den niedrigeren der beiden Eingangsströme gesetzt. Molenstrom und Zusammensetzung des gemischten Stroms werden aus Bilanzen um den Mischer erhalten. Die Temperatur des gemischten Stroms wird durch einen *PH-Flash* erhalten. Als Startwerte für die Iteration werden die arithmetischen Mittelwerte der beiden zu mischenden Ströme verwendet.

**OpsValve** Die Operation *OpsValve* bildet eine isenthalpe Druckänderung durch ein Ventil ab. Vom eintretenden Strom werden die grundlegenden Informationen in einen neu erstellten Strom kopiert und der Druck auf den vorgegebenen Ausgangsdruck gesetzt. Da eine isenthalpe Drossel betrachtet wird, ist die molare Enthalpie des eintretenden Stroms gleich der des austretenden Stroms, wobei sich die Temperatur ändert. Durch iteratives Lösen der *PH-Flash*rechnung wird diese Temperatur bestimmt.

**OpsPump** Die Berechnung der mechanischen Leistung  $P$  einer Pumpe geschieht nach folgendem Zusammenhang

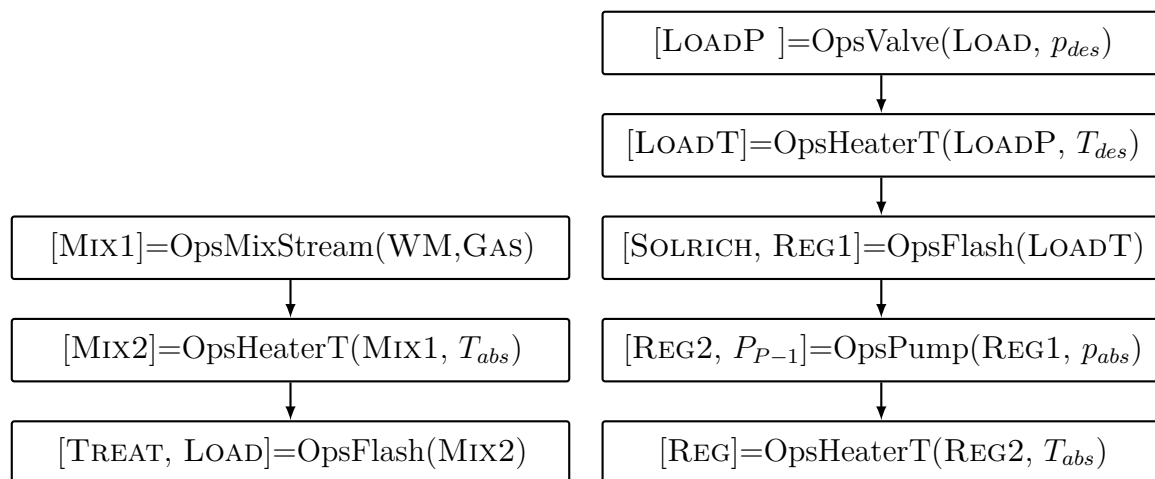
$$P = \frac{\dot{N} \bar{V} \Delta p}{\eta}. \quad (4.13)$$

Dabei werden neben dem Molenstrom  $\dot{N}$  und dem molaren Volumen  $\bar{V}$  des Stroms die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Druck- und Saugseite sowie der Pumpenwirkungsgrad  $\eta$  benötigt. Mit der mechanischen Leistung  $P$  der Pumpe liegt durch eine Energiebilanz um die Pumpe der Wert für die Enthalpie des austretenden Stroms fest. Mit einer  $PH$ -Flashrechnung kann damit die Temperatur des austretenden Stroms ermittelt werden.

Abschließend wird bei den *Operations* OpsMixStream, OpsValve und OpsPump jeweils anhand einer Energiebilanz um den Apparat die Rechnung geprüft.

#### 4.4.5 Abbildung des abstrahierten Fließbildes

Die vorgestellte Implementierung erlaubt es nun die einzelnen Verfahrensschritte flexibel miteinander zu verknüpfen. Es werden für die Feedströme GAS und WM Instanzen der Klasse *stream* erzeugt und die einzelne Schritte anhand des Fließbilds aus Abb. 4.1 abgebildet. Die Berechnung der Absorption und der Desorption kann, wie in Abb. 4.6 dargestellt, mit Hilfe der Operations aus Abschnitt 4.4.4 umgesetzt werden.



**Abbildung 4.6:** Detaillierte Programmschritte zur Berechnung der Absorption (links) und Desorption mit Regeneration (rechts)

Hervorzuheben sind die beiden in Abb. 4.5 dargestellten Iterationsschleifen zur Ermittlung des benötigten Waschmittelstroms  $\dot{N}_{WM}$  in der Absorption und zur Berechnung der Desorptionstemperatur  $T_{des}$  in der Desorption. In der ersten Iterationsschleife wird der Molenstrom  $\dot{N}_{WM}$  im Strom FEED in einer vereinfachten Berechnung der Absorption

solange variiert, bis der gewünschte Abtrenngrad  $R_{\text{CO}_2}$  erreicht wird. Die Berechnung wird in der Hinsicht vereinfacht, dass der Wärmeübertrager E-1 nicht berücksichtigt wird, sondern lediglich eine *PT*-Flash-Rechnung des gemischten Stroms bei Absorptionstemperatur und -druck durchgeführt wird. Die benötigte Absorptionswärme ist bei der Bestimmung des Waschmittelstroms nicht von Interesse. In der zweiten Iterationsschleife wird die Desorptionstemperatur  $T_{des}$  solange variiert, bis der vorgegebene Molenstrom an  $\text{CO}_2$  im Strom TREAT und damit die gewünschte Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$  eingehalten wird.

Den Abschluss des Programms bildet die Bestimmung der Bewertungskriterien aus den berechneten Größen.

## 4.5 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

Im Folgenden sind die durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Als Vergleichsszenario wird die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) von Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) mittels eines Waschmittels betrachtet. Falls nicht anders erwähnt, wird als Feed ein Molenstrom  $\dot{N}^{GAS} = 5 \text{ mol/s}$  mit einem Molanteil an  $\text{CO}_2$  von  $x_{\text{CO}_2} = 0.50$  verwendet und die Berechnungen mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong<sup>7</sup> durchgeführt. Zunächst wird anhand eines Vergleichs industriell eingesetzter Waschmittel, hier als reale Waschmittel bezeichnet, das abstrahierte Fließbild validiert und die Qualität der Abschätzmethode beurteilt. Eine nachfolgende Studie hypothetischer Waschmittel untersucht den Einfluss und die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf die Bewertungskriterien und damit auf einen physikalischen Absorptionsprozess. Abschließend wird an zwei Anwendungsbeispielen die Funktionalität des abstrahierten Modellprozesses gezeigt.

### 4.5.1 Validierung des Modellprozesses anhand realer Waschmittel

Zur Validierung des abstrahierten Modellprozesses werden aus den industriell eingesetzten Waschmitteln aus Abschnitt 2.1 folgende Waschmittel ausgewählt: Methanol ( $\text{MeOH}$ ), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Selexol, das mit der Komponente Tetraglyme (4GLYME)<sup>8</sup> abgebildet wird. Mit diesen realen Waschmitteln werden Berechnungen des abstrahierten Modellprozesses durchgeführt, wobei als thermische Zustandsgleichung Soave-Redlich-Kwong verwendet wird. Die verwendeten Stoffdaten aus der Literatur sind im Anhang B.2 angegeben. Beispielhaft sind in Abb. 4.7 die Ergebnisse für den ermittelten Waschmittelstrom  $\dot{N}^{WM}$  und die Desorptionstemperatur  $T_{des}$

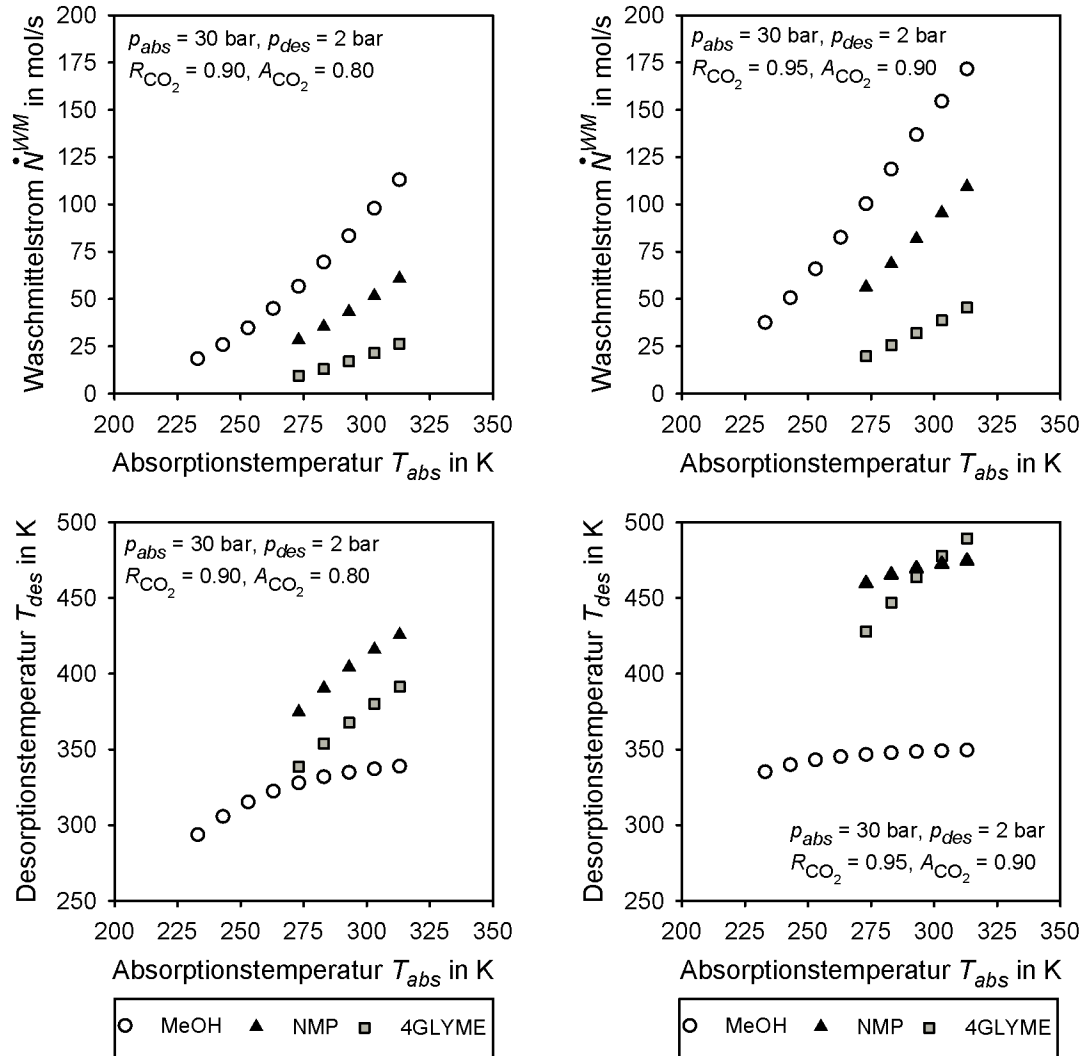
- für einen Absorptionsdruck  $p_{abs} = 30 \text{ bar}$
- bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.80$  sowie

<sup>7</sup> Der Kreuzkoeffizient wird dabei für alle Waschmittel mit  $k_{ij} = 0$  angesetzt.

<sup>8</sup> Als Tetraglyme wird der Polyethylenglykoldimethylether mit der Kettenlänge  $n = 4$  bezeichnet. Die Stoffdaten von Tetraglyme werden beispielsweise auch in [2] als Stellvertreter für Selexol angegeben.



- bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.90$  dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Waschmittelstrom  $\dot{N}^{WM}$  (oben) und die Desorptionstemperatur  $T_{des}$  (unten) in Abhängigkeit der Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  für reale Waschmittel für einen Absorptionsdruck  $p_{abs} = 30$  bar bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.80$  (links) sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.90$  (rechts)

In Abb. 4.7 oben ist zu erkennen, dass mit steigender Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  für beide Kombinationen aus Abtrenngrad  $R_{\text{CO}_2}$  und Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$  eine größere Menge an Waschmittel notwendig ist. Dies entspricht dem zu erwartenden Trend aufgrund der Henry-Koeffizienten, dass bei höheren Temperaturen die Löslichkeit geringer wird und damit eine größere Waschmittelmenge für dieselbe absorbierte Menge, d. h. konstanter Abtrenngrad, notwendig ist. Ebenso erhöht sich der notwendige Waschmittelstrom bei höheren Anforderungen an die Trennung, d. h. bei höherem Abtrenngrad.

Für die Desorptionstemperatur  $T_{des}$  lässt sich in den unteren Diagrammen in Abb. 4.7 ein ähnlicher Trend beobachten. So nimmt mit steigender Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  und mit erhöhten Reinheitsanforderungen ( $R_{CO_2} = 0.95$  und  $A_{CO_2} = 0.90$ ) die notwendige Desorptionstemperatur zu. Bei Methanol ist ein Abflachen zu beobachten. Dies ist zurückzuführen auf das Erreichen der Siedetemperatur des Methanols bei dem vorgegebenen Desorptionsdruck von  $p_{des} = 2$  bar. Zu beachten ist bei den berechneten Desorptionstemperaturen auch die maximale Zersetzungstemperatur des Waschmittels. Für Tetraglyme wird die für Selexol in Tab. 2.1 angegebene maximale Betriebstemperatur von  $T = 448$  K bei der Kombination aus höherem Abtrenngrad und Ausbeute erreicht und dort für Absorptionstemperaturen oberhalb von  $T_{abs} = 293$  K überschritten. Die Ursache hierfür ist im fehlenden Wasseranteil zu sehen, der in realen Absorptionsprozessen, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, dem Waschmittel zugegeben wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der abstrahierte Modellprozess in der Lage ist physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu liefern.

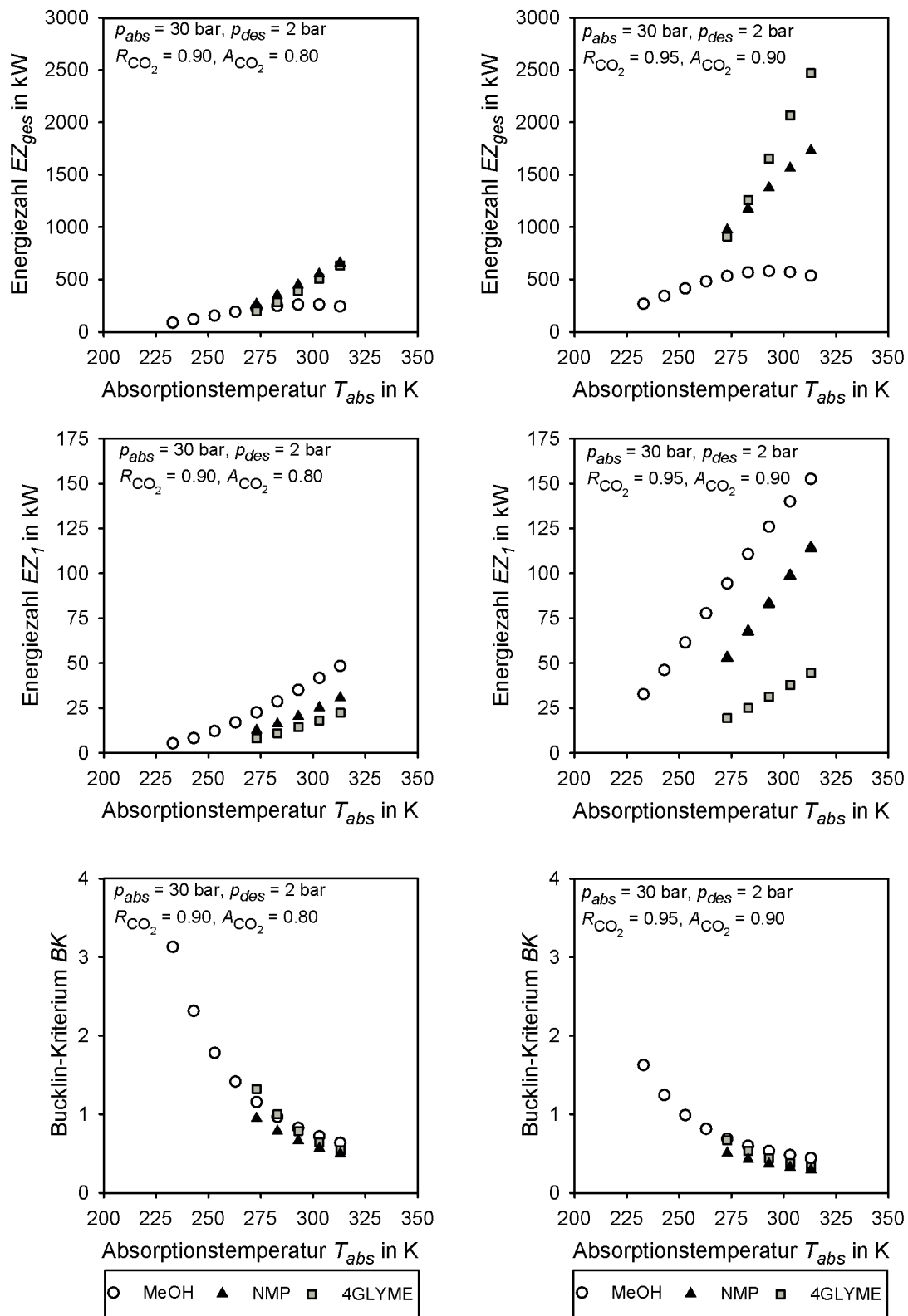
Betrachtet man diese Teilergebnisse hinsichtlich einer Beurteilung des Waschmittels auf seine Leistungsfähigkeit in einem physikalischen Absorptionsprozess, so ist festzustellen, dass sich gegenteilige Trends aus der Betrachtung der Desorptionstemperatur  $T_{des}$  und dem notwendigen Waschmittelstrom  $\dot{N}^{WM}$  ergeben. So ist beispielsweise für Methanol ein vergleichsweise hoher Waschmittelstrom notwendig, was zu einer Erhöhung des Energiebedarfs beiträgt. Im Gegensatz dazu ist die notwendige Desorptionstemperatur geringer. Abhängig von der Größe des zu erwärmenden Stroms und der berechneten Desorptionstemperatur ergibt sich ein im Vergleich zu den anderen betrachteten Waschmitteln höherer oder niedriger Energiebedarf. Um die Auswirkungen von Waschmittelmenge  $\dot{N}^{WM}$  und Desorptionstemperatur  $T_{des}$  daher in einer Kennzahl untersuchen zu können, werden die in Abschnitt 4.3 aufgeführten Bewertungskriterien herangezogen.

**Diskussion verschiedener Bewertungskriterien** Um die Aussagekraft der einzelnen Bewertungskriterien beurteilen zu können, sind in Abb. 4.8 die ermittelten Werte für die Energiezahlen  $EZ_{ges}$  und  $EZ_1$  sowie das Bucklin-Kriterium  $BK$  in Abhängigkeit der Absorptionstemperatur  $T_{abs}$

- für einen Absorptionsdruck  $p_{abs} = 30$  bar
- bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$  sowie
- bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.90$

dargestellt.

Die zwei betrachteten Energiezahlen  $EZ_{ges}$  und  $EZ_1$  sowie das Bucklin-Kriterium  $BK$  zeigen für beide Kombinationen aus Abtrenngrad und Ausbeute den zu erwartenden Verlauf mit der Absorptionstemperatur. So steigen die Energiezahlen  $EZ_{ges}$  und  $EZ_1$  mit der Absorptionstemperatur an und das Bucklin-Kriterium  $BK$  fällt entsprechend ab. Wie vor allem im linken unteren Diagramm in Abb. 4.8 zu sehen, unterscheiden sich die Werte für das Bucklin-Kriterium  $BK$  nur sehr geringfügig für die drei betrachteten Waschmittel,



**Abbildung 4.8:** Energiezahlen  $EZ_{ges}$  (oben) und  $EZ_1$  (Mitte) sowie das Bucklin-Kriterium  $BK$  (unten) in Abhängigkeit der Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  für reale Waschmittel für einen Absorptionsdruck  $p_{abs} = 30$  bar bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$  (links) sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.90$  (rechts)

so dass die Unterschiede im Diagramm kaum dargestellt werden können. Methanol zeigt bei der Energiezahl  $EZ_{ges}$  wie schon beim Verlauf der Desorptionstemperatur  $T_{des}$  in Abb. 4.7 einen abflachenden Verlauf, der auch hier auf das Erreichen der Siedetemperatur des reinen Methanols zurückgeführt werden kann. Da die Energiezahl  $EZ_{ges}$  den Gesamtenergiebedarf wiedergibt, sind die für sie berechneten Werte höher als für die Energiezahl  $EZ_1$ , in der die anfallenden Wärmeströme vorzeichenrichtig und ohne Berücksichtigung des Temperaturniveaus miteinander verrechnet werden. Dies stellt den idealisierten Fall eines Wärmeverbundes dar.

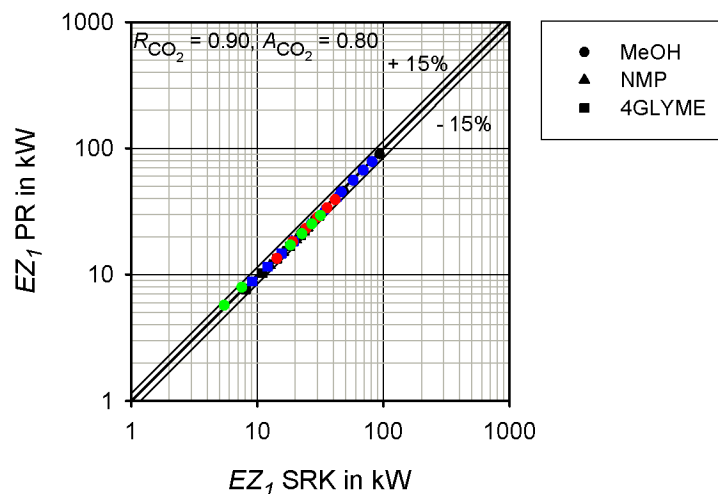
Es ist zu erkennen, dass die drei Bewertungskriterien für die drei betrachteten realen Waschmittel unterschiedliche Reihenfolgen aufweisen. Für die weitere Beurteilung wird in den überwiegenden Fällen die Energiezahl  $EZ_1$  herangezogen. Diese Energiezahl  $EZ_1$  ist in der Lage die Waschmittel zu differenzieren und ihren industriellen Anwendungsbereich anzuzeigen. So erreicht die Energiezahl  $EZ_1$  einen Wert von  $EZ_1 = 20 \text{ kW}$  für Methanol bei einer Absorptionstemperatur von ca.  $T_{abs} = 265 \text{ K}$ , für das Waschmittel Tetraglyme bei einer Absorptionstemperatur von ca.  $T_{abs} = 290 \text{ K}$ . Dies gibt einen Hinweis auf den industriellen Anwendungsbereich, wie er in Abschnitt 2.1 angegeben ist.

**Einfluss verwendete thermische Zustandsgleichung** Zur Beurteilung des Einflusses der verwendeten thermischen Zustandsgleichungen werden für die realen Waschmittel in Abb. 4.9 die Ergebnisse der Berechnung mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong den Werten gegenübergestellt, die mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson ermittelt werden.

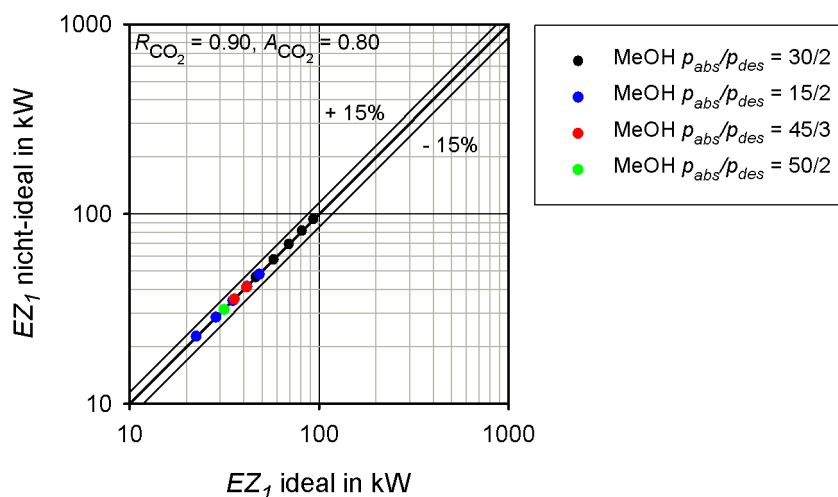
Aus Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass hier eine gute Übereinstimmung erzielt wird. Somit werden im Folgenden ohne Einschränkung der Aussagekraft der Ergebnisse, die mit der Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong berechnet werden, gezeigt und besprochen.

**Einfluss nicht-ideales Verhalten in der Gasphase** Zur Bewertung des Einflusses der Berücksichtigung eines nicht-idealen Verhaltens in der Gasphase werden Rechnungen durchgeführt, bei denen mit der gewählten thermischen Zustandsgleichung Soave-Redlich-Kwong Fugazitätskoeffizienten berechnet werden. In beiden Fällen wird das molare Volumen, wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, weiterhin über die thermische Zustandsgleichung bestimmt. Die Ergebnisse sind für das reale Waschmittel Methanol in Abb. 4.10 dargestellt.

Wie Abb. 4.10 zeigt, ist der Einfluss für das betrachtete Waschmittel sehr gering. Daher wird die Schlussfolgerung gezogen, dass für die weiteren Berechnungen die Annahme eines idealen Verhaltens in der Gasphase in Hinblick auf die zur Bewertung der Waschmittel notwendige Genauigkeit ausreichend ist.



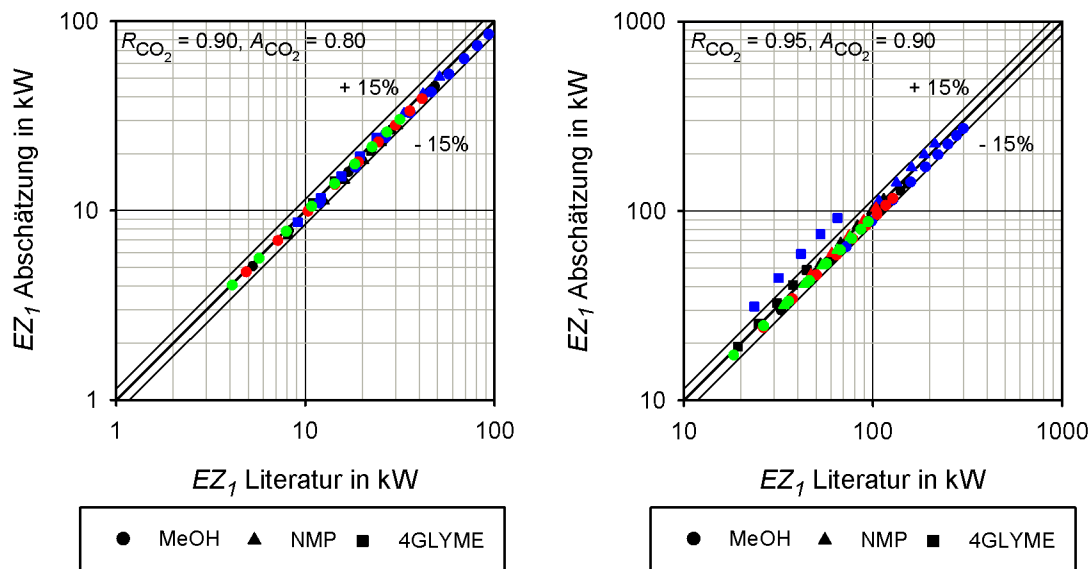
**Abbildung 4.9:** Vergleich der Energiezahl  $EZ_1$  berechnet mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) und Peng-Robinson (PR) bei verschiedenen Absorptionstemperaturen  $T_{abs}$  sowie den Druckverhältnissen  $p_{abs}/p_{des} = 15/2$  (blau),  $p_{abs}/p_{des} = 30/2$  (schwarz),  $p_{abs}/p_{des} = 45/3$  (rot) und  $p_{abs}/p_{des} = 50/2$  (grün) bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$



**Abbildung 4.10:** Vergleich der Energiezahlen  $EZ_1$  berechnet mit Annahme idealer Gasphase und Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens für verschiedene Absorptionstemperaturen  $T_{abs}$  und Druckverhältnisse  $p_{abs}/p_{des}$  für Methanol (MeOH) bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$

### 4.5.2 Kritische Betrachtung der Abschätzmethode

Zur Überprüfung der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Abschätzmethode werden für die im vorigen Abschnitt ausgewählten realen Waschmittel ausgehend von den aus der Literatur entnommenen Werten für die Molmasse  $\bar{M}$ , für die Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013 \text{ bar}$  und die Dichte der Flüssigphase bei einer Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  die übrigen Größen und Parameter abgeschätzt. Die erhaltenen Ergebnisse für die Energiezahl  $EZ_1$  sind für die betrachteten Absorptionstemperaturen und Druckverhältnisse sowie zwei Kombinationen aus Abtrenngrad und Ausbeute in Abb. 4.11 im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit komplett aus der Literatur vorgegebenen Parametersätzen berechnet werden, dargestellt. Für die Parameter für die molare Wärmekapazität des idealen Gases und des Henry-Koeffizienten werden in beiden Fällen dieselben, aus der Literatur entnommenen Parametersätze verwendet.



**Abbildung 4.11:** Energiezahlen  $EZ_1$  für verschiedene Absorptionstemperaturen  $T_{abs}$  sowie die Druckverhältnisse  $p_{abs}/p_{des} = 15/2$  (blau),  $p_{abs}/p_{des} = 30/2$  (schwarz),  $p_{abs}/p_{des} = 45/3$  (rot) und  $p_{abs}/p_{des} = 50/2$  (grün) für reale Waschmittel bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$  (links) sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.90$  (rechts) berechnet mit abgeschätzten und komplett aus der Literatur übernommenen Daten

Wie in Abb. 4.11 zu erkennen, weichen die mit den abgeschätzten Parametern berechneten Energiezahlen  $EZ_1$  nicht mehr als  $\pm 15\%$  von den mit komplett auf Literaturdaten basierten Parametersätzen berechneten Werten ab. Einzige Ausnahme ist das Waschmittel Tetraglyme (4GLYME) bei einem Druckverhältnis von  $p_{abs}/p_{des} = 15/2$  mit einer höheren positiven Abweichung. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Abschätzvorgehen eine für die angestrebten Untersuchungen ausreichende Genauigkeit

aufweist. Wichtig ist vor allem der Aspekt, dass durch das Abschätzvorgehen für die hypothetischen Waschmittel thermodynamisch konsistente Parametersätze erzeugt werden können.

### 4.5.3 Untersuchung hypothetischer Waschmittel

Nachdem die Funktionsweise des abstrahierten Modellprozesses anhand von realen Waschmitteln gezeigt wurde, werden in diesem Abschnitt nun hypothetische Waschmittel betrachtet. Die Parametersätze werden nach dem in Abschnitt 4.2 vorgestellten Vorgehen erstellt. Die einzelnen Variationen sind in Tab. 4.4 aufgelistet.

**Tabelle 4.4:** Variation der Parameter bezogen auf das Basiswaschmittel zur Erstellung der hypothetischen Waschmittel

Henry-Koeffizient		molare Wärmekapazität ideales Gas	
$A_{\text{CO}_2,W}$	$B_{\text{CO}_2,W}$	$c$	$d$
$\pm 10\%$	-	-	-
$\pm 5\%$	-	-	-
( $\pm 13.8\%$ )	$\pm 25\%$	-	-
( $\pm 5.5\%$ )	$\pm 10\%$	-	-
-	-	$\pm 25\%$	-
-	-	$\pm 50\%$	-
-	-	$\pm 125\%$	-
-	-	( $\pm 31.3\%$ )	$\pm 25\%$
-	-	( $\pm 37.5\%$ )	$\pm 50\%$
-	-	( $\pm 6.2\%$ )	$\pm 75\%$

Ausgehend vom Basiswaschmittel werden so insgesamt 20 hypothetische Waschmittel erzeugt. Dabei werden die Änderungen des Lageparameters  $A_{\text{CO}_2,W}$  des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel<sup>9</sup> und des Lageparameters  $c$  der molaren Wärmekapazität des idealen Gases sowie des Steigungsparameters  $B_{\text{CO}_2,W}$  bzw.  $d$  untersucht. Die Variation des Steigungsparameters bewirkt durch die Bedingung, dass der Wert der betrachteten Größe bei einer Temperatur von  $T = 298.15 \text{ K}$  konstant bleibt, auch zwangsläufig eine Änderung des Lageparameters. Da diese eine Folge der Variation des Steigungsparameters ist, wird sie in Tab. 4.4 in Klammern angegeben. Bei der Auswahl der Variationen wird versucht einen möglichst großen Bereich abzudecken und der logarithmischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten Rechnung zu tragen. Eine bestimmte prozentuale Auslenkung

<sup>9</sup> Der Henry-Koeffizient  $H_{\text{N}_2,W}$  von  $\text{N}_2$  im Waschmittel bleibt dabei unverändert.

des Lage- oder Steigungsparameters führt beim Henry-Koeffizienten zu einer größeren prozentualen Änderung seines Absolutwertes als dieselbe prozentuale Auslenkung des Lage- oder Steigungsparameters der molaren Wärmekapazität des idealen Gases bei ihrem Absolutwert. Die so erzeugten Parametersätze sind in Anhang B.2 in Tab. B.3 aufgelistet.

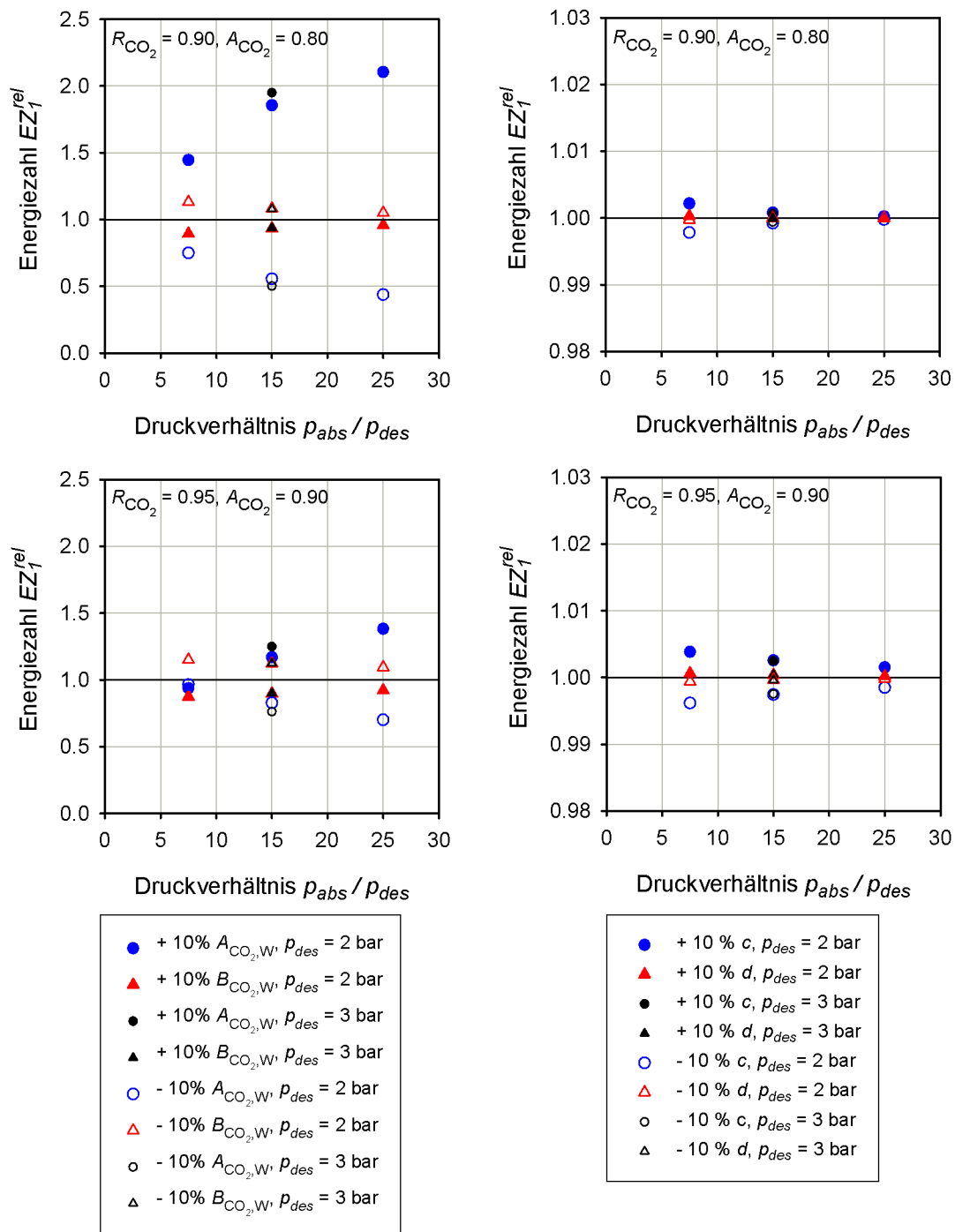
Um die Ergebnisse zusammenfassend darstellen zu können, werden aus den Berechnungen, die einen Bereich für die Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 263$  K bis  $T_{abs} = 293$  K und die vier Druckverhältnisse  $p_{abs}/p_{des} = 15/2$ ,  $p_{abs}/p_{des} = 30/2$ ,  $p_{abs}/p_{des} = 45/3$  sowie  $p_{abs}/p_{des} = 50/2$  abdecken, für die vier Parameter von der Absorptionstemperatur abhängige Zusammenhänge erstellt und diese über die betrachteten Druckverhältnisse aufgetragen. Als Darstellung werden relative Größen gewählt. Die als Bewertungskriterium gewählte Energiezahl  $EZ_1$  sowie die Parameter der beiden betrachteten Größen Henry-Koeffizient und molare Wärmekapazität des idealen Gases werden daher bezogen auf den jeweiligen Wert des Basiswaschmittels dargestellt. Abb. 4.12 zeigt beispielhaft für eine Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 283$  K die Auswirkungen der Auslenkung der jeweiligen Parameter um  $\pm 10\%$  für zwei Kombinationen aus Abtrenngrad  $R_{CO_2}$  und Ausbeute  $A_{CO_2}$ .

Eine Auslenkung des Lageparameters  $A_{CO_2,W}$  des Henry-Koeffizienten bedeutet eine Änderung des absoluten Wertes dieser Größe. Somit hat die Erniedrigung um 10% einen geringeren Henry-Koeffizienten und damit eine bessere Löslichkeit des  $CO_2$  zur Folge, was in einer zum Basiswaschmittel niedrigeren Energiezahl  $EZ_1$  resultiert. Für den Steigungsparameter  $B_{CO_2,W}$  gilt allgemein, dass eine Erniedrigung dieses Parameters einen flacheren Verlauf des Henry-Koeffizienten mit der Temperatur zur Folge hat und so der Unterschied der Löslichkeit bei Absorptions- und Desorptionsbedingungen geringer ist. Dies bedeutet bei gleicher Absorptionstemperatur im Rahmen des abstrahierten Modellprozesses eine erschwerte Desorption in Form einer höheren Desorptionstemperatur. Dies ist an einer höheren Energiezahl  $EZ_1$  im Vergleich zum Basiswaschmittel zu erkennen. Analoges gilt für eine Erhöhung des Lage- und Steigungsparameters. Je steiler daher der Verlauf des Henry-Koeffizienten und damit je größer der Lageparameter  $B_{CO_2,W}$  ist, desto geringer ist die Energiezahl  $EZ_1$ . Damit verbunden ist die Aussage, dass dem Waschmittel eine bessere Leistungsfähigkeit im abstrahierten Modellprozess zugeordnet werden kann. Diese und die zuvor beschriebenen Abhängigkeiten werden durch die in Abb. 4.12 dargestellten Untersuchungen wiedergegeben.

Neben den drei betrachteten Druckverhältnissen mit einem Desorptionsdruck  $p_{des} = 2$  bar und verschiedenen Absorptionsdrücken wird auch ein Druckverhältnis mit einem Desorptionsdruck  $p_{des} = 3$  bar betrachtet, das denselben Wert wie das mittlere der drei Druckverhältnisse  $p_{abs}/p_{des} = 30/2$  aufweist. Aus Abb. 4.12 ist zu erkennen, dass nicht der Absolutwert des Absorptionsdrucks, sondern das Druckverhältnis zwischen Absorptions- und Desorptionsdruck entscheidend ist.

Der Einfluss der Parameterauslenkung für den Henry-Koeffizienten ist bei der Kombination aus einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$  stärker ausgeprägt als bei der Kombination bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.95$

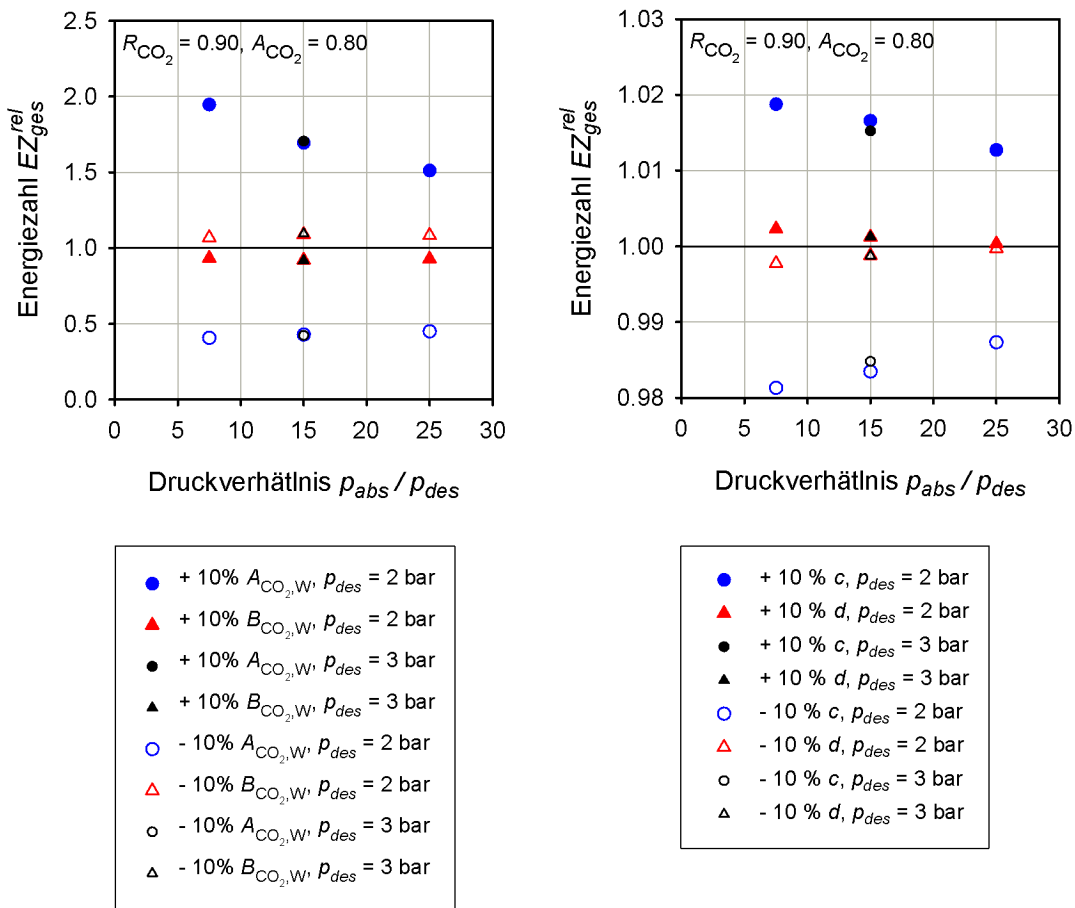




**Abbildung 4.12:** Relative Energiezahlen  $EZ_1$  in Abhängigkeit des Druckverhältnisses  $p_{abs}/p_{des}$  für eine Auslenkung um  $\pm 10\%$  der Parameter für den Henry-Koeffizienten (links) und der molaren Wärmekapazität des idealen Gases (rechts) bei einer Absorptionstemperatur  $T_{abs} = 283 \text{ K}$ , bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.80$  (oben) sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.95$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.90$  (unten)

und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.90$ . Im Gegensatz dazu ist ein gegenteiliges Bild für die molare Wärmekapazität des idealen Gases festzustellen.

Aus Abb. 4.12 ist für beide Kombinationen aus Abtrenngrad  $R_{\text{CO}_2}$  und Ausbeute  $A_{\text{CO}_2}$  eine größere Auswirkung bei der Variation des Henry-Koeffizienten zu sehen als bei der molaren Wärmekapazität. Da mit der Energiezahl  $EZ_1$  nur die Differenzen der Energieströme berücksichtigt wird, ist in Abb. 4.13 zusätzlich die Auftragung für die Energiezahl  $EZ_{ges}$  dargestellt.



**Abbildung 4.13:** Relative Energiezahlen  $EZ_{ges}$  in Abhängigkeit des Druckverhältnisses  $p_{abs}/p_{des}$  für eine Auslenkung um  $\pm 10\%$  der Parameter für den Henry-Koeffizienten (links) und der molaren Wärmekapazität des idealen Gases (rechts) bei einer Absorptionstemperatur  $T_{abs} = 283$  K sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.80$

Auch in dieser Auftragung ist zu erkennen, dass die Auswirkung der Parameteränderung des Henry-Koeffizienten größer ist. Zwar sind die beobachteten Auswirkungen auf die Energiezahl  $EZ_{ges}$  aus Abb. 4.13 größer als diejenigen, die für die Energiezahl  $EZ_1$  in Abb. 4.12 beobachtet werden können. Jedoch liegen auch nach Abb. 4.13 die Ergebnisse für die Auslenkung der Parameter der molaren Wärmekapazität des idealen Gases

lediglich in einem Bereich von  $\pm 0.02$  um den Wert des Basiswaschmittels, wohingegen für die Auslenkung der Parameter des Henry-Koeffizienten Änderungen von  $-0.59$  bis  $+0.95$  erhalten werden.

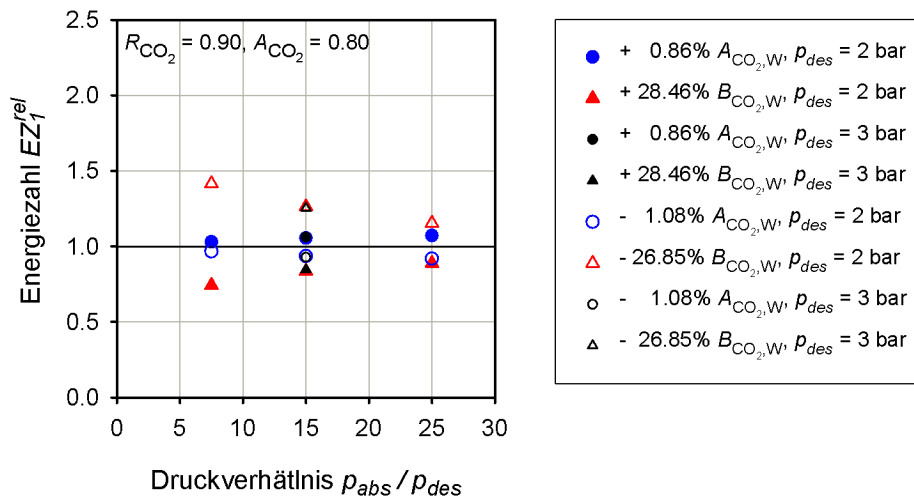
Im Gegensatz zu Abb. 4.12 ist für die Auftragung der Energiezahl  $EZ_{ges}$  in Abb. 4.13, wie auch schon bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der realen Waschmittel in Abb. 4.8, eine gegenteilige Abhängigkeit vom Druckverhältnis gegeben. Der Grund hierfür liegt in der Definition der beiden Energiezahlen. Bei der Energiezahl  $EZ_1$  wird eine ideale Verrechnung der ab- und zuzuführenden Energieströme vorgenommen werden, was bei der Energiezahl  $EZ_{ges}$  nicht der Fall ist. Damit können zwar die Unterschiede der berücksichtigten Wärmeströme mit verschiedenen Vorzeichen abnehmen, obwohl die Summe der Beträge ansteigt. Beide Energiezahlen haben ihre Berechtigung, unterscheiden sich aber in ihrer Aussage. Soll der Gesamtenergiebedarf in den Vordergrund gestellt werden, so sollte die Energiezahl  $EZ_{ges}$  verwendet werden. Ist eine Beurteilung in Richtung eines idealen Wärmeverbundes interessant, so ist die Energiezahl  $EZ_1$  zu betrachten.

Zu beachten ist beim Vergleich der Auswirkung der Parameterauslenkung auf den Henry-Koeffizienten und die molare Wärmekapazität des idealen Gases, dass die Variation der Parameter des Henry-Koeffizienten um  $\pm 10\%$  eine stärkere Änderung des Absolutwertes zur Folge hat, wie Tab. 4.5 zeigt.

**Tabelle 4.5:** Änderung des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  von  $CO_2$  im hypothetischen Waschmittel durch eine Parameterauslenkung um  $\pm 10\%$  bei einer Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 283$  K im Vergleich zum Wert des Basiswaschmittels von  $H_{CO_2,BW} = 104.02$  bar

	$+10\%A_{CO_2,W}$	$-10\%A_{CO_2,W}$	$+10\%B_{CO_2,W}$	$-10\%B_{CO_2,W}$
$H_{CO_2,W}$ in bar	314.67	34.38	100.67	107.47
Auslenkung	202.5%	-22.1%	-9.7%	3.4%

So ist aufgrund der logarithmischen Darstellung des Henry-Koeffizienten ein großer Variationsbereich des Henry-Koeffizienten die Folge, was z. B. an den sehr hohen relativen Energiezahlen für die Auslenkung von  $+10\%$  des Lageparameters  $A_{CO_2,W}$  oben links in Abb. 4.12 zu sehen ist. Daher werden in einer weiteren Betrachtung die Auslenkung des Lage- und Steigungsparameters nun so angepasst, dass eine Änderung des Absolutwertes bei der betrachteten Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 283$  K von  $\pm 10\%$  erreicht wird. Die mit diesen Auslenkungen erhaltenen Werte für die Energiezahl  $EZ_1$  sind in relativer Darstellung in Abb. 4.14 für eine Absorptionstemperatur  $T_{abs} = 283$  K bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$  in Abhängigkeit des Druckverhältnisses gezeigt. Die hierfür verwendeten Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases und des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  sind im Anhang B.2 in Tab. B.4 angegeben.



**Abbildung 4.14:** Relative Energiezahlen  $EZ_1$  in Abhängigkeit des Druckverhältnisses  $p_{abs}/p_{des}$  für die angegebenen Auslenkungen der Parameter des Henry-Koeffizienten bei einer Absorptionstemperatur  $T_{abs} = 283\text{ K}$  sowie bei einem Abtrenngrad von  $R_{CO_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{CO_2} = 0.80$

Die notwendigen Auslenkungen des Lage- und Steigungsparameters, um eine Auslenkung des Henry-Koeffizienten zu erreichen, so dass dessen Absolutwert um  $\pm 10\%$  variiert wird, sind für jede Auslenkung unterschiedlich. So muss für den Steigungsparameter eine größere Auslenkung vorgenommen werden, als für den Lageparameter. Somit ist für eine vergleichbare Änderung des Absolutwertes des Henry-Koeffizienten eine größere Änderung des Steigungsparameters notwendig, die wiederum eine größere Änderung der Energiezahl  $EZ_1$  zur Folge hat. Betrachtet man als Beurteilungsgröße des Einflusses daher den absoluten Wert des Henry-Koeffizienten und nicht dessen natürlichen Logarithmus, so kann durch den Steigungsparameter ein größerer Effekt erzielt werden, als durch den Lageparameter. Verglichen mit den entsprechenden Auswirkungen einer Auslenkung von  $\pm 10\%$  der Parameter für die molare Wärmekapazität des idealen Gases in Abb. 4.12 ist der Einfluss der Parameter des Henry-Koeffizienten weiterhin dominierend.

Zusammenfassend lässt sich aus der Untersuchung des hypothetischen Waschmittels festhalten, dass der abstrahierte Modellprozess einen stärkeren Einfluss durch den Henry-Koeffizienten und damit das Löslichkeitsverhalten vorhersagt. Es ist daher gerechtfertigt dem Löslichkeitsverhalten bei der Waschmittelsuche, zum mindestens in einer frühen Phase, mehr Beachtung zu schenken. Wie der abstrahierte Modellprozess zur Waschmittelsuche eingesetzt werden kann, wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

#### 4.5.4 Anwendung

Die Anwendung des vorgestellten Ansatzes wird nun an zwei Beispielen gezeigt. Im ersten Beispiel soll ausgehend eines bestehenden Waschmittels ermittelt werden, welche Parameteränderungen notwendig sind, um einen spezifizierten Effekt zu erzielen. Im zweiten Fall wird für ein vorgegebenes Waschmittel ein Additiv gesucht mit dem Ziel bestimmte Veränderungen zu erreichen. Die Berechnungen in diesem Abschnitt werden abweichend zu den bisherigen Untersuchungen mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson durchgeführt<sup>10</sup>.

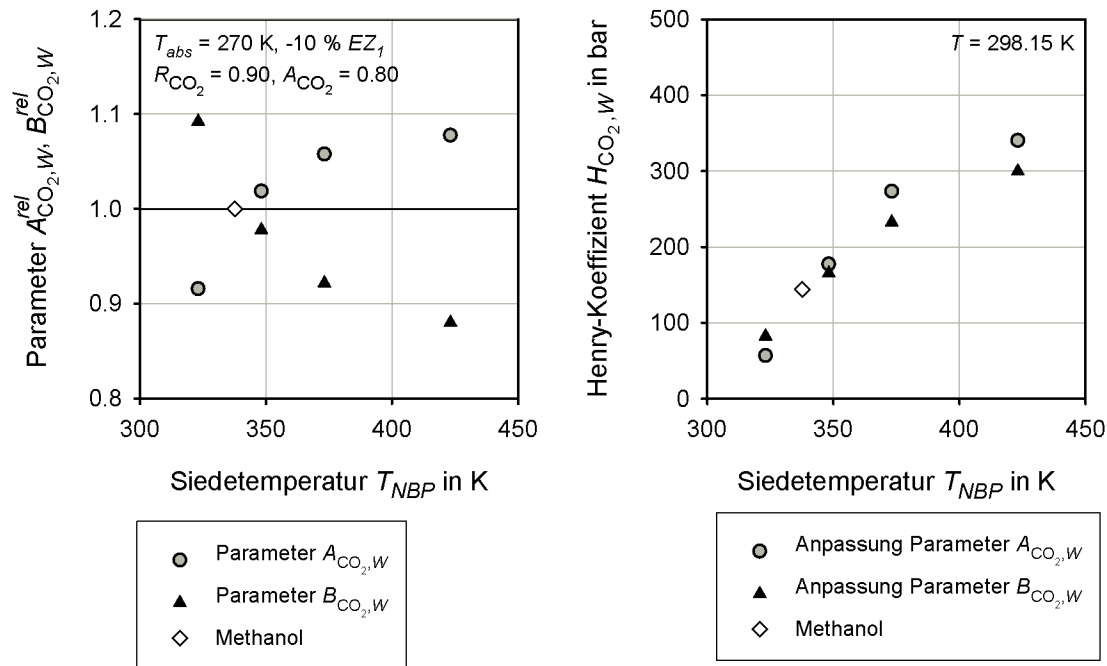
**Beispiel 1: Waschmittelsuche** Angelehnt an die Arbeiten von Bardow et al. [33] und Oyarzún et al. [58] wird als Beispiel die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) von Wassertoff ( $\text{H}_2$ ) aus dem Bereich der Synthesegasaufarbeitung gewählt. Das Feed ist ein äquimolares Gemisch beider Gase und weist einen Molenstrom von  $\dot{N} = 10 \text{ mol/s}$  auf. Analog zu Oyarzún et al. [58] wird die Absorption bei einem Druck von  $p_{abs} = 20 \text{ bar}$  und die Desorption bei einem Druck von  $p_{des} = 1 \text{ bar}$  durchgeführt. Da die Absorptionstemperatur in der genannten Literaturstelle nicht explizit angegeben wird, wird zur Berechnung hier eine Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 270 \text{ K}$  gewählt. Ausgehend von Methanol ( $\text{MeOH}$ ) werden vier hypothetische Waschmittel erzeugt, die sich in ihrer Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013 \text{ bar}$  unterscheiden. Für diese werden folgende Werte  $T_{NBP} = 323.15 \text{ K}$ ,  $T_{NBP} = 348.15 \text{ K}$ ,  $T_{NBP} = 373.15 \text{ K}$  und  $T_{NBP} = 423.15 \text{ K}$  eingesetzt.

Ziel ist es die Energiezahl  $EZ_1$  um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol basierend auf Literaturwerten zu senken. Dazu werden separat der Lageparameter  $A_{\text{CO}_2,W}$  und der Steigungsparameter  $B_{\text{CO}_2,W}$  des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel variiert, wobei der Henry-Koeffizient von  $\text{H}_2$  im Waschmittel nicht verändert wird. Der Henry-Koeffizient  $H_{\text{H}_2,\text{MeOH}}$  von  $\text{H}_2$  in Methanol wird auf Grundlage einer temperaturabhängigen Korrelation aus Descamps2005 [75] in die für die Modellierung notwendige Form gebracht.

Die Berechnungen werden mit dem abstrahierten Modellprozess bei einem Abtrenngrad von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und einer Ausbeute von  $A_{\text{CO}_2} = 0.80$  durchgeführt. Die Anpassung des jeweiligen Parameters des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel erfolgt ebenfalls in der Programmierumgebung MATLAB<sup>®</sup>. Zur Lösung des nicht-linearen Problems wird die Suche nach den kleinsten Fehlerquadraten und der *Trust-Region-Reflective Least Squares* Algorithmus verwendet, wobei als Zielfunktion die Differenz der Energiezahl  $EZ_1$  zum Wert des Referenzfalls multipliziert mit dem Faktor 0.9 verwendet wird.

<sup>10</sup>Die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson wird anstelle derjenigen nach Soave-Redlich-Kwong verwendet, um die Funktionalität und flexible Anpassung des abstrahierten Modellprozesses zu testen. Die Unterschiede in den Berechnungen mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong sind vernachlässigbar, wie Abb. 4.9 zeigt.

In Abb. 4.15 sind in Abhängigkeit der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar die so ermittelten Werte für den Lageparameter  $A_{CO_2,W}$  und den Steigungsparameter  $B_{CO_2,W}$  des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  von  $CO_2$  im Waschmittel als relative Größen bezogen auf die Referenz Methanol dargestellt. Zur Verdeutlichung des Ausmaßes der Parameteränderung sind in Abb. 4.15 rechts zusätzlich noch die Werte des Henry-Koeffizienten bei  $T = 298.15$  K angegeben.

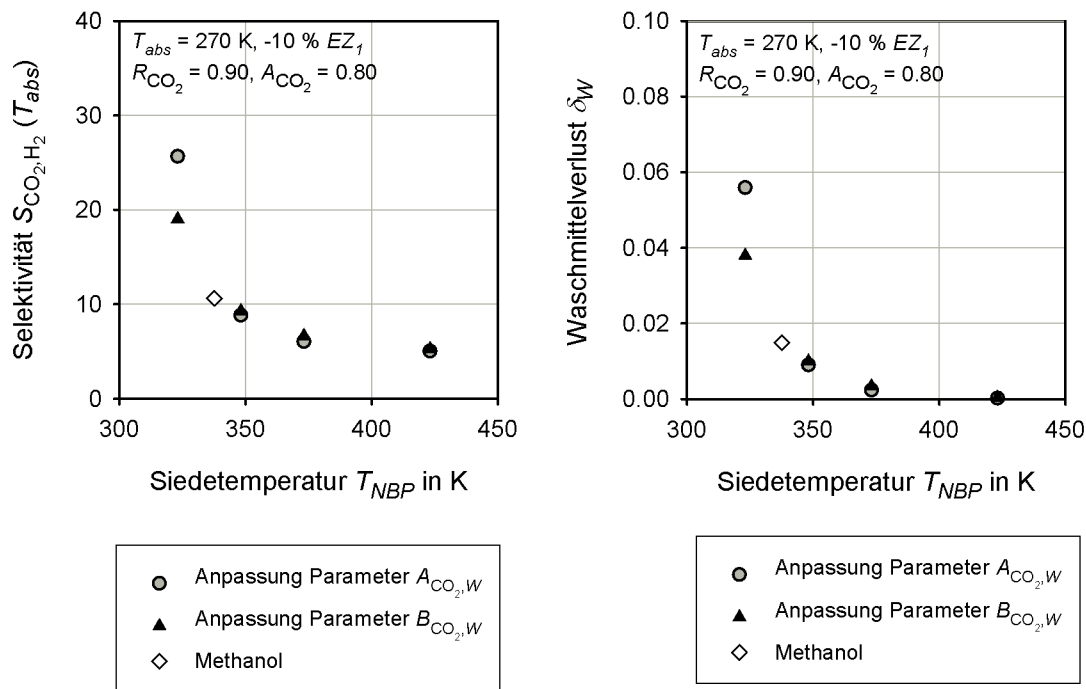


**Abbildung 4.15:** Notwendige Auslenkung des Lageparameters  $A_{CO_2,W}$  und des Steigungsparameters  $B_{CO_2,W}$  des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  von  $CO_2$  im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl  $EZ_1$  um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten (links) und mit diesen Parametersätzen berechnete Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  von  $CO_2$  im Waschmittel bei einer Temperatur von  $T = 298.15$  K (rechts) jeweils in Abhängigkeit der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar des Waschmittels

Aus dem linken Diagramm in Abb. 4.15 ist zu erkennen, dass für Werte der Siedetemperatur des Waschmittels kleiner als die Siedetemperatur von Methanol mit  $T_{NBP} = 337.65$  K eine Erhöhung des Steigungsparameters  $B_{CO_2,W}$  oder eine Absenkung des Lageparameters  $A_{CO_2,W}$  notwendig ist. Für Waschmittel mit einer größeren Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar als die Referenz Methanol wird das gegenteilige Verhalten beobachtet. Generell ist eine Zunahme des notwendigen Lageparameters  $A_{CO_2,W}$  mit steigender Siedetemperatur  $T_{NBP}$  und eine Abnahme des Steigungsparameters  $B_{CO_2,W}$  festzustellen. Letzteres ist gleichbedeutend mit einem flacheren Verlauf des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$ . Das rechte Diagramm in Abb. 4.15 zeigt die mit den so erhaltenen Parametersätzen ermittelten Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2,W}$  bei einer Temperatur

von  $T = 298.15$  K. Es ist dabei eine Zunahme des Wertes des Henry-Koeffizienten mit der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  des Waschmittels zu erkennen.

Zur detaillierten Analyse sind in Abb. 4.16 noch die Selektivität  $S_{CO_2, H_2}$  bei Absorptionstemperatur  $T_{abs}$  nach Gl. (4.6) und der Waschmittelverlust  $\delta_W$  nach Gl. (4.7) graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.16:** Berechnete Selektivität  $S_{CO_2, H_2}$  bei der Absorptionstemperatur  $T_{abs} = 270$  K (links) und Waschmittelverlust  $\delta_W$  (rechts) in Abhängigkeit der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar des Waschmittels bei der Auslenkung des Lageparameters  $A_{CO_2, W}$  und des Steigungsparameters  $B_{CO_2, W}$  des Henry-Koeffizienten  $H_{CO_2, W}$  von  $CO_2$  im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl  $EZ_1$  um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten

Beide Größen zeigen ein ähnliches Verhalten und fallen mit zunehmender Siedetemperatur des Waschmittels ab. Es lässt sich damit sagen, dass mit steigendem Wert der Siedetemperatur über den daraus abgeschätzten Verlauf des Sättigungsdampfdrucks wie erwartet eine geringere Flüchtigkeit des Waschmittels und damit auch des Waschmittelverlustes vorhergesagt wird. Außerdem wirkt sich der Effekt in der Hinsicht positiv aus, dass eine geringere Selektivität des Waschmittels für  $CO_2$  gegenüber dem Trägergas  $H_2$  ausreichend ist. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung aus Abb. 4.15 für die ermittelten Verläufe der Henry-Koeffizienten. Auf Grundlage dieser Untersuchung kann gesagt werden, dass bei konstant gehaltener Molmasse  $\bar{M}$  und Dichte  $\rho$  bei  $T = 20^\circ C$  sowie Henry-Koeffizient  $H_{H_2, W}$  eine Erhöhung der Siedetemperatur  $T_{NBP}$

des Waschmittels über die Veränderung der abgeschätzten kritischen Daten und dem Verlauf des Sättigungsdampfdrucks dazu führt, dass eine geringere Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  und damit einhergehender niedriger Selektivität akzeptiert werden kann.

Im nächsten Schritt sollen nun beide Parameter gleichzeitig angepasst werden. Dafür ist eine zweite Bedingung notwendig, für die hier der Restgehalt an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG gewählt und auf den Wert von  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}} = 0.002$  festgelegt wird. Die Berechnung wird mit den durch Variation der Siedetemperatur  $T_{\text{NBP}}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar erzeugten Waschmitteln durchgeführt. Dabei bleiben die übrigen Vorgaben im Vergleich zu oben unverändert. Als Ergebnis werden die in Tab. 4.6 aufgelisteten Parameter für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel erhalten.

**Tabelle 4.6:** Ermittelte Parameter des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl  $EZ_1$  um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten und Restgehalt an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG von  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}} = 0.002$

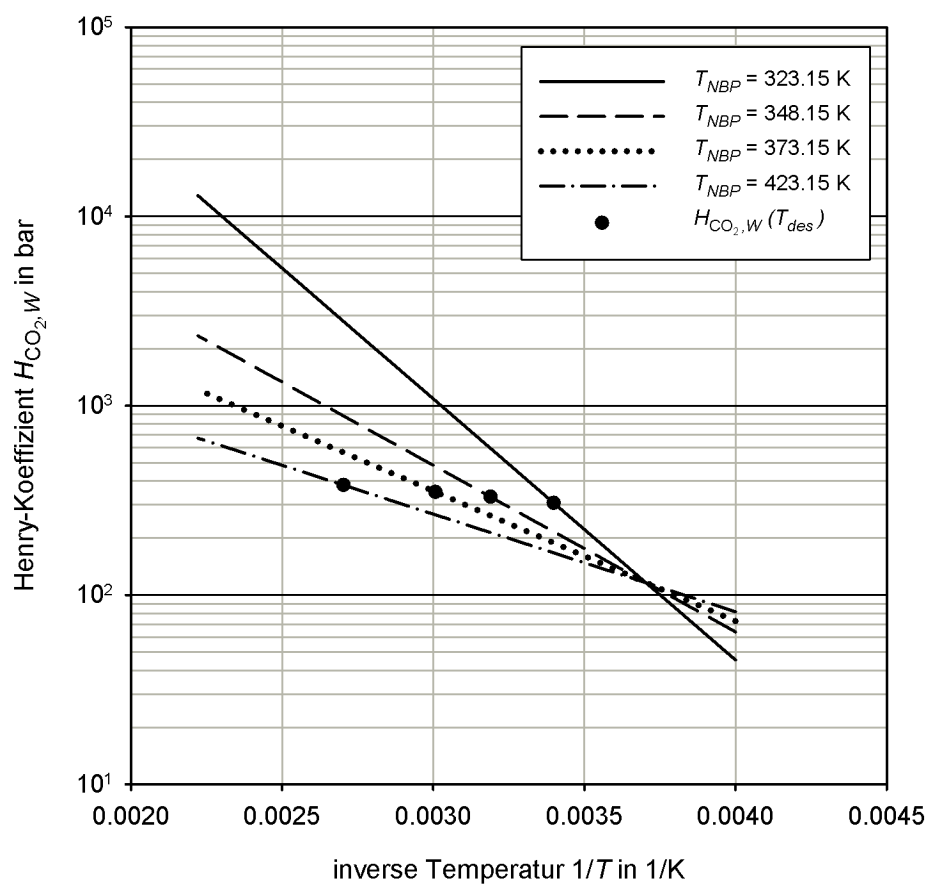
$T_{\text{NBP}}$ in K	$A_{\text{CO}_2,W}$	$B_{\text{CO}_2,W}$	$\dot{N}^{WM}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	$T_{\text{des}}$ in K
323.15	16.5212	-3176.64	251.43	294.23
348.15	12.2576	-2025.09	250.95	313.53
373.15	10.6124	-1581.07	250.60	332.53
423.15	9.1491	-1186.47	250.14	369.95

Wie in Tab. 4.6 zu sehen, unterscheiden sich die ermittelten Molenströme  $\dot{N}^{WM}$  für das Waschmittel nur geringfügig. Dies ist dadurch bedingt, dass über den vorgegebenen Wert des Abtrenngrads von  $R_{\text{CO}_2} = 0.90$  und den konstanten Absorptionsbedingungen mit  $T_{\text{abs}} = 270$  K und  $p_{\text{abs}} = 20$  bar der Wert für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  bei der Absorptionstemperatur  $T_{\text{abs}}$  festgelegt wird. Dies ist auch in der Auftragung in Abb. 4.17 zu sehen, da sich die sich aus den Parametern in Tab. 4.6 ergebenden Verläufe für den Henry-Koeffizienten bei  $T_{\text{abs}} = 270$  K schneiden.

Über die Massenbilanz und den vorgegebenen Restgehalt an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG von  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}} = 0.002$  liegt damit der Waschmittelstrom  $\dot{N}^{WM}$  fest. Die geringfügigen Schwankungen rühren daher, dass der Verlauf des Henry-Koeffizienten noch frei ist, jedoch durch die vergleichsweise geringen Molanteile  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}}$  nur geringe Auswirkungen auf den Molenstrom des Waschmittels zur Folge haben. Als freie und anpassbare Größe verbleibt der Wert des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  bei der Desorptionstemperatur  $T_{\text{des}}$ .

Wie Abb. 4.17 zeigt, wird mit zunehmender Siedetemperatur  $T_{\text{NBP}}$  des Waschmittels ein flacherer Verlauf für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  ermittelt. Die Verbindung zwischen der Siedetemperatur  $T_{\text{NBP}}$  mit dem Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,W}$  ist über





**Abbildung 4.17:** Henry-Koeffizient  $H_{CO_2,W}$  von  $CO_2$  im Waschmittel berechnet mit den Parametern aus Tab. 4.6 in Abhängigkeit der Temperatur und Wert bei der Desorptionstemperatur  $T_{des}$  aus Tab. 4.6

den Sättigungsdampfdruck  $p_s$  des Waschmittels in den Gleichungen zur Bestimmung des Phasengleichgewichts gegeben. Da im Gegensatz zur vorherigen Untersuchung, bei der nur einer der beiden Parameter des Henry-Koeffizienten verändert wird, hier über die Vorgabe des Restgehalts  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}}$  an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG der Henry-Koeffizient  $H_{\text{CO}_2, W}$  von  $\text{CO}_2$  im Waschmittel indirekt fixiert ist, können die Kurven bei der Anpassung nur um den Punkt  $T = 270 \text{ K}$  gedreht werden. Analog zu obiger Untersuchung kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Siedetemperatur  $T_{\text{NBP}}$  ein flacherer Verlauf des Henry-Koeffizienten mit der Temperatur notwendig ist.

Als Fazit bei der Untersuchung unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen kann daher für die Waschmittelsuche ausgehend von Methanol mit dem Ziel die Energiezahl  $EZ_1$  um 10% zu reduzieren, festgehalten werden, dass je höher die Siedetemperatur bei vergleichbarer Molmasse ist, desto flacher muss der Verlauf des Henry-Koeffizienten mit der Temperatur sein. So kann anhand dieser Betrachtung abgeschätzt werden, in welchen Bereichen für die Siedetemperatur bei vorgegebenem Henry-Koeffizienten bei Absorptionsbedingungen gesucht werden sollte. Anhand der experimentellen Bestimmung des Henry-Koeffizienten im relevanten Bereich der Desorptionstemperatur kann dann geprüft werden, ob die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten passend ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur die Siedetemperatur  $T_{\text{NBP}}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013 \text{ bar}$  variiert wurde und die Molmasse  $\bar{M}$  sowie vorgegebene Dichte  $\rho$  bei  $T = 20 \text{ °C}$  konstant gehalten wurden.

Die Auswirkung dieser Variation auf den Sättigungsdampfdruck und die kritischen Daten, d. h. auf die in die Berechnung eingehenden Reinstoffdaten<sup>11</sup>, wird über das verwendete Abschätzvorgehen möglichst realitätsgetreu abgebildet. Ein so gefundener Waschmittelkandidat kann dann in einer detaillierten Prozessrechnung oder in experimentellen Untersuchungen weiter auf die Eignung seines Einsatzes für die Lösung der Trennaufgabe durch physikalische Absorption geprüft werden.

Werden die oben vorgestellten Untersuchungen mit der Energiezahl  $EZ_{\text{ges}}$  durchgeführt, die im Gegensatz zur Energiezahl  $EZ_1$  die Absolutbeträge der Wärmeströme beinhaltet, so ist, wie bereits in Abschnitt 4.5.3 diskutiert, analog dazu der entgegengesetzte Effekt wie bei der hier verwendeten Energiezahl  $EZ_1$  zu beobachten. Die Entscheidung, welche der beiden Energiezahlen verwendet wird, hängt, wie bereits oben erwähnt, von der gewünschten Zielsetzung ab. Wird eine Aussage basierend auf einem idealisierten perfekten Wärmeverbund angestrebt, so ist die Energiezahl  $EZ_1$  zu verwenden, wohingegen für Aussagen bezüglich des Gesamtenergiebedarfs die Energiezahl  $EZ_{\text{ges}}$  herangezogen werden sollte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem abstrahierten Modellprozess die Untersuchung des Einflusses einzelner Größen möglich ist. Wie beispielsweise an der Studie des Einflusses der Siedetemperatur des Waschmittels zu sehen, können anhand des abstrahierten Modellprozesses Bereiche und Tendenzen für das zu suchende Waschmittel festgelegt werden. Beide Studien zeigen, dass es für die getroffenen Aussagen entscheidend

<sup>11</sup>Ausgenommen ist dabei die molare Wärmekapazität des idealen Gases, die ebenfalls unverändert bleibt.

ist, welche Anforderungen an das Waschmittel gestellt werden. Da der abstrahierte Modellprozess flexibel an die jeweilige Fragestellung angepasst werden kann, eignet er sich gut, um im Vorfeld einer Waschmittelsuche Bereiche und Größenordnungen für Stoffgrößen abzustecken und so die Anzahl der experimentell zu untersuchenden Kandidaten einzuschränken.

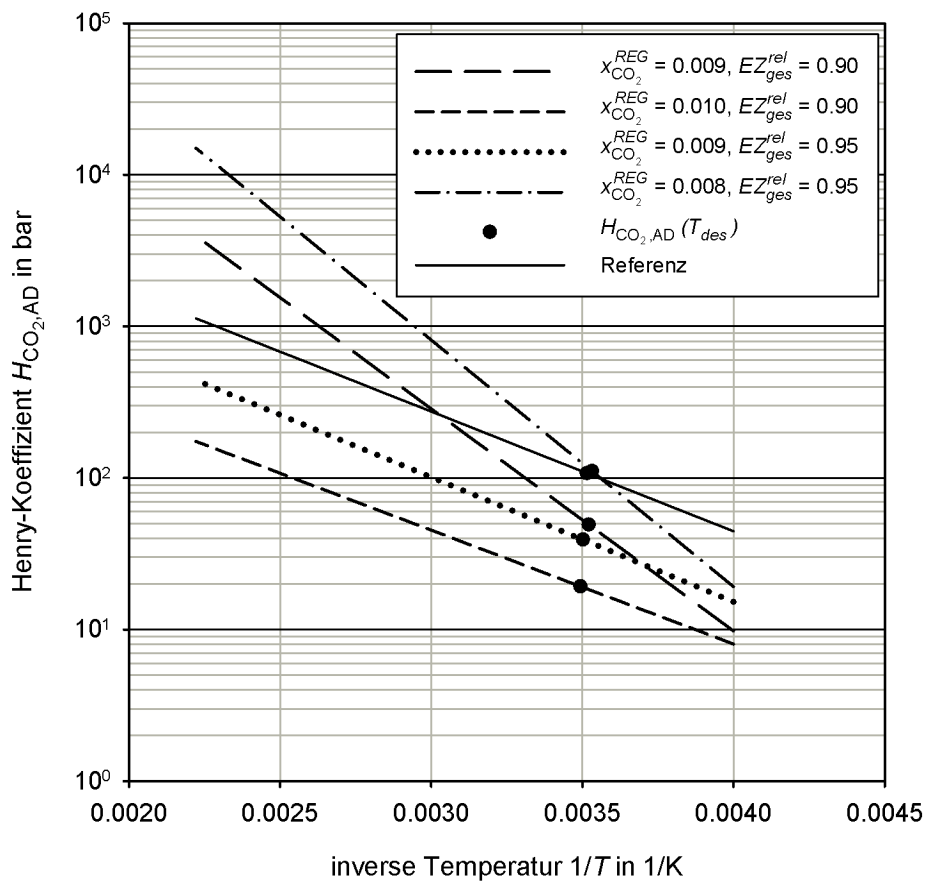
**Beispiel 2: Additiv** Zur Anwendung des abstrahierten Modellprozesses auf die Suche nach einem Additiv wird ein ähnlicher Beispielfall wie für die Suche nach einem neuen Waschmittel in Beispiel 1 verwendet. Als Feed dient wieder ein äquimolares Gemisch aus Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) mit einem Molenstrom von  $\dot{N} = 10 \text{ mol/s}$ . Die Absorptionstemperatur beträgt weiterhin  $T_{abs} = 270 \text{ K}$ . Der Absorptionsdruck wird abweichend zu vorhin zu  $p_{abs} = 50 \text{ bar}$  bei einem Desorptionsdruck von  $p_{des} = 1 \text{ bar}$  gewählt. Als Hauptkomponente des Waschmittels wird Methanol eingesetzt, wobei die notwendigen Stoffdaten wieder der Literatur entnommen werden. Es wird ein Additiv zu Methanol gesucht, das mit einem Molanteil von  $x_{AD} = 0.15$  dem Waschmittel Methanol zugegeben wird. Als Ausgangspunkt der Additivsuche wird das Basiswaschmittel in seiner Definition nach Abschnitt 4.2 verwendet, wobei für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{H}_2, \text{BW}}$  von Wasserstoff im Basiswaschmittel derselbe Zusammenhang wie für Methanol verwendet wird, der auf einer temperaturabhängigen Korrelation aus Descamps2005 [75] basiert. Zum Vergleich wird ein Referenzfall ohne Additiv, nur mit Methanol als Waschmittel, bei den genannten Bedingungen berechnet.

Zur Untersuchung eines möglichen Additivs soll der Verlauf des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{AD}}$  von  $\text{CO}_2$  im Additiv ermittelt werden, der sowohl einen vorgegebenen Restgehalt  $x_{\text{CO}_2}^{REG}$  an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG als auch die Reduzierung der Energiezahl  $EZ_{ges}$  im Vergleich zum Referenzfall um 5% ( $EZ_{ges}^{rel} = 0.95$ ) sowie 10% ( $EZ_{ges}^{rel} = 0.90$ ) erfüllt. Der Henry-Koeffizient der beiden Feedgaskomponenten im gemischten Waschmittel aus Methanol und Additiv wird dabei nach Gl. (2.85) ausgewertet. Es werden je zwei verschiedene Restgehalte  $x_{\text{CO}_2}^{REG}$  sowie zwei relative Energiezahlen  $EZ_{ges}^{rel}$  betrachtet. Die Berechnungen werden in der Programmierumgebung MATLAB<sup>®</sup> analog zum ersten Beispiel durchgeführt, mit dem Restgehalt und der relativen Energiezahl als Zielfunktion. Die Ergebnisse dieser vier Fälle sowie des Referenzfalls mit Methanol sind Tab. 4.7 aufgeführt. Die sich aus den so bestimmten Parametern für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{AD}}$  von  $\text{CO}_2$  im Additiv ergebenden Verläufe sind in Abb. 4.18 in Abhängigkeit der inversen Temperatur und unter Angabe des Wertes des Henry-Koeffizienten bei Desorptionstemperatur  $T_{des}$  dargestellt.

Wie in Abb. 4.18 zu erkennen, schneiden sich wie zuvor im ersten Beispiel zur Waschmittelsuche die Kurven für die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten bei gleichem Restgehalt an  $\text{CO}_2$ , hier von  $x_{\text{CO}_2}^{REG} = 0.009$ , bei der Absorptionstemperatur von  $T_{abs} = 270 \text{ K}$ . Die unterschiedlichen relativen Energiezahlen  $EZ_{ges}^{rel}$  werden durch einen steileren Verlauf für die Reduzierung der Energiezahl  $EZ_{ges}$  um 10% im Vergleich zur Reduzierung um 5% erreicht.

**Tabelle 4.7:** Ermittelte Parameter des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,\text{AD}}$  von  $\text{CO}_2$  im Additiv zur Reduzierung der Energiezahl  $EZ_{\text{ges}}$  um 5% und 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten und vorgegebenem Restgehalt  $x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}}$  an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG

$x_{\text{CO}_2}^{\text{REG}}$	$EZ_{\text{ges}}^{\text{rel}}$	$A_{\text{CO}_2,\text{AD}}$	$B_{\text{CO}_2,\text{AD}}$	$\dot{N}^{\text{WM}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	$T_{\text{des}}$ in K
0.0077	1.00	11.0697	-1818.32	64.89	284.49
0.009	0.90	15.7783	-3374.11	55.41	284.00
0.010	0.90	9.0036	-1730.15	49.90	286.19
0.009	0.95	10.2901	-1891.18	55.44	285.56
0.008	0.95	17.9369	-3745.25	62.34	283.15



**Abbildung 4.18:** Henry-Koeffizient  $H_{\text{CO}_2,\text{AD}}$  von  $\text{CO}_2$  im Additiv berechnet mit den Parametern aus Tab. 4.7 in Abhängigkeit der Temperatur und Wert bei der Desorptionstemperatur  $T_{\text{des}}$  aus Tab. 4.7

Außerdem kann aus diesen Ergebnissen abgeleitet werden, dass je geringer der geforderte Restgehalt an  $\text{CO}_2$  im Strom REG ist, ein umso steilerer Verlauf des Henry-Koeffizienten ermittelt wird. Der Vergleich der beiden Rechnungen bei einer relativen Energiezahl  $EZ_{ges}^{rel} = 0.90$  und  $EZ_{ges}^{rel} = 0.95$  zeigt, dass eine größere Reduzierung der Energiezahl  $EZ_{ges}$  im Vergleich zum Referenzfall einen niedrigeren Absolutwert für den Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2,AD}$  zur Folge hat. Dies ist gleichbedeutend damit, dass eine bessere Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  gefordert wird.

Anstelle des Restgehalts  $x_{\text{CO}_2}^{REG}$  an  $\text{CO}_2$  im regenerierten Strom REG kann z. B. auch der Molanteil an  $\text{CO}_2$  im Strom SOLRICH als Zielfunktion gewählt werden. Ebenso kann statt der Parameter des Henry-Koeffizienten von  $\text{CO}_2$  im Additiv auch derjenige von  $\text{H}_2$  variiert werden oder die Selektivität beider Gase im Additiv.

Zusammenfassend zum zweiten Beispiel der Additivsuche kann gesagt werden, dass es mit Hilfe des abstrahierten Modellprozesses möglich ist, Hinweise auf den Verlauf des Henry-Koeffizienten zu erhalten, der notwendig ist, um eine bestimmte Veränderung zum Referenzfall ohne Additiv zu erzielen. So kann bewertet werden, ob ein möglicher Kandidat als Additiv vielversprechend ist und weiter untersucht werden sollte. Außerdem können Aussagen getroffen werden, welche Größenordnung und Temperaturabhängigkeit beispielsweise der Henry-Koeffizient eines möglichen Additivs aufweisen sollte.

Der abstrahierte Modellprozess eignet sich, wie die beiden Beispiele zeigen, im Vorfeld einer Lösemittelsuche sinnvolle Bereiche sowie Größenordnungen für potentielle Waschmittel und Additive zu diesen zu gewinnen und so unterstützend für eine spätere experimentelle Untersuchung zu wirken. Außerdem kann für eine Komponente ein sinnvoller Einsatzbereich bezüglich Temperatur und Druck in einem großtechnischen Absorptionsprozess ermittelt werden.

Generell ist bei den Aussagen, die anhand von Betrachtungen mit dem abstrahierten Modellprozess getroffen werden, zu beachten, dass diese nur auf Grundlage der getroffenen Annahmen gültig sind und zu einer abschließenden Beurteilung immer eine detaillierte Prozessrechnung durchgeführt werden muss. Ist eine bestimmte Komponentengruppe bekannt, die untersucht werden soll, so kann die Aussage des abstrahierten Modellprozesses auch dahingehend verbessert werden, dass ein spezifisch besser geeignetes Stoffdatenmodell, wie z. B. PC-SAFT, verwendet wird. Dies gilt vor allem dann, wenn der Fokus nicht mehr auf der detaillierten Untersuchung des Henry-Koeffizienten liegt, wie es jedoch expliziter Gegenstand dieser Arbeit ist.

Es lässt sich damit zusammenfassend sagen, dass der entwickelte Ansatz mit dem abstrahierten Modellprozess in der Lage ist, die angestrebte Charakterisierung von Waschmitteln zu ermöglichen sowie den Einfluss einzelner Stoffeigenschaften auf einen physikalischen Absorptionsprozess zu zeigen. Des Weiteren können, wie gefordert, Aussagen getroffen werden, in welche Richtung sich die Suche nach neuen Waschmitteln oder Additiven zu bestehenden Waschmitteln bewegen sollte.



# 5 Experimentelle Untersuchung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird eine Phasengleichgewichtsapparatur zur Vermessung von Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten für Stoffsysteme aus dem Bereich der physikalischen und chemischen Absorption ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Zur Auslegung wird eine Liste möglicher zu untersuchender Komponenten erstellt, anhand derer die Auslegung durchgeführt wird. Diese umfasst neben den bei Standardbedingungen gasförmigen Stoffen Kohlenstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Sauerstoff als physikalische Waschmittel Methanol, NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), PC (Propylencarbonat) sowie PEG250 (Polyethylenglycoldimethylether) und als Stellvertreter für chemische Waschmittel MEA (2-Aminoethanol), MDEA (2,2'-Methyliminodiethanol) und Piperazin (Hexahydro-1,4-diazin). Zusätzlich werden noch als Repräsentant für Kohlenwasserstoffe Oktan (n-Okтан) und als halogenierter Kohlenwasserstoff Chlorokтан (1-Chlorokтан) sowie zum Reinigen der Apparatur Aceton in der Aufstellung berücksichtigt.

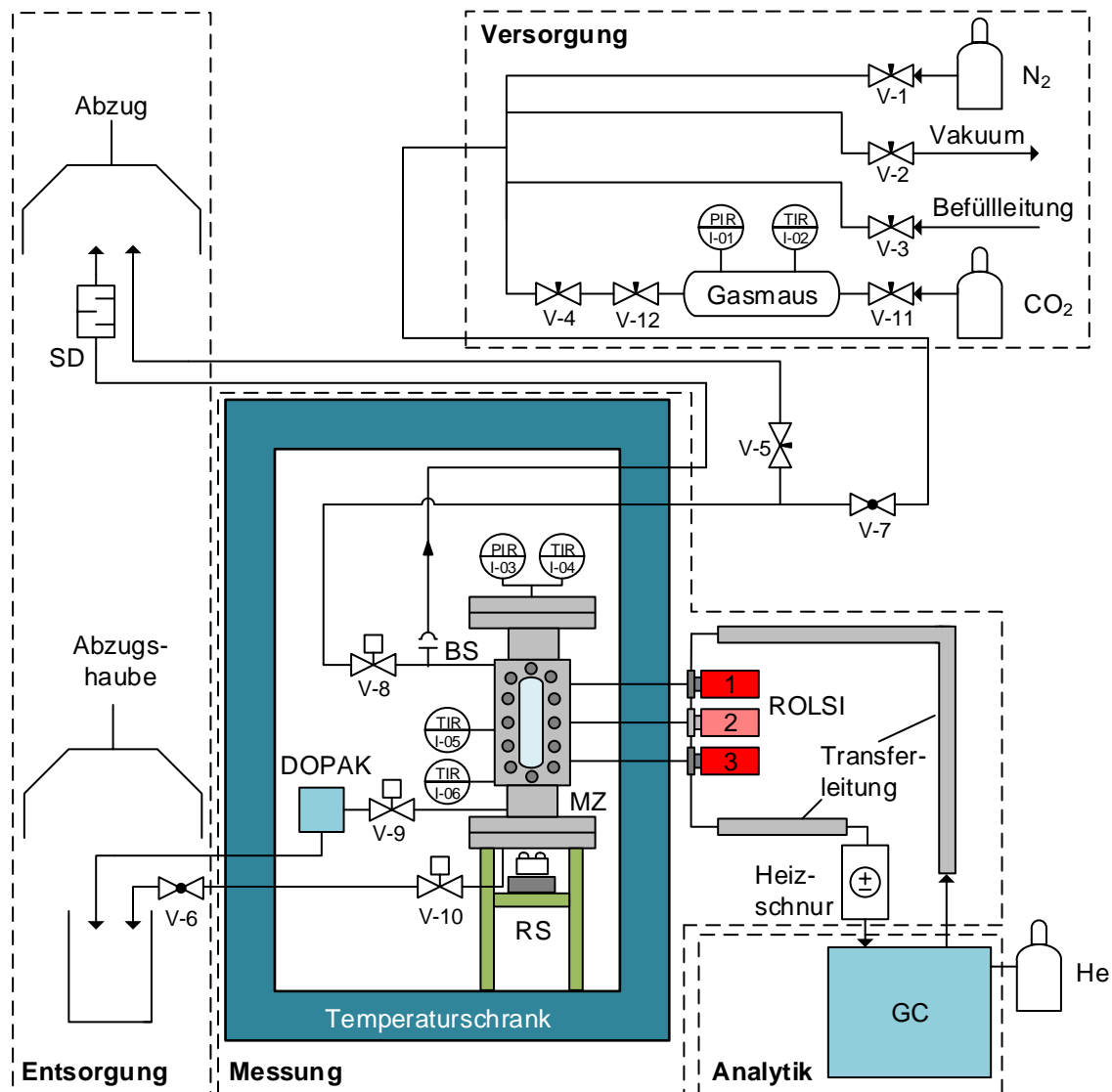
Als Auslegungsbedingungen werden folgende Kriterien gewählt:

- Temperatur:  $T = -20$  bis  $180^\circ\text{C}$
- Druck: maximaler Betriebsdruck von  $p = 75$  bar mit einem Auslegungsdruck von  $p = 100$  bar
- Beständigkeit gegen die eingesetzten Medien
- Phasengrenzfläche(n) einsehbar
- Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung durch Rühren
- Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode
- Messung von Druck und Temperatur im Phasengleichgewicht
- Beprobung aller im Gleichgewicht auftretenden Phasen
- Analyse dieser mittels Gaschromatographie und Titration

Der gewählte Druck- und Temperaturbereich ergibt sich aus gängigen Absorptions- und Desorptionsbedingungen in der großtechnischen Anwendung, wie sie in Abschnitt 2.1 beispielhaft vorgestellt werden. Um die sich im Phasengleichgewicht gebildete Phasengrenzfläche oder bei Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten gebildeten Phasengrenzen beobachten zu können und so eine Beprobung der richtigen Phase sicherzustellen, soll die zu konstruierende Messzelle Sichtfenster aufweisen. Der Nachteil eines komplexeren und damit in der Regel teuren Aufbaus wird in Kauf genommen. Ausgehend vom angestrebten Druckniveau von Drücken bis zu  $p = 100$  bar kann die zu entwickelnde Apparatur im unteren Bereich der Hochdruckanwendungen eingeordnet werden.

## 5.1 Anlagenbeschreibung der Phasengleichgewichtsapparatur

Abb. 5.1 zeigt eine schematische Darstellung der aufgebauten Phasengleichgewichtsapparatur. Das Design der Apparatur orientiert sich an der in Fonseca [27] zur analytischen Messung beschriebenen Apparatur, wobei anstelle einer Messzelle mit variablem Volumen ein weniger komplexer Aufbau mit einem konstanten Volumen umgesetzt wird.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Phasengleichgewichtsapparatur: Messzelle (MZ), Rührsystem (RS), Berstscheibe (BS), Gaschromatograph (GC), Schalldämpfer (SD), ROLSI-Probennehmer (ROLSI), DOPAK-Probennahmesystem (DOPAK)

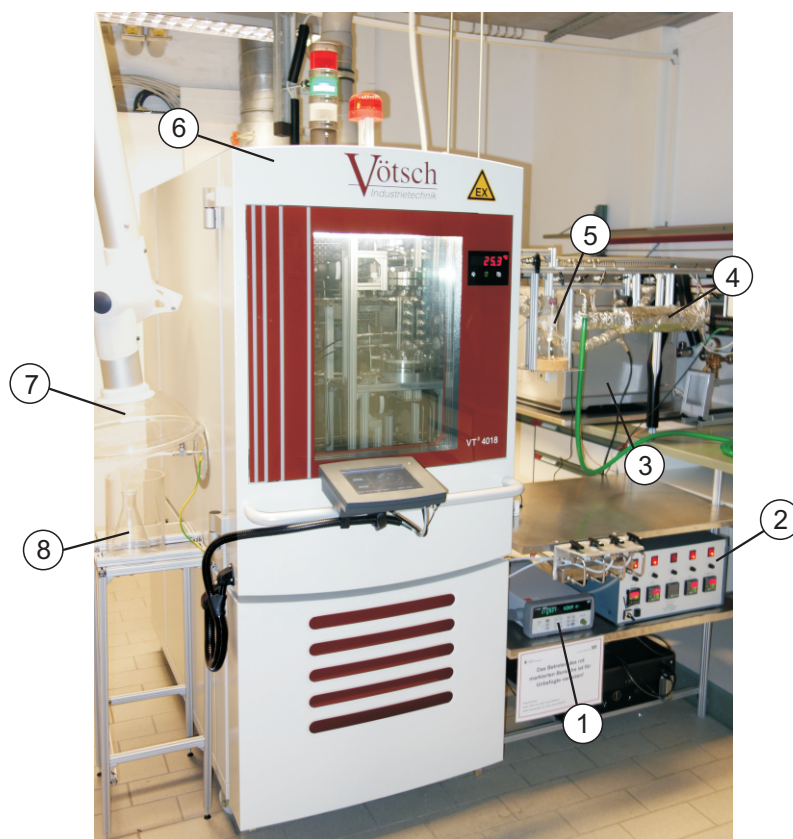


Nach der in Abschnitt 3.1.1 angegebenen Einteilung kann diese Phasengleichgewichtsapparatur in die Kategorie der isothermen analytischen Messmethoden (AnT) eingeordnet werden, wobei auch prinzipiell die Möglichkeit für Messungen nach der isothermen synthetischen Methode (SynT) besteht. Die Anlage kann laut Abb. 5.1 in die vier Bereiche Messung (mit den Probennahmesystemen ROLSI und DOPAK), Analytik, Versorgung und Entsorgung eingeteilt werden.

### 5.1.1 Messung

Der Abschnitt Messung enthält als Kernstück die Messzelle, die sich in einem Temperaturschrank befindet, sowie Vorrichtungen zur Probennahme und zum Rühren.

**Temperaturschrank** Zum Temperieren des Messaufbaus dient ein Temperaturschrank VT<sup>3</sup> 4018/S der Firma *Vötsch Industrietechnik GmbH*, der in Abb. 5.2 dargestellt ist.



**Abbildung 5.2:** Ansicht Phasengleichgewichtsapparatur: Datenlogger (1), ROLSI-Steuerung (2), Gaschromatograph (3), Gasmaus (4), Befüllvorrichtung mit Kolben (5), Temperaturschrank (6), Abzugshaube (7), Ablassvorrichtung mit Kolben und Spritzschutz (8)

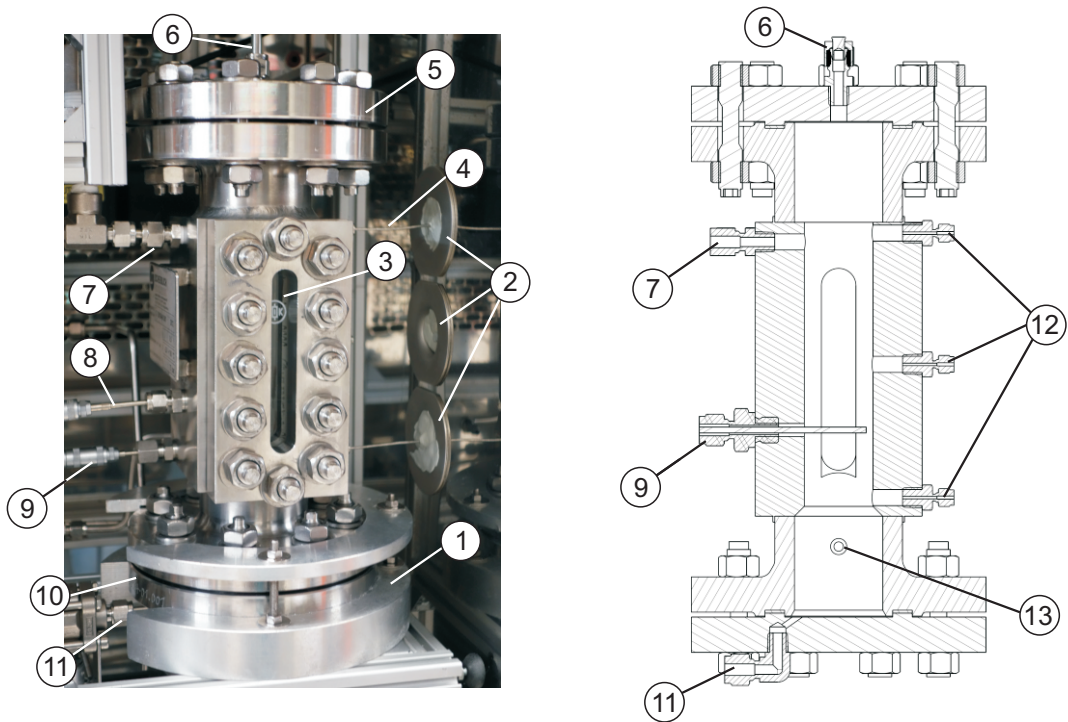
Der Temperaturschrank weist ein Innenvolumen von 190 l auf und umfasst eine Temperaturspanne von  $T = -40\text{ °C}$  bis  $T = 180\text{ °C}$ , wobei eine maximale zeitliche Abweichung von  $\pm 0.1\text{ K}$  bis  $\pm 0.5\text{ K}$  und eine maximale örtliche von  $\pm 0.5\text{ K}$  bis  $\pm 1.5\text{ K}$  laut Hersteller gewährleistet wird. Da unter den in der Komponentenliste zur Auslegung aufgeführten Komponenten auch Substanzen enthalten sind, die mit Luft eine explosionsfähige Atmosphäre durch Überschreiten der unteren oder Unterschreiten der oberen Explosionsgrenze bilden können, sind zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen notwendig. Auf Grundlage der Komponentenliste und des Messaufbaus wird in Absprache mit der Firma Vötsch eine Einstufung des Schrankinneren als Zone 2 nach ATEX vorgenommen, da es nur im Störfall zum Austreten von Substanzen aus dem Messaufbau im Temperaturschrank kommen kann. Letzteres ist durch eine entsprechende Gestaltung der Messzelle und des Messaufbaus im Schrankinneren zu gewährleisten.

Daneben ist der Temperaturschrank mit einer Stickstoffspülung ausgestattet, mit der der Sauerstoffgehalt im Inneren des Temperaturschranks auf unter 2 Vol% gesenkt und so die Gefahr der Erzeugung eines explosionsgefährlichen Gemisches vermieden werden kann. Nach einer Großspülung mit einem Stickstoffstrom von  $\dot{V} = 10\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$  über einen voreingestellten Zeitraum wird der Sauerstoffgehalt durch eine kontinuierliche Durchströmung von ca.  $0.3\frac{\text{m}^3}{\text{h}}$  auf niedrigerem Niveau gehalten. Der exakte Wert des Volumenstroms während des Betriebs ist temperaturabhängig und werksseitig voreingestellt. Eine aktive Überwachung des Sauerstoffgehalts ist bei einer Einstufung als Zone 2 nach ATEX nicht notwendig. Zur Inertisierung ist eine Versorgung mit Stickstoff notwendig, die unterbrechungsfrei über die Vorhaltung zweier Gasflaschen Stickstoff und einer Umschaltstation garantiert wird. Der Vorteil der Inertisierung ist, dass diese flexibel ist und nur bei Stoffsystemen mit entsprechendem Gefährdungspotential, das in einer vorherigen Prüfung geklärt werden muss, eingesetzt werden muss. Jedoch hat die Inertisierung des Schrankinneren zur Folge, dass der Messaufbau so gestaltet werden muss, dass während des Betriebes eine Bedienung nur von außerhalb des Temperaturschranks möglich ist, da der Temperaturschrank bei laufender Inertisierung nicht geöffnet werden kann.

Für das Hinausführen der Rohrleitungen, Probennahmeverrichtungen und Kabel sind insgesamt sechs Durchführungen vorhanden, deren Position speziell bei der Fertigung an den Messaufbau angepasst wurden. Die Durchführungen werden mit Silikonstopfen verschlossen und können zusätzlich mit einer Dichtmasse abgedichtet werden, um neben eines Temperatureinflusses von der Umgebung auch den Verlust an Stickstoff bei Betrieb mit Inertisierung zu minimieren.

#### 5.1.1.1 Messzelle

Das Kernstück der Phasengleichgewichtsapparatur bildet die Messzelle, die von der Firma *Scheiblich Edelstahl GmbH* nach eigenen Plänen aus Edelstahl V4A (1.4404) gefertigt ist. Die Auslegung erfolgt nach AD 2000-Merkblättern [76]. Eine Außenansicht der Messzelle und eine Zeichnung des Zellinneren sind in Abb. 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Messzelle: Halterung (1), Durchführungen (2), Sichtfenster (3), Kapillare eines ROLSI-Probennehmers (4), oberer Flanschdeckel (5), Anschluss für Drucksensor (6), Einlassleitung (7), Temperatursensor Messzelle (8), Temperatursensor Wand (9), unterer Flanschdeckel (10), Auslassleitung (11), Einschrauber für Kapillaren der ROLSI-Probennehmer (12), Anschluss für DOPAK-Probennahmesystem (13)

Die Messzelle kann als rechteckiger Edelstahlkörper mit einer zylindrischen Bohrung mit einem Innendurchmesser von 35 mm betrachtet werden, an dessen Unter- und Oberseite sich je ein kurzes zylindrisches Stück mit einem Innendurchmesser von 45 mm befindet, das jeweils durch einen Flanschdeckel (Nr. 5 und 10) abgeschlossen wird. Die beiden Blindflansche werden mit dem Dichtungsmaterial *KLINGER<sup>®</sup> top-chem2000* der Firma *Klinger Schöneberg GmbH* abgedichtet. Es handelt sich dabei um ein Dichtungsmaterial basierend auf PTFE, das sich durch eine hohe Standfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit auszeichnet. Die Höhe des rechteckigen Zellkörpers ist durch den minimalen Abstand der ROLSI-Probennehmer vorgegeben. In Kombination mit den Wandstärken nach AD 2000-Merkblättern und dem Ziel bei einem möglichst geringen Zellinnenvolumen eine Geometrie des Innenraums zu schaffen, der von einem Rührsystem im unteren Bereich der Messzelle gut durchmischt werden kann, werden die oben genannten Innendurchmesser festgelegt. Das Volumen der Messzelle, kann wie im Anhang C.2 beschrieben, zu  $V = 366.07$  ml angegeben werden.

An der Vorder- und Rückseite des zylindrischen Körpers befindet sich jeweils ein Sichtfenster (Nr. 3) aus Borsilikatglas der Firma *Klinger Schöneberg GmbH*. Gehalten werden die Schaugläser durch eine Platte, die mit zwölf Schrauben zur gleichmäßigen Aufbringung der Kraft angezogen wird. Zur zusätzlichen Vermeidung der Beschädigung des Glases beispielsweise bei der Montage und zur Verteilung der Kraft ist zwischen der Platte und dem Schauglas eine Dichtung der Firma *Klinger Schöneberg GmbH* aus dem Material *KLINGER<sup>®</sup> top-chem2000* eingesetzt, die auch zur Abdichtung zwischen Schauglas und Zellkörper verwendet wird.

An der Messzelle befinden sich Anschlüsse zur Aufnahme der Temperatursensoren (Nr. 8 und 9) sowie am oberen Flanschdeckel für den Drucksensor (Nr. 6). Die Befüllung und das Ablassen der Gasphase erfolgt über die Zuleitung (Nr. 7). Zum Entleeren der Messzelle ist am unteren Flanschdeckel eine um  $55^\circ$  nach außen gegen diesen geneigte Bohrung angebracht, die in der Auslassleitung (Nr. 11) mündet. Die Kapillaren der ROLSI-Probennehmer (Nr. 4) werden durch drei speziell hierfür positionierte Durchführungen (Nr. 2) durch die Schrankwand geführt und mit Einschraubern (Nr. 12) druckdicht mit der Messzelle verbunden. Ein zusätzlicher Anschluss für das DOPAK-Probennahmesystem (Nr. 13) befindet sich auf der Rückseite im unteren zylindrischen Teil und ist in Abb. 5.3 nur in der rechts dargestellten Schnittzeichnung zu sehen. Für alle Anschlüsse werden Einschrauber der Firma *Swagelok<sup>®</sup>* verwendet.

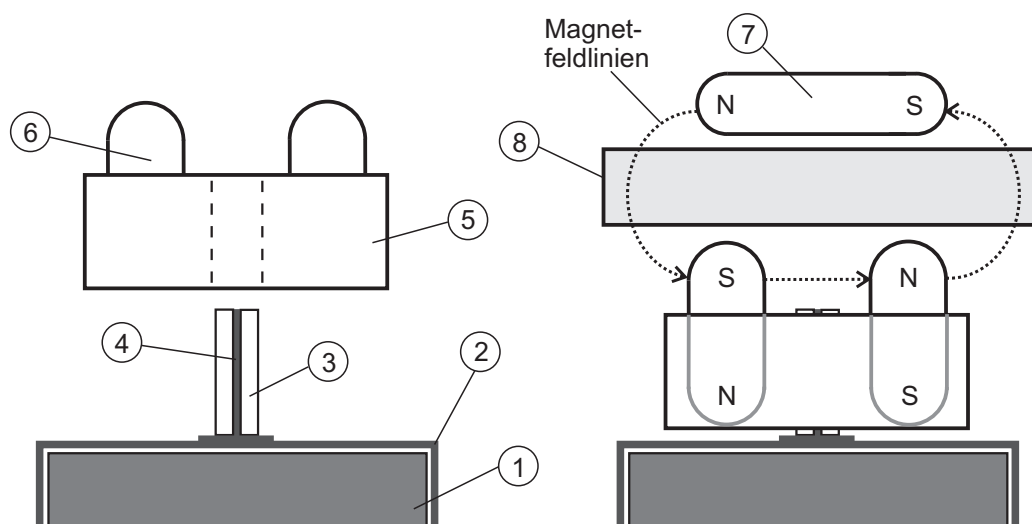
Zur Positionierung der Messzelle im Inneren des Temperaturschranks wird ein Gestell aus Aluminiumprofilen aufgebaut, auf dem die Messzelle mit Hilfe eines Halterings (Nr. 1) befestigt wird.

### 5.1.1.2 Rührsystem

Zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung wird das Gemisch in der Messzelle gerührt. Ein mechanischer Antrieb eines Rührorgans über einen Motor scheidet aus, da es für den Auslegungstemperaturbereich von  $T = -20^\circ\text{C}$  bis  $T = 180^\circ\text{C}$  schwierig ist,

einen geeigneten Motor zu finden. Es wird daher ein Magnetantrieb als indirektes Antriebssystem gewählt, da das Abdichten von drehenden Achsen im Hochdruckbereich einen kritischen Punkt darstellt [28]. Dazu befindet sich im Inneren der Messzelle ein konventionelles, magnetisches Rührstäbchen.

Zum Antrieb des Rührstäbchens in der Messzelle wird eine Rührplatte MIXdrive 1 XS HT der Firma *2mag AG* verwendet, die einen Einsatzbereich bezüglich der Temperatur von  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufweist. In dieser Rührplatte werden stationäre Spulen von definierten Wechselströmen zur Erzeugung eines Magnetfeldes durchflossen. Dessen Kraft ist jedoch zu gering, um das Rührstäbchen im Inneren der Messzelle durch den 18 mm dicken Flanschdeckel in ausreichendem Maße anzutreiben. Daher wird ein eigenes Rührsystem, dessen Aufbau in Abb. 5.4 dargestellt ist, basierend auf der Funktionsweise einer konventionellen Rührplatte entwickelt.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des Rührsystems: Rührplatte (1), Blech (2), Teflonhülse (3), Zapfen (4), Teflonblock (5), Permanentmagnet (6), Rührstäbchen (7), Flanschdeckel (8)

Analog zu einer konventionellen Rührplatte wird dabei ein Permanentmagnet um eine Achse gedreht. Der Antrieb erfolgt jedoch über die elektromagnetische Rührplatte (Nr. 1), um die Problematik eines temperaturbeständigen Motors zu umgehen. Als Permanentmagneten werden Power-Magnet-Rührstäbe der Firma *Bohlender GmbH* verwendet, die laut Herstellerangaben aufgrund der Seltenerdmetalle aus Samarium-Cobalt eine 4-fach höhere übertragbare Drehmoment als vergleichbare Rührstäbe aufweisen. Dabei werden die beiden Permanentmagneten (Nr. 6) in einem Teflonblock (Nr. 5) so angeordnet, dass diese entsprechend der magnetischen Feldlinien ausgerichtet sind. Dies ist wichtig, damit die Permanentmagneten mit dem Rührstäbchen (Nr. 7) in der Messzelle ein geschlossenes Magnetfeld, wie durch die Magnetfeldlinien in Abb. 5.4 gezeigt, bilden und es durch den Flanschdeckel (Nr. 8) antreiben können. Die Lagerung des Teflonblocks erfolgt durch einen Zapfen (Nr. 4), der zur Minimierung der Reibung

mit einer Teflonhülse (Nr. 3) ummantelt ist und zur Befestigung mit der Rührplatte auf ein passgenaues Blech (Nr. 2) angeschweißt ist.

Nach Erreichen des Phasengleichgewichts wird empfohlen, ca. 30 min abzuwarten, bis mit der Probennahme begonnen wird [27]. Somit können sich die miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen trennen und es wird vermieden, dass bei der Probennahme aus der flüssigen Phase fälschlicherweise Gasblasen beprobt werden. Außerdem erfolgt durch das Rühren ein Energieeintrag, der bei Beendigung einen geringfügige Temperaturänderung in der Messzelle zur Folge hat. Um Einflüsse auf das Gleichgewicht auszuschließen, wirkt sich eine Wartezeit zum Ausgleich positiv aus.

Für den Viskositätsbereich der hier betrachteten Stoffsysteme ist die Rührwirkung ausreichend. Für zähere oder mehrphasige Stoffsysteme ist gegebenenfalls eine Anpassung des Rührsystems z. B. durch die Verwendung eines stärkeren Rührstäbchens in der Messzelle notwendig.

### 5.1.1.3 Verrohrung und Ventile

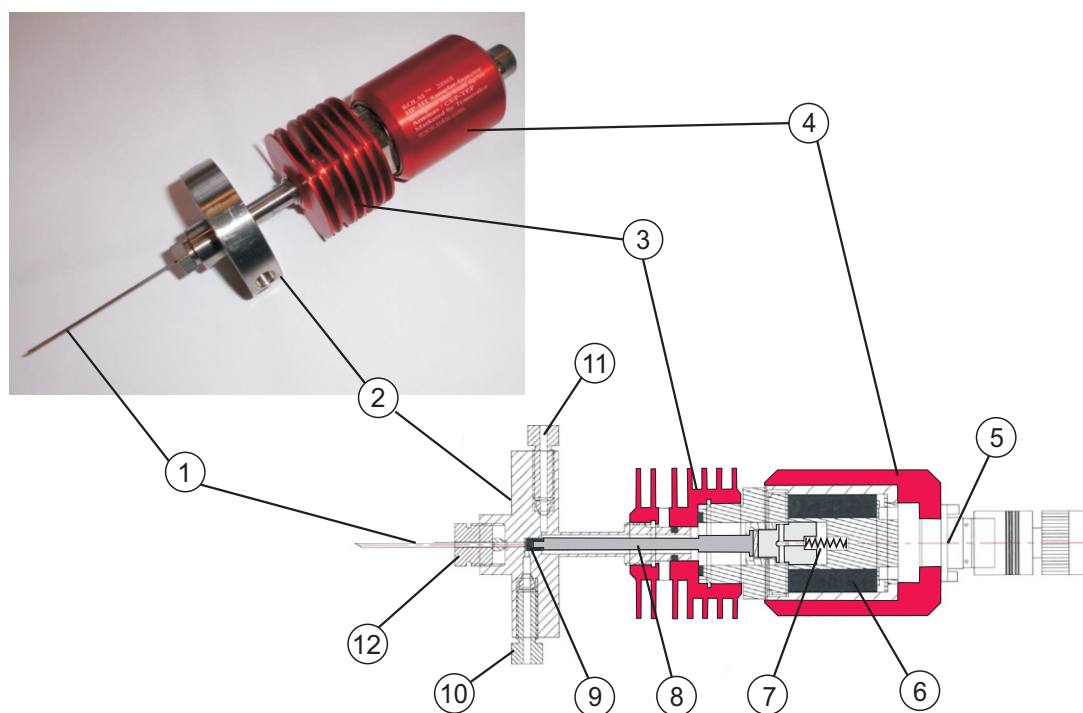
Aufgrund der Stickstoffinertisierung muss, wie oben beschrieben, die Bedienung der Phasengleichgewichtsapparatur von außerhalb des Temperaturschranks erfolgen. Gleichzeitig muss auf möglichst kurze Leitungswege geachtet werden, um Totvolumen zu minimieren. Die Verrohrung wird mit Rohren mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm durchgeführt. Damit die Ventile V-8, V-9 und V-10 möglichst nahe an der Messzelle angeordnet werden können, ist eine Ansteuerung der Ventile über Druckluft notwendig. Um die Inertisierung des Temperaturschranks nicht zu gefährden, wird die Druckluftzu- und ableitung über Rohre gelöst. Dies verhindert ein Austreten von Druckluft im Falle eines Versagens der Messzelle und eventuelle Beschädigung der Zu- und Ableitung durch berstende Teile. Die Auswahl der Ventile V-8, V-9 und V-10 stellt aufgrund des abzudeckenden großen Druck- und Temperaturbereichs einen schwierigen Punkt dar. Zunächst verwendete Kugelhähne der Firma *Swagelok*<sup>®</sup> mit einer Grafoildichtung weisen nach einer längeren Einsatzzeit Undichtigkeiten auf. Die als Alternative eingesetzten Kugelhähne, bei denen die Abdichtung der Kugel über eine mit Teflon beschichtete Edelstahldichtung erfolgt, weisen eine erhöhte Einsatzzeit auf. Für die übrigen Ventile werden konventionelle Kugelhähne und Nadelventile der Firma *Swagelok*<sup>®</sup> verwendet.

Als weitere Sicherheitsvorkehrung ist eine Berstscheibe der Firma *Fike* im T-Stück vor Ventil V-8 zur Absicherung gegen das Überschreiten des Auslegungsdrucks von  $p = 100$  bar vorgesehen. Abhängig von der Temperatur ist diese für einen nominalen Berstdruck von  $p = 87.90$  bar bis  $p = 97.80$  bar im betrachteten Temperaturbereich ausgelegt.

#### 5.1.1.4 Probennahmesysteme

An der Phasengleichgewichtsapparatur sind zwei unterschiedliche Probennahmesysteme installiert. Dabei können mit dem ROLSI<sup>TM</sup>-Probennahmesystem der Firma *Armines* Proben zur Analyse mittels Gaschromatograph und mit dem DOPAK<sup>®</sup>-Probennahmesystem der Firma *Dovianus* größere Flüssigproben z. B. zur späteren Analyse durch Titration genommen werden.

**ROLSI<sup>TM</sup>-Probennahmesystem** Bei diesem Probennahmesystem handelt es sich um eine Entwicklung der Forschungsgruppe um Richon im CENERG-TEP Labor der ENSMP (École Nationale Supérieure des Mines de Paris) [27] speziell für den Einsatz zur Probennahme im Hochdruckbereich und die mittlerweile durch *Armines* vertrieben wird. An der Apparatur sind drei Probennehmer, im Folgenden als ROLSI-Probennehmer bezeichnet, in unterschiedlichen Höhen vorgesehen, um Gas- und Flüssigphase und bei Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten auch die zweite Flüssigphase beproben zu können. Eine Abbildung sowie der schematische Aufbau eines Probennehmers sind in Abb. 5.5 zu sehen.



**Abbildung 5.5:** ROLSI-Probennehmer: Kapillare (1), Flansch (2), Kühlrippen (3), Schutzhülle (4), Stromanschluss (5), Elektromagnet (6), Feder (7), Stempel (8), Dichtung (9), Trägergasausgang (10), Trägergaseingang (11), Einschrauber (12); Foto nach [77] und Zeichnung frei nach [78]

Im vorderen Teil ist der ROLSI-Probennehmer mit einer 1/16"-Kapillare (Nr. 1) mit einem Innendurchmesser von 130  $\mu\text{m}$  ausgestattet. Diese ist an einem Einschrauber (Nr. 12)

befestigt, in dem der Innendurchmesser weiter verringert wird. Am Flansch (Nr. 2) befinden sich die Einschraubungen für die Zu- und Ableitung des Trägergases. Bei der Probennahme wird durch einen Elektromagneten (Nr. 6) der Stempel (Nr. 8) nach hinten gezogen. Die Probe strömt durch die Kapillare ein. Der Flansch wird mittels einer Heizpatrone erhitzt, so dass die Probe bei der Probennahme verdampft wird und gasförmig über die Transferleitung zum angeschlossenen Gaschromatographen gelangt. Nach Beendigung der Probennahme drückt eine Feder (Nr. 7) den Stempel nach vorne und über eine Metalledichtung (Nr. 9) an der Vorderseite des Stempels erfolgt ein druckdichter Abschluss zwischen Messzelle und Trägergasleitung. Zur Kühlung des Elektromagneten, der sich bei langen Öffnungszeiten erwärmen kann, sind Kühlrippen (Nr. 3) am Körper des ROLSI-Probennehmers angebracht.

Die ROLSI-Probennehmer sind in einem Druckbereich bis  $p = 600$  bar und in der Hochtemperaturlösung, wie sie hier verwendet wird, bis zu Temperaturen von  $T = 350$  °C einsetzbar [78]. Der Druckbereich wird nach unten hin durch eine Mindestdruckdifferenz zwischen dem Druck in der Messzelle und dem in der Transferleitung begrenzt. Generell wird die mit den ROLSI-Probennehmern genommene Probe über die Öffnungszeit, die am mitgelieferten Steuerkasten eingestellt werden kann, reguliert. Die tatsächlich genommene Probenmenge ist jedoch zusätzlich von der Druckdifferenz zwischen Messzelle und Trägergas und den Stoffeigenschaften wie Viskosität sowie Dichte und damit von Druck und Temperatur abhängig. Die Öffnungszeit ist daher so zu wählen, dass eine ausreichend große Probenmenge gezogen wird, die am Gaschromatograph nachweisbar ist, aber auf der anderen Seite auch so gering ist, dass dieser nicht geflutet wird<sup>1</sup>, gut auswertbare Peaks entstehen und sich die Peakfläche noch innerhalb des kalibrierten Bereichs befindet. Durch die Verwendung von Kapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmessern, angepasst an den zu vermessenden Druck- und Temperaturbereich für den ROLSI-Probennehmer, kann ebenfalls die Probenmenge beeinflusst werden. In der vorliegenden Untersuchung wird aber nur eine Art von Kapillaren verwendet. Abhängig von der Öffnungszeit können Proben im Bereich von 0.1 mg bis zu einigen mg gezogen werden [78]. Entscheidender Vorteil der ROLSI-Probennehmer ist, dass damit Proben genommen werden können, die eine so geringe Volumenänderung hervorrufen, dass dies keine merkliche Störung der Gleichgewichtslage zur Folge hat.

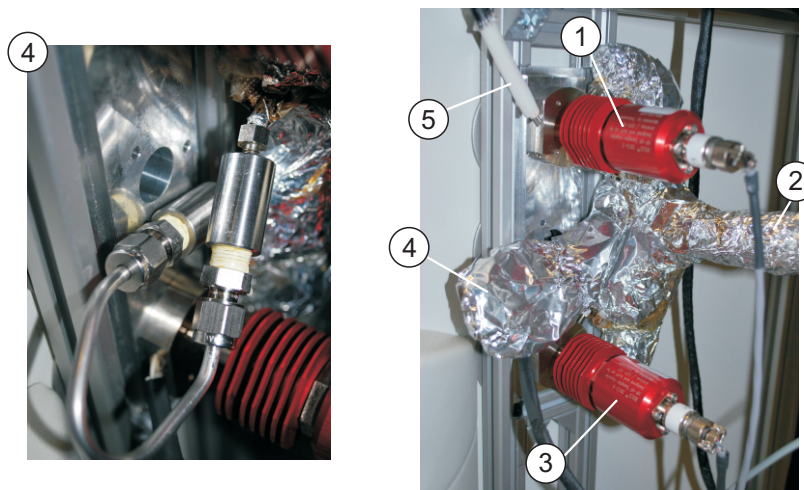
Über die Transferleitung strömt das Trägergas vom Gaschromatograph zu den Probennehmern und dann in Reihe durch alle angeschlossenen Probennehmer. Falls eine Probe genommen wird, so wird diese mit dem Trägergas zum Injektor des Gaschromatographen geleitet. Zur Vermeidung der Kondensation von Probe in der Transferleitung ist diese beheizt. Das letzte Stück zwischen Transferleitung und Injektor des Gaschromatographen wird zusätzlich mit einer eigenen Begleitheizung ausgestattet. Hierzu wird das betreffende Rohrleitungsstück mit einer Heizschnur umwickelt und abisoliert. Die Einstellung der Öffnungszeit, welcher ROLSI-Probennehmer beprobt wird und die Temperatur der Flansche und Transferleitung können an einem mitgelieferten Steuerkasten (Nr. 2 in Abb. 5.2) vorgenommen werden.

---

<sup>1</sup> Dies ist vor allem bei Kapillarsäulen wichtig, siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.2.



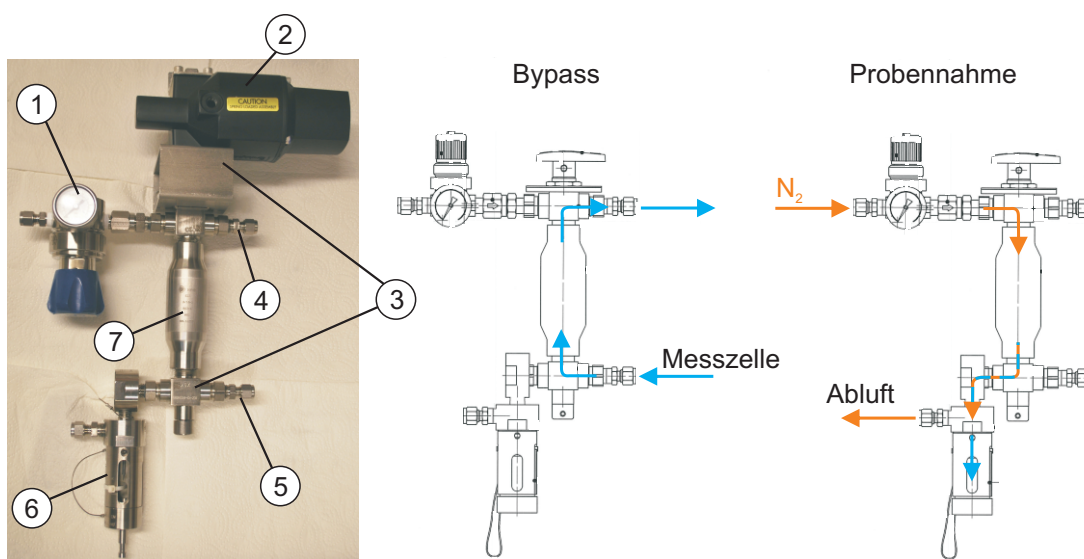
Da in der vorliegenden Untersuchung lediglich ein Gas-Flüssig-Gleichgewicht vermessen werden soll, werden nur zwei der drei ROLSI-Probennehmer benötigt. Anstelle von ROLSI-Probennehmer 2 wird, wie in Abb. 5.6 gezeigt, ein Übergangsstück (Nr. 4) eingesetzt, das isoliert und über die Transferleitung (Nr. 2) zur Vermeidung von Kondensation erhitzt wird.



**Abbildung 5.6:** Einbausituation der ROLSI-Probennehmer: ROLSI-Probennehmer Gasphase (1), Transferleitung (2), ROLSI-Probennehmer Flüssigphase (3), Übergangsstück unverpackt (links) und isoliert (rechts) (4), Heizpatrone (5)

**DOPAK-Probennahmesystem** Ausgelegt wird dieses System speziell für die Untersuchung von wässrigen Aminlösungen, da für diese sich die Analyse am Gaschromatographen schwierig gestaltet. Zielsetzung ist repräsentativ eine für eine anschließende Titration ausreichende Probenmenge von  $V = 3$  ml zu nehmen. Da die Probe nicht in situ analysiert wird, muss eine Verfälschung der Probe durch den aufgrund der Druckdifferenz entstehenden Flasheffekt verhindert werden. Dazu soll die Probe auf eine Vorlage bekannter Menge an Aminlösung gegeben werden. Um diesen Anforderungen zu entsprechen, wird ein kommerzielles Probennahmesystem der Firma *Dovianus* ausgewählt. Da das System nur für Drücke bis  $p = 25$  bar ausgelegt wird, wird ein zusätzliches pneumatisch gesteuertes Ventil V-9 zwischen Messzelle und Probennahmesystem vorgesehen. Eine Abbildung und schematische Darstellung des DOPAK-Probennahmesystem ist Abb. 5.7 zu entnehmen.

Das DOPAK-Probennahmesystem wird in der hinteren Ebene hinter der Messzelle in den Aufbau im Temperaturschrank integriert. Es besteht aus einem Probenzylinder (Nr. 7), der exakt das gewünschte Probenvolumen von  $V = 3$  ml aufweist. An beiden Enden ist ein durchgängiges Dreiwegeventil (Nr. 3) angeordnet, dessen beide Stellungen Bypass und Probennahme in Abb. 5.7 in der Mitte bzw. rechts schematisch dargestellt sind. Die Ansteuerung erfolgt analog zu den Ventilen V-8, V-9 und V-10 aufgrund der Anordnung



**Abbildung 5.7:** DOPAK-Probennahmesystem mit den beiden Ventilstellungen:  
 Druckminderer (1), pneumatischer Steuerkopf (2),  
 Dreiwegeventil (3), Prozessauslass (4), Prozesseinlass (5),  
 Buchse (6), Probenzylinder (7);  
 Zeichnung nach [79]

im Temperaturschrank über einen pneumatischen Steuerkopf (Nr. 2) in Hochtemperaturausführung. In der Buchse (Nr. 6) wird vor Beginn des Versuches ein Probenfläschchen mit Septum eingesetzt, das im Auslegungsbeispiel mit einer wässrigen Aminlösung als Vorlage befüllt wird. Am Kopf der Buchse befindet sich eine Nadel, die dieses Septum durchsticht. Zunächst befindet sich das Dreiwegeventil in der Stellung Bypass. Soll eine Probe genommen werden, so wird Ventil V-9 geöffnet. Die Flüssigphase strömt, wie in Abb. 5.7 in der Mitte zu sehen, über den Prozesseinlass (Nr. 5) in den Probenzylinder ein. Ist der Probenzylinder ausreichend durchflossen, so dass beispielweise über ein Flügelrädchen am Prozessauslass (Nr. 4) ein Strom registriert wird, wird das Ventil V-9 geschlossen. Das Dreiwegeventil wird in die Stellung Probennahme gestellt, wodurch ein Stickstoffstrom, dessen Druck am Druckminderer<sup>2</sup> (Nr. 1) voreingestellt werden muss, die Probe aus dem Probenzylinder über die Nadel in das Probenfläschchen drückt. Die darin enthaltene Vorlage verhindert, dass das gelöste Gas, z. B. CO<sub>2</sub>, durch Ausgasen verloren geht. Zur Belüftung dient die Nadel, die als zwei konzentrische Nadeln ausgeführt ist und so eine Belüftung ermöglicht. Die Abluft wird in den Abzug abgeleitet.

Da es sich hierbei im Vergleich zur Probennahme mit den ROLSI-Probennehmern um eine relativ große Probenmenge handelt, ist eine Beprobung mit diesem System am Ende des Versuches durchzuführen. Das DOPAK-Probennahmesystem ist aufgrund des als erstes untersuchten Stoffsystems CO<sub>2</sub>/Methanol noch nicht in Betrieb genommen worden und wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

<sup>2</sup> Abweichend zur Darstellung in Abb. 5.7 muss dieser Druckminderer außerhalb des Temperaturschranks aufgrund seiner geringeren thermischen Stabilität angebracht werden.

### 5.1.1.5 Datenerfassung

Zur Erfassung der Temperatur und des Drucks in der Messzelle sowie der Gasmaus sind Temperatur- und Drucksensoren angebracht.

**Temperatursensoren** An der Messzelle selbst sind zwei Mantel-Widerstandsthermometer PT100/0 (I-05 und I-06) und an der Gasmaus ein Mantel-Widerstandsthermometer PT100/0 (I-02) der Firma *Rössel Messtechnik GmbH* angebracht. Das Widerstandsthermometer I-05 misst direkt die Temperatur in der Flüssigphase in der Messzelle. Um sicherzustellen, dass isotherme Bedingungen vorliegen und die Messzelle die gewünschte Temperatur aufweist, wird auch die Wandtemperatur über den Temperatursensor I-06 erfasst. Dieser ist dazu in eine in der Außenwand dafür vorgesehene Bohrung eingeschraubt. Die Temperatursensoren werden in einem Umwälz-Thermostaten der Firma *JULABO GmbH* im Bereich von  $T = -20\text{ °C}$  bis  $T = 150\text{ °C}$  in Temperaturschritten von  $\Delta T = 1\text{ K}$  gegen ein hochgenaues Referenzthermometer TTI-10 der Firma *Isotech* mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.0012\text{ °C}$  kalibriert. Als Ergebnis wird eine Tabelle mit Datenpunkten aus Temperatur und zugehörigem Widerstand erhalten.

**Drucksensoren** Da nicht mit einem Drucksensor der gesamte gewünschte Druck- und Temperaturbereich abgedeckt werden kann, wird für den Drucksensor I-03 an der Messzelle jeweils ein Druckaufnehmer für den Absorptionsbereich, d. h. hohe Drücke und niedrige Temperaturen, und einer für den Desorptionsbereich, d. h. niedrige Drücke und höhere Temperaturen, ausgewählt. Wichtige Daten der eingesetzten Drucksensoren sind Tab. 5.1 aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die verwendeten Drucksensoren und Referenzdrucksensoren

Nr.	Bezeichnung	Firma	Einsatzbereich		Genauigkeit	
			Druck in bar	Temperatur in °C	Temperatur in °C	Druck in bar
I-01	PA21Y	Keller	bis 60	-40 bis 100	0 bis 50	1.0% FS
					-10 bis 80	1.5% FS
I-03	PA33X	Keller	bis 100	-40 bis 120	10 bis 40	0.05% FS
					-10 bis 80	0.1% FS
I-03	PMP 4300	Teramess	bis 30	-30 bis 175	-	0.1% FS
-	LPC-2	Leitenberger	bis 100	-30 bis 150	-	0.025%

Für den Absorptionsbereich wird ein Drucksensor PA33X der Firma *KELLER AG* mit einem Nullpunkt bei  $p = 1\text{ bar}$  verwendet. Dieser weist eine Temperaturkompensation

im Bereich von  $T = -10\text{ °C}$  bis  $80\text{ °C}$  anhand von hinterlegten, Temperatur abhängigen Polynomen auf. Neben dem Absolutdruck kann auch die zur Auswertung der Temperaturkompensation gemessenen Temperatur ausgelesen werden. Da für die Untersuchung der Absorptionsbedingungen ein großer Druckbereich bei niedrigen Temperaturen abgedeckt werden muss, ist eine hohe Genauigkeit notwendig, da diese auf den gesamten Messbereich (Full Scale) bezogen wird.

Der Drucksensor PMP 4300 der Firma *Teramess GmbH* eignet sich für den Desorptionsbereich aufgrund seiner maximalen Einsatztemperatur von  $T = 175\text{ °C}$  und ist über den gesamten Bereich temperaturkompensiert. Die größere Messabweichung dieses Drucksensors bei Drücken oberhalb von  $p = 60\text{ bar}$  von 0.2% im Vergleich zu den beiden anderen wird dadurch ausgeglichen, dass die Messspanne von nur  $p = 30\text{ bar}$  ausgewählt wird, die für den Desorptionsbereich gängiger Waschmittel ausreichend ist.

Alle drei Drucksensoren werden mittels eines elektronischen Druckkalibrators LPC 200 der Firma *DRUCK & TEMPERATUR Leitenberger GmbH* kalibriert, wobei es sich beim Drucksensor PA33X lediglich um eine Überprüfung der ausgegebenen Werte handelt. Zur Kalibrierung werden die Drucksensoren zusammen mit dem Referenzdrucksensor LPC-2 an die Gasmaus angeschlossen, die für diesen Vorgang im Temperaturschrank montiert wird. Da es sich beim Referenzdrucksensor mit einem Druckbereich bis 100 bar um einen Relativdrucksensor handelt, wird zusätzlich der herrschende Druck im Temperaturschrank mit dem hochgenauen Absolutdrucksensor gemessen. Das eingesetzte Medium ist dabei Stickstoff. Als Ergebnis der Kalibrierung wird für den Drucksensor PA21Y und PMP 4300 ein Zusammenhang zwischen dem mit dem hochgenauen Referenzsensor gemessenen Druck und dem Ausgabesignal des jeweiligen Drucksensors, Stromstärke bzw. Spannung, erhalten. Die Kalibrierung wird für den Drucksensor der Gasmaus (PA21Y) bei einer Temperatur von  $T = 25\text{ °C}$  durchgeführt. Die Überprüfung des Drucksensors PA33X im Bereich von  $T = 10\text{ °C}$  bis  $40\text{ °C}$  bis zu einem Druck von  $p = 10\text{ bar}$  zeigt eine Abweichung von  $\pm 5\text{ mbar}$  zum Referenzdrucksensor. Dieser Wert ist damit im Vergleich zur angegebenen Genauigkeit um den Faktor 10 geringer als vom Hersteller angegeben.

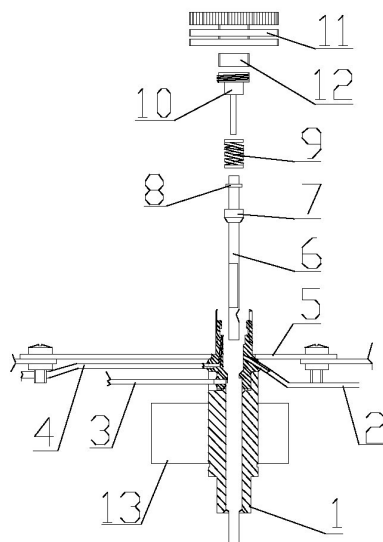
**Datenverarbeitung und -anzeige** Zur Erfassung der Signale der Temperatur- und Drucksensoren wird ein Datenlogger 34972A der Firma *Agilent Technologies* mit dem Modul 34901A 20 Multiplexer verwendet. Die eingehenden Signale der Widerstandsthermometer werden anhand linearer Interpolation der in der Kalibrierung ermittelten Datenpunkte ausgewertet, sowie die Druckwerte anhand der oben ermittelten Kalibrierkurven umgerechnet und ausgegeben. Die so erfassten Daten werden an einem mit LabVIEW<sup>TM</sup> 2010 von *National Instruments*<sup>TM</sup> implementierten Programm angezeigt und können zusätzlich in einer Datei abgespeichert werden.

### 5.1.2 Analytik

Zur Analyse der mit den ROLSI-Probennehmern gezogenen Proben wird ein Gaschromatograph (GC) verwendet. Das Grundprinzip der Auftrennung bei der Gaschromatographie beruht auf der unterschiedlichen starken Wechselwirkung der mobilen gasförmigen Phase mit einer festen oder flüssigen stationären Phase. Im Folgenden wird der Aufbau des GC beschrieben.

Für den vorliegenden Versuchsaufbau wird ein Gaschromatograph MasterGC der Firma *DANI Instruments* verwendet, der durch die Firma *Axel Semrau GmbH & Co. KG* für die spezifizierte<sup>3</sup> Liste an Komponenten und Gemischen mit geeigneten Kapillarsäulen und Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor ( $\mu$ WLD) und Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet wurde. Als Trägergas wird Helium eingesetzt. Die Hauptbestandteile des Gaschromatographen sind der Injektor zur Aufgabe der Probe, der Säulenofen für die Temperierung der Kapillarsäulen, ein separater Ventilofen für die Beheizung der Ventile sowie die beiden verwendeten Detektoren.

Die Probe wird bei der Kalibrierung direkt mit einer Spritze am Injektor aufgegeben oder gelangt über die ROLSI-Probennehmer als bereits gasförmige Probe am Injektor an. Um sicher zustellen, dass flüssige Proben komplett verdampfen, ist der Injektor auf Temperaturen oberhalb der Temperatur des Säulenofens beheizt. Als Injektor ist ein Split/Splitless SL/IN 86/2 Injektor verbaut, dessen Aufbau in Abb. 5.8 dargestellt ist.



**Abbildung 5.8:** Skizze des Split/Splitless-Injektor SL/IN 86/2: zylindrischer Stahlkörper (1), Trägergaseinlass (2), Split-Gasauslass (3), Gasauslass für Septumpülung (4), Halterung (5), Verdampferglasröhrchen (Liner) aus Glas (6), Graphit-Dichtung (7), Beilagscheibe (8), Feder (9), Ring (10), Deckel (11), Septum (12), beheizter Aluminiumblock (13) aus [80]

<sup>3</sup> Auswahl an typischen Komponentenpaarung wie z. B. CO<sub>2</sub>/Amin, CO<sub>2</sub>/Methanol/Wasser oder CO<sub>2</sub>/Tetra glyme

Am Split/Splitless-Injektor sind drei Gasströme von Bedeutung: der zugeführte Trägergasstrom (Nr. 2), der Split-Gasstrom (Nr. 3) und die Septumspülung (Nr. 4). Die Einstellung der Gasströme wird hier über den Druck vorgenommen, da aufgrund der komplexen Säulenschaltung die Angabe von einzelnen Flüssen nicht möglich ist. Von den drei prinzipiell möglichen Betriebsweisen mit Split, ohne Split (Splitless) und gepulst wird hier nur Erste verwendet. Bei der Betriebsweise mit Split wird nach dem Prinzip der Gasstromteilung nur ein kleiner Teil der verdampften Probe auf die Säule gegeben [81]. Über das Splitverhältnis, das wie folgt definiert ist [80], kann die Säulenbelastung variiert werden, was bei Kapillarsäulen aufgrund einer begrenzten Probenkapazität von Vorteil ist:

$$\text{Splitverhältnis} = 1 : \frac{\text{Volumenstrom Split}}{\text{Volumenstrom Trägergas}}.$$

Zur Einsparung an Trägergas kann nach einer gewissen Zeit in den sog. *Gas-Saving*-Modus umgeschaltet werden, in dem das Splitverhältnis entsprechend reduziert wird.

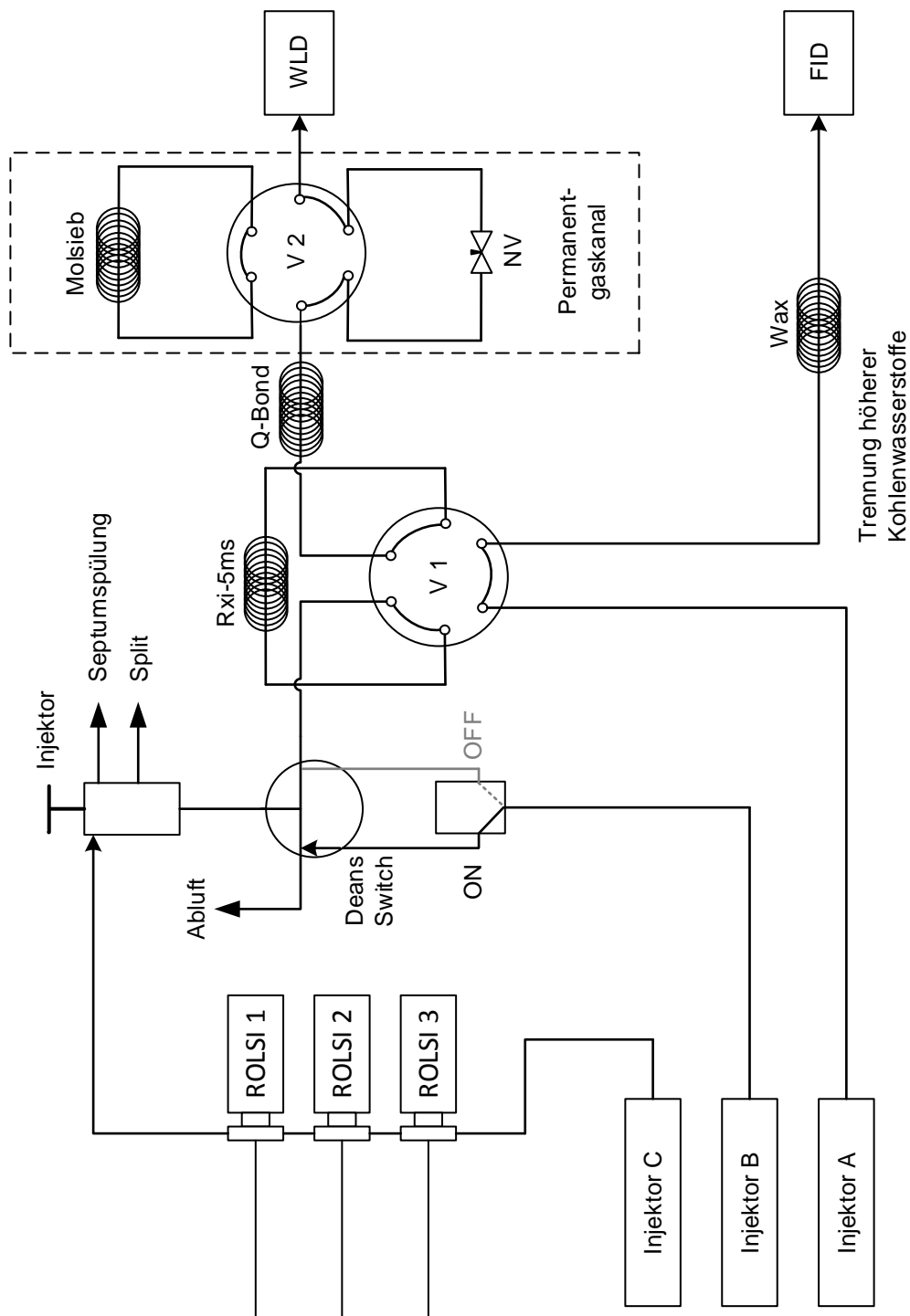
Der Gasflussplan des verwendeten Gaschromatographen ist in Abb. 5.9 dargestellt. Der komplexe Aufbau ist der Tatsache geschuldet, dass wie bei der gesamten Auslegung der Phasengleichgewichtsapparatur ein großes Spektrum an zu untersuchenden und zum Teil zum Auslegungszeitpunkt noch nicht spezifizierten Komponenten abgedeckt werden soll.

Eine Besonderheit ist die als *Deans Switch* bezeichnete Strömungsschaltvorrichtung. Da eine Strömung in Richtung des niedrigeren Drucks erfolgt, gelangt abhängig vom Verhältnis des Drucks am Injektor B zum Druck des Trägergases (Injektor C) die Probe in die Abluft oder auf die Säulen. Dies ermöglicht es beispielsweise die ROLSI-Probennehmer mit größeren Mengen zu spülen, ohne dass die Kapillarsäulen dadurch belastet werden. Der Druck an Injektor B muss dabei größer als der Umgebungsdruck aber niedriger als der Druck an Injektor C sein. In der Stellung ON wird, wie in Abb. 5.9 zu sehen, die am Injektor aufgegebene Probe in Richtung der Trennsäulen gelenkt. In der Stellung OFF lenkt der Gasstrom aus Injektor B die Probe in Richtung Abluft.

Der Deans Switch und die beiden 6-Port-Ventile V 1 und V 2 sowie das Nadelventil NV sind in einem separaten Ventilofen installiert, da eine konstante Temperatur für die Dichtheit wichtig ist und im Säulenofen abhängig von der ausgewählten Methode auch Temperaturrampen gefahren werden können [81]. Im Säulenofen befinden sich zur Auftrennung der verschiedenen Gemische insgesamt vier Quarzglas-Kapillarsäulen der Firma *Restek Corporation*, deren nähere Spezifikationen Tab. 5.2 zu entnehmen sind.

Die Schaltung zwischen den einzelnen Säulen erfolgt über die beiden 6-Port-Ventile V 1 und V 2. Die Kapillarsäule Rxi<sup>®</sup>-5ms (Rxi-5ms) zählt zu den WCOT-Säulen<sup>4</sup> und eignet sich als Vielwecksäule unter anderem zur Abtrennung von leicht flüchtigen Komponenten, Phenolen oder Amininen [82]. Sie ist im vorliegenden Fall vor allem dazu gedacht, bei Trennungen von Gemischen mit höheren Kohlenwasserstoffen diese

<sup>4</sup> Bei den als Wall-coated open tubular column bezeichneten Dünnschichtkapillaren ist die stationäre Phase als dünner Film aufgebracht [81].



**Abbildung 5.9:** Gasflussplan des verwendeten Gaschromatographen:  
Nadelventil (NV), 6-Port-Ventile V 1 und V 2

**Tabelle 5.2:** Spezifikationen der Kapillarsäulen

Säule		Länge	Innen-	maximale
Name	Bezeichnung	in m	durchmesser	Betriebstemperatur
			in mm	in °C
Rxi-5ms	Rxi <sup>®</sup> -5ms	1	0.53	350
Q-Bond	Rt <sup>®</sup> -Q-BOND	30	0.53	300
Molsieb	Rt <sup>®</sup> -Msieve 5A	15	0.32	300
Wax	Stabiwax <sup>®</sup>	30	0.32	260

dort zu „parken“, um sie im Anschluss nach Schaltung des Ventils V 1 auf die Kapillarsäule Stabiwax<sup>®</sup> (Wax) rückspülen und dort auftrennen zu können. Die Wax-Säule ist eine polare WCOT-Säule mit einer Beschichtung aus Polyethylenglykol [83]. Nach der Rxi-5ms-Säule wird laut dem Gasflussplan in Abb. 5.9 die Kapillarsäule Rt<sup>®</sup>-Q-BOND (Q-Bond) durchflossen. Bei dieser Säule handelt es sich um eine PLOT-Säule<sup>5</sup>, die sich aufgrund ihrer Beschichtung mit dem unpolaren Polymer Divinylbenzol neben der Trennung von C1- bis C3-Isomeren und Alkanen bis einer Kettenlänge von C12 vor allem durch eine hohe Rückhaltung von CO<sub>2</sub> auszeichnet und so die Abtrennung von anderen Permanentgasen erleichtert [84].

Sind verschiedene Permanentgase wie Argon, Sauerstoff oder Kohlenmonoxid in der Probe, so können diese im nachgeschalteten Permanentgaskanal auf der Kapillarsäule Rt<sup>®</sup>-Msieve 5A (Molsieb), bei der es sich um eine PLOT-Säule mit einem Molekularsieb als stationäre Phase handelt, aufgetrennt werden [85]. Wird das Molsieb nicht benötigt, so wird durch entsprechende Schaltung des Ventils V 2 ein Bypass mit Nadelventil (NV) zur Kontrolle des Druckverlust durchflossen.

Zur Analyse der aufgetrennten Substanzen stehen zwei Dektoren zur Verfügung. Ein klassischer Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) arbeitet nach dem Prinzip einer Wheatstone-Brückenschaltung, wo durch eine Differenz der Wärmeleitfähigkeit des zwischen dem Trägergasstrom mit Probe und einem reinen Trägergasstrom als Referenz eine zur Differenz der Wärmeleitfähigkeit proportionale Spannung ermittelt wird, die als Chromatogramm in Abhängigkeit der Zeit ausgegeben wird. Bei einem Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor ( $\mu$ WLD) wird im Gegensatz dazu die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit des vorbeiströmenden Gases direkt an einem Heizdraht gemessen. Dies geschieht, indem die Spannungsänderung gemessen und ausgegeben wird, die notwendig ist, um eine konstante Temperatur bei Änderung der Wärmeleitfähigkeit des vorbeiströmenden Gases [81] aufrecht zu halten. Als Einstellungsparameter dienen neben der Temperatur der Detektorzelle auch die Temperatur des Heizdrahtes.

<sup>5</sup> Bei Porous line open tubular-Säulen ist die stationäre Trennphase keine Flüssigkeit, sondern eine poröse Schicht eines festen Adsorptionsmaterials [81].



Daneben ist noch zur Analyse von langkettigen Kohlenwasserstoffen ein Flammenionisationsdetektor (FID) vorgesehen. Das Messprinzip eines Ionisationsdetektors nutzt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Gasen von der Konzentration der in ihnen vorkommenden elektrisch geladenen Teilchen. In einer Knallgasflamme werden die Substanzen verbrannt und dabei geladene Teilchen erzeugt, die an einer Sammelelektrode aufgefangen und die Änderung des Elektronenstroms analog zum WLD an einer Wheatstone-Brückenschaltung in ein Spannungssignal umgewandelt werden [81]. Der Flammenionisationsdetektor wird für das hier untersuchte Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol aufgrund der Abwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen nicht verwendet.

Generelles Ziel der Methodenentwicklung ist eine Kombination der einstellbaren Parameter zu finden, bei denen das betrachtete Stoffsystem in kurzer Zeit und hoher Nachweisgrenze, d. h. schmale Peaks und ausreichende Retentionszeitdifferenz, getrennt werden kann [81]. Die im vorliegenden Fall verwendete Methode für das Stoffsystem  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ /Methanol/Wasser basiert auf der in Albrecht [86] entwickelten Methode. Die Parameter für die verwendete Analyseverfahren sind in Tab. 5.3 aufgelistet.

**Tabelle 5.3:** Wichtige Parameter der Analyseverfahren

Parameter	Wert
Temperatur des Säulenofens	130 °C
Druck Injektor B	1.3 bar
Druck Injektor C	2.0 bar
Injektortemperatur	250 °C
Splitverhältnis	1:100
Septumspülung	5 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
Temperatur der Dektorzelle	150 °C
Temperatur des Heizdrahtes	300 °C
Temperatur des Ventilofens	150 °C
Säulenschaltung	Ventil V 2 ON Deans Switch ON

Aus Tab. 5.3 und dem Gasflussplan aus Abb. 5.9 ist zu erkennen, dass bei der verwendeten Analyseverfahren die Trennung der Proben nur über die Kapillarsäulen Rxi-5ms sowie Q-BOND und die Auswertung nur über den  $\mu\text{WLD}$  erfolgt.

### 5.1.3 Versorgung

Neben den bereits erwähnten Gasflaschen der Stickstoffversorgung zur Inertisierung des Temperaturschranks werden nach Abb. 5.1 noch eine weitere Gasflasche mit Stickstoff, der zum Spülen der Anlage und zur Durchführung von Drucktests verwendet wird, und eine Gasflasche mit Kohlenstoffdioxid als zu untersuchende Komponente vorgehalten.

Um die aufgegebene Menge an diesem Gas erfassen zu können, ist im Leitungsweg ein Zylinder, der als Gasmaus bezeichnet wird, mit einem Volumen von  $V_{GM} = 500$  ml angebracht. Die Gasmaus kann über die Ventile V-11 und V-12 abgesperrt werden. Über die Messung des Drucks mit dem Drucksensor I-01 und der Temperatur mit dem Widerstandsthermometer I-02 kann über das bekannte Volumen unter der Verwendung einer thermischen Zustandsgleichung die enthaltene Molmenge Gas berechnet werden und somit über Differenzbildung die aufgegebene Molmenge des Gases Kohlenstoffdioxid ermittelt werden. Zur Verringerung äußerer Einflüsse ist die Gasmaus isoliert. Der Druckaufbau in der Messezelle erfolgt über den Vordruck aus den Gasflaschen.

Sollen höhere Drücke als der maximale Flaschendruck vermessen werden, so kann dies durch eine vorherige Unterkühlung des Messaufbaus unterhalb der eigentlichen Messtemperatur und dortige Aufsättigung geschehen. Zur Erzeugung eines Vakuums kann über Ventil V-3 eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen werden. Das damit erzeugte Vakuum von  $p = 0.021$  bar bei einer Temperatur  $T = 0^\circ\text{C}$  wird für diesen Fall als ausreichend angesehen. Die Aufgabe flüssiger Komponenten geschieht über eine gesonderte Befüllleitung. Wie in Abb. 5.2 zu sehen, kann über einen Schlauch und durch vorheriges Evakuieren der Anlage die in einem Rundhalskolben mit Schliff vorgelegte und bekannte Menge an Substanz eingesaugt werden. Der gesamte Versorgungsbereich kann über das Ventil V-7 von der übrigen Anlage abgesperrt werden.

### 5.1.4 Entsorgung

Zum Ablassen der aufgegebenen Substanzen nach Beendigung des Versuchs kann nach Abb. 5.1 zum einen die Gasphase über Ventil V-5 und der angeschlossenen Rohrleitung direkt in den Abzug geleitet werden. Ebenfalls in den Abzug führt die Entspannungsleitung, bei der es sich um eine Rohrleitung mit 12 mm Außendurchmesser handelt. Um gegebenenfalls mitgerissene Teile abzufangen, ist ein Auffanggefäß, das auch als Schalldämpfer SD fungiert, am Ende der Leitung angebracht. Das Entleeren der Flüssigphase erfolgt auf der linken Seite des Temperaturschranks, wie in Abb. 5.2 zu sehen, in einen auf einer Ablage befindlichen Erlenmeyerkolben bei geöffnetem Ventil V-10 und manuell kontrolliert über Ventil V-6. Der Experimentator wird dabei durch einen Spritzschutz und vor ausgasenden Komponenten durch einen Absaugarm geschützt. Die Auslassleitung des DOPAK-Probennahmesystems soll ebenfalls auf dieser Seite ausgeleitet werden.

## 5.2 Inbetriebnahme

Die mechanische Inbetriebnahme erfolgt am Stoffsystem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und Stickstoff/Wasser. Es werden auch erste Messreihen mit dem Stoffsystem Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ )/Methanol ( $\text{MeOH}$ ) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $T = 0$  bis  $69^\circ\text{C}$  durchgeführt. Neben der Inbetriebnahme ist die Kalibrierung für das Stoffsystem  $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$  im Folgenden kurz dargestellt.

### 5.2.1 Kalibrierung des Gaschromatographen

Um die aus der Analyse erhaltenen Chromatogramme auswerten zu können, ist eine Zuordnung der Peakfläche zur Molmenge der betrachteten Komponente notwendig. Dieser Zusammenhang wird durch den Vorgang der Kalibrierung erhalten. Für die erste Untersuchung werden Kalibrierungen für die Komponenten  $N_2$ ,  $CO_2$ , Methanol und Wasser erstellt. Dabei werden die bei Raumtemperatur gasförmig vorliegenden Komponenten  $N_2$  und  $CO_2$  anhand von Reinstoffen und die als Flüssigkeit vorliegenden Komponenten Methanol und Wasser zusätzlich auch mit Mischungen kalibriert.

Es werden außerdem zwei Arten der Kalibrierung durchgeführt. In der ersten Methode werden Einzelmessungen der Proben am GC aufgegeben und nach der Laufzeit der Probe ausgewertet. Bei der zweiten Methode werden nacheinander mehrere Proben in ausreichend großen Abständen, um eine Trennung der Peaks im Chromatogramm zu gewährleisten, in ein online-Chromatogramm gegeben. Hintergrund der zweiten Kalibriermethode ist, dass die Kalibrierung anhand von Einzelmessungen zu einem Zeitpunkt durchgeführt wurde, zu dem die ROLSI-Probennehmer und die Transferleitung noch nicht angeschlossen waren.

Somit berücksichtigt die erste Kalibriermethode nicht etwaige Einflüsse der Beheizung oder der längeren Wegstrecke, die das Trägergas Helium aufgrund der Transferleitung zurücklegen muss. Außerdem ist das ideale Zeitfenster, bei dem eine Probe manuell am Injektor aufgegeben werden soll, laut Herstellerangaben innerhalb von 25 s nach Beendigung des *Prep-Runs*<sup>6</sup> und Erreichen des Zustands *Ready*. Die Proben bei der Kalibriermethode mit Einzelmessungen werden innerhalb dieses Zeitfensters aufgegeben, für Proben bei der online-Messung, d. h. sowohl bei der Kalibrierung als auch bei der späteren Analyse mit den ROLSI-Probennehmern, kann dies nicht durchgeführt werden.

Zwar wird das Split-Verhältnis während der gesamten online-Messung auf dem eingestellten Wert gehalten, aber es ist dennoch ein Einfluss durch die Aufgabe außerhalb dieses Zeitfensters nicht auszuschließen. Um dies zu überprüfen, wird auch eine Kalibrierung nach der zweiten Methode als online-Messung mit angeschlossenen und beheizten ROLSI-Probennehmern sowie Transferleitung durchgeführt. Der einzige Unterschied zwischen dieser Kalibriermethode und der späteren Messung ist lediglich, dass die Proben bei der Kalibrierung flüssig und nicht bereits gasförmig am Injektor ankommen. Eine Diskussion des Einflusses auf die Messergebnisse erfolgt in Abschnitt 5.4.1.

**Kalibrierung mittels gasförmiger Reinstoffe** Aus einem mit dem zu kalibrierenden Gas befüllten Gasbeutel werden mittels einer gasdichten Spritze 1750N der Firma *Hamilton* mit einem Gesamtvolumen von 500  $\mu$ l Proben entnommen. Um die Reproduzierbarkeit der genommenen Probenvolumina zu erhöhen, ist die Spritze mit einem

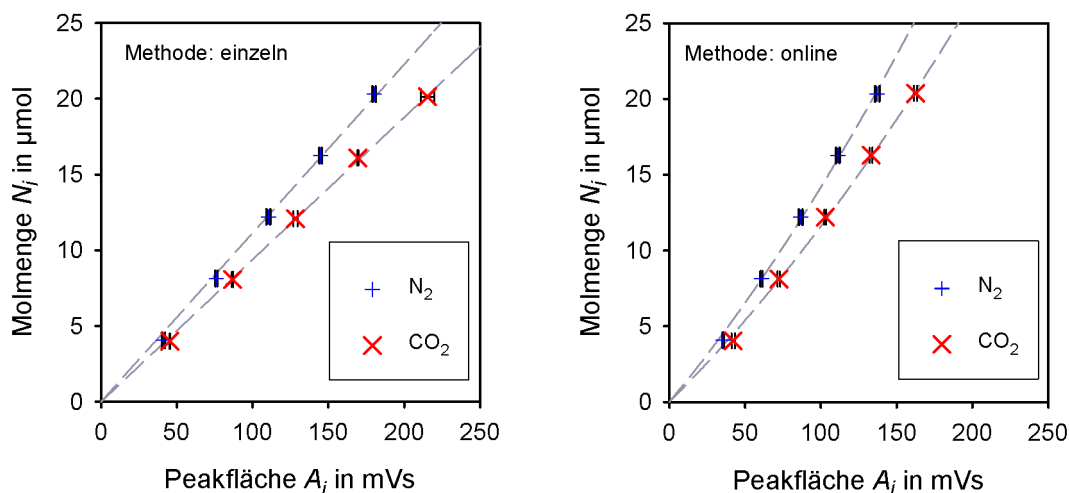
<sup>6</sup> Dieser Vorgang wird vor jedem Start einer Messung durchgeführt. Dabei wird geprüft, ob die Einstellungen der Analysemethode erreicht sind und gegebenenfalls auf deren Einstellung gewartet. Beispielsweise wird in der Betriebsweise mit Split der GC für die manuelle Probenaufgabe vorbereitet [80].

Adapter ausgestattet, mit Hilfe dessen der Kolben der Spritze auf eine bestimmte Position und damit Probenvolumen arretiert werden kann. Es werden Proben im Bereich von  $100\ \mu\text{l}$  bis  $500\ \mu\text{l}$  entnommen und entsprechend der beiden oben beschriebenen Kalibriermethoden analysiert. Zur Auswertung muss die aufgegebene Molmenge  $N_i$  aus dem aufgegebenen Probenvolumen  $V_{Probe}$  bestimmt werden:

$$N_i = \frac{V_{Probe} \varrho_{0i}(T)}{\bar{M}_i}. \quad (5.1)$$

Die hierfür notwendige Dichte  $\varrho_{0i}$  des jeweiligen Gases wird durch lineare Interpolation der Gasdichte bei einem Druck von  $p = 1\ \text{bar}$  aus dem *VDI-Wärmeatlas* [87] bei der jeweiligen im Labor herrschenden Temperatur bestimmt. Als Molmasse wird für  $\text{CO}_2$  ein Wert von  $\bar{M}_{\text{CO}_2} = 44.01\ \text{kg/kmol}$  und für  $\text{N}_2$  ein Wert von  $\bar{M}_{\text{N}_2} = 28.01\ \text{kg/kmol}$  verwendet.

Jeder Kalibrierpunkt wird mindestens drei Mal vermessen. Die Auftragung der Molmengen  $N_i$  über dem Mittelwert der zugehörigen Peakflächen  $A_i$  liefert als Ergebnis die in Abb. 5.10 dargestellten Kalibrierkurven für  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$ .



**Abbildung 5.10:** Kalibrierkurven für  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  nach der Kalibriermethode anhand von Einzelmessungen (links) und durch online-Aufgabe (rechts)

Anzumerken ist für die Kalibrierung von  $\text{CO}_2$ , dass sich ein geringer Restgehalt an  $\text{N}_2$  trotz sorgfältigem Evakuieren des Gasbeutels nicht vermeiden lässt. Dieser Anteil wird ausgehend von der Peakfläche für  $\text{N}_2$  mit der Kalibrierung von  $\text{N}_2$  auf das Volumen zurückgerechnet und bei der Bestimmung des effektiv aufgegebenen Volumens an  $\text{CO}_2$  berücksichtigt. Die aus Abb. 5.10 erhaltenen Gleichungen der Kalibrierkurven und die jeweiligen Gültigkeitsbereiche sind in Tab. 5.4 dargestellt.

Ein Vergleich der beiden Kalibriermethoden zeigt, dass bei der Kalibrierung durch Einzelmessungen eine größere Peakfläche bei gleicher aufgebener Molmenge ermittelt

**Tabelle 5.4:** Kalibrierkurven in der Form  $N_i = a A_i^2 + b A_i$  mit der Molmenge  $N_i$  in  $\mu\text{mol}$  und der Peakfläche  $A_i$  in mVs sowie dem zugehörigen Gültigkeitsbereich für  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  nach den beiden Kalibriermethoden

	Einzelmessungen			online-Aufgabe		
	Parameter		Grenze	Parameter		Grenze
	$a$	$b$	in mVs	$a$	$b$	in mVs
$\text{N}_2$	0	$1.1134 \cdot 10^{-1}$	180.3	$2.1964 \cdot 10^{-4}$	$1.1963 \cdot 10^{-1}$	137.2
$\text{CO}_2$	0	$9.3880 \cdot 10^{-2}$	215.4	$1.6656 \cdot 10^{-4}$	$9.9270 \cdot 10^{-2}$	162.5

wird. Außerdem lassen sich die Kalibrierpunkte bei der Kalibriermethode durch online-Aufgabe besser durch quadratische Gleichungen als durch einen linearen Zusammenhang wiedergeben.

**Kalibrierung mittels flüssiger Mischungen** Bei der Kalibrierung von Komponenten, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, werden Mischungen mit einer weiteren Komponente angesetzt. Im vorliegenden Fall werden zur Kalibrierung Methanol/Wasser-Gemische mit unterschiedlichen Massenanteilen verwendet. Es werden dabei Proben mit einer Gesamtmasse von je 3 g durch Einwiegen an der Waage XS205DU der Firma *MettlerToledo* mit einer Ablesegenauigkeit von 0.01 mg hergestellt.

Zur Entnahme der Proben wird eine Spritze 701N von der Firma *Hamilton* mit einem Gesamtvolumen von  $10 \mu\text{l}$  und Adapter verwendet. Bei der Aufgabe von flüssigen Proben in den Injektor des GC muss beachtet werden, dass aufgrund der hohen Temperatur am Injektor die Probe bei der Aufgabe theoretisch vollständig verdampft, in Realität jedoch ein Teil der Probe in der Spritze verbleibt. Um dies zu berücksichtigen, wird nach der Aufgabe der Probe die Spritze nochmals weiter aufgezogen, wodurch das Restvolumen  $V_{Rest}$  in der Spritze abgelesen werden kann. Neben diesem Restvolumen ist auch noch das Totvolumen der Spritze, das vom Hersteller zu  $V_{tot} = 0.68 \mu\text{l}$  [88] angegeben wird, zu berücksichtigen. Das tatsächlich aufgegebene Volumen  $V_{real}$  ergibt sich damit zu

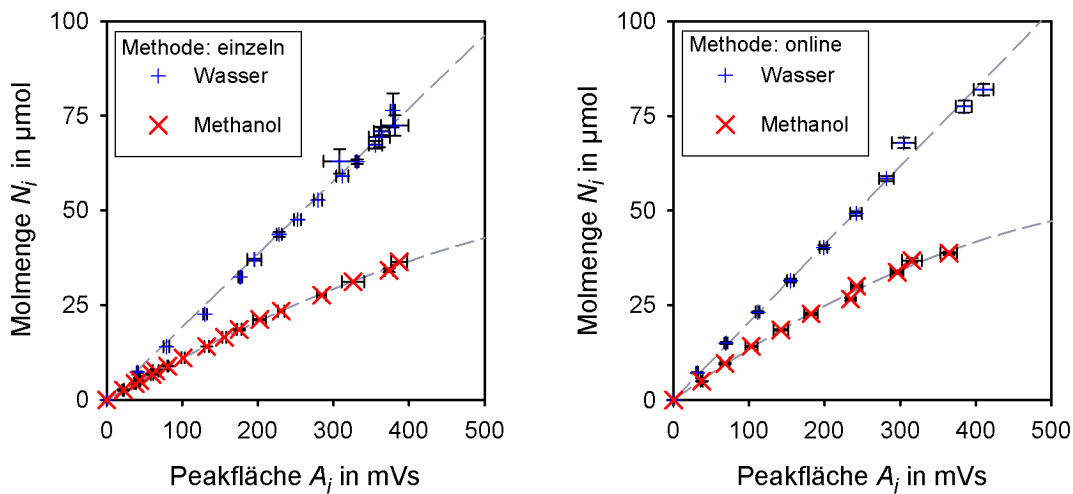
$$V_{real} = V_{Probe} + V_{tot} - V_{Rest}. \quad (5.2)$$

Mit Hilfe des Adapters wird an der Spritze ein Volumen von  $V_{Probe} = 1 \mu\text{l}$  des Gemisches vorgegeben. Zur Berechnung der Molmenge der Komponente im tatsächlich aufgegebenen Volumen  $V_{real}$ , wird die Dichte  $\rho(T)$  der flüssigen Probe mit Hilfe des Dichtemessgeräts DMA 4100 M der Firma *Anton Paar*, mit dem nach dem Prinzip des Biegeschwingers die Dichten in einem Temperaturbereich von 0 bis  $95^\circ\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $0.0001 \text{ g/cm}^3$  gemessen werden können, bei Labortemperatur bestimmt. Mit Hilfe der Dichte kann aus der durch die Einwaage bekannten Zusammensetzung der Proben  $w_i$  die

Molmenge der einzelnen Komponenten im aufgegebenen Probenvolumen  $V_{real}$  bestimmt werden:

$$N_i = \frac{V_{real} \varrho(T) w_i}{\bar{M}_i}. \quad (5.3)$$

Für die Molmasse wird für Methanol ein Wert von  $\bar{M}_{MeOH} = 32.04 \text{ kg/kmol}$  und für Wasser ein Wert von  $\bar{M}_{H_2O} = 18.02 \text{ kg/kmol}$  verwendet. Pro Kalibrierpunkt werden mindestens vier Punkte vermessen. Der Mittelwert der Molmengen  $N_i$  aus diesen Messungen wird gegenüber dem Mittelwert der zugehörigen Peakflächen  $A_i$  aufgetragen. Als Ergebnis werden die in Abb. 5.11 dargestellten Kalibrierkurven erhalten.



**Abbildung 5.11:** Kalibrierkurven für Wasser und Methanol nach der Kalibriermethode anhand von Einzelmessungen (links) und durch online-Aufgabe (rechts)

In Abb. 5.11 sind zusätzlich im Vergleich zu Abb. 5.10 vertikale Fehlerbalken für die Molmenge angegeben, da aufgrund der zuvor beschriebenen Bestimmung des aufgegebenen Volumens  $V_{real}$  die aufgegebene Molmenge innerhalb eines Kalibrierpunkts schwankt. Die Schwankungen sind jedoch sehr gering, wie Abb. 5.11 zeigt, und die Bildung des Mittelwerts ist daher gerechtfertigt. Die daraus bestimmten Gleichungen der Kalibrierkurven und die jeweiligen Gültigkeitsbereiche sind in Tab. 5.5 dargestellt. Für Methanol wird beide Male ein quadratischer und für Wasser ein linearer Zusammenhang gewählt.

Auch hier werden wie schon bei den Kalibrierkurven für  $N_2$  und  $CO_2$  bei der Kalibriermethode durch Einzelmessungen bei gleicher Molmenge eine größere Peakfläche verglichen mit der Kalibriermethode durch online-Aufgabe erhalten. Dies deutet daraufhin, dass außerhalb des 25 s-Fensters weniger Probe auf die Trennsäule gelangt. Da der Effekt bei allen betrachteten Komponenten auftritt, kann sich bei einer relativen Auswertung, die hier in Form von Molanteilen auch angestrebt wird, die Abweichungen in den

**Tabelle 5.5:** Kalibrierkurven in der Form  $N_i = a A_i^2 + b A_i$  mit der Molmenge  $N_i$  in  $\mu\text{mol}$  und der Peakfläche  $A_i$  in mVs sowie dem zugehörigen Gültigkeitsbereich für Methanol (MeOH) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nach den beiden Kalibriermethoden

	Einzelmessungen		
	Parameter		Grenze in mVs
	$a$	$b$	
MeOH	$-6.0115 \cdot 10^{-5}$	$1.1546 \cdot 10^{-1}$	387.1
$\text{H}_2\text{O}$	0	$1.9235 \cdot 10^{-1}$	378.8

	online-Aufgabe		
	Parameter		Grenze in mVs
	$a$	$b$	
MeOH	$-9.8754 \cdot 10^{-5}$	$1.4383 \cdot 10^{-1}$	364.4
$\text{H}_2\text{O}$	0	$2.0561 \cdot 10^{-1}$	410.3

Kalibrierkurven aus Tab. 5.4 und 5.5 relativieren. Eine detaillierte Betrachtung erfolgt in Abschnitt 5.4.1.

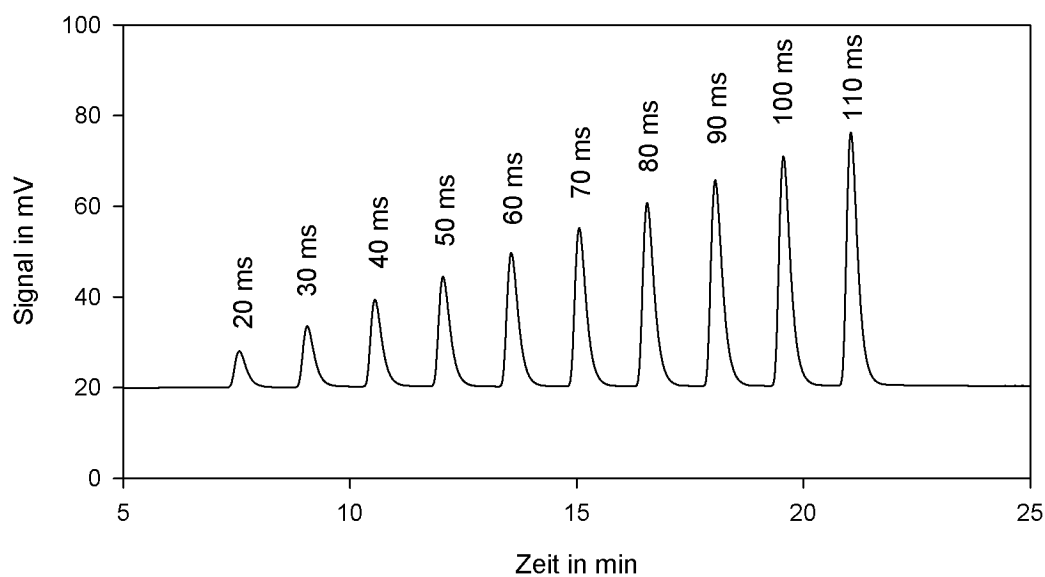
### 5.2.2 Inbetriebnahme der Messzelle und ROLSI-Probennehmer

Um die mechanische Festigkeit der Messzelle zu prüfen, werden Drucktests mit Stickstoff durchgeführt. Nach einer reinen visuellen Prüfung werden Drucktests im Temperaturschrank vorgenommen, wobei über mehrere Stunden bei isothermen Bedingungen der Verlauf des Drucks in der Messzelle beobachtet wird. Die Tests werden in der laufenden Messreihe wiederholt, um eventuelle Undichtigkeiten neben visueller Prüfung zu erkennen. Ein möglichst geringer Druckverlust ist neben dem rein sicherheitstechnischen Aspekt wichtig, da die Einstellung des Gleichgewichtszustands anhand eines konstanten Wertes des Drucks detektiert wird.

Für die Inbetriebnahme der ROLSI-Probennehmer werden zunächst Versuche bei einer mit Stickstoff befüllten Messzelle durchgeführt. Die Überprüfung der Dichtheit kann durch einen Test mit einem mit Wasser gefüllten Becherglas geschehen. Dabei wird die Rückführung der Trägergasleitung in das Wasser eingetaucht und die Zuleitung verschlossen. In der Messzelle befindet sich Stickstoff unter Druck. Sind außerhalb der Probennahme Gasblasen zu beobachten, so deutet dies auf eine Leckage über die ROLSI-Probennehmer hin. Ein Anzeichen für Undichtigkeiten an den ROLSI-Probennehmer ist auch, wenn nach der Probennahme mit dem ROLSI-Probennehmer die Basislinie des Gaschromatographens nicht mehr auf ihren ursprünglichen Wert zurückkehrt und somit einen ständigen Leckagestroms über die ROLSI-Probennehmer anzeigt. Durch

das Verdrehen des hinteren Teils des ROLSI-Probennehmers gegen den Flansch kann die Weglänge des Stempels und somit die Grundeinstellung, wie viel Probe bei einer bestimmten Öffnungszeit genommen wird, eingestellt werden. Damit kann auch die Dichtigkeit des ROLSI-Probennehmers beeinflusst werden. Das Verdrehen ist jedoch sehr vorsichtig und nur bei aktiviertem Elektromagneten durchzuführen, um Beschädigungen an der Dichtung zu vermeiden.

In Abb. 5.12 ist ein erster Test der ROLSI-Probennehmer dargestellt, wobei Stickstoff bei einem Druck von  $p = 29.4$  bar und einer Temperatur  $T = 22^\circ\text{C}$  verwendet wird.



**Abbildung 5.12:** Chromatogramm des Tests eines ROLSI-Probennehmers für verschiedene Öffnungszeiten bei einem Druck von  $p = 29.4$  bar und einer Temperatur  $T = 22^\circ\text{C}$  sowie Stickstoff als Versuchsmedium

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Öffnungszeit größere Peakflächen erzielt werden und, wie bereits oben beschrieben, über die Öffnungszeiten damit die genommene Probenmenge abhängig von Druck, Temperatur und Stoffsystem eingestellt werden kann.

### 5.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Nachfolgend wird am Beispiel des Stoffsystems  $\text{CO}_2$ /Methanol die Durchführung eines Versuches an der Phasengleichgewichtsapparatur und die anschließende Auswertung dargestellt. Da hier typische Absorptionsbedingungen untersucht werden, wird für die vorliegende Untersuchung als Drucksensor I-03 der PA33X der Firma *Keller* verwendet.

Für das Stoffsystem ist der Betrieb des Temperaturschranks mit Inertisierung notwendig, so dass erst nach erfolgter Inertisierung mit dem Versuch begonnen werden kann. Die



gewünschte Temperatur wird am Temperaturschrank eingestellt, wobei eine Erwärmung durch den exothermen Vorgang des Lösens des Gases in der Flüssigphase mit einer vorhergehenden Unterkühlung zur eigentlichen Messtemperatur berücksichtigt werden kann.

Die Messzelle wird nach Abb. 5.1 bei geöffneten Ventilen V-2, V-7 und V-8 über eine Wasserstrahlpumpe evakuiert. In einem Rundhalskolben wird eine Menge an Methanol vorgelegt, die über die Befülleitung und Ventil V-3 in der Messzelle herrschenden Unterdruck eingesaugt wird. Bei der vorgelegten Methanolmenge ist die starke Volumenzunahme, wie sie im Anhang C.3 beschrieben ist, bei hohen Molanteilen an  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht, d. h. bei hohen Drücken, zu berücksichtigen. Gegebenenfalls gelöste Inerte werden durch erneutes Anlegen von Vakuum entfernt.

Anschließend wird der Rührer eingeschaltet und das  $\text{CO}_2$  über die Gasmaus aufgegeben. Hierzu wird die Gasmaus zunächst bei geschlossenem Ventil V-12 mit  $\text{CO}_2$  über das Öffnen von Ventil V-11 befüllt und dann wieder geschlossen. Für eine genaue Auswertung der aufgegebenen  $\text{CO}_2$ -Menge ist es notwendig, ausreichend lange abzuwarten, bis Druck und Temperatur in der Gasmaus konstante Werte anzeigen, um so repräsentative Druck/Temperatur-Paare zu erhalten und daraus mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung über das bekannte Volumen der Gasmaus die Menge bestimmen zu können.

Zur eigentlichen Aufgabe des  $\text{CO}_2$  wird nach Abb. 5.1 Ventil V-12, V-4, V-7 und V-8 geöffnet und nach erfolgter Aufgabe wieder geschlossen. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis ein Druck erreicht wird, von dem ausgegangen werden kann, dass abhängig von der momentanen Temperatur der gewünschte Gleichgewichtsdruck erreicht wird. Gegebenenfalls ist zwischen den Aufgaben die Gasmaus erneut mit  $\text{CO}_2$  zu befüllen.

Die Temperatur sowohl der Flansche als auch der Transferleitung der ROLSI-Probennehmer sowie der Begleitheizung (Heizschnur) wird auf einen Wert von  $T = 170^\circ\text{C}$  eingestellt. Es wird nun solange gerührt, bis Druck und Temperatur einen konstanten Wert anzeigen. Nach Anhalten des Rührers werden die ROLSI-Probennehmer gespült, wobei am GC durch Schalten des Ventils Deans Switch auf OFF, wie im Gasflussplan in Abb. 5.9 dargestellt, die Proben direkt in die Abluft verworfen werden. Wenn sich die Temperatur und Druck wieder angeglichen haben, wird die Höhe des Füllstands der Flüssigphase notiert. Anschließend werden die eigentlichen Proben genommen, wobei mindestens sechs und bis zu zwölf Proben je Phase beginnend mit der Flüssigphase gezogen werden.

Die Öffnungszeit wird entsprechend den Druck- und Temperaturbedingungen wie oben beschrieben angepasst und ist in der Regel in der Gasphase geringer als in der Flüssigphase. Dies ist bei vergleichbarer Grundeinstellung der verschiedenen ROLSI-Probennehmer der niedrigeren Viskosität der Gasphase im Vergleich zur Flüssigphase geschuldet. Außerdem wird mit der Probennahme aus der Flüssigphase begonnen. Der Grund hierfür liegt in der größeren Dichte der Flüssigphase und damit auch in der größeren Masse pro Volumen im Vergleich zur Gasphase. Die Beprobung der

Flüssigphase führt daher bei vergleichbar großen Probenmassen zu einer geringeren Volumenänderung und somit zu einer geringeren Störung der Gleichgewichtslage. Die Wartezeit zwischen dem Ausschalten des Rührers und der Probennahme dient dazu, dass sich Störungen durch das Verwirbeln der Phasen wie z. B. von Gasblasen, die die Messung der Flüssigphase verfälschen können, ausgeschlossen werden.

Nach Beendigung der Probennahme kann ein weiterer Messpunkt durch weitere Aufgabe von  $\text{CO}_2$  angefahren werden. Soll kein weiterer Messpunkt vermessen werden, so kann durch kontrolliertes Ablassen der Gasphase über die Ventile V-8 und V-5 der Druck bis auf ca. 5 bar gesenkt werden. Die Flüssigphase kann im Anschluss über das Ventil V-10 und reguliert über Ventil V-6 in einen Erlenmeyerkolben abgelassen werden, wobei der Experimentator durch einen Spritzschutz und einen Absaugarm geschützt wird. Es ist zu beachten, dass die Anzahl der Versuche, die in Reihe ausgeführt werden können, durch die Volumenzunahme der Flüssigphase begrenzt ist. Der Grund hierfür ist, dass bei zu hohen Füllständen die Rührwirkung des Rührers nicht mehr ausreichend ist und in Anbetracht einer schnellen Gleichgewichtseinstellung es sinnvoller ist, mit einer geringeren vorgelegten Menge an Flüssigphase zu beginnen.

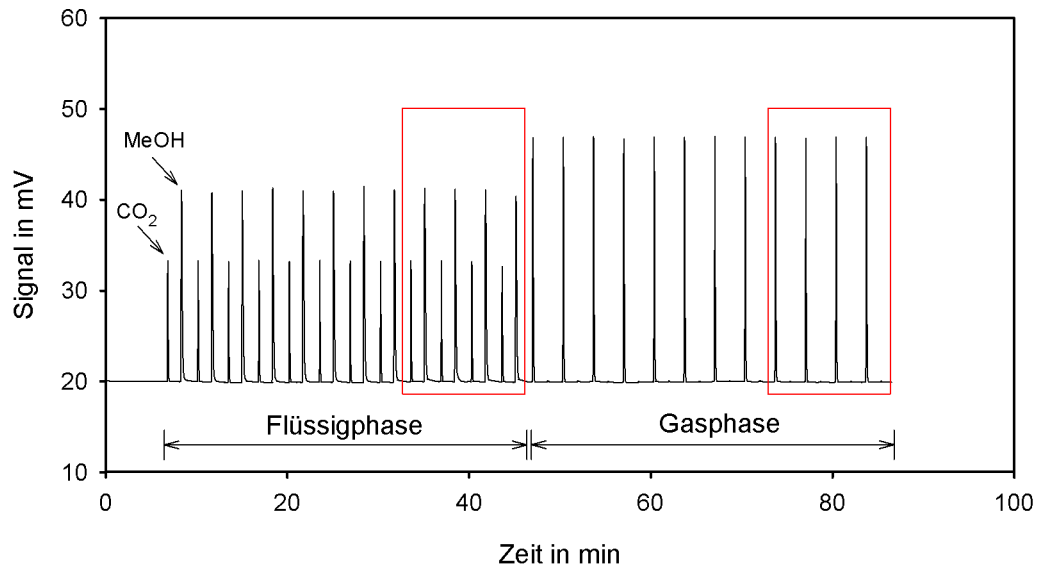
Abb. 5.13 zeigt beispielhaft für eine Messung bei einer Temperatur  $T = 25.13^\circ\text{C}$  und eine Druck von  $p = 31.11$  bar ein typisches Chromatogramm. Dieses besteht aus je zwölf Peakpaaren für die Flüssigphase und zwölf Peakpaaren für die Gasphase, wobei der erste Peak  $\text{CO}_2$  und der zweite Methanol zugeordnet werden kann. Aus dem Chromatogramm werden die Peakflächen entnommen und anhand der erstellten Kalibrierkurven ausgewertet. Mit den so ermittelten Molmengen der beiden Komponenten werden die Molanteile nach Gl. (2.3) bestimmt.

Aus den jeweils letzten vier Proben, die in Abb. 5.13 hervorgehoben sind, wird das arithmetische Mittel gebildet. Mit diesen und den im Gleichgewicht ermittelten Druck können durch Auswertung nach der analytischen Messmethode ( $p, x, y$ )-Diagramme erstellt werden. Zusätzlich mit dem aus dem Füllstand ermittelten Volumen der Flüssigphase im Phasengleichgewicht kann eine Auswertung nach der synthetischen Messmethode erfolgen. Weitere Auswertungsmöglichkeiten sind in Abschnitt 5.4.2 und im Anhang B.2 dargestellt.

## 5.4 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Messergebnisse für das untersuchte Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol vorgestellt und diskutiert. Als Medien wird Methanol ( $\text{MeOH}$ ) zur Analyse mit einer Reinheit  $\geq 99.9\%$  von der Firma *Merck KGaA* sowie der Firma *Carl Roth GmbH + Co. KG* und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) in der Reinheit  $99.995\%$  von der Firma *Rießner-Gase GmbH* eingesetzt. Tab. 5.6 gibt eine Übersicht über die betrachteten Temperaturen und Druckbereiche sowie die jeweils erhaltene Anzahl an Datenpunkten.

Alle Messergebnisse und die daraus berechneten Werte sind zudem im Anhang C.6 in Tab. C.3 bis Tab. C.8 aufgeführt. Die zur Berechnung verwendeten Stoffdaten



**Abbildung 5.13:** Chromatogramm für das Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol (MeOH) bei einem Druck von  $p = 31.11$  bar und einer Temperatur von  $T = 25.13$  °C, Markierung zeigt die letzten vier Messung je Phase an, die in die Auswertung einfließen

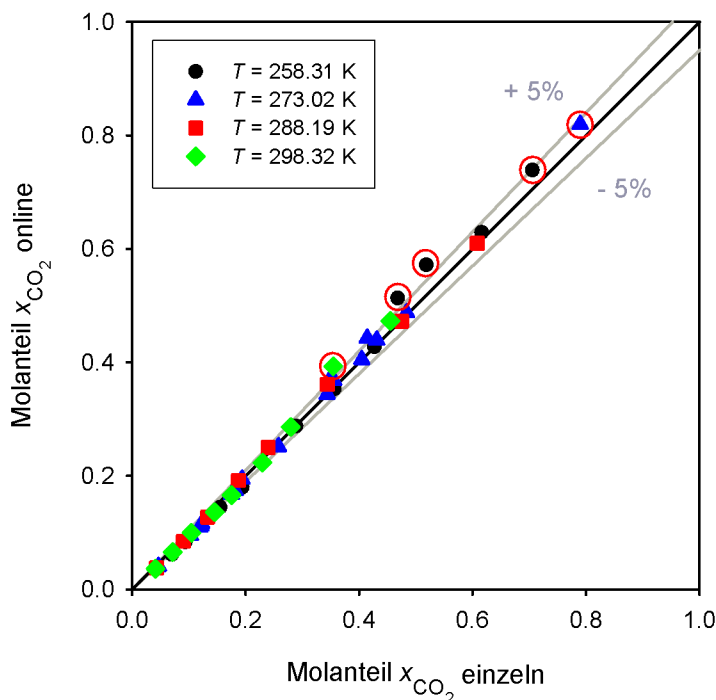
**Tabelle 5.6:** Übersicht über die untersuchten Temperaturen und Druckbereiche sowie Datenpunkte, in Klammern die Anzahl der zur endgültigen Auswertung herangezogenen Punkte

Temperatur in K	Druckbereich in bar	Datenpunkte
$258.31 \pm 0.03$	4.30 bis 21.55	13 (10)
$273.02 \pm 0.02$	4.23 bis 33.17	17 (16)
$288.19 \pm 0.02$	5.29 bis 47.27	8 (8)
$298.32 \pm 0.04$	6.31 bis 50.85	9 (8)

werden, soweit nicht anders angegeben, dem *VDI-Wärmeatlas* [87] nach Anhang C.1 entnommen. Nach einer kritischen Betrachtung der in Abschnitt 5.2.1 angegebenen Kalibriermethoden werden die Ergebnisse der Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode behandelt.

### 5.4.1 Kritische Betrachtung der Kalibriermethoden

Bevor die einzelnen Messergebnisse gezeigt werden, sollen die Auswirkungen der beiden in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Kalibriermethoden auf die Ergebnisse diskutiert werden. Dazu sind in Abb. 5.14 die Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$ , die durch Auswertung mit der Kalibriermethode mittels online-Aufgabe erhalten werden, gegenüber den entsprechenden Molanteilen bei Anwendung der Kalibriermethode anhand von Einzelmessungen aufgetragen.



**Abbildung 5.14:** Vergleich der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit der Kalibriermethode durch online-Aufgabe

Zu erkennen ist, dass der überwiegende Anteil der Messpunkte innerhalb einer Abweichung von  $\pm 5\%$  voneinander für beide Kalibriermethoden liegen. Dies bestätigt die in Abschnitt 5.2.1 getroffene Aussage, dass sich durch die relative und qualitative Auswertung über den Molanteile die Unterschiede der Kalibrierkurven beider Methoden relativieren, da nur das Verhältnis der Komponenten betrachtet wird und nicht der absolute, quantitative Wert der Molmenge. Ausnahme zur guten Übereinstimmung bilden unter anderem die in Abb. 5.14 mit einem Kreis markierten Punkte. Hier wird der Gültigkeitsbereich der Kalibrierung durch online-Aufgabe für die Komponente  $\text{CO}_2$

überschritten, so dass eine Auswertung dieser Punkte nach dieser Kalibriermethode nicht zulässig ist.

Für die Auswertung der Messergebnisse wird die Kalibriermethode durch online-Aufgabe ausgewählt, da diese die tatsächlichen Gegebenheiten während der eigentlichen Messung besser wiedergibt als die Kalibrierung durch Einzelmessungen. Da bei der Kalibriermethode durch online-Aufgabe nach Tab. 5.4 und 5.5 jedoch ein kleinerer Bereich im Vergleich zur Kalibriermethode mittels Einzelmessungen abgedeckt wird, entfallen die in Abb. 5.14 durch einen Kreis markierten Punkte<sup>7</sup>. Verwendet werden nur Messpunkte, für die die ermittelten Peakflächen der Proben aus der Flüssigphase innerhalb des Gültigkeitsbereichs liegen, wobei eine Extrapolation um 10% des letzten Kalibrierpunkts bei CO<sub>2</sub> zugelassen werden<sup>8</sup>. Lediglich für die Messwerte der Gasphase wird ein weiterer Bereich akzeptiert. Dies kann damit begründet werden, dass für alle betrachteten Messpunkte die Gasphase nahezu aus reinem CO<sub>2</sub> besteht und so ein Fehler bei der relativen Auswertung zu Methanol gering ist. Der in der Gasphase enthaltene Gehalt an Methanol liegt dabei in der Größenordnung der Nachweisgrenze und ist daher generell kritisch zu beurteilen. Dies wird bei der Diskussion der einzelnen Messergebnisse in Abschnitt 5.4.2 noch näher ausgeführt. Die Grenzen nach Tab. 5.5 werden für die Komponente Methanol bei allen Messpunkten eingehalten.

### 5.4.2 Analytische Messmethode

Die Messergebnisse für das untersuchte Stoffsystem CO<sub>2</sub>/Methanol werden in Form von  $(p, x, y)$  - Diagrammen dargestellt. Abb. 5.15 zeigt für die Temperaturen  $T = 258.31$  K sowie  $T = 273.02$  K und Abb. 5.16 für die Temperaturen  $T = 288.19$  K sowie  $T = 298.32$  K den Druck  $p$  im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit der nach der Kalibriermethode durch online-Aufgabe und Auswertung nach der analytischen Messmethode erhaltenen Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an CO<sub>2</sub> in der Gas- sowie Flüssigphase<sup>9</sup>. Zusätzlich werden als Fehlerbalken die Standardabweichungen der aus den letzten vier Messungen erhaltenen und als Messpunkte dargestellten Mittelwerte der Molanteile angegeben.

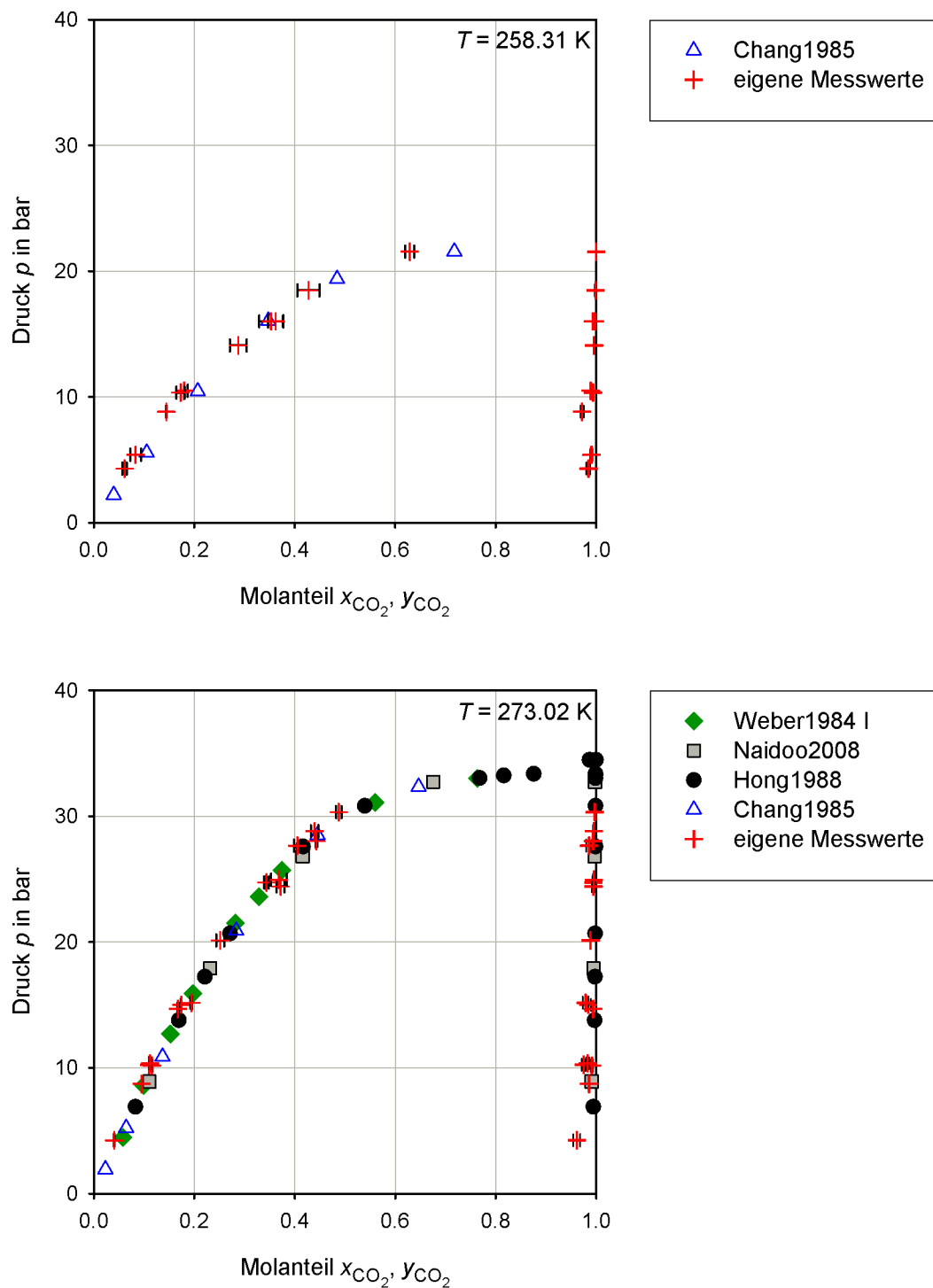
Verglichen werden die eigenen Messwerte mit Daten aus der Literatur, wobei hier nur eine Auswahl aufgrund einer besseren Übersichtlichkeit gezeigt wird. Eine Darstellung mit allen verfügbaren Literaturstellen ist dem Anhang in Abb. C.3 und C.4 zu entnehmen<sup>10</sup>. Eine Übersicht der verwendeten Vergleichsliteratur und die jeweils eingesetzte Art der Apparatur und Messmethode ist in Tab. 5.7 aufgelistet.

<sup>7</sup> Es handelt sich dabei um die Messpunkte mit der laufenden Nummer 9, 12, 13 und 30 aus Tab. C.3 sowie mit der Nummer 43 aus Tab. C.4.

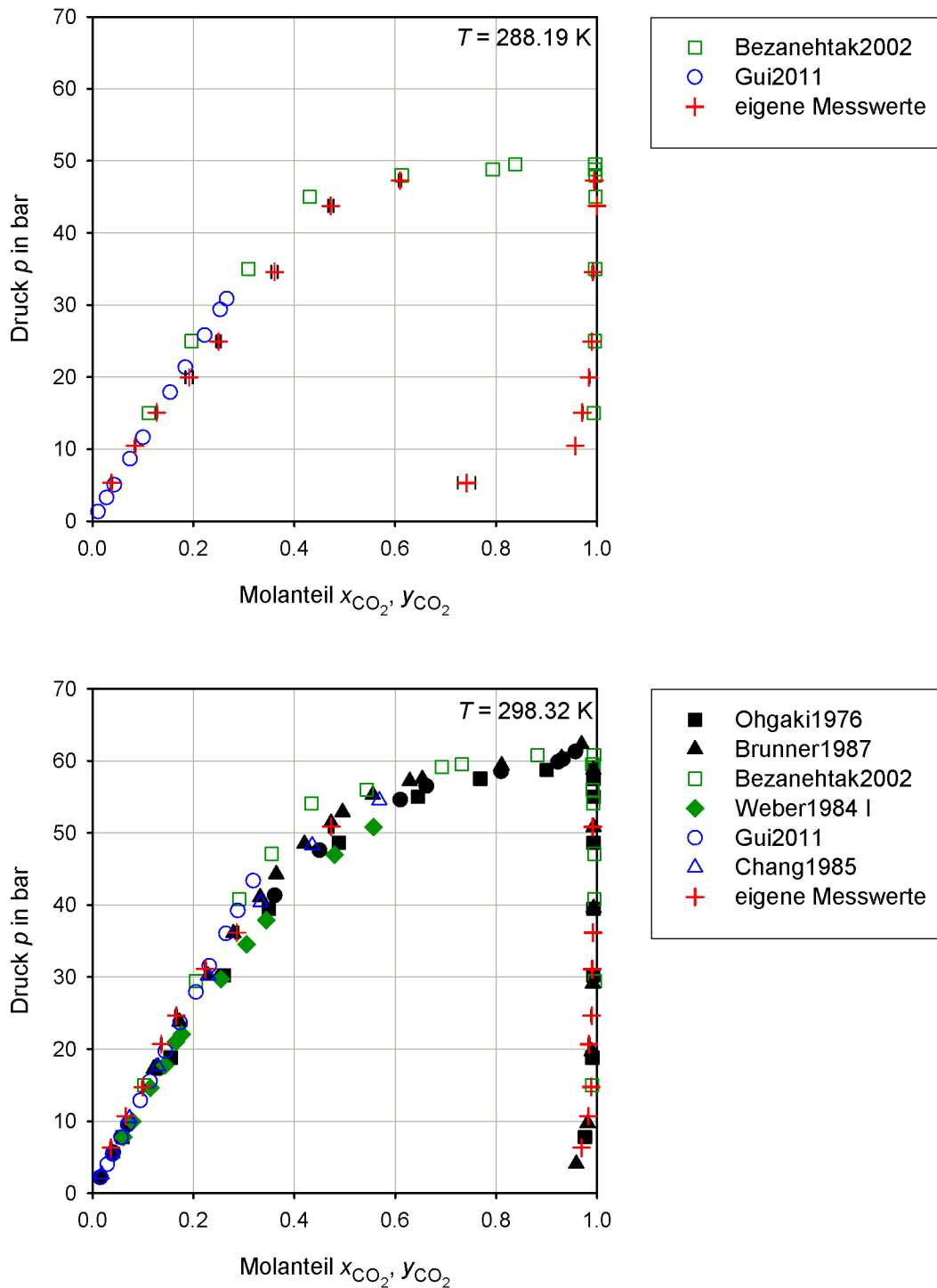
<sup>8</sup> Dies entspricht einer oberen Grenze für die Peakfläche  $A$  von 173.3 mVs für CO<sub>2</sub>.

<sup>9</sup> Im Gegensatz zu den übrigen Literaturstellen werden in dieser Arbeit experimentelle Datensätze auch außerhalb des Literaturverzeichnisses zusätzlich mit der Jahreszahl ihrer Veröffentlichung gekennzeichnet.

<sup>10</sup> Die in den Diagrammen in Abb. 5.15 und 5.16 sowie Abb. C.3 und C.4 angegebene Temperatur bezieht sich dabei immer auf die mittlere Temperatur, bei denen die eigenen Messungen durchgeführt wurden. Die dazu ausgewählten Literaturstellen liegen mit  $\pm 0.17$  K um den jeweiligen Wert. Ausnahme sind die Werte nach Reighard1996 [96] mit einer maximalen Abweichung von + 0.43 K.



**Abbildung 5.15:**  $(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von  $T = 258.31 \text{ K}$  (oben) und  $T = 273.02 \text{ K}$  (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten: Chang1985 [89], Hong1988 [90], Naidoo2008 [91], Weber1984 I [92]



**Abbildung 5.16:**  $(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von  $T = 288.19 \text{ K}$  (oben) und  $T = 298.32 \text{ K}$  (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten: Bezanehtak2002 [93], Gui2011 [94], Ohgaki1976 [95], Brunner1987 [69], Weber1984 I [92], Chang1985 [89]

**Tabelle 5.7:** Übersicht der zum Vergleich verwendeten Literaturstellen:  
 AnT isotherme analytische Messmethode, SynT isotherme  
 synthetische Messmethode, GC Gaschromatograph

Name	Quelle	Temperatur- bereich in K	Druck- bereich in bar	Mess- methode nach [28]	Gleich- gewichts- einstellung	Probennahme	Analytik/ Auswertung
Bezanehtak2002	[93]	278.15 bis 308.15	15 bis 74	AnT	Zirkulation	Probenschleife	GC
Brunner1987	[69]	298.15 bis 473.15	2 bis 147	AnT/SynT	Rühren	Ventil/keine	GC/optisch
Chang1985	[89]	243 bis 298	2 bis 54	AnT	Zirkulation Gas	Probenzylinder	GC
Chang1998	[97]	291 bis 313	5 bis 80	SynT	Zirkulation Gas	keine	Bilanz
Gui2011	[94]	288.15 bis 318.15	1 bis 55	SynT	Rühren	keine	Bilanz
Hong1988	[90]	273 bis 330	6 bis 106	AnT	Zirkulation Gas	Probenschleife (Gas)/ Kapillare (Flüssig)	GC
Katayama1975	[98]	298.15	2 bis 61	AnT	Zirkulation Gas	Ventil	GC
Laursen2002	[99]	298.15 bis 313.15	13 bis 63	AnT	Rühren	Probennadel	GC
Naidoo2008	[91]	263.15 bis 373.15	7 bis 120	AnT	Rühren	Probenschleife/ Ventil	GC
Ohgaki1976	[95]	298.15 bis 313.15	7 bis 79	AnT	Rühren	Probenzylinder	GC
Reighard1996	[96]	298.15 bis 373.15	15 bis 133	SynT	Rühren	keine	optisch
Weber1984 I	[92]	233.15 bis 298.15	3 bis 50	AnT	Zirkulation Gas	Probenschleife (Gas)/ Kapillare (Flüssig)	GC
Weber1984 II	[92]	233.15 bis 298.15	3 bis 50	AnT	Zirkulation Gas	Probenschleife (Gas)/ Kapillare (Flüssig)	GC
Yeo2000	[100]	divers	60 bis 165	SynT	Rühren	CO <sub>2</sub> -Menge durch Ver- drängung	optisch



Die überwiegende Anzahl der Literaturstellen in Tab. 5.7 stellt vergleichbare Apparaturen wie die hier vorgestellte Phasengleichgewichtsapparatur dar, die nach der isothermen analytischen oder synthetischen Messmethode arbeiten. Die Gleichgewichtseinstellung wird zumeist durch Rühren beschleunigt, in einigen Fällen auch durch den Umlauf der Gasphase. Bei den analytischen Messmethoden erfolgt die Probennahme durch Probenschleifen [90, 91, 92, 93] sowie Probenzylindern [89, 95] und Kapillarsystemen [92, 99] oder Ventile [69, 98]. Dabei werden die Probenschleifen zumeist für die Gasphase und die Kapillarsysteme für flüssige Proben verwendet. Der Unterschied zwischen den Literaturstellen Weber1984 I [92] und Weber1984 II [92] besteht in zwei unterschiedlichen Arten an Kompressoren, die zur Umwälzung der Gasphase eingesetzt werden. Bei den synthetischen Messmethoden sind sowohl Vorgehen ohne Phasenwechsel und Auswertung über Massenbilanzen [94, 97] als auch mit Phasenwechsel, wobei dieser optisch registriert wird [69, 96, 100]. Die große Fülle an Literaturdaten für das Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol unterstreicht seine Eignung als erstes Testsystem für die neu konzipierte Phasengleichgewichtsapparatur.

Wie aus der Theorie zum Gas-Flüssig-Gleichgewicht für dieses Stoffsystem erwartet, kann für alle Temperaturen für die Literaturstellen in Abb. 5.15 und 5.16 die typische Siedelinse beobachtet werden. Mit steigender Temperatur nimmt dabei der abgedeckte Druckbereich zu und korrespondierend dazu sind höhere Drücke notwendig, um denselben Molanteil an  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase zu erreichen.

Für die Temperatur  $T = 298.32 \text{ K}$  ist, wie in Abb. 5.16 zu sehen, eine große Anzahl an Literaturquellen vorhanden. Diese streuen über einen weiten Bereich der Molanteile. Die eigenen Messwerte liegen mittig in diesem Feld. Die in dieser Messreihe erhaltenen Standardabweichungen sind sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase so gering, dass sie im Diagramm nicht aufgelöst werden können. Neben der guten Übereinstimmung der Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  in der Flüssigphase wird der Verlauf für niedrige Drücke in der Gasphase mit dem leichten Abknicken der Molanteile  $y_{\text{CO}_2}$  gut wiedergegeben.

Das obere  $(p, x, y)$ -Diagramm in Abb. 5.16 zeigt die Messergebnisse für eine Temperatur von  $T = 288.19 \text{ K}$  und die Werte von Bezahehtak2002 [93] und Gui2011 [94]. Die beiden Literaturstellen weisen im überlappenden Druckbereich eine gute Übereinstimmung auf, wobei die Werte von Gui2011 [94] nur bis zu Drücken von ca.  $p = 30 \text{ bar}$  reichen. Es ist für Drücke oberhalb von  $p = 20 \text{ bar}$  eine leichte Abweichung der eigenen Messwerte hin zu höheren Molanteilen  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase im Vergleich zu den beiden Literaturstellen zu erkennen. Für den Verlauf der Molanteile  $y_{\text{CO}_2}$  in der Gasphase im Bereich von Drücken unterhalb von  $p = 10 \text{ bar}$  liegen keine Vergleichswerte vor. Jedoch erscheint der Verlauf stimmig zu den übrigen Messwerten.

Die berechneten Standardabweichungen der vier letzten Messwerte sind bis auf den Wert in der Gasphase bei einem Druck von  $p = 5.29 \text{ bar}$  wie auch schon bei einer Temperatur von  $T = 298.32 \text{ K}$  sehr gering. Die größere Streuung bei diesem Messpunkt ist durch den Effekt begründet, dass hier ein von Probe zu Probe sinkende Peakfläche für Methanol im Chromatogramm beobachtet werden kann. Dieser Effekt kann auch auf einen möglicherweise „angestochenen“ Flüssigkeitstropfen bei der Beprobung der

Gasphase zurückgeführt werden, der nach und nach aus der Kapillare des Probennehmers gespült wird.

Generell ist die Auswertung der Gasphasenproben kritisch zu beurteilen. Die bei diesen Proben erhaltenen Peaks für die Komponente Methanol sind sehr klein und befinden sich in vielen Fällen nahe der Grenze zum Basislinienrauschen. Aufgrund dieser Nähe zur Nachweisgrenze ist die Aussagekraft beschränkt. Bei niedrigen Werten für den Druck ist der Anteil an Methanol in der Gasphase größer und kann sicher ausgewertet werden.

Für die Temperatur von  $T = 273.02$  K sind einige Literaturstellen vorhanden, unter anderem wie schon bei der Temperatur von  $T = 298.32$  K die Literaturstellen Chang1985 [89] und Weber1984 I [92]. Es zeigt sich in Abb. 5.15 eine sehr gute Übereinstimmung der eigenen Messwerte mit den Literaturdaten sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase bei geringen Standardabweichungen der letzten vier Messungen. Im Gegensatz zu den übrigen betrachteten Temperaturen kann bei der Temperatur von  $T = 258.31$  K nur eine Literaturstelle herangezogen werden. In der Veröffentlichung nach Chang1985 [89] sind nur Messwerte in der Flüssigphase enthalten, die jedoch mit den dargestellten eigenen Messwerten eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Auffallend ist hier die im Vergleich zu den übrigen Temperaturen größere Streuung der letzten vier Messungen um den Messpunkt. Dies ist durch eine größere Schwankung der einzelnen Proben bei dieser Temperatur zurückzuführen. Eine mögliche Ursache hierfür kann in der sehr großen Temperaturdifferenz über die Länge der Kapillare gesehen werden, die von  $-15^\circ\text{C}$  bis zu  $170^\circ\text{C}$  am beheizten Flansch des ROLSI-Probennehmers reicht und zu nicht erwünschten und unregelmäßig auftretenden Flasheffekten führen kann. Zwar kann durch eine Erhöhung der Öffnungszeiten an den ROLSI-Probennehmern eine stabilere Probennahme erreicht werden, jedoch ist die maximal zulässige Probenmenge und damit auch Öffnungszeit durch den kalibrierten Bereich limitiert.

Bei den beiden Temperaturen  $T = 273.02$  K und  $T = 258.31$  K sind für je zwei Drücke mehrere Messpunkte vorhanden, so dass an diesen die Reproduzierbarkeit der Messungen beurteilt werden kann. Tab. 5.8 gibt die aus diesen Versuchen jeweils ermittelten Mittelwerte für Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  an.

**Tabelle 5.8:** Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Temperatur $T$ in K	Druck $p$ in bar	Molanteil $x_{\text{CO}_2}$	Messpunkte nach Tab. C.3
$273.03 \pm 0.01$	$10.25 \pm 0.09$	$0.1124 \pm 0.0031$	15, 22, 25
$272.98 \pm 0.03$	$24.70 \pm 0.27$	$0.3611 \pm 0.0153$	17, 23, 27
$258.33 \pm 0.04$	$10.42 \pm 0.11$	$0.1765 \pm 0.0052$	2, 7
$258.30 \pm 0.01$	$16.01 \pm 0.01$	$0.3577 \pm 0.0065$	1, 8

Es ist zu erkennen, dass die Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  gut reproduziert werden können. Lediglich für die Messpunkte bei der Temperatur von  $T = 272.98 \pm 0.03 \text{ K}$  und dem höheren der beiden betrachteten Drücke zeigen sich größere Abweichungen mit einer Schwankung von  $\pm 0.0153$ , wobei dies auf die im Vergleich stärker unterschiedlichen Drücke von  $p = 24.41 \text{ bar}$  bis  $p = 24.95 \text{ bar}$  zurückgeführt werden kann. Bei den anderen in Tab. 5.8 aufgeführten Gruppen aus Messpunkten liegen die Drücke näher zusammen, was an den angegebenen Abweichungen vom Mittelwert zu sehen ist. Da der Druck im Phasengleichgewicht nicht direkt eingestellt werden kann, sondern nur durch die Aufgabe der gasförmigen Komponente, hier  $\text{CO}_2$ , ungefähr vorgegeben werden kann, ist es schwierig einen Messpunkt mit exakt demselben Druck zu erreichen.

Abschließend wird noch der durch die Messungen abgedeckte Druckbereich betrachtet. Der niedrigste Wert für den Druck der in dieser Arbeit dargestellten Messpunkte liegt bei  $p = 4.23 \text{ bar}$ . Dies stellt auch die untere Grenze dar, bis zu der sinnvolle Messungen durchgeführt werden können. Grund hierfür ist, wie in Abschnitt 5.1.1.4 angesprochen, dass der Druck, bis zu dem mit den ROLSI-Probennehmern Proben gezogen werden können, durch eine ausreichend hohe Druckdifferenz zwischen dem Druck in der Messzelle und dem Druck in der Trägergasleitung begrenzt ist. Dabei muss die Druckdifferenz so groß sein, dass mit einer moderaten Öffnungszeit, eine ausreichend große Probenmenge gezogen wird. Zu hohe Öffnungszeiten führen zu breiten und damit nicht sauber auswertbaren Peaks im Chromatogramm.

Der Versuch beim höchsten Druck der hier diskutierten Messpunkte wurde bei einem Druck von  $p = 50.85 \text{ bar}$  und einer Temperatur von  $T = 298.44 \text{ K}$  durchgeführt. Neben dem maximalen Betriebsdruck von  $p = 75 \text{ bar}$  wird die Obergrenze des Drucks durch den über die Gasflasche maximal zur Verfügung stehenden Druck, der durch den Sättigungsdampfdruck der Komponente  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur mit  $p_{s,\text{CO}_2}(T = 20^\circ\text{C}) = 57 \text{ bar}$  gegeben ist, bestimmt. Höhere Drücke können bei dieser Apparatur nur durch vorheriges Unterkühlen des Aufbaus unter die eigentliche Messtemperatur und dortige Sättigung erreicht werden. Bei einer anschließenden Erwärmung auf die gewünschte Messtemperatur können so Drücke über dem erreichbaren Flaschendruck vermessen werden<sup>11</sup>.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Literaturdaten durch die eigenen Messwerte sehr gut wiedergegeben werden und daher die Messung nach der analytischen Messmethode mit der in dieser Arbeit vorgestellten Phasengleichgewichtsapparatur sehr gut anwendbar ist.

### 5.4.3 Synthetische Messmethode

Neben einer Auswertung der Messergebnisse nach der analytischen Messmethode ist es auch möglich, diese nach der synthetischen Messmethode auszuwerten. Hierfür ist es notwendig, wie in Abschnitt 3.1.1.2 beschrieben, die genauen Mengen der aufgegebenen

<sup>11</sup>Dieses Vorgehen ist erfolgreich bei der Inbetriebnahme der Apparatur getestet worden, wobei die Messpunkte dieser ersten Messreihe nicht in die hier präsentierten Daten eingeflossen sind.

am Phasengleichgewicht beteiligten Komponenten zu kennen. Bei der hier vorgestellten Apparatur kann die Masse und damit Molmenge des vorgelegten Methanols durch Einwaage bestimmt werden. Die Molmenge des aufgegebenen  $\text{CO}_2$  wird über die Gasmaus ermittelt. Dazu werden aus Druck/Temperatur-Paaren vor und nach der Aufgabe das molare Volumen mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong bestimmt, aus dem mit dem bekannten Volumen der Gasmaus die zugehörige Molmenge berechnet wird. Ausgehend von diesen Messgrößen kann anhand von Massenbilanzen und thermodynamischen Modellen der gesuchte Molanteil des  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase bestimmt werden.

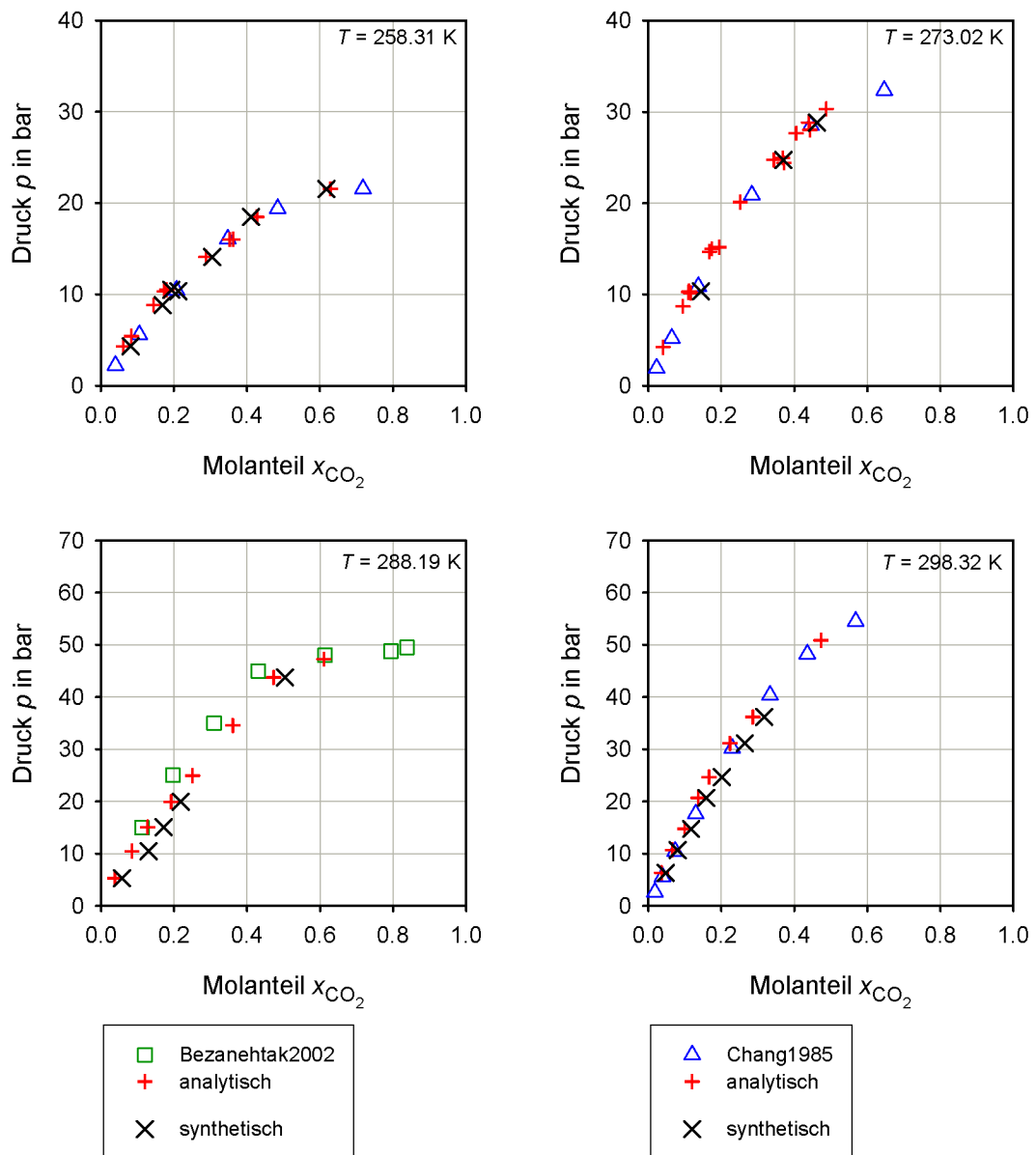
Das genaue Vorgehen der Auswertung nach der synthetischen Messmethode ist in Anhang C.5 aufgeführt. Diese Auswertung beruht auf den Annahmen eines idealen Verhaltens sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase. Zusätzlich zu den vorgelegten Mengen müssen noch das Volumen der Messzelle sowie die Volumina der Gas- und Flüssigphase bekannt sein. Letztere werden über den Füllstand im Phasengleichgewicht, wie in Anhang C.2 erläutert, bestimmt.

Die so erhaltenen Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  nach der synthetischen Messmethode sind in Abb. 5.17 den nach der analytischen Messmethode für die vier untersuchten Temperaturen und jeweils einer Literaturstelle gegenübergestellt. Da nicht für alle Messpunkte die notwendigen Daten während des Versuches aufgezeichnet wurden, kann nur für einen Teil die Auswertung nach der synthetischen Messmethode erfolgen.

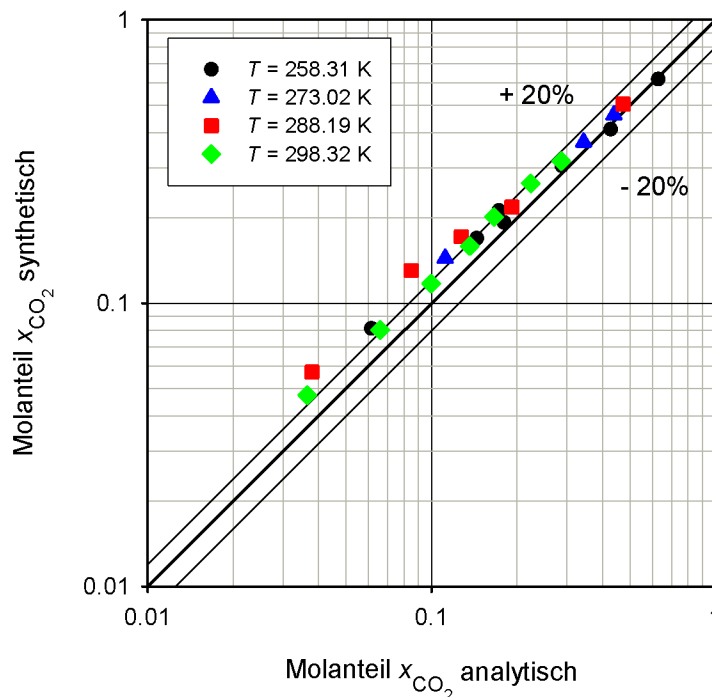
In Abb. 5.17 ist zu sehen, dass für die vier Temperaturen die nach der synthetischen Messmethode ausgewerteten Datenpunkte in derselben Größenordnung wie die analytisch ausgewerteten liegen. Jedoch ist in den überwiegenden Fällen eine leichte Verschiebung hin zu höheren Molanteilen an  $\text{CO}_2$  und damit zu einer größeren Abweichung zu den dargestellten Literaturwerten festzustellen. Zur besseren Beurteilung der relativen Abweichung ist in Abb. 5.18 zusätzlich noch ein Paritätsdiagramm angegeben, wobei hier nur Messpunkte dargestellt sind, die sowohl nach der analytischen als auch synthetischen Messmethode ausgewertet werden können.

Allgemein ist nach Abb. 5.18 eine Übereinstimmung der ermittelten Molanteile im Bereich von  $\pm 20\%$  festzuhalten. Größere Abweichungen sind unter anderem für einige Messpunkte bei der Temperatur von 288.19 K zu erkennen. Dies zeigt sich bereits in Abb. 5.17 links unten im Vergleich zu den übrigen Temperaturen. Bei den angesprochenen Messpunkten handelt es sich um solche, bei denen es auch bereits in der Massenbilanz zu großen Abweichungen für die Komponente  $\text{CO}_2$  kommt. Dies ist in Abb. C.2 gezeigt und wird im Anhang C.4 näher erläutert. Als Ursache wird ein Fehler bei der Aufzeichnung der aufgegebenen Menge an  $\text{CO}_2$  identifiziert und damit nicht das allgemeine Vorgehen bei der Versuchsdurchführung. Sicher auswertbar sind nur diejenigen Messpunkte, für die die Massenbilanz mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist, d. h. die vorgelegten Mengen an Methanol und vor allem  $\text{CO}_2$  entsprechend fehlerfrei und genau bestimmt werden können.

Generell stellt eine Beurteilung der analytischen und synthetischen Messmethode ein Abwägen zwischen der Genauigkeit der eingesetzten Analytik und damit hier der



**Abbildung 5.17:** Vergleich der Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode mit Literaturdaten: Bezahehtak2002 [93] und Chang1985 [89]



**Abbildung 5.18:** Vergleich der Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$ , die durch Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode erhalten werden

Kalibrierung des GCs und auf der anderen Seite der Genauigkeit, mit der die aufgegebenen Mengen und Volumina der Messzelle sowie Phasen im Gleichgewicht bestimmt werden können, dar. Aufgrund der zuvor gezeigten Bemühungen einer realitätsnahen Kalibrierung und der an sich durch die ROLSI-Probennehmer gegebenen repräsentativen Probennahme ist bei der in dieser Arbeit vorgestellten Phasengleichgewichtsapparatur der analytischen Messmethode im derzeitigen Zustand der Vorzug zu geben.

Um eine genauere Messung nach der synthetischen Methode zu ermöglichen, gibt es zwei Angriffspunkte. Zum einen kann apparativ die Bestimmung der aufgegebenen Mengen der Komponenten und hier vor allem des  $\text{CO}_2$  verbessert werden. Laut Anhang C.4 besteht eine Möglichkeit darin, den Abschnitt der Rohrleitung zwischen Ventil V-7 und V-12 zu isolieren und nach der  $\text{CO}_2$ -Aufgabe die Ventile V-7, V-4 und V-12 nicht zu verschließen. Über den Druck- und Temperatursensor der Gasmaus kann so das gesamte Volumen aus dem Rohrleitungsabschnitt und der Gasmaus berücksichtigt werden und Unsicherheiten aufgrund des Totvolumens der Rohrleitungen vermieden werden. Auch ist eine andere Art der Aufgabe des  $\text{CO}_2$  beispielsweise über eine Spindelpresse denkbar.

Der andere Ansatzpunkt für eine Verbesserung ist die abschließende Auswertung. So kann durch die Verwendung eines anderen thermodynamischen Modells wie beispielsweise einer thermischen Zustandsgleichung zur Beschreibung der Gasphase verwendet werden und damit Nichtidealitäten in der Gasphase berücksichtigt werden. Hierzu sind entweder

Wechselwirkungsparameter, die im Allgemeinen selbst aus der Anpassung an Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten ermittelt werden, notwendig oder es wird vereinfachend die Annahme getroffen, dass das Lösungsmittel nicht flüchtig ist und in der Regel daher die Gasphase nur aus der zu lösenden Komponente besteht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der synthetischen Messmethode aufgrund des notwendigen Einsatzes eines thermodynamischen Modells immer Annahmen getroffen werden müssen oder der Einsatz von an experimentelle Ergebnisse angepassten Parametern notwendig ist. Damit ist bei der synthetischen Messmethode ohne Phasenübergang prinzipiell keine alleinstehende Auswertung der Daten möglich.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass mit der neu aufgebauten Phasengleichgewichtsapparatur die Auswertung der Messergebnisse nach der synthetischen Methode mit guter Qualität möglich ist, jedoch diese mit größeren Unsicherheiten behaftet ist als diejenige nach der analytischen Messmethode.

## 5.5 Thermodynamische Beschreibung

An die in Abschnitt 5.4.2 vorgestellten Messergebnisse für das Stoffsystem Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ , Index 1)/Methanol ( $\text{MeOH}$ , Index 2) werden im Folgenden Modellparameter des NRTL-Modells und der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson angepasst<sup>12</sup>. Zusätzlich soll die thermodynamische Konsistenz der Datensätze anhand der in Abschnitt 2.1 vorgestellten Konsistenztests überprüft werden. Außerdem werden aus den Messergebnissen temperaturabhängige Henry-Koeffizienten ermittelt. Als Datengrundlage werden die Messergebnisse ausgewertet nach der analytischen Messmethode und der Kalibrierung durch online-Aufgabe verwendet<sup>13</sup>. Für die Berechnungen werden soweit nicht anders angegeben die Stoffdaten aus dem *VDI-Wärmeatlas* [87] nach Anhang C.1 und als Berechnungsumgebung MATLAB<sup>®</sup> R2014a von *The MathWorks*<sup>®</sup> verwendet. Die nicht-linearen Probleme werden dabei mit der Suche nach den kleinsten Fehlerquadraten und dem *Trust-Region-Reflective Least Squares* Algorithmus gelöst.

### 5.5.1 Aktivitätsmodell

Im ersten Schritt werden die drei, für das binäre Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol notwendigen Parameter des NRTL-Modells nach Gl. (2.90) bis Gl. (2.94) angepasst. Als Zielfunktion wird die Summe der Fehlerquadrate der relativen Abweichung des berechneten

---

<sup>12</sup>Die Auswahl der thermodynamischen Modelle hat zum Ziel, die prinzipiellen Möglichkeiten der Auswertung und Anpassung der mit der neu konzipierten und aufgebauten Phasengleichgewichtsapparatur ermittelten Messergebnisse zu zeigen. Daher werden klassische Ansätze wie die kubische thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson oder das NRTL-Modell ausgewählt. Es sei darauf hingewiesen, dass für das betrachtete Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol spezifischere Modelle und Ansätze zur Beschreibung existieren. Hierauf wird am Ende von Abschnitt 5.5.4 kurz eingegangen.

<sup>13</sup>Weiterhin ausgeschlossen bleiben die Messpunkte mit der laufenden Nummer 9, 12, 13 und 30 aus Tab. C.3 sowie mit der Nummer 43 aus Tab. C.4.

Drucks  $p^{calc}$  vom experimentell bestimmten Druck  $p^{exp}$  über alle Datenpunkte  $P$  verwendet:

$$F = \sum_{i=1}^P \left( \frac{p^{exp} - p^{calc}}{p^{exp}} \right)^2. \quad (5.4)$$

Der berechnete Druck  $p^{calc}$  ergibt sich dabei unter Annahme eines idealen Gasverhaltens aus dem erweiterten Raoultischen Gesetz nach Gl. (2.71):

$$p^{calc} = x_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} p_{s, \text{CO}_2} + x_{\text{MeOH}} \gamma_{\text{MeOH}} p_{s, \text{MeOH}}. \quad (5.5)$$

Die Sättigungsdampfdrücke  $p_{s, \text{CO}_2}$  und  $p_{s, \text{MeOH}}$  der beiden Komponenten werden nach der Wagner-Gleichung aus dem *VDI-Wärmeatlas* [87] nach Gl. (C.1) zur jeweiligen Temperatur des Datenpunkts bestimmt<sup>14</sup>. Die Molanteile in der Gasphase werden nach Gl. (5.5) nicht berücksichtigt. Es fließen nur die Molanteile in der Flüssigphase und die im Gleichgewicht bestimmten Werte für Temperatur und Druck ein. Die Anpassung der NRTL-Parameter wird für jede der vier betrachteten Temperaturen separat durchgeführt. Die durch die Anpassung erhaltenen Parameter sind zusammen mit der zugehörigen normierten Abweichung der Zielfunktion  $\tilde{F} = F/P \cdot 100$  in Tab. 5.9 aufgelistet.

**Tabelle 5.9:** Angepasste Parameter des NRTL-Modells: Anpassung des Nonrandomness-Parameters  $\alpha_{12}^{NR}$  und der Wechselwirkungsparameter  $\Delta g_{12}$  und  $\Delta g_{21}$

Temperatur in K	$\alpha_{12}^{NR}$	$\Delta g_{12}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta g_{21}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\tilde{F}$	$\Delta p$ Gl. (5.6)	$\Delta y$ Gl. (5.7)
$258.31 \pm 0.03$	0.5299	6734.05	1327.43	0.041318	1.757543	1.804614
$273.02 \pm 0.02$	0.3472	18038.97	1433.27	0.073955	2.396789	2.229366
$288.19 \pm 0.02$	0.3665	18795.54	1325.34	0.147513	3.219426	5.949222
$298.32 \pm 0.04$	0.5301	6132.23	764.18	0.060929	1.933518	1.713462

Wie die normierte Abweichung der Zielfunktion  $\tilde{F}$  in Tab. 5.9 zeigt, können die Datenpunkte gut durch das NRTL-Modell wiedergegeben werden. Die relative Abweichung der einzelnen Datenpunkte (hier nicht dargestellt) ist für alle Temperaturen kleiner als  $\pm 7\%$ . Bei Werten für den Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}^{NR} > 0.5$  besteht die Gefahr, dass dieser Parameter nur als reiner Anpassungsparameter fungiert, aber seine physikalische Aussagekraft verliert, da Werte größer als 0.5 physikalisch nicht begründet sind [16]. Dies ist hier bei den Temperaturen  $T = 258.31$  K und  $T = 298.32$  K der Fall.

<sup>14</sup>Die Anwendung des erweiterten Raoultischen Gesetzes ist in dieser Form nur solange möglich, wie ein Sättigungsdampfdruck berechnet werden kann, d. h. die Komponente unterkritisch vorliegt. Dies ist hier, auch für die Komponente  $\text{CO}_2$  trotz der vergleichsweise niedrigen kritischen Daten, gegeben.



Daher wird eine Anpassung lediglich der beiden Wechselwirkungsparameter  $\Delta g_{12}$  und  $\Delta g_{21}$  durchgeführt und der Nonrandomness-Parameter auf einen festen Wert von  $\alpha_{12}^{NR} = 0.3$  gesetzt. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 5.10 aufgelistet.

**Tabelle 5.10:** Angepasste Parameter des NRTL-Modells: Anpassung der Wechselwirkungsparameter  $\Delta g_{12}$  und  $\Delta g_{21}$  bei einem festen Wert für den Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}^{NR} = 0.3$

Temperatur in K	$\alpha_{12}^{NR}$	$\Delta g_{12}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta g_{21}$ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\tilde{F}$	$\Delta p$ Gl. (5.6)	$\Delta y$ Gl. (5.7)
$258.31 \pm 0.03$	0.3	4851.50	-4.66	0.101618	2.662762	2.951329
$273.02 \pm 0.02$	0.3	5889.50	-285.11	0.111087	2.634816	2.405461
$288.19 \pm 0.02$	0.3	6508.89	-696.74	0.350394	4.908609	6.205618
$298.32 \pm 0.04$	0.3	5678.04	-494.13	0.069212	2.139137	1.757153

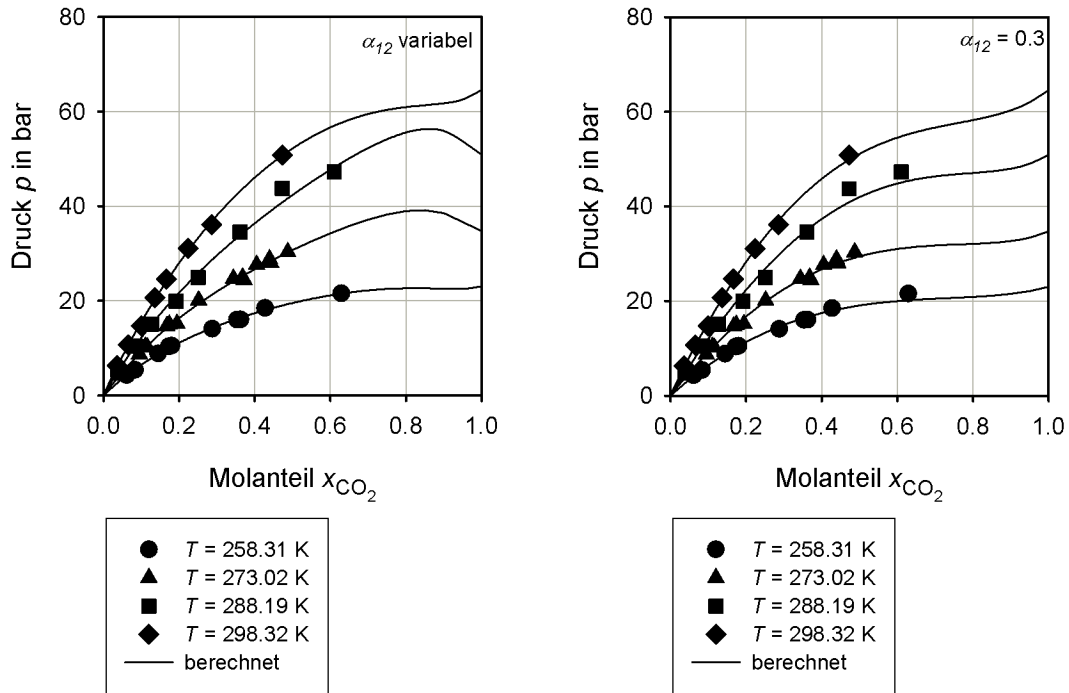
Es ist zu erkennen, dass auch hier eine gute Wiedergabe der experimentellen Datenpunkte erreicht werden kann, jedoch sind sowohl die normierte Abweichungen der Zielfunktion  $\tilde{F}$  größer als auch die relative Abweichung der einzelnen Datenpunkte, die hier bei  $\pm 10\%$  liegt. In beiden Fällen ist die Anpassung der Daten bei der Temperatur von  $T = 288.19 \pm 0.02$  K mit den größten Fehlern behaftet.

Für die vier untersuchten Temperaturen zeigt Abb. 5.19 die Kurvenverläufe, die mit den durch die beiden Anpassungen erhaltenen Parametersätze berechnet werden, im Vergleich zu den eigenen Messwerten.

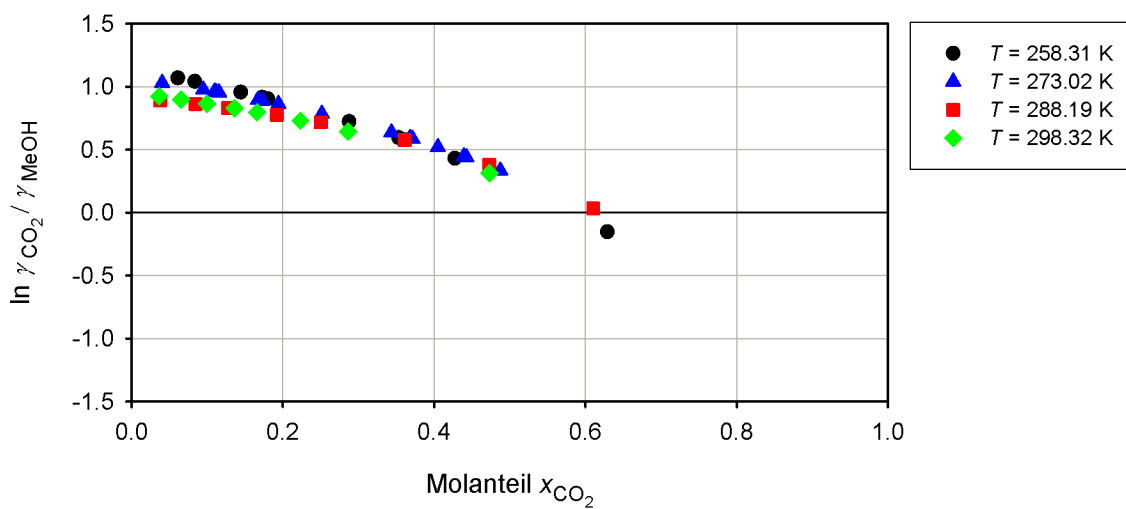
Es bestätigt sich, dass die eigenen Messwerte mit den ermittelten NRTL-Parametern wiedergegeben werden können, wobei für einen gleichzeitig angepassten Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}^{NR}$  eine tendenziell bessere Übereinstimmung wie auch schon an den normierte Abweichung der Zielfunktion  $\tilde{F}$  in Tab. 5.9 und Tab. 5.10 beobachtet werden kann. Für Molanteile außerhalb des Bereichs der eigenen Messwerte zeigt sich, dass für die Anpassung mit einem konstanten Nonrandomness-Parameter physikalisch sinnvollere Verläufe ergeben.

## 5.5.2 Test auf thermodynamische Konsistenz

Die Auswertung des Konsistenztests nach Herington, wie er in Abschnitt 2.2.4 beschrieben ist, lässt sich mit den in dieser Arbeit ermittelten Datensätzen nicht durchführen, da nur Datenpunkte mit einem maximalen Wert von  $x_{\text{CO}_2} = 0.6290$  vorliegen. Damit schneidet die Auftragung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten der beiden Komponenten, die aus der Berechnung nach dem NRTL-Modell entstammen, nur für die Temperatur  $T = 258.31$  K die Abszisse, wie in Abb. 5.20 zu sehen. Die Ermittlung der Fläche  $B$  ist damit nicht möglich. Eine Extrapolation der Daten ist nicht sinnvoll.



**Abbildung 5.19:** Vergleich der eigenen Messwerte mit den Drücken berechnet mit den NRTL-Parametern aus der Anpassung aller drei Parameter aus Tab. 5.9 (links) und bei konstantem Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}^{NR} = 0.3$  aus Tab. 5.10 (rechts)



**Abbildung 5.20:** Auftragung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten berechnet mit den Parametern nach Tab. 5.10 zur Auswertung des Konsistenztests nach Herington

Generell ist zu sagen, dass der vermessene Bereich der Molanteile in der Flüssigphase für Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten aus dem Bereich der physikalischen Absorption in der Regel beschränkt ist, da höhere Molanteile zumeist von keinem technischen Interesse sind. Es wird nicht wie etwa bei klassischen Gas-Flüssig-Gleichgewichten der komplette Bereich von null bis eins abgedeckt. Somit ist die Auswertung von Integraltests wie der Konsistenztest nach Herington für Stoffsystemen, deren Fokus auf der Wiedergabe von Gaslöslichkeiten liegt, nicht sinnvoll anwendbar.

Werden aus den experimentellen Daten nach dem erweiterten Raoult'schen Gesetz aus Gl. (2.71) die Aktivitätskoeffizienten ermittelt, so fließen zusätzlich die Molanteile der Gasphase mit ein. Es werden dabei für die Aktivitätskoeffizienten in der Gasphase unrealistische Werte für die Komponente Methanol erhalten. Dies ist durch die Tatsache begründet, dass es, wie bereits bei der Diskussion der Messergebnisse in Abschnitt 5.4.2 angesprochen, zu Unsicherheiten bei der quantitativen Bestimmung des Molanteils von Methanol in der Gasphase kommt. Dies wird auch in der Literatur, beispielsweise in Brunner1987 [69], erwähnt. Eine qualitative Aussage, dass sich nahezu kein Methanol in der Gasphase befindet, kann jedoch getroffen werden. Da bei der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten die Division durch den angesprochenen Molanteil an Methanol in der Gasphase notwendig ist, haben geringfügige Änderungen dieses Wertes eine große Auswirkung auf den berechneten Aktivitätskoeffizienten und führen zu den oben beschrieben unrealistischen Werten für die Aktivitätskoeffizienten. Für derartige Systeme, die einen hohen Trennfaktor oder einer großen Siedepunktsdifferenz aufweisen, wird laut [23] empfohlen, nicht die Molanteile der Gasphase zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz heranzuziehen, sondern sich allein auf die Auswertung der  $(p, x)$ -Daten zu beschränken, wie es hier beispielsweise bei der Anpassung der NRTL-Parameter durchgeführt wird.

Diese Problematik ist für viele Systeme aus dem Bereich der physikalischen Absorption zutreffend, da als Waschmittel bevorzugt schwer flüchtige Komponenten eingesetzt werden und zu den zu lösenden Komponenten zumeist eine große Siedepunktsdifferenz besteht. Daher ist keine Auswertung der direkt aus den experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten möglich und somit auch keine sinnvolle Auswertung des Punkttests.

Es wird jedoch eine Überprüfung der Güte der Wiedergabe der Messdaten durch die nach dem NRTL-Modell bestimmten Aktivitätskoeffizienten durchgeführt. Für diese Aufgabe ist eine Überprüfung des Fehlers im Druck  $\Delta p$  und im nach dem Raoult'schen Gesetz aus Gl. (2.71) erhaltenen Molanteil in der Gasphase  $\Delta y$  angelehnt an den Van-Ness-Test geeignet [21]. Abweichend zur ursprünglichen Version wird das NRTL-Modell in der in Abschnitt 2.2.3.2 angeführten Form und damit ohne Erweiterung auf ein fünfparametriges Modell mit einer zusätzlichen Abhängigkeit der Wechselwirkungsparameter vom Molanteil in der Flüssigphase verwendet. Im Van-Ness-Test werden folgende Fehler

betrachtet, wobei für ein erfolgreiches Bestehen des Tests die Werte für  $\Delta p$  und  $\Delta y$  kleiner eins gefordert werden [21]:

$$\Delta p = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P 100 \left| \frac{p^{exp} - p^{calc}}{p^{exp}} \right| \quad (5.6)$$

$$\Delta y = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P 100 |y_{\text{CO}_2}^{exp} - y_{\text{CO}_2}^{calc}|. \quad (5.7)$$

Die für die Fehler erhaltenen Werte sind in Tab. 5.9 und Tab. 5.10 aufgeführt. Für keinen der angepassten Datensätze wird das geforderte Kriterium eingehalten. Wie bereits bei der Betrachtung der normierten Fehler  $\tilde{F}$  ist hier zu sagen, dass auch hier die Abweichungen bei einem konstanten Wert für den Nonrandomness-Parameter  $\alpha_{12}^{NR}$  größer sind, als wenn dieser als zusätzlicher Anpassungsparameter fungiert. Außerdem zeigen die Werte für Fehler  $\Delta p$  und  $\Delta y$  bei der Temperatur von  $T = 288.19 \text{ K}$ , dass hier die Wiedergabe der Daten mit dem NRTL-Modell wie auch schon in den vorherigen Betrachtungen die größten Schwierigkeiten aufweist. Aus der Überprüfung anhand des abgewandelten Van-Ness-Tests kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die ermittelten Messdaten mit den hier angepassten Parametern des NRTL-Modells mit mäßiger Güte wiedergegeben werden können und eine Verwendung der angepassten Datensätze daher nur bedingt empfohlen werden kann.

### 5.5.3 Thermische Zustandsgleichung

Zur Anpassung der Parameter der thermischen Zustandsgleichung wird die Fugazität der Gas- und Flüssigphase mit Hilfe der Fugazitätskoeffizienten nach Gl. (2.33) beschrieben. Als Zielfunktion zur Minimierung wird die Summe der absoluten Differenz der Gas- und Flüssigkeitsseite aller  $K$  Komponenten dieser Gleichung verwendet und diese als Fehlerquadrate aufsummiert:

$$F = \sum_{j=1}^P \left( \sum_{i=1}^K |y_i \varphi_i^g - x_i \varphi_i^l| \right)^2. \quad (5.8)$$

Die Fugazitätskoeffizienten werden dabei mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson nach Gl. (2.54) berechnet. Das molare Volumen wird mit dieser thermischen Zustandsgleichung nach dem Vorgehen in Abschnitt 4.4.3 mit dem experimentell bestimmten Druck ermittelt. Es werden wieder die Datensätze der vier untersuchten Temperaturen separat betrachtet, wobei hier für den Datensatz die mittlere Temperatur aus Tab. 5.6 verwendet wird. Das Einbeziehen der Molanteile der Gasphase bei dieser Auswertung ist weniger problematisch als bei der Durchführung des Konsistenztests, da hier keine Division durch den Molanteil in der Gasphase sondern nur eine Multiplikation notwendig ist.

In Tab. 5.11 sind die Ergebnisse der Anpassung des Exponenten  $n$  für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  nach Gl. (2.45) aufgeführt. Dabei werden mit der Lorentz-Regel nach

Gl. (2.49) und der Lee-Sandler-Regel nach Gl. (2.50) zwei verschiedene Mischungsregeln für die Bestimmung des Kreuzkoeffizienten  $b_{ij}$  des Co-Volumens verwendet. Die Good-Hope-Regel nach Gl. (2.51) ist für den Einsatz in Kombination mit der Berechnung des Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  nach Gl. (2.45) nicht sinnvoll, da mit dieser unabhängig vom Wert des Exponenten  $n$  für den Wechselwirkungsparameter  $k_{ij} = 0$  erhalten wird.

**Tabelle 5.11:** Durch Anpassung erhaltene Werte für den Exponenten  $n$  zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters  $k_{12}$  nach Gl. (2.45) für die Lorentz-Regel nach Gl. (2.49) und für die Lee-Sandler-Regel nach Gl. (2.50) für das Stoffsystem CO<sub>2</sub>(1)/Methanol(2)

Temperatur in K	$n$	$n$	$F$
	Lee-Sandler	Lorentz	
258.31	5.9756	5.9802	0.092395
273.02	5.9705	5.9761	0.097962
288.19	5.9747	5.9795	0.868631
298.32	5.9611	5.9684	0.048416

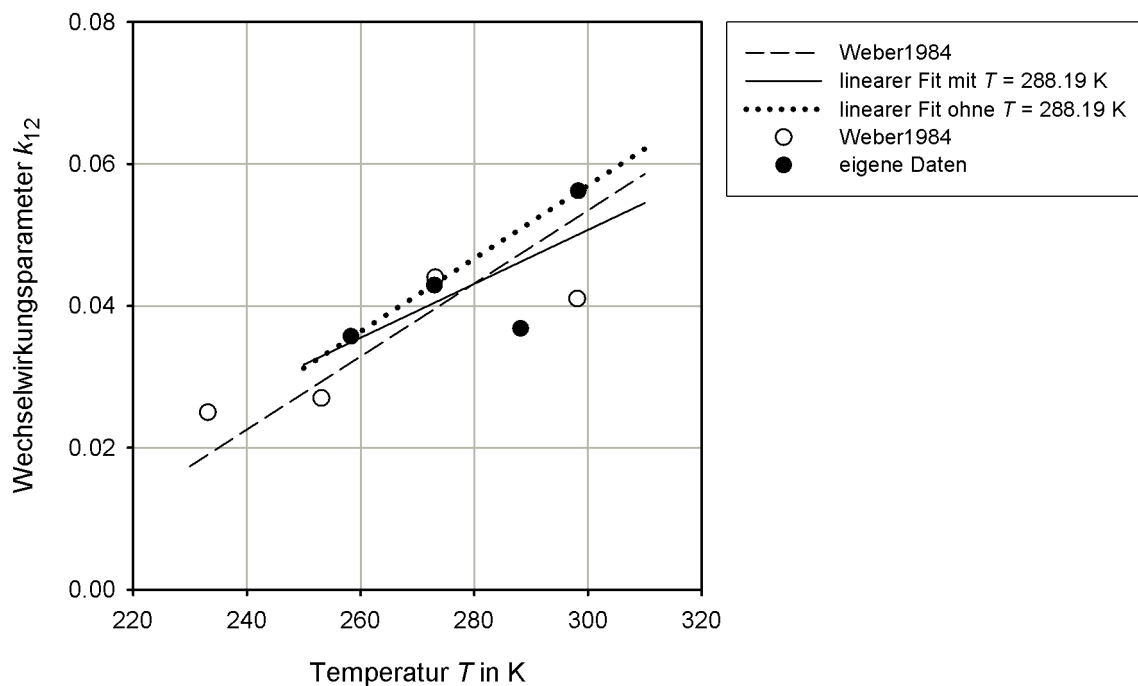
Es ist zu erkennen, dass der Exponent wie erwartet nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Auch ist der Unterschied zwischen beiden Mischungsregeln nicht groß. Für die Lorentz-Regel wird ein Exponent von  $n = 5.98 \pm 0.01$  und für die Lee-Sandler-Regel ein Wert von  $n = 5.97 \pm 0.01$  erhalten. Damit liegen die Werte für den Exponenten  $n$  nahe dem Wert von  $n = 6$ , der nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3.1 dem geometrischen Mittelwert zur Bestimmung des Kreuzkoeffizienten  $a_{ij}$  entspricht. Dies steht auch im Einklang mit der Kategorisierung der Stoffsysteme in Tab. 2.4, da es sich bei dem Stoffsystem CO<sub>2</sub>/Methanol um ein schwach asymmetrisches System handelt.

Anstelle des Exponenten  $n$  kann auch der Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  direkt an die experimentellen Daten angepasst werden, wobei mit  $k_{12} = k_{21}$  nur ein Parameter angepasst werden muss. Die nach analogem Vorgehen zu oben erhaltenen Werte für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  sind in Tab. 5.12 aufgeführt sowie in Abb. 5.21 in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und im Vergleich zu Literaturdaten von Weber1984 [92] dargestellt. In dieser Literaturstelle wird der Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson mit der van der Waals one-fluid Mischungsregel für das Stoffsystem CO<sub>2</sub>(1)/Methanol(2) an die Messdaten, die nach der isothermen analytischen Messmethode ermittelt werden, angepasst und ist somit mit dem hier betrachteten Fall vergleichbar.

Tab. 5.12 zeigt, dass eine gute Anpassung der Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  gelingt, sich jedoch wie schon bei der Anpassung der NRTL-Parameter eine größere Schwierigkeit für den Datensatz bei  $T = 288.19$  K ergibt.

**Tabelle 5.12:** Durch Anpassung erhaltenen Werte für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson für das Stoffsystem  $\text{CO}_2(1)/\text{Methanol}(2)$

Temperatur in K	$k_{12}$	$F$
258.31	0.0357	0.092395
273.02	0.0429	0.097962
288.19	0.0368	0.868631
298.32	0.0562	0.048416



**Abbildung 5.21:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der durch Anpassung erhaltenen Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson mit Literaturwerten von Weber1984 [92] für das Stoffsystem  $\text{CO}_2(1)/\text{Methanol}(2)$

In der Auftragung des Wechselwirkungsparameters  $k_{12}$  gegenüber der Temperatur  $T$  in Abb. 5.21 ist zu erkennen, dass die durch die Anpassung an die eigenen Daten erhaltenen Werte im selben Größenbereich wie die Literaturdaten nach Weber1984 [92] liegen und auch den Trend eines zunehmenden Wertes für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  mit der Temperatur wiedergeben. Im Vergleich zu den Exponenten  $n$  ist hier eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen. Neben einzelnen Werten für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  ist in Weber1984 [92] auch eine Gleichung mit linearem Zusammenhang angegeben, die zusätzlich zu den Einzelpunkten in Abb. 5.21 dargestellt ist:

$$\text{Weber1984 [92]:} \quad k_{12} = -0.10094 + 5.1460 \cdot 10^{-4} T \quad \text{mit } T \text{ in K.} \quad (5.9)$$

Analog hierzu wird für die eigenen Daten auch ein linearer Zusammenhang basierend auf allen vier untersuchten Temperaturen sowie mit Aussparung des Datensatzes bei  $T = 288.19$  K ermittelt.

Es ergeben sich folgende beiden linearen Abhängigkeiten des Wechselwirkungsparameters  $k_{12}$  von der Temperatur:

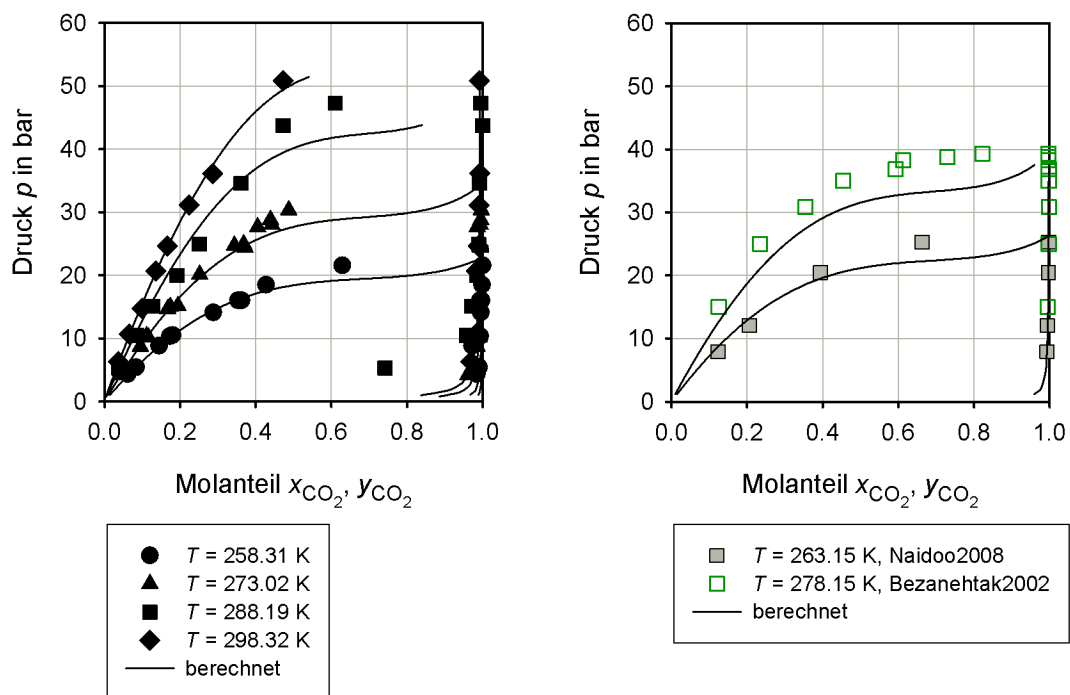
$$\text{alle Punkte:} \quad k_{12} = -0.063294 + 3.8000 \cdot 10^{-4} T \quad \text{mit } T \text{ in K} \quad (5.10)$$

$$\text{drei Punkte:} \quad k_{12} = -0.097355 + 5.1436 \cdot 10^{-4} T \quad \text{mit } T \text{ in K.} \quad (5.11)$$

Für den Zusammenhang in Gl. (5.11), der ohne den Werte bei  $T = 288.19$  K bestimmt wird, wird nahezu dieselbe Steigung wie in Weber1984 [92] erhalten, die Gerade ist lediglich leicht zu höheren Werten für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  verschoben. Außerdem werden die drei eigenen Datenpunkte durch diese Gerade sehr gut wiedergegeben. Da der ermittelte Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  für  $T = 288.19$  K einen größeren Fehler bei der Anpassung zeigt, erscheint es daher gerechtfertigt, der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters  $k_{12}$  nach Gl. (5.11) den Vorzug gegenüber Gl. (5.10) zu geben. Anzumerken ist, dass die Gl. (5.9) bis (5.11) nur für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson unter Verwendung der van der Waals one-fluid Mischungsregel für das Stoffsystem  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$  anwendbar sind.

Zur Überprüfung des Zusammenhangs für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  nach Gl. (5.11) werden mit dieser die Phasengleichgewichte für die vier untersuchten Temperaturen mit Hilfe der Isofugazitätsbedingung und den Fugazitätskoeffizienten der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson nach Gl. (2.33) berechnet. Zusätzlich werden für zwei weitere Temperaturen  $T = 263.15$  K und  $T = 278.15$  K, für die keine eigenen Messwerte vorliegen, Berechnungen durchgeführt und diese mit Literaturwerten verglichen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind Abb. 5.22 dargestellt.

Es kann nicht für alle Temperaturen der komplette Bereich der Molanteile abgedeckt werden, da die Berechnung sowohl für Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase gegen



**Abbildung 5.22:** Vergleich des mit dem Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  nach Gl. (5.11) und der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson berechneten Gas-Flüssig-Gleichgewichts für das Stoffsystem  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$  mit den eigenen Messwerten (links) sowie für zwei weitere Temperaturen mit Literaturstellen (rechts): bei  $T = 263.15 \text{ K}$  mit Naidoo2008 [91] und bei  $T = 278.15 \text{ K}$  mit Bezahehtak2002 [93]



null als auch gegen eins zu keinen sinnvollen Ergebnissen konvergiert. Das Verhalten verschlechtert sich mit steigender Temperatur und damit auch Druck sowie Annäherung an den kritischen Punkt von  $\text{CO}_2$ .

Im gezeigten Bereich können, wie im linken Diagramm in Abb. 5.22 zu sehen, eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Messwerten erzielt werden, wobei die Abweichungen mit steigendem Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  zunehmen. Die Messwerte bei einer Temperatur  $T = 288.19 \text{ K}$  werden, obwohl sie nicht in der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  nach Gl. (5.11) berücksichtigt werden, gut durch diesen Zusammenhang wiedergegeben. Durch den berechneten Kurvenverlauf, wird zwar das Abknicken des Astes für die Gasphase bei kleinen Drücken abgebildet, jedoch kann der Messpunkt bei einer Temperatur von  $T = 288.19 \text{ K}$  und einem Druck von  $p = 5.29 \text{ bar}$  nicht beschrieben werden, da die Kurve erst bei niedrigeren Drücken abknickt. Dies kann, wie bereits bei der Diskussion der Messergebnisse in Abschnitt 5.4, auch auf einen bei der Beprobung der Gasphase mit eingesaugten Tropfen in die Kapillare des ROLSI-Probennehmers und somit einen Fehler bei der experimentellen Bestimmung des Messpunkts zurückgeführt werden. Da für diese Temperatur keine Literaturwerte vorliegen, ist eine Überprüfung nicht möglich.

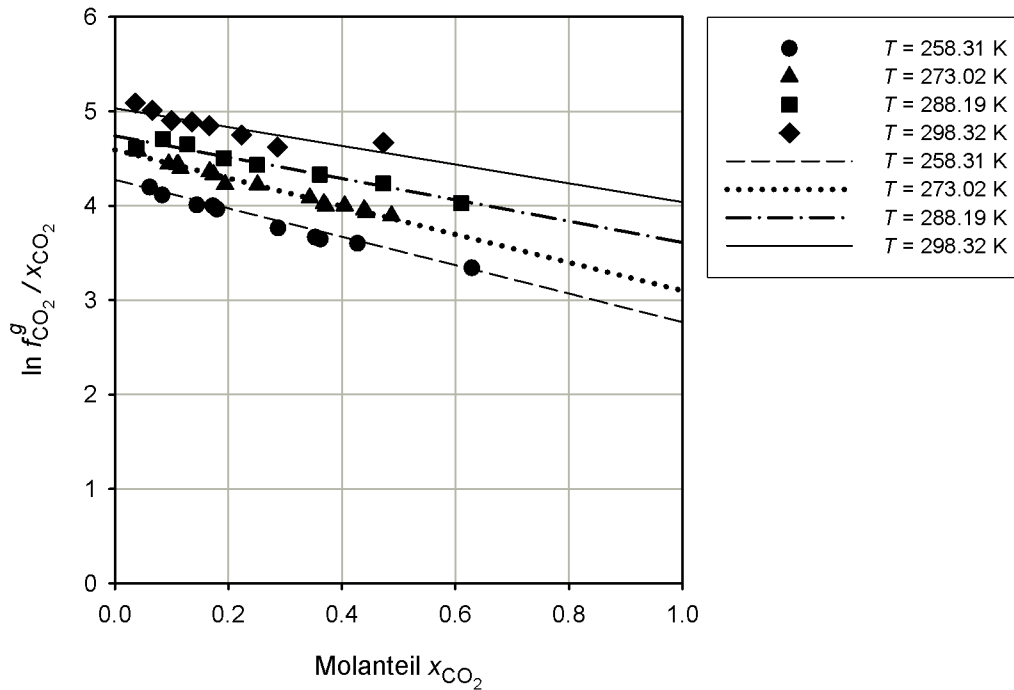
Der Vergleich der Kurvenverläufe für die beiden Temperaturen, bei denen keine eigenen Messwerte vorliegen, mit Literaturwerten ist im rechten  $(p, x, y)$ -Diagramm in Abb. 5.22 dargestellt. Für den Kurvenverlauf bei einer Temperatur  $T = 263.15 \text{ K}$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Naidoo2008 [91], wobei es auch hier wie bei den eigenen Messwerten bei höheren Molanteilen  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase zu größeren Abweichungen kommt und die Kurve ebenfalls unterhalb der experimentellen Werte verläuft. Dies ist bei der berechneten Kurve für die Temperatur  $T = 278.15 \text{ K}$ , die veröffentlichten Werten von Bezanektak2002 [93] gegenübergestellt wird, stärker ausgeprägt. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass die Werte aus dieser Literaturstelle auch bei anderen Temperaturen eine im Vergleich zu den übrigen deutliche Abweichung nach links hin zu niedrigeren Molanteilen  $x_{\text{CO}_2}$  zeigen. Dies ist beispielsweise für die Temperaturen von  $T = 288.19 \text{ K}$  und  $T = 298.32 \text{ K}$  in Abb. 5.16 zu sehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dem in diesem Abschnitt angepassten Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  nach Gl. (5.11) eine Beschreibung der eigenen Messwerte sowie von Literaturwerten bis zu einem Molanteil  $x_{\text{CO}_2} = 0.4$  mit sehr guter Qualität möglich ist. Bei größeren Molanteilen kommt es zu größeren Abweichungen, der Verlauf wird aber qualitativ richtig wiedergegeben.

#### 5.5.4 Henry-Koeffizient

Der temperaturabhängige Henry-Koeffizient  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  von  $\text{CO}_2$  in Methanol wird über die thermodynamische Definition des Henry-Koeffizienten nach Gl. (2.80) ermittelt. Hierzu wird der natürliche Logarithmus des Verhältnisses der Fugazität  $f_{\text{CO}_2}^g$  der gelösten Komponente  $\text{CO}_2$  in der Gasphase zum Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  in der Flüssigphase gegenüber dem Druck  $p$  im Phasengleichgewicht aufgetragen. Dabei wird die Fugazität in der

Gasphase nach Gl. (2.28) bestimmt. Zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten wird die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson mit den in Abschnitt 5.5.3 angepassten und in Tab. 5.12 aufgeführten Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  verwendet. Die durch diese Auswertung der in dieser Arbeit bestimmten Datensätze für die Temperaturen  $T = 258.31\text{ K}$ ,  $T = 273.02\text{ K}$ ,  $T = 288.19\text{ K}$  und  $T = 298.32\text{ K}$  sind Abb. 5.23 graphisch dargestellt.



**Abbildung 5.23:** Auftragung zur Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  für das Stoffsystem  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$

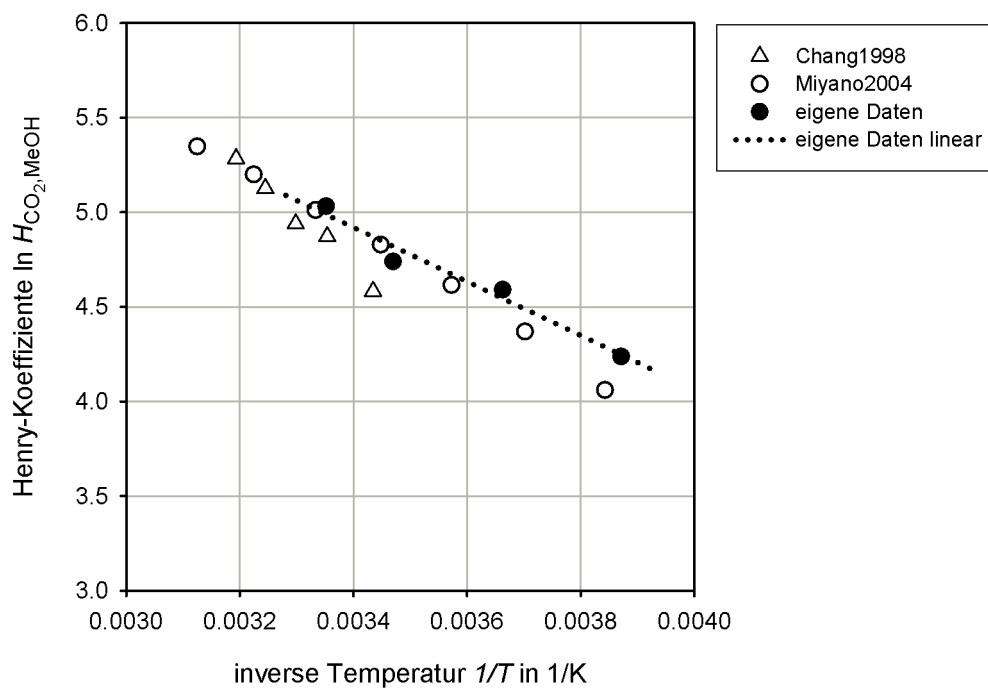
Wird der Kurvenverlauf in der Darstellung in Abb. 5.23 für den Molanteil  $x_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$  extrapoliert, so kann nach der thermodynamischen Definition des Henry-Koeffizienten in Gl. (2.80) der temperaturabhängige Henry-Koeffizient  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  ermittelt werden. Die für die betrachteten Temperaturen ermittelten Henry-Koeffizienten sind im Vergleich zu Literaturdaten in Tab. 5.13 aufgeführt.

Aus Tab. 5.13 ist zu erkennen, dass eine gute Übereinstimmung für den temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  bei  $T = 298.32\text{ K}$  mit Miyano2004 [68] erzielt werden kann, wobei zu den anderen beiden Literaturstellen größere Abweichungen zu beobachten sind. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden die Werte des natürlichen Logarithmus des Henry-Koeffizienten gegen die inverse Temperatur in Abb. 5.24 aufgetragen.

Der Vergleich in Abb. 5.24 zeigt, dass der Wert für den Henry-Koeffizienten bei etwa  $T = 288\text{ K}$  und  $T = 298\text{ K}$  mit Literaturwerten von Miyano2004 [68] gut übereinstimmen. Die aus den eigenen Messdaten ermittelten Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$

**Tabelle 5.13:** Temperaturabhängige Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ 

Temperatur in K	eigene Messwerte $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ in bar	Literatur $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ in bar
258.31	69.20	
273.02	98.51	
288.19	114.24	
298.32	153.18	
298.15		130.7 [97], 137.54 [98]
300		150 [68]

**Abbildung 5.24:** Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  für das Stoffsystem  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$  im Vergleich zu Literaturwerten: Chang1998 [97] und Miyano2004 [68]

liegen tendenziell über den Literaturwerten, was gleichbedeutend mit der Vorhersage einer geringeren Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Methanol ist. Die beiden Literaturstellen in Abb. 5.24 weisen neben unterschiedlichen Absolutwerten auch unterschiedliche starke Abhängigkeiten von der Temperatur auf, wobei nach Chang1998 [97] geringere Werte für den Henry-Koeffizienten ermittelt werden als bei Miyano2004 [68]. Die Temperaturabhängigkeit der aus den eigenen Messdaten gewonnen Henry-Koeffizienten kann in erster Näherung durch folgenden Zusammenhang wiedergegeben werden, wobei zu beachten ist, dass lediglich vier Datenpunkte die Grundlage bilden:

$$\ln H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T) = 9.7734 - \frac{1427.7}{T} \quad \text{mit } H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}} \text{ in bar und } T \text{ in K.} \quad (5.12)$$

Die ermittelte Temperaturabhängigkeit zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten nach Miyano2004 [68], weist aber den flachsten Verlauf in Abb. 5.24 auf.

Generell ist anzumerken, dass für eine Auswertung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten aufgrund seiner Definition im Zustand der unendlichen Verdünnung vor allem Wertepaare im Bereich geringer Löslichkeiten, d. h. niedriger Molanteile  $x_{\text{CO}_2}$ , notwendig sind. Durch die Probennahme über die ROLSI-Probennehmer wird der messbare Druckbereich aufgrund der notwendigen Mindestdruckdifferenz zwischen Trägergasleitung und Druck in der Messzelle nach unten hin begrenzt und damit auch die apparativ zugängliche Molmenge an gelöstem Gas in der Flüssigphase. Außerdem ist die Nachweisbarkeitsgrenze der Substanzen im zur Analyse eingesetzten Gaschromatographen eine weitere Limitierung. Somit liegen hier zur Auswertung nur Werte für den Molanteil von größer  $x_{\text{CO}_2} = 0.0365$  vor. Dies stellt eine Unsicherheit bei der hier durchgeführten Auswertung und Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten dar. Dennoch lassen sich Henry-Koeffizienten ermitteln, die in derselben Größenordnung liegen und eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wie die gezeigten Literaturstellen aufweisen. Vor dem Hintergrund, dass für die Literaturwerte relativ große Schwankungen in den Absolutwerten für den Henry-Koeffizienten, wie beispielsweise für die Temperatur von  $T \approx 298 \text{ K}$  in Tab. 5.13, festzustellen sind, kann von einer ausreichenden Qualität bei der Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten mit diesem Aufbau gesprochen werden.

Mit dem z. B. nach Gl. (5.12) berechneten temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$  kann durch Anwendung der Krichevsky-Kasarnovsky-Gleichung nach Gl. (2.83) der druck- und temperaturabhängige Henry-Koeffizient  $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}^*(p, T)$  bestimmt werden. Bei bekannten Parametern für einen  $\bar{G}^E$ -Ansatz zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten und einer thermischen Zustandsgleichung, z. B. nach Peng-Robinson, kann mit dem verallgemeinerten Henryschen Gesetz nach Gl. (2.77) für die zu lösende Gaskomponente eines klassischen binären Stoffsystem aus dem Bereich der physikalischen Absorption das Gas-Flüssig-Gleichgewicht beschrieben werden. Die als Waschmittel und in der Regel im Überschuss vorkommende Komponente wird dabei

meist mit dem verallgemeinerten Raoult'schen Gesetz nach Gl. (2.70) abgebildet. Dies wird als unsymmetrischer Ansatz bezeichnet. Neben diesem stehen noch wie bereits in Abschnitt 2.2.3 angedeutet weiter entwickelte thermische Zustandsgleichungen, wie z. B. die *Cubic-Plus-Association Equation of State*, zur Verfügung. Diese stellt beispielsweise eine Kombination aus der klassischen thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong und einem zur SAFT-Theorie ähnlichen Term dar [16]. Über diesen zusätzlichen assoziativen Term ist sie in der Lage, Stoffsysteme mit assoziierenden Komponenten oder Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten beschreiben zu können, wie etwa dem Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol/Wasser oder  $\text{CO}_2$ /Oktan/Amin/Wasser.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit dem NRTL-Modell und der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson die mit der neu aufgebauten Phasengleichgewichtsapparatur ermittelten Messdaten prinzipiell wiedergegeben werden können, wobei eine bessere Beschreibung mit der thermischen Zustandsgleichung gelingt. Des Weiteren können Größen zur Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts für Stoffsysteme aus dem Bereich der physikalischen Absorption wie etwa dem temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten erfolgreich bestimmt werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit ist es einen Beitrag zur Suche nach Waschmitteln und Additiven zu bestehenden Waschmitteln im Bereich der physikalischen Absorption zu leisten. Dazu wird ein zweigeteilter Ansatz bestehend aus einem theoretischen und experimentellen Teil entwickelt. So sollen die Vorteile beider Herangehensweisen kombiniert werden.

Im theoretischen Teil wird zunächst durch Abstraktion eines realen physikalischen Absorptionsprozesses ein Modell generiert, mit dem unabhängig von Einflüssen spezifischer Absorptionsprozesse die Auswirkung der Variation einzelner Stoffeigenschaften auf den Gesamtprozess untersucht werden kann. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt durch verschiedene Bewertungskriterien, unter anderem anhand von speziell eingeführten Energiezahlen. Als thermodynamisches Modell werden zur Beschreibung der gelösten Komponenten das Henrysche Gesetz und für die Waschmittelkomponenten das Raoult'sche Gesetz verwendet.

Der so erzeugte abstrahierte Modellprozess ist funktionsfähig und anhand der Untersuchung von realen Waschmitteln kann gezeigt werden, dass damit physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt werden können. Eine Studie hypothetischer Waschmittel führt zur Aussage, dass bei gleicher prozentualer Auslenkung der Steigungs- sowie der Lageparameter der molaren Wärmekapazität des idealen Gases als Repräsentant des Energiebedarfs und des Henry-Koeffizienten zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens der Einfluss des Henry-Koeffizienten größer ist. Auf Grundlage dieser Aussage scheint die vorrangige Betrachtung des Löslichkeitsverhaltens der betrachteten Gaskomponenten im gesuchten Waschmittel bei der Lösemittelsuche für gerechtfertigt.

Die Anwendung des abstrahierten Modellprozesses wird anhand von zwei Beispielen gezeigt, bei denen jeweils die selektive Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus Wasserstoff betrachtet wird. Im ersten Anwendungsfall wird das Modell zur Waschmittelsuche eingesetzt, wobei als Beispiel der Einfluss der Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar des Waschmittels auf den zur Erfüllung der Trenaufgabe notwendigen Henry-Koeffizienten untersucht wird. Es zeigt sich dabei, dass mit steigender Siedetemperatur ein flacherer Verlauf bei der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten der abzutrennenden Gaskomponente im Waschmittel bestimmt wird. Im zweiten Beispiel wird der abstrahierte Modellprozess zur Suche nach einem möglichen Additiv zu Methanol verwendet. Als Ergebnis werden Größenordnungen für den Verlauf des Henry-Koeffizienten der abzutrennenden Komponente Kohlenstoffdioxid im Additiv bestimmt. In beiden Fällen werden Hinweise und mögliche Richtungen bei der Suche nach neuen Waschmitteln oder Additiven erhalten.

Um die prinzipielle und in ersten Anwendungsbeispielen gezeigte Funktionsfähigkeit des abstrahierten Modellprozesses auch für reale Anwendungsfälle verifizieren zu können, fehlt noch der Schritt der Anwendung auf einen realen Fall aus der industriellen Technik. Sollte nicht mehr nur der Henry-Koeffizient als beschreibende Größe des

Löslichkeitsverhaltens im Mittelpunkt der Untersuchung stehen, so kann der Übergang auf ein anderes, gegebenenfalls leistungsfähigeres, thermodynamisches Modell, wie beispielsweise PC-SAFT, eine Weiterentwicklung des abstrahierten Modellprozesses darstellen.

Für den experimentellen Teil kann festgehalten werden, dass die neu konzipierte Phasengleichgewichtsapparatur erfolgreich in Betrieb genommen werden konnte. Für das erste Stoffsystem Kohlenstoffdioxid/Methanol wurden isotherme Messungen bei den vier Temperaturen  $T = 258.31$  K,  $T = 273.02$  K,  $T = 288.19$  K sowie  $T = 298.32$  K im Druckbereich von  $p = 4.23$  bar bis  $p = 50.85$  bar durchgeführt.

Die so erhaltenen und nach der analytischen Messmethode ausgewerteten Ergebnisse zeigen sowohl eine sehr gute Übereinstimmung mit in der Literatur veröffentlichten Werten als auch eine gute Reproduzierbarkeit. Als entscheidender Einfluss auf die Qualität der Messwerte kann die verwendete Kalibriermethode und damit die Güte der Kalibrierung des zur Analyse der Gas- und Flüssigproben eingesetzten Gaschromatographen angesehen werden. Schwierigkeiten bei der Bestimmung ergeben sich vor allem bei den Gasproben, da hier nur sehr geringe Mengen an Methanol in den Proben sind. Hier kann eine weitere Ausdehnung des Kalibrierbereichs hin zu niedrigen Molmengen zu Verbesserungen führen.

Neben der Auswertung der Messergebnisse nach der analytischen Messmethode ist auch eine Auswertung nach der synthetischen Messmethode möglich. Zwar ist die Wiedergabe der Literaturwerte mit guter Qualität möglich, jedoch zeigt ein Vergleich mit der Auswertung nach der analytischen Messmethode, dass sie mit mehr Unsicherheiten behaftet ist. Es besteht diesbezüglich Verbesserungspotential. Zum einen kann apparativ die Bestimmung der aufgegebenen Mengen verbessert werden, in dem beispielsweise die Ablesegenauigkeit des Füllstandes durch Anbringen einer Skala am Schauglas erhöht oder eine genauere Volumenbestimmung der Gasmaus durchgeführt wird. Da bei der synthetischen Messmethode immer auch ein thermodynamisches Modell gewählt werden muss, kann auch hierüber eine Verbesserung der Qualität der Auswertung nach dieser Messmethode erreicht werden.

Zur erweiterten Validierung der mit der Phasengleichgewichtsapparatur erhaltenen Messergebnisse werden diese mit verschiedenen thermodynamischen Modellen angepasst und beschrieben. So werden Parameter für das NRTL-Modell als auch der Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson bestimmt. Mit dem temperaturabhängigen Zusammenhang für den Wechselwirkungsparameter  $k_{12}$  können sowohl die eigenen Messergebnisse als auch Literaturwerte mit guter Qualität wiedergegeben werden. Zusätzlich werden noch temperaturabhängige Henry-Koeffizienten für Kohlenstoffdioxid in Methanol ermittelt, die in der aus der Literatur erwarteten Größenordnung liegen.

Die anhand klassischer Modelle gezeigte Verwendbarkeit der Messergebnisse zur Anpassung thermodynamischer Modelle kann in einem weiteren Schritt noch auf leistungsfähigere Modelle, wie beispielsweise *Cubic-Plus-Association Equation of State*,

ausgedehnt werden. Ausstehend ist zudem noch die Inbetriebnahme des DOPAK-Probennahmesystems sowie die Anwendung des Versuchsaufbaus zur Messung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten chemischer Waschmittel, wie z. B. wässrigen Aminlösungen, und von Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit dem abstrahierten Modellprozess ein flexibles Hilfsmittel zur Unterstützung bei der Suche nach Waschmitteln und Additiven zu bestehenden Waschmitteln im Bereich der physikalischen Absorption zur Verfügung steht. Zur Verifizierung möglicher Kandidaten können diese mit der erfolgreich in Betrieb genommenen Phasengleichgewichtsapparatur näher untersucht werden. Die gezeigte Idee kann auf weitere thermische Trennprozesse durch entsprechende Anpassung des Fließbildes des abstrahierten Modellprozesses sowie gegebenenfalls der apparativen und analytischen Voraussetzung des experimentellen Aufbaus übertragen werden.



# A Thermodynamische Herleitungen

Im Folgenden sind einige Herleitungen, die für die thermodynamischen Grundlagen in Abschnitt 2.2 und in Kapitel 4 notwendig sind, aufgeführt.

## A.1 Berechnung des Fugazitätskoeffizienten mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson

Analog zur Herleitung der Gleichung zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong in [14] wird hier die Herleitung der Gleichung für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson ausgehend von Gl. (2.37) gezeigt. Die Herleitung ist gültig für diese Zustandsgleichung in der Form nach Gl. (2.52) mit den *van der Waals one-fluid* Mischungsregeln aus Abschnitt 2.2. Wie aus Gl. (2.37) formuliert für eine Komponente  $k$

$$\ln \varphi_k = \frac{1}{\bar{R}T} \int_{\infty}^V \left[ \frac{\bar{R}T}{V} - \left( \frac{\partial p}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{i \neq k}} \right] dV - \ln Z \quad (\text{A.1})$$

zu erkennen ist, muss zunächst ein Ausdruck für die Ableitung des Drucks  $p$  nach der Molmenge  $N_k$  der Komponente  $k$  bestimmt werden. Hierfür wird die druckexplizite Form der Zustandsgleichung umgeformt, so dass anstelle des molaren Volumens  $\bar{V}$  das absolute Volumen  $V$  und die Molmenge  $N$  enthalten sind:

$$p = \frac{N \bar{R}T}{V - bN} - \frac{aN^2}{V(V + Nb) + bN(V - Nb)}. \quad (\text{A.2})$$

Einsetzen der Mischungsregeln für die Parameter  $a$  und  $b$  liefert

$$p = \frac{N \bar{R}T}{V - \sum_{i=1}^K N_i b_i} - \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_i N_j a_{ij}}{V(V + \sum_{i=1}^K N_i b_i) + \sum_{i=1}^K N_i b_i (V - \sum_{i=1}^K N_i b_i)}. \quad (\text{A.3})$$

Zur einfacheren Ableitung wird aus dem Zähler des zweiten Terms der Term für eine beliebige Komponente  $k$  abgespalten:

$$\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_i N_j a_{ij} = N_k^2 a_{kk} + \sum_{j \neq k} N_k N_j a_{kj} + \sum_{i \neq k} N_i N_k a_{ki} + \sum_{i \neq k, j \neq k} N_i N_j a_{ij}. \quad (\text{A.4})$$

Die partielle Ableitung dieses Ausdrucks nach der Molmenge  $N_k$  der Komponente  $k$  ergibt mit  $a_{kj} = a_{jk}$  und  $a_{ki} = a_{ik}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_i N_j a_{ij} &= 2 N_k a_{kk} + \sum_{j \neq k} N_j a_{kj} + \sum_{i \neq k} N_i a_{ik} + 0 \\ &= \sum_{j=1}^K N_j a_{kj} + \sum_{i=1}^K N_i a_{ik} = 2 \sum_{i=1}^K N_i a_{ik}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Analog wird für den Term, der den Parameter  $b$  enthält, verfahren. Abspaltung der Komponente  $k$

$$\sum_{i=1}^K N_i b_i = N_k b_k + \sum_{i \neq k} N_i b_i \quad (\text{A.6})$$

und anschließendes Ableiten liefert

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{i=1}^K N_i b_i = b_k. \quad (\text{A.7})$$

Die partielle Ableitung des Drucks  $p$  aus Gl. (A.3) nach der Molmenge  $N_k$  bei konstanter Temperatur  $T$ , konstantem Volumen  $V$  und konstanten Molmengen der übrigen Komponenten ergibt mit den Zusammenhängen aus Gl. (A.5) und (A.7) folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{i \neq k}} &= \bar{R} T \frac{\left( N - \sum_{i=1}^K N_i b_i \right) \cdot 1 - N \cdot \left( \frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{i=1}^K N_i b_i \right)}{\left( V - \sum_{i=1}^K N_i b_i \right)^2} \\ &\quad - \frac{\left( V^2 + 2 V \sum_{i=1}^K N_i b_i - \left( \sum_{i=1}^K N_i b_i \right)^2 \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_i N_j a_{ij} \right)}{\left( V^2 + 2 V \sum_{i=1}^K N_i b_i - \left( \sum_{i=1}^K N_i b_i \right)^2 \right)^2} \\ &\quad + \frac{\left( \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_i N_j a_{ij} \right) \cdot \left( 2 V \frac{\partial}{\partial N_k} \sum_{i=1}^K N_i b_i - 2 \sum_{i=1}^K N_i b_i \frac{\partial}{\partial N_k} \left( \sum_{i=1}^K N_i b_i \right) \right)}{\left( V^2 + 2 V \sum_{i=1}^K N_i b_i - \left( \sum_{i=1}^K N_i b_i \right)^2 \right)^2} \\ &= \frac{\bar{R} T}{V - N b} + \frac{N \bar{R} T b_k}{(V - N b)^2} - \frac{2 \sum_{i=1}^K N_i a_{ik}}{V^2 + 2 V N b - N^2 b^2} + \frac{2 a N^2 b_k (V - N b)}{(V^2 + 2 V N b - N^2 b^2)^2}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wird nun in Gl. (A.1) eingesetzt und das Integral in einzelne Integrale aufgespalten:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_k = & \underbrace{\int_{\infty}^V \frac{1}{V} dV - \int_{\infty}^V \frac{1}{V - Nb} dV}_{=A} - \underbrace{\int_{\infty}^V \frac{N b_k}{(V - Nb)^2} dV}_{=B} \\ & + \underbrace{\int_{\infty}^V \frac{2 \sum_{i=1}^K N_i a_{ik}}{\bar{R} T (V^2 + 2 V N b - N^2 b^2)} dV}_{=C} - \underbrace{\int_{\infty}^V \frac{2 a N^2 b_k (V - b N)}{\bar{R} T (V^2 + 2 V N b - N^2 b^2)^2} dV}_{=D} \\ & - \ln Z. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Die einzelnen Integrale können wie folgt ausgewertet werden<sup>1</sup>:

- $A = [\ln V]_{\infty}^V - [\ln V - Nb]_{\infty}^V = \ln \frac{V}{V - Nb} = \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b}$
- $B = -N b_k \left[ -\frac{1}{V - Nb} \right]_{\infty}^V = \frac{N b_k}{V - Nb} = \frac{b_k}{\bar{V} - b}$
- $C = \frac{2 \sum_{i=1}^K N_i a_{ik}}{RT} \left[ \frac{1}{2\sqrt{2}Nb} \ln \frac{V + Nb(1 - \sqrt{2})}{V + Nb(1 + \sqrt{2})} \right]_{\infty}^V = \frac{\sum_{i=1}^K z_i a_{ik}}{\sqrt{2}b RT} \ln \frac{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}$
- $D = -\frac{2aN^2b_k}{RT} \left[ \underbrace{\int_{\infty}^V \frac{V}{\bar{R} T (V^2 + 2 V N b - N^2 b^2)^2} dV}_{=D_1} \right]_{\infty}^V - \frac{2aN^2b_k}{RT} \left[ \underbrace{-bN \int_{\infty}^V \frac{1}{\bar{R} T (V^2 + 2 V N b - N^2 b^2)^2} dV}_{=D_2} \right]_{\infty}^V$

$$\text{mit } D_1 = \frac{V - bN}{4bN(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} + \frac{1}{4bN} \int_{\infty}^V \frac{1}{\bar{R} T (V^2 + 2VNb - N^2b^2)^2} dV$$

$$\text{und } D_2 = \frac{V + bN}{4bN(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} + \frac{1}{4bN} \int_{\infty}^V \frac{1}{\bar{R} T (V^2 + 2VNb - N^2b^2)^2} dV$$

$$\begin{aligned} D &= -\frac{2aN^2b_k}{RT} \left[ \frac{2V}{4bN(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} + \frac{1}{2bN} \int_{\infty}^V \frac{1}{\bar{R} T (V^2 + 2VNb - N^2b^2)^2} dV \right]_{\infty}^V \\ &= -\frac{2aN^2b_k}{RT} \left[ \frac{V}{2bN(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} + \frac{1}{2\sqrt{2}Nb} \ln \frac{V + Nb(1 - \sqrt{2})}{V + Nb(1 + \sqrt{2})} \right]_{\infty}^V \\ &= -\frac{ab_k}{RTb} \frac{\bar{V}}{(\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2)} - \frac{ab_k}{2\sqrt{2}b^2 RT} \ln \frac{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Die Stammfunktionen sind [73] entnommen, wobei die Stammfunktionen Nr. 40, 41 und 45 verwendet werden.

Werden die Ausdrücke für  $A, B, C$  und  $D$  in Gl. (A.8) eingesetzt, so ergibt sich

$$\ln \varphi_k = \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_k}{\bar{V} - b} + \frac{1}{\sqrt{2} b \bar{R} T} \ln \frac{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})} \left( \frac{a b_k}{2b} - \sum_{i=1}^K z_i a_{ik} \right) - \frac{a b_k \bar{V}}{\bar{R} T b (\bar{V}^2 + 2\bar{V} b - b^2)} - \ln Z.$$

Mit der Definition des Kompressibilitätsfaktors aus Gl. (2.12) und Übertragen der Gleichung auf Komponente  $i$  wird schließlich der Zusammenhang aus Gl. (2.57) erhalten:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_i}{\bar{V} - b} + \frac{1}{\sqrt{2} b \bar{R} T} \ln \frac{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})} \left( \frac{a b_i}{2b} - \sum_{j=1}^K z_j a_{ji} \right) - \frac{a b_i \bar{V}}{\bar{R} T b (\bar{V}^2 + 2\bar{V} b - b^2)} - \ln \frac{p \bar{V}}{\bar{R} T}.$$

## A.2 Realanteil zur Berechnung der molaren Enthalpie mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson

Analog zur Herleitung der Berechnungsgleichung für den Fugazitätskoeffizienten in Anhang A.1 wird auch die Bestimmung des Realanteils für die molare Enthalpie  $\bar{H}$  mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson analog zum Beispiel für die thermische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong aus [14] durchgeführt. Der Realanteil für die molare Enthalpie ist aus Tab. 2.2 gegeben zu:

$$(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{p,T} = \int_{\infty}^{\bar{V}} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - p \right] d\bar{V} + p \bar{V} - \bar{R} T. \quad (\text{A.9})$$

Zunächst muss für die Ableitung des Drucks  $p$  nach der Temperatur  $T$  ein Ausdruck, wobei der Druck durch die Zustandsgleichung nach Peng-Robinson in der Form nach Gl. (2.52) wiedergegeben wird, gefunden werden:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \frac{\bar{R}}{\bar{V} - b} - \frac{\frac{da}{dT}}{\bar{V} (\bar{V} + b) + b (\bar{V} - b)}. \quad (\text{A.10})$$

Die Ableitung des Parameters  $a$  ergibt sich durch Anwendung der Mischungsregel nach Gl. (2.42):

$$\frac{da}{dT} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K z_i z_j \frac{da_{ij}}{dT} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K z_i z_j (1 - k_{ij}) \frac{1}{2\sqrt{a_i a_j}} \left( a_i \frac{da_j}{dT} + a_j \frac{da_i}{dT} \right). \quad (\text{A.11})$$

Dabei gilt für die Ableitung des Reinstoffparameters  $a_i$  mit Gl. (2.53)

$$\frac{da_i}{dT} = 0.45724 \frac{\bar{R}^2 T_k^2}{p_k} \frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{a_i(T)}{\alpha_i(T)} \frac{d\alpha_i(T)}{dT} \quad (\text{A.12})$$

und mit Gl. (2.54)

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = 2 \left( 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right) m_i \left( -\frac{1}{2\sqrt{T_r}} \frac{1}{T_{ki}} \right) = -\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{m_i \sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{T_{ki}}}. \quad (\text{A.13})$$

Somit ergibt sich für die Ableitung des Parameters  $a$  nach der Temperatur  $T$

$$\begin{aligned} \frac{da}{dT} &= -\frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K z_i z_j (1 - k_{ij}) \frac{1}{2\sqrt{a_i a_j}} \left( a_i \frac{m_j \sqrt{\alpha_j}}{\sqrt{T_{kj}}} \frac{a_j(T)}{\alpha_j} + a_j \frac{m_i \sqrt{\alpha_i}}{\sqrt{T_{ki}}} \frac{a_i}{\alpha_i} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{T}} \underbrace{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K z_i z_j a_{ij}}_{=X} \left( \frac{m_j}{\sqrt{\alpha_j T_{kj}}} + \frac{m_i}{\sqrt{\alpha_i T_{ki}}} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Es wird nun der Term mit der Abkürzung  $X$  in Gl. (A.10) und dann in Gl. (A.9) eingesetzt. Für den Druck  $p$  wird der Ausdruck nach der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson wie in Gl. (2.52) verwendet. Mit dem Zwischenschritt

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - p = \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b} + \frac{TX}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \\ &= \frac{a + \frac{TX}{2}}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

ergibt sich dann

$$(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{p,T} = \left( a + \frac{TX}{2} \right) \int_{\infty}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} + p\bar{V} - \bar{R}T. \quad (\text{A.17})$$

Zur Lösung des Integrals wird folgend Stammfunktion<sup>2</sup> verwendet

$$\int \frac{dx}{\tilde{a}x^2 + \tilde{b}x + \tilde{c}} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{4\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2}} \arctan \frac{2\tilde{a}x + \tilde{b}}{\sqrt{4\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2}} + C & 4\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2 > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\tilde{b}^2 - 4\tilde{a}\tilde{c}}} \ln \left| \frac{2\tilde{a}x + \tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 - 4\tilde{a}\tilde{c}}}{2\tilde{a}x + \tilde{b} - \sqrt{\tilde{b}^2 - 4\tilde{a}\tilde{c}}} \right| + C & 4\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2 < 0 \end{cases}. \quad (\text{A.18})$$

Mit  $\tilde{a} = 1$ ,  $\tilde{b} = 2b$  und  $\tilde{c} = -b^2$  sowie  $4\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2 = -8b^2 < 0$  erhält man für das Integral

$$\begin{aligned} \int_{\infty}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} &= \int_{\infty}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2} \\ &= \left[ \frac{1}{\sqrt{8b^2}} \ln \left| \frac{2\bar{V} + 2b - \sqrt{8b^2}}{2\bar{V} + 2b + \sqrt{8b^2}} \right| \right]_{\infty}^{\bar{V}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}. \end{aligned}$$

Der Realanteil der molaren Enthalpie  $(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{p,T}$  ausgewertet mit der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson berechnet sich somit wie folgt:

$$(\bar{H} - \bar{H}^{id})_{p,T} = \frac{1}{2\sqrt{2}b} \left( a + \frac{TX}{2} \right) \ln \frac{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})} + p\bar{V} - \bar{R}T. \quad (\text{A.19})$$

### A.3 Bestimmung des molaren Volumens

Im Folgenden wird die Bestimmung des molaren Volumens durch das Lösen einer kubischen Zustandsgleichung am Beispiel der Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung mittels der Methode nach Cardano gezeigt [73]. Hierzu wird die kubische Gleichung zunächst in die Normalform gebracht:

$$\bar{V}^3 + \underbrace{\left( -\frac{\bar{R}T}{p} \right)}_{\tilde{a}} \bar{V}^2 + \underbrace{\frac{a - pb^2 - \bar{R}Tb}{p}}_{\tilde{b}} \bar{V} + \underbrace{\left( -\frac{ab}{p} \right)}_{\tilde{c}} = 0. \quad (\text{A.20})$$

Danach wird durch Substitution  $\bar{V} = z - \frac{\tilde{a}}{3}$  und Einführung der Hilfsvariablen  $z$  die reduzierte Form erhalten:

$$\begin{aligned} z^3 + \tilde{p}z + \tilde{q} &= 0 \quad (\text{A.21}) \\ \text{mit } \tilde{p} &= \tilde{b} - \frac{\tilde{a}^2}{3} \quad \text{und} \quad \tilde{q} = \frac{2\tilde{a}^3}{27} - \frac{\tilde{a}\tilde{c}}{3} + \tilde{c}. \end{aligned}$$

<sup>2</sup> Es handelt sich dabei um Stammfunktion Nr. 63 aus [101].

Wird die Hilfsvariable  $z$  als Summe  $z = u + v$  der zwei Variablen  $u$  und  $v$  dargestellt und in Gl. (A.21) substituiert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} (u + v)^3 + \tilde{p}(u + v) + \tilde{q} &= 0 & (\text{A.22}) \\ u^3 + v^3 + (u + v)(3uv + \tilde{p}) + \tilde{q} &= 0. \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist sicher erfüllt, wenn folgende beiden Bedingungen erfüllt sind:

$$u^3 + v^3 = -\tilde{q} \quad (\text{A.23})$$

$$3uv = -\tilde{p} \Rightarrow u^3 v^3 = -\frac{\tilde{p}^3}{3}. \quad (\text{A.24})$$

Von den beiden unbekanntem Größen  $u^3$  und  $v^3$  sind die Summe und das Produkt bekannt. Damit lässt sich der Wurzelsatz nach Vieta anwenden [73]. Laut diesem Satz gilt, dass für ein Polynom der Form

$$x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \dots + a_1x + a_0 = 0$$

für die  $n$  Wurzeln  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$  und die Koeffizienten  $a_{n-1}$  bis  $a_0$  folgende Zusammenhänge gelten:

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + \dots + x_n &= -a_{n-1} \\ x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_{n-1} x_n &= a_{n-2} \\ &\dots \\ x_1 x_2 \dots x_n &= (-1)^n a_0. \end{aligned}$$

Die Bedingungen aus Gl. (A.23) können somit als Koeffizienten einer quadratischen Gleichung aufgefasst werden:

$$\begin{aligned} w^2 + a_1 w + a_0 &= 0 \\ \text{mit } u^3 + v^3 &= a_1 \text{ und } u^3 v^3 = a_0. \end{aligned}$$

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichungen sind dann:

$$w_1 = u^3 = -\frac{\tilde{q}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\tilde{q}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{p}}{3}\right)^3} \text{ und } w_2 = v^3 = -\frac{\tilde{q}}{2} - \sqrt{\left(\frac{\tilde{q}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{p}}{3}\right)^3}.$$

Der Wurzelterm in beiden Gleichungen wird als Diskriminante  $D = \left(\frac{\tilde{q}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{p}}{3}\right)^3$  bezeichnet. Die Lösungen für  $u$  und  $v$  sind damit:

$$u = \sqrt[3]{-\frac{\tilde{q}}{2} + \sqrt{D}} \text{ und } v = \sqrt[3]{-\frac{\tilde{q}}{2} - \sqrt{D}}.$$

Daraus ergibt sich dann die Cardanosche Formel als Lösung der Gl. (A.21)

$$z = \sqrt[3]{-\frac{\tilde{q}}{2} + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-\frac{\tilde{q}}{2} - \sqrt{D}}.$$

Da jede Wurzel drei mögliche Lösungen aufweist, würden sich neun mögliche Lösungen ergeben, die sich aufgrund der Nebenbedingung  $uv = -p$  auf folgende drei Lösungen reduzieren:

$$\begin{aligned} z_1 &= u_1 + v_1 \\ z_2 &= u_1 \left(-\frac{1}{2} + \frac{i}{2}\right) + v_1 \left(-\frac{1}{2} - \frac{i}{2}\right) \sqrt{3} = -\frac{1}{2}(u_1 + v_1) + i \frac{\sqrt{3}}{2}(u_1 - v_1) \\ z_3 &= u_1 \left(-\frac{1}{2} - \frac{i}{2}\right) + v_1 \left(-\frac{1}{2} + \frac{i}{2}\right) \sqrt{3} = -\frac{1}{2}(u_1 + v_1) - i \frac{\sqrt{3}}{2}(u_1 - v_1). \end{aligned}$$

Die Werte für das molare Volumen werden dann durch Rücksubstitution mit  $\bar{V} = z - \frac{\tilde{a}}{3}$  erhalten.

Abhängig von der Diskriminante  $D$  lässt sich das Lösungsverhalten der kubischen Gleichung einteilen:

- $D > 0$ : eine reelle Lösung (Fall A: eine reelle und zwei komplexe Wurzeln)
- $D = 0$ : eine reelle Lösung (Fall B: eine dreifache reelle Wurzel) oder zwei reelle Lösungen (Fall C: eine einfache reelle Wurzel und eine zweifache reelle Wurzel)
- $D < 0$ : drei reelle Lösungen (Fall D: drei verschiedene reelle Wurzeln).

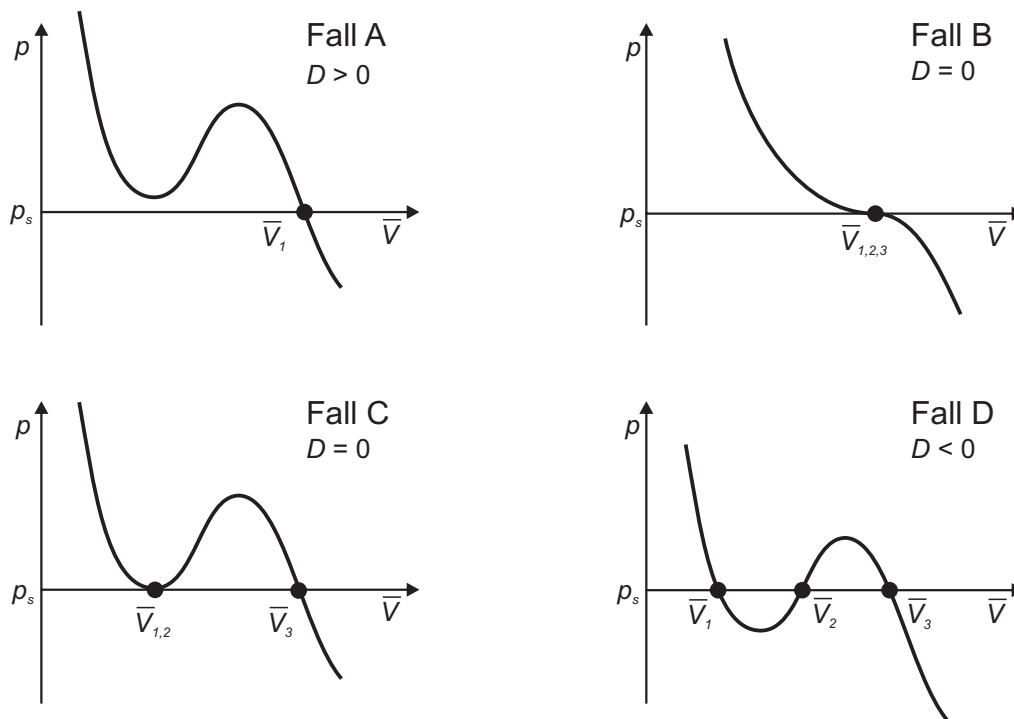
In Abb. A.1 sind mögliche Kurvenverläufe für die Lösung einer kubischen Gleichung abhängig der Diskriminante  $D$  übertragen auf die Lösung einer kubischen Zustandsgleichung zur Bestimmung des molaren Volumens dargestellt.

Fall A und Fall C beschreiben dabei die Fälle, in denen das Gemisch einphasig vorliegt, wobei jeweils die einfach reellen Lösungen die physikalisch sinnvollen Ergebnisse für das molare Volumen  $\bar{V}$  des Gemisches darstellen. Für Fall C bedeutet die zweifach reelle Lösung, dass diese auf der Stabilitätsgrenze liegt und daher instabil ist [15] und es wird nur die Lösung  $\bar{V}_3$  verwendet. Neben der für Fall A in Abb. A.1 dargestellten Möglichkeit eines unterkritischen Gases beinhaltet Fall A zusätzlich die Zustände einer unterkritischen Flüssigkeit sowie die überkritischen Isothermen.

Fall D beschreibt den Fall, wenn das Gemisch zweiphasig vorliegt. Es ergeben sich aus der Gleichung die drei reelle Lösungen:  $\bar{V}_1 < \bar{V}_2 < \bar{V}_3$ . Als physikalisch sinnvolle Lösungen können das Volumen  $\bar{V}_1$  und  $\bar{V}_3$  betrachtet werden, die dem molaren Volumen der Flüssigphase  $\bar{V}^l$  bzw. der Gasphase  $\bar{V}^g$  zugeordnet werden können. Die Lösung  $\bar{V}_2$  hat keine physikalische Bedeutung.

Fall B weist aufgrund der dreifachen Nullstelle einen Wendepunkt an der Nullstelle auf. Es handelt sich somit um die kritische Isotherme und die Nullstelle kennzeichnet das kritische Volumen  $\bar{V}_{1,2,3} = \bar{V}_k$ .





**Abbildung A.1:** Kurvenverläufe für die Lösung einer kubischen Gleichung nach der Methode von Cardano abhängig von der Diskriminante  $D$  übertragen auf die Lösung einer kubischen Zustandsgleichung zur Bestimmung des molaren Volumens



# B Abstrahierter Modellprozess

Im Folgenden ist die Entwicklung des Abschätzvorgehens, das in Abschnitt 4.2 vorgestellt wird, und die verwendeten Parametersätze der realen und hypothetischen Waschmittel, die zur Berechnung der in Abschnitt 4.5 gezeigten Ergebnisse verwendet werden, dargestellt.

## B.1 Entwicklung des Abschätzvorgehens

Das in Abb. 4.2 dargestellte Abschätzvorgehen basiert auf der Untersuchung mehrerer Methoden zur Abschätzung der kritischen Größen  $T_k$  und  $p_k$  sowie dem Pitzer-Faktor  $\omega$ . Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse stammen aus Romero [102]. Zur Bewertung der einzelnen Abschätzmethoden werden diese anhand der in der folgenden Auflistung aufgeführten Komponenten aus verschiedenen Stoffklassen getestet.

- Alkohole: Methanol, Heptanol, 2-Methyl-1-propanol
- Alkane: iso-Pentan, n-Oktadekan
- Alkene: 1,3-Butadien, 1-Deken
- Aromate: Benzol, Toluol, p-Xylol, Chlor-Benzol
- Ketone: Aceton, Cyclohexanon
- Ether: Dimethylether, Methylpentylether, Tetraethylenglykoldimethylether
- Amine: Diethanolamin (DEA), Monoethanolamin (MEA)
- Nitirle: Acetonitril
- Sulfide: Ethylmethylsulfide, Thiophen
- Wasser

Die zum Vergleich verwendeten Stoffdaten stammen aus der NIST-Datenbank<sup>1</sup> sowie den Datenbanken aus den Prozesssimulatoren Aspen Plus V7.3 von *Aspen Technology, Inc.* und UniSim Design R390 von *Honeywell International Inc.*

**Kritische Daten** Für die Bestimmung der kritischen Daten werden folgende Methoden betrachtet:

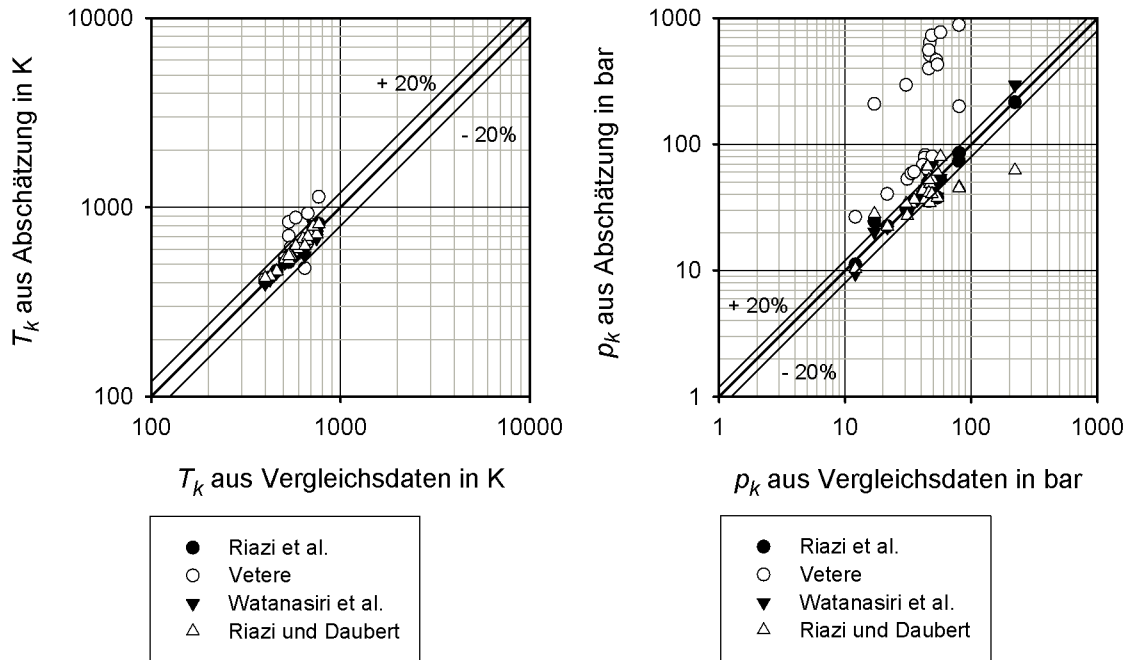
- Riazi et al. [66],
- Vetere [103],
- Watanasiri et al. [104],

---

<sup>1</sup> National Institute of Standards and Technology; NIST Chemistry WebBook [6]

- Riazi und Daubert [105] mit der Verbesserung nach Voulgaris et al. [106].

Die Auswertung der damit berechneten Werte für die kritischen Daten  $T_k$  und  $p_k$  ist in Abb. B.1 im Vergleich zu den Literaturwerten aus den oben genannten Quellen dargestellt.



**Abbildung B.1:** Vergleich der mit den Abschätzmethoden nach Riazi et al. [66], Vetere et al. [103], Watanasiri et al. [104] sowie Riazi und Daubert [105] mit der Verbesserung nach Voulgaris et al. [106] berechneten Werte für die kritische Temperatur  $T_k$  und dem kritischen Druck  $p_k$  mit Vergleichsdaten (Literaturwerten)

Die Methode nach Vetere et al. [103] führt zu stark abweichenden Ergebnissen, die deshalb zum Teil nicht im Diagramm links in Abb. B.1 gezeigt werden können. Selbst die im Diagramm dargestellten Werte zeigen im Vergleich zu den übrigen Methoden eine größere Abweichung. Die Methode nach Riazi et al. [66], Watanasiri et al. [104] sowie Riazi und Daubert [105] mit der Verbesserung nach Voulgaris et al. [106] weisen vergleichbare Abweichungen auf, wobei die nach der Methode von Riazi et al. [66] ermittelten Werte mit einer maximalen relativen Abweichung von 8.9% die Vergleichsdaten am besten wiedergeben.

Für den kritischen Druck  $p_k$  ergibt sich im in Abb. B.1 rechts dargestellten Diagramm ein ähnliches Bild. Im Vergleich zu Riazi et al. [66] sind die Methoden nach Watanasiri et al. [104] sowie Riazi und Daubert mit der Verbesserung nach Voulgaris et al. [106] nicht in der Lage den Wert für den kritischen Druck  $p_k$  für Wasser wiederzugeben. Der Datenpunkt für Wasser ist im rechten Diagramm in Abb. B.1 bei einem Vergleichswert von  $p_k = 221.39$  bar zu finden. Außerdem weist die Methode

nach Riazi et al. [66] bei der maximalen absoluten Differenz zu den Vergleichsdaten mit  $p_k = 17.89$  bar den besten Wert der hier betrachteten Methoden auf.

Auf Grundlage der Auswertung der betrachteten Komponenten wird daher die Methode nach Riazi et al. [66] zur Abschätzung der kritischen Temperatur  $T_k$  und dem kritischen Druck  $p_k$  ausgewählt.

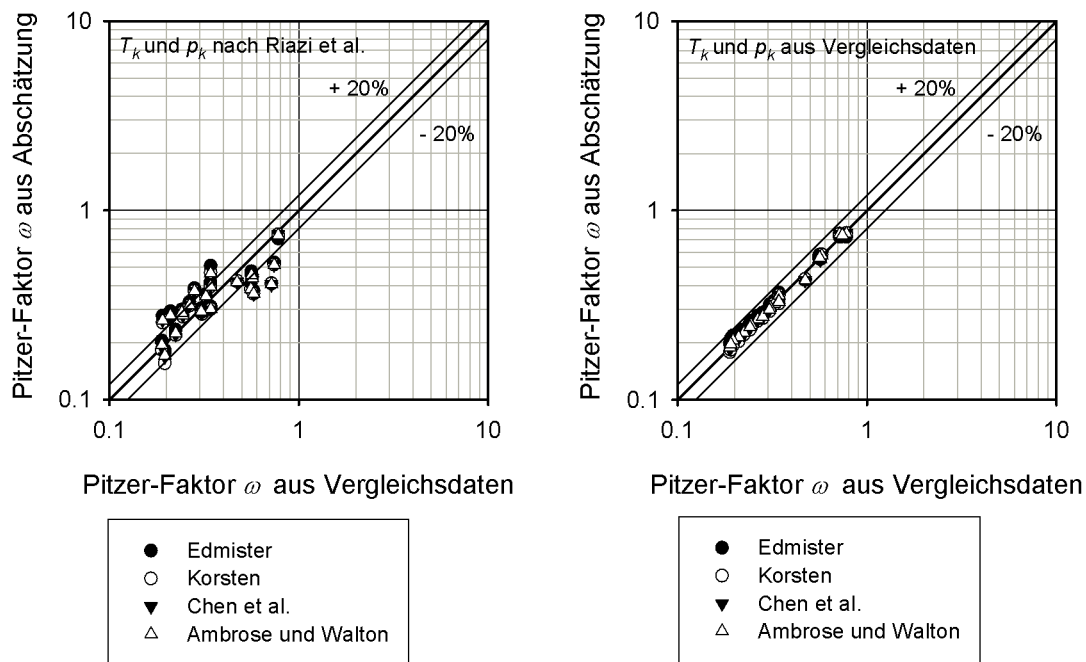
**Pitzer-Faktor** Zur Abschätzung des Pitzer-Faktors  $\omega$  werden folgende Methoden näher betrachtet:

- Edmister [105],
- Korsten [105],
- Chen et al. [107],
- Ambrose und Walton [67].

Das linke Diagramm in Abb. B.2 zeigt die Ergebnisse für die Abschätzung des Pitzer-Faktors  $\omega$  mit den nach Riazi et al. [66] abgeschätzten Werten für die kritische Temperatur  $T_k$  sowie den kritischen Druck  $p_k$ . Diesen werden im rechten Diagramm aus Abb. B.2 die Ergebnisse gegenübergestellt, die durch die Abschätzung ausgehend von den kritischen Daten aus der Literatur (Vergleichsdaten) erhalten werden.

Im Vergleich zur Abschätzung der kritischen Daten  $T_k$  und  $p_k$  in Abb. B.1 sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden bei der Abschätzung des Pitzer-Faktors  $\omega$  in Abb. B.2 geringer. Fehler in der Abschätzung der kritischen Daten setzen sich in der Ermittlung des Pitzer-Faktors fort, was zu den größeren Abweichungen zu den Vergleichsdaten bei der Verwendung der nach Riazi et al. [66] abgeschätzten kritischen Daten im linken Diagramm in Abb. B.2 gegenüber der Auswertung mit der Vergleichsdaten im rechten Diagramm führt. Ein detaillierter Vergleich der vier Methoden zeigt, dass für die Methode nach Ambrose und Walton [67] sowohl bei den relativen als auch absoluten Abweichungen eine tendenzielle bessere Wiedergabe der Vergleichsdaten erzielt wird. Somit wird diese Methode für das Abschätzvorgehen des abstrahierten Modellprozesses ausgewählt.

Ein Versuch die Abschätzung durch Verknüpfung und iterative Anpassung der einzelnen Methoden untereinander zu verbessern, bringt keine Verbesserung der Wiedergabe der Vergleichsdaten. Daher wird für das in Abb. 4.2 dargestellte Abschätzvorgehen die Methode nach Riazi et al. [66] für die kritischen Daten  $T_k$  und  $p_k$  sowie die Methode nach Ambrose und Walton [67] für den Pitzer-Faktor  $\omega$  verwendet.



**Abbildung B.2:** Vergleich der mit den Abschätzmethoden nach Edmister [105], Korsten [105], Chen et al. [107] sowie Ambrose und Walton [67] berechneten Werte für den Pitzer-Faktor  $\omega$  mit Vergleichsdaten (Literaturwerten): ausgehend von den abgeschätzten Werten für die kritische Temperatur  $T_k$  und den kritischen Druck  $p_k$  nach Riazi et al. [66] (links) und ausgehend von Vergleichsdaten (rechts)

## B.2 Verwendete Parametersätze

Zur Erstellung der Parametersätze werden Stoffdaten aus der Literatur verwendet, die falls notwendig in die entsprechenden Formen für den Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) und für die molare Wärmekapazität des idealen Gases gebracht werden<sup>2</sup>.

In Tab. B.1 und B.2 sind die verwendeten Stoffdaten und die daraus resultierenden Parametersätze für die realen Waschmittel sowie Quellen und Hinweise auf eventuell notwendige Umformungen dargestellt. Werte ohne Kennzeichnung sind mit dem in Abschnitt 4.2 vorgestellten Abschätzvorgehen berechnet oder entstammen wie beispielsweise der Pitzer-Faktor der Definitionsgleichung nach Gl. (2.41). Parametersätze, die durch Anwendung des Abschätzvorgehens basierend auf den drei Größen Molmasse  $\bar{M}$ , Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013$  bar und Dichte  $\rho$  der Flüssigphase bei einer Temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  erzeugt werden, sind mit „\_E“ hinter dem Namen gekennzeichnet. Zum Teil müssen die gefundenen Literaturwerte den im Modell verwendeten Gleichungsstrukturen angepasst werden. Dies gilt besonders für die Größen molare Wärmekapazität des idealen Gases und Henry-Koeffizient. Hierfür werden im relevanten Temperaturbereich Ausgleichskurven analog zum Vorgehen der Erstellung des Parametersatzes des Basiswaschmittels verwendet.

Für die molare Wärmekapazität des idealen Gases der Komponenten NMP und 4GLYME muss auf Parametersätze aus dem Prozesssimulator UniSim Design zurückgegriffen werden, da in der Literatur nur Zusammenhänge für die molare Wärmekapazität der Flüssigphase gefunden wurden. Die verwendeten Parameter werden durch eine eigene Anpassung durch einen quadratischen Zusammenhang der Daten aus dem Prozesssimulator erhalten.

Der nach dem Abschätzvorgehen erhaltene Parametersatz für das Basiswaschmittel ist in Abschnitt 4.2 angegeben. Die für die Untersuchung des hypothetischen Waschmittels in Abschnitt 4.5.3 erzeugten Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases und der Henry-Koeffizienten nach Tab. 4.4 sind in Tab. B.3 angegeben. Speziell für die in Abb. 4.12, 4.13 und 4.14 gezeigten hypothetischen Waschmittel sind die entsprechenden Parametersätze in Tab. B.4 aufgelistet.

Die Parametersätze der in Abschnitt 4.5.4 verwendeten hypothetischen Waschmittel im Beispiel 1 zur Waschmittelsuche sind in Tab. B.5 und B.6 aufgeführt. Die Parameter für die Henry-Koeffizienten und molare Wärmekapazität sind dieselben wie für das mit Literaturwerten abgebildete Waschmittel MeOH und damit Tab. B.2 zu entnehmen, sofern nicht einzelne Parameter, wie im Abschnitt 4.5.4 beschrieben, variiert und entsprechend gesondert dort angegeben werden.

In den Berechnungen werden die Größen kritische Temperatur  $T_k$  und kritischer Druck  $p_k$  mit zwei Nachkommastellen, der Pitzer-Faktor  $\omega$  und die Molmasse  $\bar{M}$  mit vier Nachkommastellen verwendet. Wenn nicht anders in der Literaturquelle angegeben

---

<sup>2</sup> Im Gegensatz zu den übrigen Literaturstellen werden in dieser Arbeit experimentelle Datensätze auch außerhalb des Literaturverzeichnisses zusätzlich mit der Jahreszahl ihrer Veröffentlichung gekennzeichnet.

werden die Parameter des Sättigungsdampfdrucks  $p_s$  für den Parameter  $A$  auf fünf Nachkommastellen, für Parameter  $B$  und  $C$  auf je drei Nachkommastellen gerundet. Die Parameter des Henry-Koeffizienten, werden mit neun signifikanten Stellen verwendet, sofern nicht in der Literatur anders angegeben. In der Tab. B.2, B.3 und B.4 sind sie aus Darstellungsgründen nur mit weniger Nachkommastellen aufgeführt. Für die molare Wärmekapazität des idealen Gases werden die Parameter bei eigenen Anpassungen auf acht Nachkommastellen gerundet verwendet. Bei aus der Literatur übernommenen Parametersätzen werden alle dort angegebenen Stellen verwendet, dargestellt sind wie bei der molaren Wärmekapazität des idealen Gases jedoch weniger Stellen.



**Tabelle B.1:** Parametersätze für die Molmasse  $\bar{M}$ , die Dichte  $\varrho(T = 20^\circ\text{C})$ , Siedetemperatur  $T_{NBP}$  bei Normaldruck  $p_N = 1.013\text{ bar}$ , Parameter für den Sättigungsdampfdruck nach Gl. (4.3), kritische Temperatur  $T_k$  und kritischen Druck  $p_k$  sowie Pitzer-Faktor  $\omega$  der verwendeten Gase und realen Waschnittel

Name	Molmasse $\bar{M}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Dichte $\varrho(T = 20^\circ\text{C})$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Siedetemperatur $T_{NBP}$ in K	Antoine-Parameter A B C	kritische Daten $T_k$ in K	$p_k$ in bar	Pitzer- Faktor $\omega$
CO <sub>2</sub>	44.0095 <sup>(a)</sup>	-	-	6.81228 1301.679 -3.494 <sup>(a)</sup>	304.20 <sup>(c)</sup>	73.80 <sup>(c)</sup>	0.2706
N <sub>2</sub>	28.0134 <sup>(a)</sup>	-	-	3.73620 264.651 -6.788 <sup>(a)</sup>	126.20 <sup>(c)</sup>	33.90 <sup>(c)</sup>	0.0392
H <sub>2</sub>	2.01588 <sup>(a)</sup>	-	-	3.54314 99.395 7.726 <sup>(a)</sup>	33.18 <sup>(a)</sup>	13.00 <sup>(a)</sup>	-0.2179
MeOH	32.0419 <sup>(a)</sup>	-	-	5.31301 1676.569 -21.728 <sup>(a)</sup>	512.60 <sup>(c)</sup>	81.00 <sup>(c)</sup>	0.5691
MeOH_E	32.0419 <sup>(a)</sup>	791.50 <sup>(b)</sup>	337.65 <sup>(b)</sup>	4.77683 1399.769 -44.273	535.62	84.72	0.3844
NMP	99.1311 <sup>(a)</sup>	-	-	5.74789 2693.914 <sup>(d)</sup>	721.70 <sup>(a)</sup>	45.20 <sup>(a)</sup>	0.2397
NMP_E	99.1311 <sup>(a)</sup>	1027.00 <sup>(e)</sup>	475.15 <sup>(e)</sup>	4.62711 1905.840 -62.764	714.19	50.29	0.4339
4GLYME	222.2787 <sup>(a)</sup>	-	-	2.93840 1620.000 -135.530 <sup>(h)</sup>	705.00 <sup>(g)</sup>	19.40 <sup>(g)</sup>	1.8749
4GLYME_E	222.2787 <sup>(a)</sup>	1012.06 <sup>(f)</sup>	549.00 <sup>(a)</sup>	4.37505 2185.512 -48.818	781.37	24.64	0.4039

(a) NIST Chemistry WebBook [6]

(b) VDI-Wärmeatlas [87]

(c) Werte aus [108]

(d) Werte aus Diagrammen in [2] abgelesen, Werte mit Ausgleichskurve angepasst

(e) Werte aus [5] für Dichte bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und für Siedetemperatur bei  $p = 760\text{ mmHg}$

(f) Werte aus Kodama2010 [109]

(g) aus Datenbank des Prozesssimulators Aspen Plus V7.3 von *Aspen Technology, Inc.*

(h) Parameter aus Caudhari1995 [110], auf verwendete Einheiten umgerechnet

**Tabelle B.2:** Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases  $\bar{C}_p^{id}$  nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie  $\Delta\bar{H}_B^0$  und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der verwendeten Gase und realen Waschwittel

Name	molare Wärmekapazität			$\Delta\bar{H}_B^0$ in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Henry-Koeffizient in bar						
	ideales Gas	$\bar{C}_p^{id}$	$e \cdot 10^6$		$f \cdot 10^9$	$A_{\text{CO}_2,W}$	$H_{\text{CO}_2,W}$	$A_{\text{N}_2,W}$	$H_{\text{N}_2,W}$	$A_{\text{H}_2,W}$	$H_{\text{H}_2,W}$
CO <sub>2</sub>	19.780	73.39	-55.98	17.14 <sup>(c)</sup>	-393510 <sup>(i)</sup>	-	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	31.128	-13.556	26.777	-11.673 <sup>(c)</sup>	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	20.000	60.223	-131.33	95.70 <sup>(a)</sup>	-	-	-	-	-	-	-
MeOH	21.137	70.88	25.82	-28.50 <sup>(c)</sup>	-201200 <sup>(i)</sup>	11.0697	-1818.32 <sup>(l)</sup>	7.3236	297.82 <sup>(m)</sup>	5.5261	914.83 <sup>(n)</sup>
MeOH_E	19.265	80.79	0.00	0.00 <sup>(*)</sup>	0	11.0697	-1818.32 <sup>(l)</sup>	7.3236	297.82 <sup>(m)</sup>	5.5261	914.83 <sup>(n)</sup>
NMP	-46.573	582.080	268.01	0.00 <sup>(j)</sup>	-210850 <sup>(a)</sup>	9.9111	-1706.12 <sup>(o)</sup>	6.7605	579.60 <sup>(p)</sup>	-	-
NMP_E	-46.573	582.080	268.01	0.00 <sup>(j)</sup>	0	9.9111	-1706.12 <sup>(o)</sup>	6.7605	579.60 <sup>(p)</sup>	-	-
4GLYME	-30.883	1238.03	-624.34	0.00 <sup>(k)</sup>	-	10.7594	-2193.04 <sup>(q)</sup>	5.8419	490.66 <sup>(r)</sup>	-	-
4GLYME_E	-30.883	1238.03	-624.34	0.00 <sup>(k)</sup>	0	10.7594	-2193.04 <sup>(q)</sup>	5.8419	490.66 <sup>(r)</sup>	-	-

(a) NIST Chemistry WebBook [6]; (c) Werte aus [10]; (i) Werte aus [111]

(o) Ausgleichskurve durch Daten von Rivas1976 [112], Yogisch1991 [113] und MurrietaGuevara1988 [114]

(j), (k) Werte aus Prozessimulator UniSim Design R390 von *Honeywell International Inc.*, eigene Ausgleichskurve

(p) Henry-Koeffizienten ermittelt auf Grundlage von Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten von Weng2007 [115] und anschließend Ausgleichskurve

(q) Ausgleichskurve an Daten von Henni2005 [116]

(l) Ausgleichskurve an Daten von Miyano2004 [68] im Bereich von  $T = 250 \text{ K}$  bis  $T = 320 \text{ K}$

(m) Henry-Koeffizienten ermittelt auf Grundlage von Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten von Brunner1987 [69] und anschließend Ausgleichskurve

(r) Henry-Koeffizienten ermittelt auf Grundlage von Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten von Gainer1995 [117] und anschließend Ausgleichskurve

(n) basierend auf temperaturabhängigen Korrelation aus

(\*) ausgehend von MeOH linearisiert

Descamps2005 [75]

**Tabelle B.3:** Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases  $\bar{C}_p^{id}$  nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie  $\Delta\bar{H}_B^0$  und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der hypothetischen Waschmittel aus Tab. 4.4

Name	molare Wärmekapazität				Henry-Koeffizient in bar					
	ideales Gas $\bar{C}_p^{id}$	$\Delta\bar{H}_B^0$	$H_{CO_2,W}$	$H_{N_2,W}$	$A_{CO_2,W}$	$B_{CO_2,W}$	$A_{N_2,W}$	$B_{N_2,W}$	$A_{H_2,W}$	$B_{H_2,W}$
$c$	$d \cdot 10^3$	$e \cdot 10^6$	$f \cdot 10^9$	in $\frac{J}{mol}$	$A_{CO_2,W}$	$B_{CO_2,W}$	$A_{N_2,W}$	$B_{N_2,W}$	$A_{H_2,W}$	$B_{H_2,W}$
Basis	19.265	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	5.5261	914.8285
WM01	19.265	80.79	0.00	0	12.1767	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM02	19.265	80.79	0.00	0	9.9627	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM03	19.265	80.79	0.00	0	11.6232	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM04	19.265	80.79	0.00	0	10.5162	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM05	19.265	80.79	0.00	0	12.5944	-2272.8955	7.3236	297.8216	-	-
WM06	19.265	80.79	0.00	0	9.5450	-1363.7373	7.3236	297.8216	-	-
WM07	19.265	80.79	0.00	0	11.6796	-2000.1481	7.3236	297.8216	-	-
WM08	19.265	80.79	0.00	0	10.4598	-1636.4848	7.3236	297.8216	-	-
WM09	28.897	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM10	9.632	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM11	24.081	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM12	14.449	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM13	13.243	100.99	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM14	25.287	60.59	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM15	7.221	121.19	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM16	31.309	40.40	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM17	43.346	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM18	-4.816	80.79	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM19	1.199	141.39	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-
WM20	37.331	20.20	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-

**Tabelle B.4:** Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases  $\bar{C}_p^{id}$  nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie  $\Delta\bar{H}_B^0$  und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der hypothetischen Waschwittel in den Abb. 4.12, 4.13 sowie 4.14

Name	molare Wärmekapazität				Henry-Koeffizient in bar							
	ideales Gas	$\bar{C}_p^{id}$	$\Delta\bar{H}_B^0$	$H_{CO_2,W}$	$H_{N_2,W}$	$H_{H_2,W}$	$A_{CO_2,W}$	$A_{N_2,W}$	$A_{H_2,W}$	$B_{CO_2,W}$	$B_{N_2,W}$	$B_{H_2,W}$
$c$	$d \cdot 10^3$	$e \cdot 10^6$	$f \cdot 10^9$	in $\frac{J}{mol}$								
Basis	19.265	80.79	0.00	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	5.5261	914.8285	
WMA+10%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	12.1767	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMA-10%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	9.9627	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMB+10%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	11.6796	-2000.1481	7.3236	297.8216	-	-	
WMB-10%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	10.4598	-1636.4848	7.3236	297.8216	-	-	
WMC+10%	21.191	80.79	0.00	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMC-10%	17.338	80.79	0.00	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMD+10%	16.856	88.87	0.00	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMD-10%	21.674	72.71	0.00	0.00	0	11.0697	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMA+0.86%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	11.1649	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMA-1.08%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	10.9501	-1818.3164	7.3236	297.8216	-	-	
WMB+28.46%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	12.8054	-2335.8093	7.3236	297.8216	-	-	
WMB-26.85%	19.265	80.79	0.00	0.00	0	9.4322	-1330.0985	7.3236	297.8216	-	-	

**Tabelle B.5:** Vorgegebene Stoffdaten zur Abschätzung der hypothetischen Waschmittel in der Anwendung des abstrahierten Modellprozesses in Abschnitt 4.5.4, zum Vergleich Basiswaschmittel

Name	Molmasse $\bar{M}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Siedetemperatur $T_{NBP}$ in K	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Basis	100.00	373.15	1000
WMS1	32.04	323.15	791.5
WMS2	32.04	348.15	791.5
WMS3	32.04	373.15	791.5
WMS4	32.04	423.15	791.5

**Tabelle B.6:** Durch das Abschätzvorgehen erhaltene Stoffdaten und Parameter für die vier hypothetischen Waschmittel aus Tab. B.5, zum Vergleich Basiswaschmittel

Name	kritische Daten		Pitzer-Faktor $\omega$	Antoine-Parameter		
	$T_k$ in K	$p_k$ in bar		$A$	$B$	$C$
Basis	581.76	46.11	0.2617	4.38564	1499.788	-30.735
WMS1	516.84	84.22	0.3526	4.73584	1341.198	-39.612
WMS2	549.06	85.19	0.4083	4.80812	1442.592	-47.767
WMS3	580.56	86.64	0.4683	4.88773	1546.084	-56.467
WMS4	641.46	90.81	0.6020	5.06868	1760.842	-75.368



# C Phasengleichgewichtsapparatur

Im Folgenden sind zusätzliche Herleitungen zur Auswertung der Messdaten der Phasengleichgewichtsapparatur aufgeführt. Außerdem werden noch die verwendeten Stoffdaten und eine Übersicht der gewonnenen Messdaten und daraus berechneter Werte angegeben<sup>1</sup>.

## C.1 Verwendete Stoffdaten

Die in Kapitel 5 zur Berechnung und Auswertung verwendeten Stoffdaten für das betrachtete Stoffsystem Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>)/Methanol sowie Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Wasser sind im Folgenden aufgelistet. In Tab. C.1 sind die kritischen Daten, Pitzer-Faktoren und Molmassen aufgeführt. Sowohl die Stoffwerte als auch die Gleichungen sind aus dem *VDI-Wärmeatlas* [87] entnommen.

**Tabelle C.1:** Wichtige Stoffwerte und kritische Daten für die betrachteten Komponenten [87]

Komponente	Molmasse $\bar{M}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	kritische Temperatur $T_k$ in K	kritischer Druck $p_k$ in bar	kritische Dichte $\rho_k$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Pitzer- Faktor $\omega$
CO <sub>2</sub>	44.01	304.13	73.77	468.00	0.224
N <sub>2</sub>	28.01	126.19	33.96	313.00	0.037
Methanol	32.04	513.38	82.16	282.00	0.563
Wasser	18.02	647.10	220.64	322.00	0.344

Der Sättigungsdampfdruck  $p_s$  wird nach der Wagner-Gleichung in der 2.5-5-Form berechnet [87].

$$\ln \frac{p_s}{p_k} = \frac{T_k}{T} \left[ A_{ps} \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right) + B_{ps} \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right)^{1.5} + C_{ps} \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right)^{2.5} + D_{ps} \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right)^5 \right] \quad (\text{C.1})$$

Die Temperatur  $T$  ist dabei in Kelvin einzusetzen. Die Koeffizienten sind in Tab. C.2 aufgeführt.

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu den übrigen Literaturstellen werden in dieser Arbeit experimentelle Datensätze auch außerhalb des Literaturverzeichnisses zusätzlich mit der Jahreszahl ihrer Veröffentlichung gekennzeichnet.

**Tabelle C.2:** Koeffizienten zur Berechnung des Sättigungsdampfdruck nach Gl. (C.1) [87]

Komponente	$A_{ps}$	$B_{ps}$	$C_{ps}$	$D_{ps}$
CO <sub>2</sub>	-7.02916	1.53937	-2.2833	-2.34853
Methanol	-8.72963	1.4586	-2.78449	-0.70669

Die Flüssigdicthe  $\varrho$  bei einem Druck von  $p = 1$  bar wird mit der Korrelation aus dem VDI-Wärmeatlas ermittelt [87].

$$\varrho = \varrho_k + A_\varrho \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{0.35} + B_\varrho \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{2/3} + C_\varrho \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) + D_\varrho \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{4/3} \quad (\text{C.2})$$

Die Koeffizienten für Methanol sind dabei:  $A_\varrho = 164.7611$ ,  $B_\varrho = 2257.7678$ ,  $C_\varrho = -3545.6923$  und  $D_\varrho = 1929.7376$ . Als kritische Daten werden die in Tab. C.1 aufgeführten Werte verwendet.

## C.2 Volumenbestimmung

Da aufgrund der komplexen Geometrie der Messzelle die Bestimmung des Volumens rein über geometrische Parameter schwierig ist, wird anhand eines in CATIA V5R20 erstellten 3D-Modells das Volumen der Messzelle ermittelt. Ziel ist es neben der Bestimmung des Gesamtvolumens auch das Volumen der Flüssigphase in der Messzelle abhängig vom Füllstand angeben zu können. Dazu wird das Modell der Messzelle ohne umgebende Rohrleitungen in verschiedenen Höhen horizontal geschnitten. Als Nulllinie wird die Unterkante des sichtbaren Bereichs (Aussparung in Platte) verwendet. Mit Hilfe eines CAD-Programms ist es möglich das Volumen der geschnittenen Bauteile zu bestimmen. Aus den Differenz zwischen gefülltem und nicht-gefülltem Bauteil kann so das Volumen der Messzelle bei verschiedenen Füllständen ermittelt werden. Die noch fehlenden Totvolumina bis zum Ventil V-8, V-9 und V-10 werden als Rohrleitungen mit einem Innendurchmesser von  $d = 4$  mm abgebildet und das Totvolumen der Berstscheibe wird mit dem Innenvolumen des T-Stücks verrechnet. Als Ergebnis wird für das Gesamtvolumen der Messzelle inklusive der Totvolumina bei abgesperrten Ventilen V-8, V-9 und V-10 ein Volumen von  $V_{MZ} = 366.07$  ml und für das Volumen  $V^l$  der Flüssigphase ein vom Füllstand abhängiger Zusammenhang erhalten, der durch eine Gerade angenähert werden kann.

$$V^l = 1.372 H + 111.16 \quad \text{mit } V^l \text{ in ml und } H \text{ in mm} \quad (\text{C.3})$$

Unter der Voraussetzung, dass das 3D-Modell die reale Messzelle abbildet kann mit dieser Geradengleichung das Volumen mit einer Unsicherheit von  $\Delta V^l = \pm 2.03$  ml



angegeben werden. Die Unsicherheit bei der Berücksichtigung der Totvolumina durch Rohrleitung, Ventile und Berstscheiben können als gering eingeschätzt werden, da deren Anteil unter 2% am Gesamtvolumen liegt. Mit dem Gesamtvolumen der Messzelle  $V_{MZ} = 366.07$  ml kann damit das Volumen  $V^g$  der Gasphase im Phasengleichgewicht ermittelt werden:

$$V^g = V_{MZ} - V^l. \quad (\text{C.4})$$

So können nun das Volumen der Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht durch Ablesen des Füllstands bestimmt werden. Es ist damit bei bekannten vorgelegten Mengen der einzelnen Komponenten möglich, sowohl eine Massenbilanz aufzustellen als auch eine synthetische Auswertung der Messdaten vorzunehmen.

Anzumerken ist, dass es sich beim Ablesen des Füllstandes um ein sehr subjektives Vorgehen handelt. Wird ein systematischer Fehler durch nicht korrektes Ablesen ausgeschlossen, so kann die Abweichung bei der Bestimmung der Füllstandshöhe  $H$  zu  $\pm 7$  mm abgeschätzt werden<sup>2</sup>. Somit kann das Volumen der Flüssigphase mit Gl. (C.3) abhängig von der Füllstandshöhe auf ca.  $\Delta V^l = \pm 10$  ml bestimmt werden.

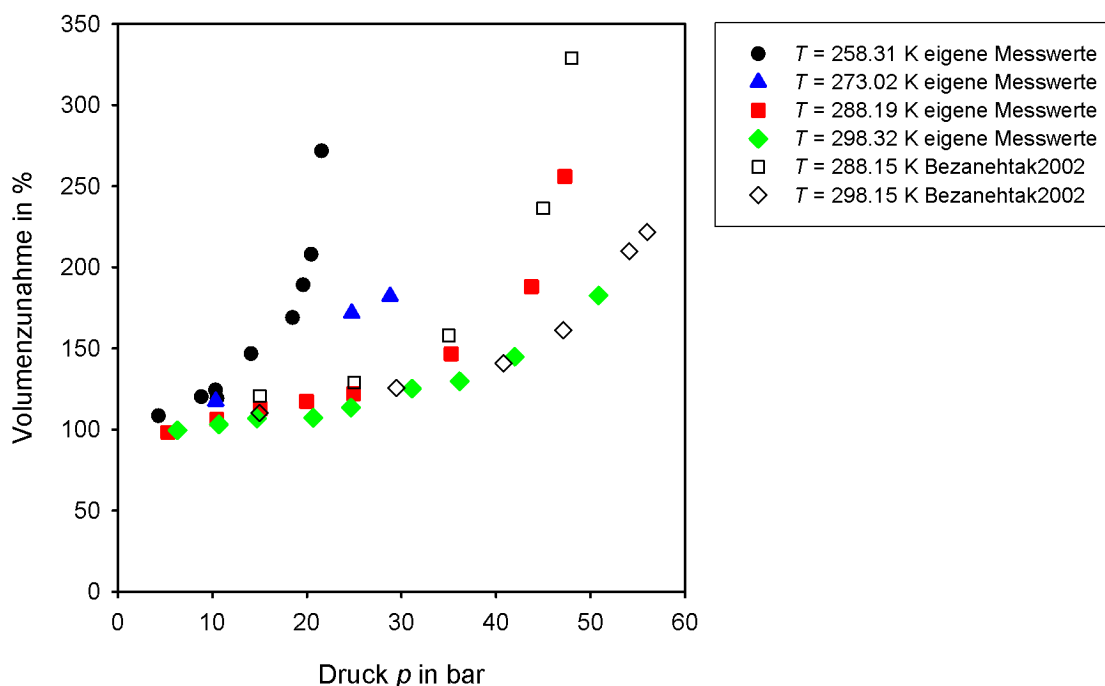
### C.3 Auswertung Volumenzunahme

Bei den Versuchen am Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Methanol ist eine Volumenzunahme der Flüssigphase ausgehend von der vorgelegten Menge zu beobachten. Diese kann über die bekannte Höhe des Füllstandes im Phasengleichgewicht abgeschätzt werden. Das Volumen der vorgelegten Menge an Methanol wird aus der Einwaage durch Umrechnung mit der Molmasse und der Dichte  $\rho_{\text{MeOH}}$  von flüssigem Methanol bestimmt. Der Wert für die Dichte  $\rho_{\text{MeOH}}$  wird bei der jeweiligen Versuchstemperatur und einem Druck von  $p = 1$  bar mit der Korrelation für die Flüssigdichte aus dem VDI-Wärmeatlas [87] nach Gl. (C.2) ermittelt. Die Parameter und kritischen Daten für Methanol werden dem VDI-Wärmeatlas [87] entnommen. Dargestellt wird die Volumenzunahme als prozentualer Anteil des Volumens der Flüssigphase im Phasengleichgewicht bezogen auf das vorgelegte Volumen an Methanol. Die so erhaltenen Werte eignen sich zur Wiedergabe einer Tendenz.

Für die Absolutwerte ist anzuführen, dass sowohl die Volumenbestimmung, wie in Anhang C.2 gezeigt, als auch die Bestimmung der Masse an Methanol fehlerbehaftet ist. Neben statistischen Abweichungen kommen noch systematische Fehler wie die Verluste an Methanol durch Rückstände in Rohrleitungen und Befüllschlauch bei der Aufgabe des Methanols und beim Entgasen zu Beginn des Versuchs dazu.

<sup>2</sup> Der Füllstand wird vom Experimentator im Versuch beobachtet und in ein Auswertprotokoll mit einer Abbildung der Messzelle im Maßstab 1:2 eingetragen. Die Orientierung an wichtigen Bauteilen wie Schrauben und Einschraubung der ROLSI-Probennehmer lassen eine Genauigkeit von 2.5 mm zu. Das Abmessen der Höhe geschieht mittels eines Lineals mit einer Skaleneinteilung von 1 mm, so dass sich die Füllstandshöhe bei konservativer Abschätzung unter Berücksichtigung des Maßstabes mit einer Abweichung von  $\pm 7$  mm angeben lässt.

Die ermittelten Volumenzunahmen für die in dieser Arbeit eingeflossenen Messpunkte aus Tab. C.7 und C.8 sind in Abb. C.1 in Abhängigkeit des Drucks  $p$  dargestellt. Dabei sind auch Messpunkte enthalten, die aufgrund der analytischen Messmethode ausgeschlossen werden<sup>3</sup>, da die Auswertung der Volumenzunahme unabhängig von der Beprobung und anschließenden Auswertung ist. Für die Messreihe bei  $T = 273.02$  K liegen nach Tab. C.7 nur drei Messpunkte vor, bei denen die notwendigen Daten aufgezeichnet wurden. Außerdem wird der in Tab. C.8 mit Z gekennzeichnete Punkt für die Temperatur 288.19 K als ein weiterer Punkt aufgenommen, der aufgrund einer fehlerhaften Beprobung aus der übrigen Betrachtung ausgeschlossen ist. Zum Vergleich sind veröffentlichte Werte zur Volumenzunahme nach Bezanektak2002 [93] mit in Abb. C.1 aufgetragen.



**Abbildung C.1:** Volumenzunahme der Flüssigphase in Abhängigkeit des Drucks  $p$  im Vergleich zu Literaturwerten nach Bezanektak2002 [93]

Zu erkennen ist für alle Temperaturen ein überproportionaler Anstieg des Volumens mit dem Druck, wobei die Zunahme für niedrige Temperaturen stärker ausfällt. Dieses Verhalten korrespondiert mit den Verläufen in den  $(p, x, y)$ -Diagrammen in Abb. 5.15 sowie Abb. 5.16 und spiegelt die größere Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Methanol bei niedrigen Temperaturen wider. Es zeigt sich auch eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Bezanektak2002 [93]. Außerdem kann in dieser Auftragsung qualitativ die Verringerung der Dichte der Flüssigphase mit zunehmendem Anteil an gelöstem  $\text{CO}_2$  abgelesen werden. Die Darstellung in Abb. C.1 ist hilfreich zur Abschätzung der vorzulegenden Methanolmenge im Versuch und macht deutlich, dass

<sup>3</sup> Näheres zur kritischen Betrachtung der Messergebnisse ist in Abschnitt 5.4.1 gegeben.

die Volumenzunahme bei der Versuchsdurchführung beachtet werden muss. Jedoch ist sie nicht für genaue quantitative Aussagen aufgrund der oben aufgeführten Unsicherheiten geeignet.

## C.4 Auswertung Massenbilanz

Zur Überprüfung der Qualität der Messergebnisse der einzelnen Versuchsreihen wird für Versuche, bei denen die notwendigen Daten aufgezeichnet wurden, eine Bilanzierung der Massen durchgeführt<sup>4</sup>. Bekannt hierfür müssen neben den aus der Messung bestimmten Molanteile in Gas- und Flüssigphase auch die vorgelegten Mengen der untersuchten Komponenten sowie das sich im Phasengleichgewicht einstellende Volumen der Gas- und Flüssigphase sein. Die Bestimmung der Molmenge der aufgegebenen flüssigen Komponente, in der hier betrachteten Versuchsreihe Methanol  $N_{\text{MeOH}}$ , wird mittels Einwaage und Umrechnung mit der Molmasse von Methanol  $M_{\text{MeOH}} = 32.04 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$  bestimmt. Die Menge an aufgegebenem Gas, hier  $\text{CO}_2$ , wird über eine definierte Aufgabe über die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene Gasmaus durchgeführt. Es werden Druck und Temperatur vor und nach einer Aufgabe notiert oder der mit dem Datenlogger aufgezeichneten Datei entnommen. Mit den Druck/Temperatur-Paaren kann mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong und bekanntem Volumen der Gasmaus von  $V_{GM} = 500 \text{ ml}$  über die Bestimmung der molaren Volumen die eingesetzte Molmenge  $N_{\text{CO}_2}$  berechnet werden. Es gilt für die Gesamtmolmenge  $N$

$$N = N_{\text{CO}_2} + N_{\text{MeOH}}. \quad (\text{C.5})$$

Die Volumen der Flüssigphase  $V^l$  im Phasengleichgewicht wird über ein Ablesen der Höhe des Füllstands im Zustand des Gleichgewichts und Auswertung anhand des in Anhang C.2 beschriebenen Zusammenhangs ermittelt. Mit dem Gesamtvolumen der Messzelle  $V_{MZ} = 366.07 \text{ ml}$  kann damit das Volumen  $V^g$  der Gasphase im Phasengleichgewicht ermittelt werden:

$$V^g = V_{MZ} - V^l. \quad (\text{C.6})$$

Sind die ermittelten Molanteile mit den aufgegebenen Molmengen konsistent, so müssen folgende Gleichungen erfüllt sein:

$$x_{\text{CO}_2} N^l + y_{\text{CO}_2} N^g \stackrel{!}{=} N_{\text{CO}_2} \quad (\text{C.7})$$

$$x_{\text{MeOH}} N^l + y_{\text{MeOH}} N^g \stackrel{!}{=} N_{\text{MeOH}}. \quad (\text{C.8})$$

Für die Auswertung müssen noch die Molmengen der Gasphase  $N^g$  und der Flüssigphase  $N^l$  berechnet werden. Die Molmenge  $N^g$  der Gasphase kann aus dem zuvor

<sup>4</sup> Unter Massenbilanz wird dabei nicht der Vergleich der aufgegebenen Mengen zu denen nach Ablassen der Gas- und Flüssigphase aus der Apparatur verstanden, sondern eine Plausibilitätsüberprüfung der vorgelegten Mengen zu den durch Analyse ermittelten Werten im Phasengleichgewicht.

ermittelten Volumen  $V^g$  in der Gasphase und dem molaren Volumen  $\bar{V}^g$  der Gasphase bestimmt werden:

$$N^g = \frac{V^g}{\bar{V}^g}. \quad (\text{C.9})$$

Das molare Volumen der Gasphase wird dabei unter Annahme, dass die Gasphase aus reinem  $\text{CO}_2$  besteht<sup>5</sup>, mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong ermittelt. Die Molmenge  $N^g$  der Gasphase ergibt sich aus der Gesamtmolmenge  $N$  nach Gl. (C.5):

$$N^g = N - N^l. \quad (\text{C.10})$$

Die Erfüllung der Massenbilanz<sup>6</sup> wird anhand der relativen Abweichung, die sich aus Gl. (C.7) und (C.8) ergibt, beurteilt:

$$\Delta_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2} - (x_{\text{CO}_2} N^l + y_{\text{CO}_2} N^g)}{N_{\text{CO}_2}} \quad (\text{C.11})$$

$$\Delta_{\text{MeOH}} = \frac{N_{\text{MeOH}} - (x_{\text{MeOH}} N^l + y_{\text{MeOH}} N^g)}{N_{\text{MeOH}}}. \quad (\text{C.12})$$

Abb. C.2 stellt die Auswertung der Massenbilanz anhand der beiden Kriterien für die Komponenten  $\text{CO}_2$  und Methanol in Abhängigkeit des Drucks  $p$  dar.

Die relative Abweichung  $\Delta_{\text{CO}_2}$  für  $\text{CO}_2$  ist mit bis zu 30% größer als die relative Abweichung  $\Delta_{\text{MeOH}}$  für Methanol, die in einem Bereich von  $\pm 5\%$  liegt. Vor allem eine Reihe der Messpunkte<sup>7</sup> bei  $T = 288.19 \text{ K}$  zeigen Abweichungen von über 20%. Diese sind dadurch bedingt, dass diese vier Versuche in einer Reihe beginnend bei  $p = 5.29 \text{ bar}$  bis zu einem Druck von  $p = 19.59 \text{ bar}$  durchgeführt worden sind<sup>8</sup>. Bei der ersten Aufgabe von  $\text{CO}_2$  ist aufgrund eines Überschreitens des gewünschten Gleichgewichtsdrucks ein Teil der Gasphase wieder abgelassen worden, was in der Auswertung überschlägig berücksichtigt wird. Zu erkennen ist, dass sich der Effekt mit zunehmendem Druck abschwächt, da der Fehler aus der ersten  $\text{CO}_2$ -Aufgabe sich von Versuch zu Versuch relativiert.

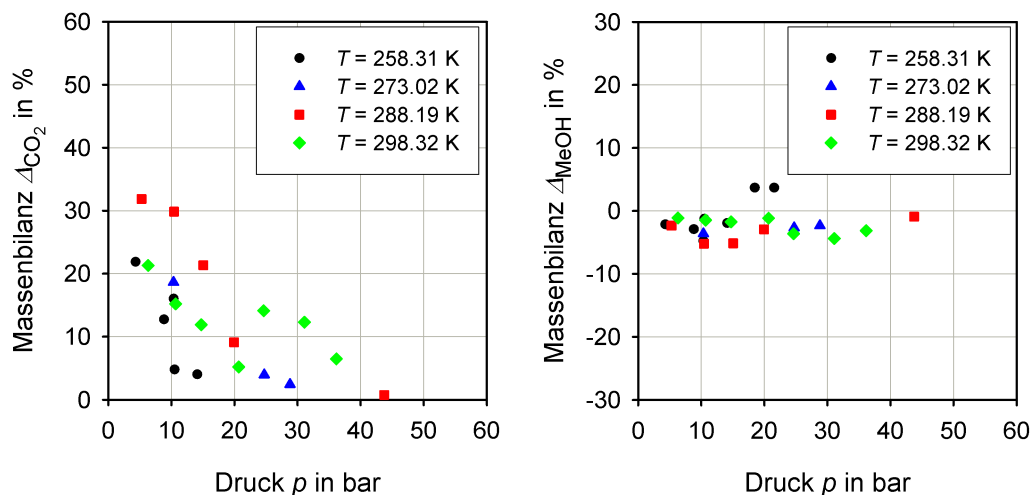
Bei der Beurteilung der in Abb. C.2 dargestellten relativen Abweichungen müssen Fehler und Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der eingesetzten Mengen und der Volumenbestimmung miteinbezogen werden. So sind die hohen Werte für die relative

<sup>5</sup> Diese Annahme ist bei Betrachtung der Messergebnisse in Abschnitt 5.4 für die überwiegende Anzahl der Messpunkte gerechtfertigt. Lediglich bei niedrigen Drücken unter  $p = 5 \text{ bar}$  kommt es zu merklich von  $y_{\text{CO}_2} = 1$  abweichenden Werten.

<sup>6</sup> Es wird hier durchgehend von Massenbilanz gesprochen, obwohl Molmengen bilanziert werden. Dies ist insofern gerechtfertigt, da bei der Verwendung von relativen Abweichungen als Bewertungskriterium kein Unterschied in einer auf Molmengen oder Massen basierten Betrachtung besteht.

<sup>7</sup> Es handelt sich um die Messpunkte mit den laufenden Nummer 31 bis 34 aus Tab. C.8.

<sup>8</sup> Der Messpunkt bei  $p = 43.75 \text{ bar}$  mit der laufenden Nummer 37 in Tab. C.8 ist in einer separaten Messung bestimmt.



**Abbildung C.2:** Relative Abweichung der Massenbilanz für die Komponenten  $\text{CO}_2$  (links) und Methanol (rechts)

Abweichung  $\Delta_{\text{CO}_2}$  für die Komponente  $\text{CO}_2$  auf die in Anhang C.2 bereits erwähnten Unsicherheiten zurückzuführen. Das positive Vorzeichen und die Zunahme der relativen Abweichung bei niedrigen Drücken deuten daraufhin, dass Totvolumina in der Rohrleitung eine mögliche Fehlerursache bei der Bestimmung der angegebenen Menge an  $\text{CO}_2$  sind. Diese werden der angegebenen Molmenge an  $\text{CO}_2$  in der Berechnung zugeschlagen, nehmen aber nicht an der Gleichgewichtseinstellung teil. Von einer Berücksichtigung über eine Abschätzung der in diesem Volumen enthaltenen Molmenge an  $\text{CO}_2$  wird abgesehen, da Druck und Temperatur in der Rohrleitung nicht bekannt sind. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, wäre nach der  $\text{CO}_2$ -Aufgabe die Ventile V-7, V-4 und V-12 nicht zu verschließen und nach einer zusätzlichen Isolierung der Rohrleitung über den Druck- und Temperatursensor der Gasmaus das gesamte Volumen aus dem Stück Rohrleitung und der Gasmaus zu berücksichtigen. Die im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  geringeren relativen Abweichungen für die Komponente Methanol sind einerseits auf die größere Menge und das Vorliegen als Flüssigphase zurückzuführen. Andererseits zeigt das in den überwiegenden Fällen negative Vorzeichen, dass Verluste durch das Entgasen des Lösungsmittels Methanol zu Beginn des Versuches mögliche Ursache für die Abweichungen in der Massenbilanz sind.

## C.5 Auswertung synthetische Messung

Neben der analytischen Messmethode besteht noch die Möglichkeit der Auswertung der Versuche nach der synthetischen Messmethode. Bei dieser werden die Molanteile durch Massenbilanzen und thermodynamische Modelle erhalten. Gezeigt wird das Vorgehen am Beispiel des binären Systems  $\text{CO}_2$ /Methanol, das im Prinzip analog zur Auswertung der Massenbilanz in Anhang C.4 verläuft, aber auf anderen Annahmen beruht. Es werden hier zur Auswertung nach der synthetischen Messmethode die Annahmen getroffen, dass

sich sowohl die Gasphase als auch die Flüssigphase ideal verhalten. Es können somit das Raoult'sche Gesetz nach Gl. (2.72) und das ideale Gasgesetz nach Gl. (2.11) verwendet werden. Der Gesamtdruck  $p$  des Systems lässt sich als Summe der Partialdrücke  $p_i$  darstellen:

$$p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{MeOH}}. \quad (\text{C.13})$$

Der Partialdruck  $p_{\text{MeOH}}$  der Lösemittelkomponenten Methanol ergibt sich aus dem Raoult'schen Gesetz nach Gl. (2.72) mit der Definition des Molanteils zu

$$p_{\text{MeOH}} = x_{\text{MeOH}} p_{s, \text{MeOH}} = \frac{N_{\text{MeOH}}^l}{N^l} p_{s, \text{MeOH}}. \quad (\text{C.14})$$

Der Sättigungsdampfdruck  $p_{s, \text{MeOH}}$  wird über die Wagner-Gleichung aus dem VDI-Wärmeatlas [87] in der 2.5-5-Form nach Gl. (C.2) bei der jeweiligen Temperatur im Gleichgewicht ermittelt. Für den Partialdruck von  $\text{CO}_2$  wird das ideale Gasgesetz nach Gl. (2.11) herangezogen:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}^g \bar{R} T}{V^g}. \quad (\text{C.15})$$

Für die Gasphase kann ebenfalls das ideale Gasgesetz angesetzt werden:

$$p V^g = N^g \bar{R} T. \quad (\text{C.16})$$

Für die Volumen der Gas- und Flüssigphase gilt zudem

$$V = V^g + V^l. \quad (\text{C.17})$$

Dabei ist das Volumen  $V$  gleich dem Gesamtvolumen  $V_{MZ}$  der Messzelle und das Volumen der Flüssigphase wird nach Anhang C.2 bestimmt. Zusätzlich stehen noch vier Massenbilanzen für die Molmengen der beiden Komponenten in beiden Phasen zur Verfügung:

$$N_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2}^g + N_{\text{CO}_2}^l \quad (\text{C.18})$$

$$N_{\text{MeOH}} = N_{\text{MeOH}}^g + N_{\text{MeOH}}^l \quad (\text{C.19})$$

$$N^g = N_{\text{CO}_2}^g + N_{\text{MeOH}}^g \quad (\text{C.20})$$

$$N^l = N_{\text{CO}_2}^l + N_{\text{MeOH}}^l. \quad (\text{C.21})$$

Das so erhaltene Gleichungssystem besteht aus den neuen Gleichungen von Gl. (C.13) bis Gl. (C.21) und den insgesamt neun Unbekannten:

- Molmengen  $N_{\text{CO}_2}^g$  und  $N_{\text{MeOH}}^g$  an  $\text{CO}_2$  bzw. Methanol in der Gasphase
- Molmengen  $N_{\text{CO}_2}^l$  und  $N_{\text{MeOH}}^l$  an  $\text{CO}_2$  bzw. Methanol in der Flüssigphase

- Molmengen  $N^g$  und  $N^l$  der Gas- bzw. Flüssigphase
- Partialdrücke  $p_{\text{CO}_2}$  und  $p_{\text{MeOH}}$  an  $\text{CO}_2$  bzw. Methanol
- Volumen  $V^g$  in der Gasphase.

Aus der Messung sind die übrigen Größen bekannt:

- Druck  $p$
- Temperatur  $T$  und damit der Sättigungsdampfdruck  $p_{s,\text{MeOH}}(T)$
- vorgelegte Molmengen  $N_{\text{CO}_2}$  und  $N_{\text{MeOH}}$  an  $\text{CO}_2$  bzw. Methanol
- Volumen der Messzelle  $V = V_{MZ}$
- Volumen der Flüssigphase  $V^l$  aus der Füllstandsmessung nach Anhang C.2.

Das Gleichungssystem ist somit eindeutig lösbar. Für die Molmenge der Flüssigphase ergibt sich mit Gl. (C.16) bis Gl. (C.21):

$$N^l = N_{\text{CO}_2} + N_{\text{MeOH}} - \frac{p}{\bar{R}T} (V - V^l). \quad (\text{C.22})$$

Die Molmenge  $N_{\text{CO}_2}^l$  des gelösten  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase kann durch Einsetzen der Gl. (C.13), Gl. (C.14), Gl. (C.17) und Gl. (C.21) berechnet werden:

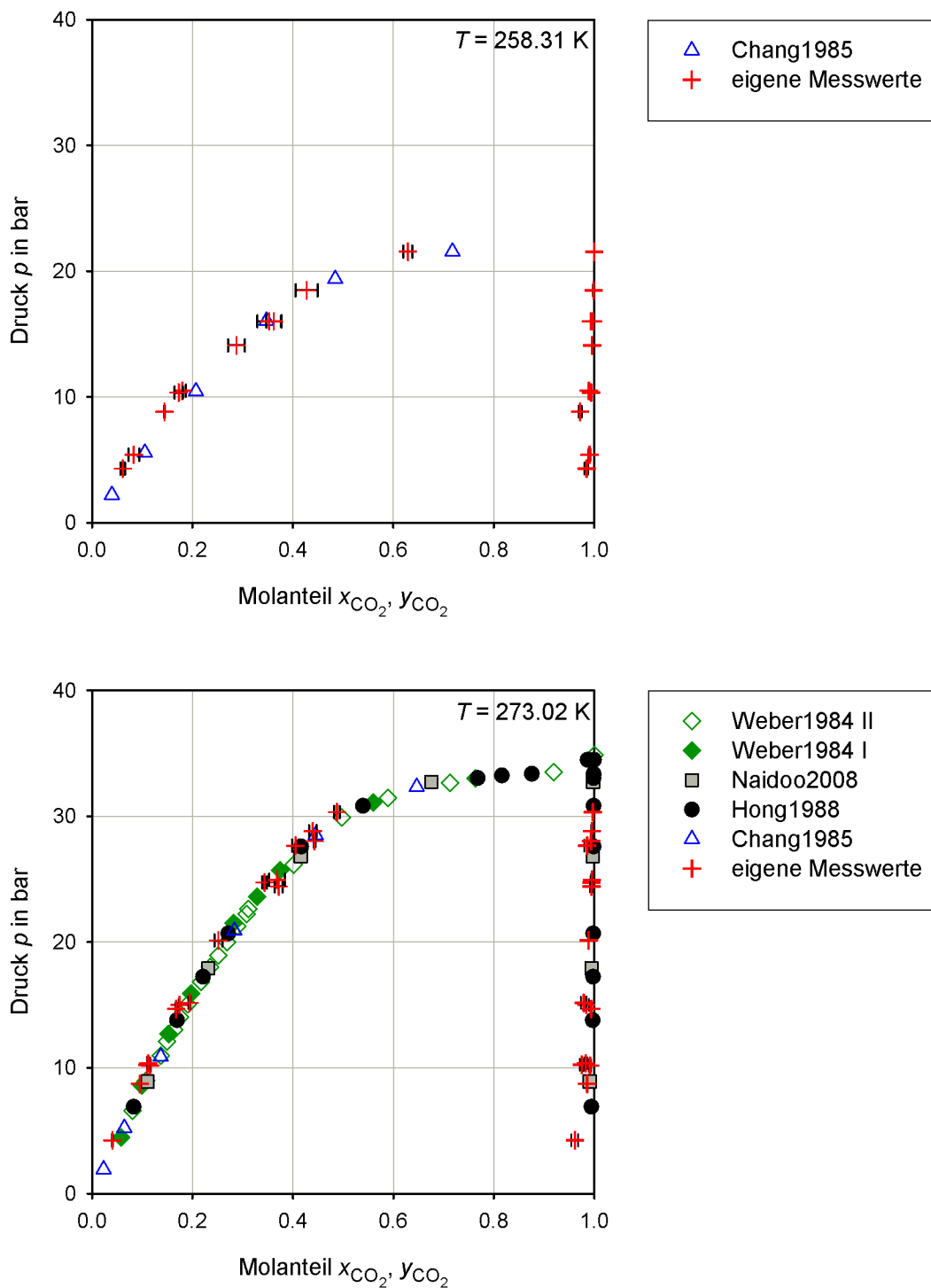
$$N_{\text{CO}_2}^l = \frac{(p_{s,\text{MeOH}} - p) (V - V^l) + N_{\text{CO}_2} \bar{R}T}{p_{s,\text{MeOH}} (V - V^l) + N^l \bar{R}T} N^l. \quad (\text{C.23})$$

Aus diesen beiden Größen ergibt sich der gesuchte Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}^l}{N^l} = \frac{(p_{s,\text{MeOH}} - p) (V - V^l) + N_{\text{CO}_2} \bar{R}T}{p_{s,\text{MeOH}} (V - V^l) + N^l \bar{R}T}. \quad (\text{C.24})$$

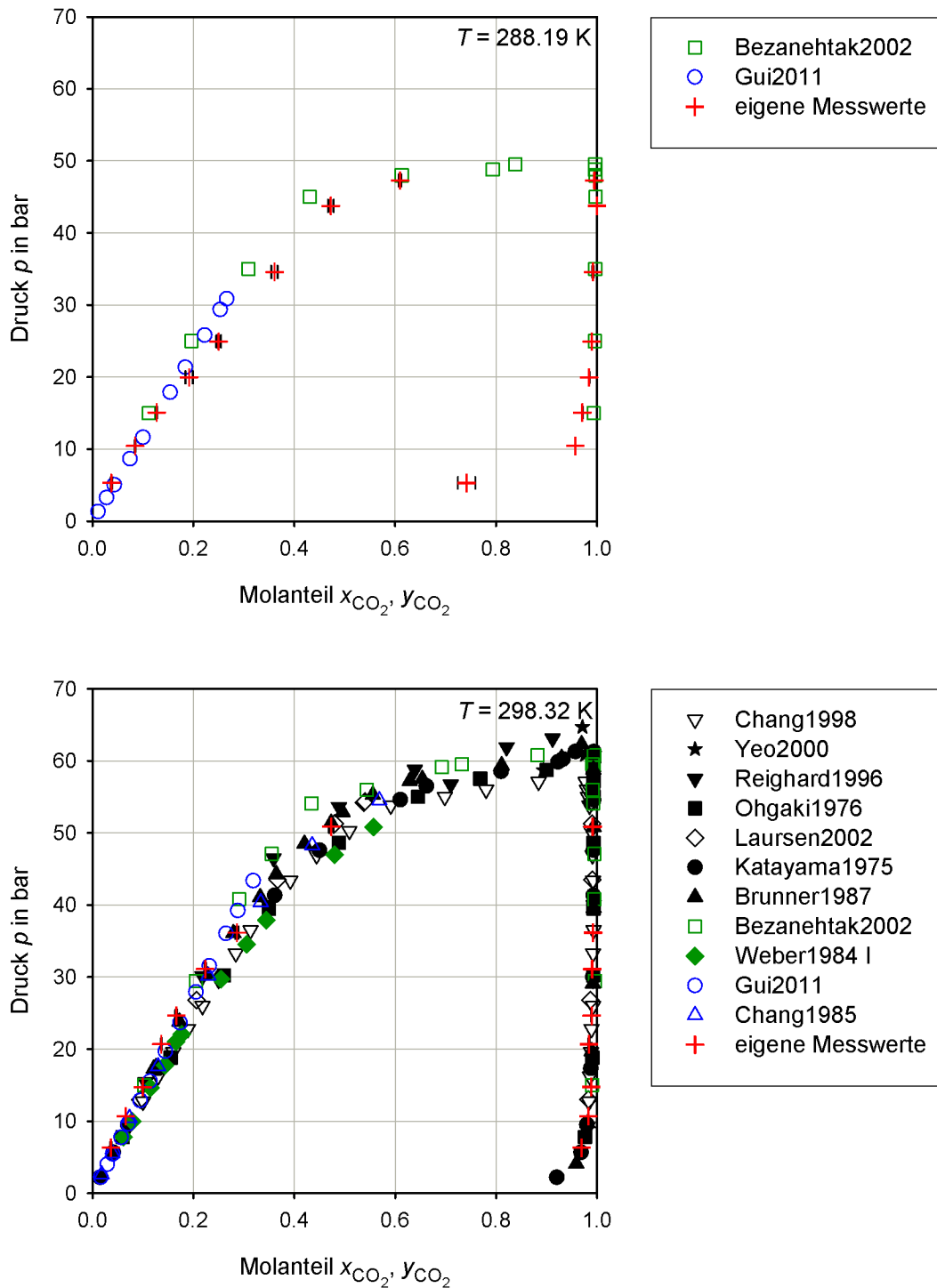
## C.6 Messergebnisse

In Abb. C.3 und Abb. C.4 sind die nach der analytischen Messmethode erhaltenen Werte in Form von Diagrammen im Vergleich zu allen verfügbaren Literaturquellen aufgetragen. In den Tab. C.3 bis Tab. C.8 sind die erhaltenen Messergebnisse und daraus ermittelte Werte für die durchgeführte Untersuchung am Stoffsystem  $\text{CO}_2/\text{Methanol}$  aufgeführt.



**Abbildung C.3:**  $(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von  $T = 258.31 \text{ K}$  (oben) und  $T = 273.02 \text{ K}$  (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten: Chang1985 [89], Hong1988 [90], Naidoo2008 [91], Weber1984 I und II [92]





**Abbildung C.4:**  $(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von  $T = 288.19 \text{ K}$  (oben) und  $T = 298.32 \text{ K}$  (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten: Bezanehtak2002 [93], Gui2011 [94], Chang1998 [97], Yeo2000 [100], Reighard1996 [96], Ohgaki1976 [95], Laursen2002 [99], Katayama1975 [98], Brunner1987 [69], Weber1984 I und II [92], Chang1985 [89]

**Tabelle C.3:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 258.31 \pm 0.03$  K und  $T = 273.02 \pm 0.02$  K: Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch online-Aufgabe mit zugehöriger Standardabweichung  $\sigma_x$  bzw.  $\sigma_y$  sowie vorgelegte Masse an Methanol  $M_{\text{MeOH}}$  und Füllstand im Phasengleichgewicht

Nr.	$p$ in bar	$T$ in °C	$x_{\text{CO}_2}$	$\sigma_x$	$y_{\text{CO}_2}$	$\sigma_y$	$M_{\text{MeOH}}$ in g	Füllstand in mm
1	16.00	-14.84	0.3531	0.023635	0.9933	0.000727	84.767	-
2	10.49	-14.79	0.1801	0.006958	0.9895	0.000698	101.534	26
3	18.47	-14.84	0.4276	0.021994	0.9989	0.001480	79.694	38
4	21.55	-14.85	0.6290	0.009034	1.0000	0.000000	67.075	80
5	14.09	-14.86	0.2877	0.016745	0.9958	0.000741	88.673	34
6	8.82	-14.85	0.1444	0.000619	0.9721	0.003182	108.370	34
7	10.34	-14.85	0.1728	0.008021	0.9938	0.001056	108.370	38
8	16.01	-14.86	0.3623	0.015525	0.9972	0.000907	88.571	-
9	21.95	-14.83	0.7388	0.016645	0.9982	0.000310	45.114	-
10	4.30	-14.83	0.0614	0.004404	0.9849	0.003887	127.454	41
11	5.40	-14.79	0.0836	0.010590	0.9907	0.002136	127.454	-
12	19.59	-14.85	0.5132	0.005362	0.9982	0.000591	71.844	39
13	20.45	-14.84	0.5718	0.010677	0.9987	0.000208	71.844	51
14	15.00	-0.16	0.1739	0.000785	0.9840	0.005384	101.354	-
15	10.24	-0.12	0.1098	0.000263	0.9748	0.003620	104.610	-
16	20.12	-0.11	0.2516	0.007897	0.9887	0.000562	104.610	-
17	24.73	-0.20	0.3435	0.004634	0.9942	0.002085	74.555	34
18	28.81	-0.14	0.4393	0.007522	0.9952	0.001900	74.555	41
19	27.66	-0.10	0.4049	0.006457	0.9856	0.005608	72.200	-
20	30.32	-0.06	0.4875	0.005392	0.9968	0.000783	72.200	-
21	15.17	-0.15	0.1941	0.001680	0.9788	0.006167	114.960	-
22	10.17	-0.13	0.1158	0.000377	0.9914	0.002386	114.960	-
23	24.41	-0.17	0.3715	0.007969	0.9945	0.003411	82.932	-
24	28.02	-0.13	0.4427	0.001646	0.9939	0.001687	82.932	-
25	10.35	-0.12	0.1117	0.001187	0.9828	0.002639	111.884	37
26	14.68	-0.09	0.1672	0.001526	0.9937	0.000337	111.884	-
27	24.95	-0.14	0.3682	0.015937	0.9951	0.001328	77.370	-
28	4.23	-0.12	0.0405	0.001039	0.9611	0.006900	120.809	-
29	8.71	-0.14	0.0949	0.000171	0.9855	0.001011	113.531	-
30	33.17	-0.15	0.8197	0.021878	0.9983	0.001226	43.696	-

**Tabelle C.4:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 288.15 \pm 0.02$  K und  $T = 298.32 \pm 0.04$  K: Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch online-Aufgabe mit zugehöriger Standardabweichung  $\sigma_x$  bzw.  $\sigma_y$  sowie vorgelegte Masse an Methanol  $M_{\text{MeOH}}$  und Füllstand im Phasengleichgewicht

Nr.	$p$ in bar	$T$ in °C	$x_{\text{CO}_2}$	$\sigma_x$	$y_{\text{CO}_2}$	$\sigma_y$	$M_{\text{MeOH}}$ in g	Füllstand in mm
31	5.29	15.04	0.0379	0.000881	0.7419	0.017232	119.189	26
32	10.45	15.04	0.0848	0.000183	0.9572	0.000843	119.189	35
33	15.07	15.02	0.1274	0.000310	0.9711	0.001053	119.189	42
34	19.94	15.05	0.1919	0.007208	0.9847	0.000826	119.189	47
35	24.93	15.01	0.2504	0.004412	0.9897	0.000670	119.189	52
36	34.57	15.05	0.3610	0.006190	0.9920	0.001525	97.776	-
37	43.75	15.05	0.4727	0.005597	1.0000	0.000000	62.795	27
38	47.27	15.05	0.6102	0.002347	0.9950	0.000780	62.795	66
39	6.31	25.20	0.0365	0.000723	0.9693	0.000545	118.250	28
40	10.67	25.20	0.0659	0.000469	0.9830	0.000862	118.250	32
41	14.73	25.18	0.0997	0.000698	0.9883	0.000476	118.250	36
42	41.99	25.17	0.3931	0.000686	0.9918	0.001788	77.501	23
43	50.85	25.19	0.4733	0.004611	0.9915	0.000763	77.501	50
44	20.68	25.13	0.1363	0.000222	0.9840	0.001802	119.863	38
45	24.65	25.10	0.1661	0.001563	0.9892	0.001257	119.863	45
46	31.11	25.13	0.2235	0.001037	0.9905	0.000834	119.863	58
47	36.16	25.22	0.2863	0.002874	0.9920	0.000532	119.863	63

**Tabelle C.5:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 258.31 \pm 0.03$  K und  $T = 273.02 \pm 0.02$  K: Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit zugehöriger Standardabweichung  $\sigma_x$  bzw.  $\sigma_y$

Nr.	$p$ in bar	$T$ in °C	$x_{\text{CO}_2}$	$\sigma_x$	$y_{\text{CO}_2}$	$\sigma_y$
1	16.00	-14.84	0.3563	0.022480	0.9924	0.000789
2	10.49	-14.79	0.1941	0.007129	0.9891	0.000698
3	18.47	-14.84	0.4273	0.020828	0.9987	0.001628
4	21.55	-14.85	0.6161	0.008195	1.0000	0.000000
5	14.09	-14.86	0.2890	0.015681	0.9954	0.000829
6	8.82	-14.85	0.1553	0.000668	0.9718	0.003182
7	10.34	-14.85	0.1835	0.008062	0.9935	0.001098
8	16.01	-14.86	0.3449	0.014017	0.9967	0.001078
9	21.95	-14.83	0.7057	0.017060	0.9979	0.000386
10	4.30	-14.83	0.0703	0.004953	0.9860	0.003647
11	5.40	-14.79	0.0941	0.011659	0.9910	0.002044
12	19.59	-14.85	0.4680	0.004958	0.9979	0.000716
13	20.45	-14.84	0.5187	0.009907	0.9984	0.000222
14	15.00	-0.16	0.1818	0.000785	0.9833	0.005604
15	10.24	-0.12	0.1196	0.000263	0.9741	0.003735
16	20.12	-0.11	0.2579	0.007920	0.9878	0.000606
17	24.73	-0.20	0.3439	0.004629	0.9941	0.002181
18	28.81	-0.14	0.4313	0.007310	0.9948	0.002017
19	27.66	-0.10	0.4050	0.006047	0.9848	0.005870
20	30.32	-0.06	0.4839	0.005022	0.9966	0.000826
21	15.17	-0.15	0.1938	0.001619	0.9772	0.006579
22	10.17	-0.13	0.1228	0.000404	0.9909	0.002575
23	24.41	-0.17	0.3497	0.006728	0.9943	0.003534
24	28.02	-0.13	0.4142	0.001036	0.9936	0.001786
25	10.35	-0.12	0.1215	0.001218	0.9825	0.002719
26	14.68	-0.09	0.1753	0.001476	0.9933	0.000370
27	24.95	-0.14	0.3555	0.009547	0.9950	0.001372
28	4.23	-0.12	0.0465	0.001175	0.9651	0.006215
29	8.71	-0.14	0.1029	0.000171	0.9849	0.001059
30	33.17	-0.15	0.7900	0.023888	0.9981	0.001320

**Tabelle C.6:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 288.15 \pm 0.02$  K und  $T = 298.32 \pm 0.04$  K: Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit zugehöriger Standardabweichung  $\sigma_x$  bzw.  $\sigma_y$

Nr.	$p$ in bar	$T$ in °C	$x_{\text{CO}_2}$	$\sigma_x$	$y_{\text{CO}_2}$	$\sigma_y$
31	5.29	15.04	0.0431	0.000975	0.7568	0.016480
32	10.45	15.04	0.0907	0.000150	0.9540	0.000892
33	15.07	15.02	0.1331	0.000265	0.9693	0.001147
34	19.94	15.05	0.1874	0.005175	0.9825	0.000949
35	24.93	15.01	0.2399	0.003370	0.9873	0.000838
36	34.57	15.05	0.3439	0.006027	0.9915	0.001619
37	43.75	15.05	0.4750	0.005767	1.0000	0.000000
38	47.27	15.05	0.6085	0.002396	0.9943	0.000942
39	6.31	25.20	0.0414	0.000814	0.9690	0.000523
40	10.67	25.20	0.0717	0.000465	0.9814	0.000918
41	14.73	25.18	0.1048	0.000655	0.9870	0.000499
42	41.99	25.17	0.3543	0.000727	0.9914	0.001838
43	50.85	25.19	0.4552	0.001745	0.9915	0.000723
44	20.68	25.13	0.1457	0.000258	0.9845	0.001769
45	24.65	25.10	0.1752	0.001798	0.9892	0.001257
46	31.11	25.13	0.2297	0.000532	0.9902	0.000858
47	36.16	25.22	0.2795	0.002490	0.9914	0.000574

**Tabelle C.7:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 258.31 \pm 0.03$  K und  $T = 273.02 \pm 0.02$  K: Massenbilanz, Volumenzunahme, Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- bzw. Gasphase ausgewertet nach der synthetischen Messmethode

Nr.	Druck $p$ in bar	Temperatur $T$ in °C	Massenbilanz			Volumen- zunahme in %	synthetische Auswertung $x_{\text{CO}_2}$
			$ \Delta N $ in mol	rel. Abweichung $\text{CO}_2$ in %	Methanol in %		
1	16.00	-14.84	-	-	-	-	-
2	10.49	-14.79	0.041033	4.76	-1.29	119	0.1925
3	18.47	-14.84	0.091220	-4.78	3.67	169	0.4109
4	21.55	-14.85	0.091220	-2.17	3.66	272	0.6176
5	14.09	-14.86	0.054189	4.01	-1.96	147	0.3048
6	8.82	-14.85	0.098764	12.73	-2.92	120	0.1695
7	10.34	-14.85	0.161547	16.02	-4.78	124	0.2122
8	16.01	-14.86	-	-	-	-	-
9	21.95	-14.83	-	-	-	-	-
10	4.30	-14.83	0.085689	21.85	-2.15	108	0.0814
11	5.40	-14.79	-	-	-	-	-
12	19.59	-14.85	-	-	-	189	0.4794
13	20.45	-14.84	-	-	-	208	0.5283
14	15.00	-0.16	-	-	-	-	-
15	10.24	-0.12	-	-	-	-	-
16	20.12	-0.11	-	-	-	-	-
17	24.73	-0.20	0.062715	3.93	-2.70	172	0.3702
18	28.81	-0.14	0.054439	2.42	-2.34	182	0.4620
19	27.66	-0.10	-	-	-	-	-
20	30.32	-0.06	-	-	-	-	-
21	15.17	-0.15	-	-	-	-	-
22	10.17	-0.13	-	-	-	-	-
23	24.41	-0.17	-	-	-	-	-
24	28.02	-0.13	-	-	-	-	-
25	10.35	-0.12	0.126868	18.63	-3.63	117	0.1441
26	14.68	-0.09	-	-	-	-	-
27	24.95	-0.14	-	-	-	-	-
28	4.23	-0.12	-	-	-	-	-
29	8.71	-0.14	-	-	-	-	-
30	33.17	-0.15	-	-	-	-	-

**Tabelle C.8:** Ergebnisse für die Temperaturen  $T = 288.15 \pm 0.02$  K und  $T = 298.32 \pm 0.04$  K: Massenbilanz, Volumenzunahme, Molanteil  $x_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{CO}_2}$  an  $\text{CO}_2$  in der Flüssig- bzw. Gasphase ausgewertet nach der synthetischen Messmethode

Nr.	Druck $p$ in bar	Temperatur $T$ in °C	Massenbilanz			Volumen- zunahme in %	synthetische Auswertung $x_{\text{CO}_2}$
			$ \Delta N $ in mol	rel. Abweichung $\text{CO}_2$ in %	Methanol in %		
31	5.29	15.04	0.087210	31.85	-2.34	98	0.0571
32	10.45	15.04	0.193457	29.85	-5.20	106	0.1304
33	15.07	15.02	0.191115	21.36	-5.14	113	0.1716
34	19.94	15.05	0.109297	9.13	-2.94	117	0.2183
35	24.93	15.01	-	-	-	122	-
36	34.57	15.05	-	-	-	-	-
37	43.75	15.05	0.017998	0.76	-0.91	188	0.5038
38	47.27	15.05	-	-	-	256	-
Z	35.27	15.03	-	-	-	147	-
39	6.31	25.20	0.041941	21.33	-1.12	100	0.0474
40	10.67	25.20	0.054602	15.21	-1.46	103	0.0804
41	14.73	25.18	0.065066	11.89	-1.73	107	0.1173
42	41.99	25.17	-	-	-	145	0.3481
43	50.85	25.19	-	-	-	183	-
44	20.68	25.13	0.051970	5.20	-1.15	107	0.1592
45	24.65	25.10	0.140404	14.11	-3.62	114	0.2014
46	31.11	25.13	0.171434	12.30	-4.38	125	0.2645
47	36.16	25.22	0.120735	6.48	-3.13	130	0.3171





# Tabellenverzeichnis

2.1	Auswahl an Stoffdaten der industriell eingesetzten Waschmittel Propylencarbonat (PC), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Methanol (MeOH) und Polyethylenglykoldimethylether (PEGDME) . . . . .	5
2.2	Übersicht über die Realanteile verschiedener thermodynamischer Zustandsgrößen [14] . . . . .	13
2.3	Werte für den Exponenten $n$ zur Berechnung des Wechselwirkungsparameter $k_{ij}$ nach Gl. (2.45) nach [17] . . . . .	19
2.4	Werte für den Exponenten $n$ für verschieden Stoffsysteme [17] . . . . .	20
3.1	Häufigkeit der in der Literatur erwähnten Phasengleichgewichtsapparaturen aufgeschlüsselt nach den einzelnen Messmethoden nach Abb. 3.1 [28] .	35
3.2	Vor- und Nachteile der experimentellen und computergestützten Lösemittelsuche . . . . .	50
4.1	Vorgegebene Stoffdaten Basiswaschmittel . . . . .	58
4.2	Durch das Abschätzvorgehen erhaltene Stoffdaten und Parameter für das Basiswaschmittel . . . . .	59
4.3	Auswahl an häufig in der Literatur verwendeten Bewertungskriterien .	62
4.4	Variation der Parameter bezogen auf das Basiswaschmittel zur Erstellung der hypothetischen Waschmittel . . . . .	77
4.5	Änderung des Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im hypothetischen Waschmittel durch eine Parameterauslenkung um $\pm 10\%$ bei einer Absorptionstemperatur von $T_{abs} = 283$ K im Vergleich zum Wert des Basiswaschmittel von $H_{CO_2,BW} = 104.02$ bar . . . . .	81
4.6	Ermittelte Parameter des Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl $EZ_1$ um $10\%$ im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten und Restgehalt an $CO_2$ im regenerierten Strom REG von $x_{CO_2}^{REG} = 0.002$ . . . . .	86
4.7	Ermittelte Parameter des Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,AD}$ von $CO_2$ im Additiv zur Reduzierung der Energiezahl $EZ_{ges}$ um $5\%$ und $10\%$ im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten und vorgegebenem Restgehalt $x_{CO_2}^{REG}$ an $CO_2$ im regenerierten Strom REG . . . . .	90
5.1	Übersicht über die verwendeten Drucksensoren und Referenzdrucksensoren . . . . .	105
5.2	Spezifikationen der Kapillarsäulen . . . . .	110
5.3	Wichtige Parameter der Analysemethode . . . . .	111
5.4	Kalibrierkurven in der Form $N_i = a A_i^2 + b A_i$ mit der Molmenge $N_i$ in $\mu\text{mol}$ und der Peakfläche $A_i$ in mVs sowie dem zugehörigen Gültigkeitsbereich für $N_2$ und $CO_2$ nach den beiden Kalibriermethoden . . . . .	115

5.5	Kalibrierkurven in der Form $N_i = a A_i^2 + b A_i$ mit der Molmenge $N_i$ in $\mu\text{mol}$ und der Peakfläche $A_i$ in mVs sowie dem zugehörigen Gültigkeitsbereich für Methanol (MeOH) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nach den beiden Kalibriermethoden . . . . .	117
5.6	Übersicht über die untersuchten Temperaturen und Druckbereiche sowie Datenpunkte, in Klammern die Anzahl der zur endgültigen Auswertung herangezogenen Punkte . . . . .	121
5.7	Übersicht der zum Vergleich verwendeten Literaturstellen . . . . .	126
5.8	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse . . . . .	128
5.9	Angepasste Parameter des NRTL-Modells: Anpassung des Nonrandomness-Parameters $\alpha_{12}^{NR}$ und der Wechselwirkungsparameter $\Delta g_{12}$ und $\Delta g_{21}$ . . . . .	134
5.10	Angepasste Parameter des NRTL-Modells: Anpassung der Wechselwirkungsparameter $\Delta g_{12}$ und $\Delta g_{21}$ bei einem festen Wert für den Nonrandomness-Parameter $\alpha_{12}^{NR} = 0.3$ . . . . .	135
5.11	Durch Anpassung erhaltene Werte für den Exponenten $n$ zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters $k_{12}$ nach Gl. (2.45) für die Lorentz-Regel nach Gl. (2.49) und für die Lee-Sandler-Regel nach Gl. (2.50) für das Stoffsystem $\text{CO}_2(1)/\text{Methanol}(2)$ . . . . .	139
5.12	Durch Anpassung erhaltenen Werte für den Wechselwirkungsparameter $k_{12}$ für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson für das Stoffsystem $\text{CO}_2(1)/\text{Methanol}(2)$ . . . . .	140
5.13	Temperaturabhängige Henry-Koeffizienten $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ . . . . .	145
B.1	Parametersätze für die Molmasse $\bar{M}$ , die Dichte $\rho(T = 20^\circ\text{C})$ , Siedetemperatur $T_{NBP}$ bei Normaldruck $p_N = 1.013 \text{ bar}$ , Parameter für den Sättigungsdampfdruck nach Gl. (4.3), kritische Temperatur $T_k$ und kritischen Druck $p_k$ sowie Pitzer-Faktor $\omega$ der verwendeten Gase und realen Waschmittel . . . . .	167
B.2	Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases $\bar{C}_p^{id}$ nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie $\Delta \bar{H}_B^0$ und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der verwendeten Gase und realen Waschmittel . . . . .	168
B.3	Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases $\bar{C}_p^{id}$ nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie $\Delta \bar{H}_B^0$ und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der hypothetischen Waschmittel aus Tab. 4.4 . . . . .	169
B.4	Parametersätze für die molare Wärmekapazität des idealen Gases $\bar{C}_p^{id}$ nach Gl. (4.4), Standardbildungsenthalpie $\Delta \bar{H}_B^0$ und für die Henry-Koeffizienten nach Gl. (4.5) der hypothetischen Waschmittel in den Abb. 4.12, 4.13 sowie 4.14 . . . . .	170
B.5	Vorgegebene Stoffdaten zur Abschätzung der hypothetischen Waschmittel in der Anwendung des abstrahierten Modellprozesses in Abschnitt 4.5.4, zum Vergleich Basiswaschmittel . . . . .	171

B.6	Durch das Abschätzvorgehen erhaltene Stoffdaten und Parameter für die vier hypothetischen Waschmittel aus Tab. B.5, zum Vergleich Basiswaschmittel . . . . .	171
C.1	Wichtige Stoffwerte und kritische Daten für die betrachteten Komponenten [87] . . . . .	173
C.2	Koeffizienten zur Berechnung des Sättigungsdampfdruck nach Gl. (C.1)	174
C.3	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 258.31 \pm 0.03$ K und $T = 273.02 \pm 0.02$ K: Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch online-Aufgabe mit zugehöriger Standardabweichung $\sigma_x$ bzw. $\sigma_y$ sowie vorgelegte Masse an Methanol $M_{\text{MeOH}}$ und Füllstand im Phasengleichgewicht . . . . .	184
C.4	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 288.15 \pm 0.02$ K und $T = 298.32 \pm 0.04$ K: Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch online-Aufgabe mit zugehöriger Standardabweichung $\sigma_x$ bzw. $\sigma_y$ sowie vorgelegte Masse an Methanol $M_{\text{MeOH}}$ und Füllstand im Phasengleichgewicht . . . . .	185
C.5	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 258.31 \pm 0.03$ K und $T = 273.02 \pm 0.02$ K: Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit zugehöriger Standardabweichung $\sigma_x$ bzw. $\sigma_y$ . . . . .	186
C.6	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 288.15 \pm 0.02$ K und $T = 298.32 \pm 0.04$ K: Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- und Gasphase ausgewertet nach der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit zugehöriger Standardabweichung $\sigma_x$ bzw. $\sigma_y$ . . . . .	187
C.7	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 258.31 \pm 0.03$ K und $T = 273.02 \pm 0.02$ K: Massenbilanz, Volumenzunahme, Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- bzw. Gasphase ausgewertet nach der synthetischen Messmethode . . . . .	188
C.8	Ergebnisse für die Temperaturen $T = 288.15 \pm 0.02$ K und $T = 298.32 \pm 0.04$ K: Massenbilanz, Volumenzunahme, Molanteil $x_{\text{CO}_2}$ und $y_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ in der Flüssig- bzw. Gasphase ausgewertet nach der synthetischen Messmethode . . . . .	189



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Ansatzpunkte zur Verbesserung eines physikalischen Absorptionsprozesses . . . . .	2
2.1	Fließbild eines allgemeinen physikalischen Absorptionsprozesses, frei nach [3] . . . . .	3
2.2	Vereinfachtes Fließbild einer Rauchgasentschwefelung, die einen Purisol-Prozess und eine anschließende Schwefelgewinnung in einem Claus-Prozess enthält, für den Anwendungsfall eines Abgasstroms eines GuD-Kraftwerks [2] . . . . .	6
2.3	Vereinfachtes Fließbild eines selektiven Rectisol-Prozesses [2] . . . . .	8
2.4	Fließbild eines Selexol-Prozesses zur selektiven Entfernung des Schwefelwasserstoffs und zur vollständigen Abtrennung des Kohlenstoffdioxids [2] . . . . .	9
3.1	Einteilung der Messmethoden zur Bestimmung des Hochdruck-Phasengleichgewichts nach [26] . . . . .	34
3.2	Stoff-/Wärmeübertragungsmodul; Rechtecke Mischer, Kreise Stromteilung; frei nach [51] . . . . .	44
3.3	Fließbild des Absorptionsprozesses aus Bardow et al. [33] . . . . .	45
3.4	Fließbild des Absorptionsprozesses aus Pereira et al. [54] . . . . .	46
3.5	Schematische Darstellung der computergestützten Lösemittelsuche, dabei steht RB für Randbedingung und LM für Lösemittel . . . . .	48
3.6	Übersicht über den theoretischen Teil der gewählten Methodik . . . . .	51
4.1	Fließbild des abstrahierten Modellprozesses . . . . .	53
4.2	Schema des Abschätzvorgehens zur Bestimmung der Reinstoffdaten des hypothetischen Waschmittels . . . . .	57
4.3	Ermittlung der Stoffdaten für die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizientens von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> im Basiswaschmittel $H_{CO_2,BW}$ bzw. $H_{N_2,BW}$ und der molaren Wärmekapazität $\bar{C}_p^{id}$ des idealen Gases anhand von Literaturwerten von Methanol: Miyano2004 [68], Brunner1987 [69], Strömsøe1970 [70] . . . . .	60
4.4	Erzeugung von Parametersätzen für den Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,BW}$ von CO <sub>2</sub> im Basiswaschmittel und für die molare Wärmekapazität $\bar{C}_p^{id}$ des idealen Gases . . . . .	61
4.5	Fließschemata des implementierten Modellprozesses . . . . .	65
4.6	Detaillierte Programmschritte zur Berechnung der Absorption (links) und Desorption mit Regeneration (rechts) . . . . .	69
4.7	Waschmittelstrom $\dot{N}^{WM}$ (oben) und die Desorptionstemperatur $T_{des}$ (unten) in Abhängigkeit der Absorptionstemperatur $T_{abs}$ für reale Waschmittel für einen Absorptionsdruck $p_{abs} = 30$ bar . . . . .	71

4.8	Energiezahlen $EZ_{ges}$ (oben) und $EZ_1$ (Mitte) sowie das Bucklin-Kriterium $BK$ (unten) in Abhängigkeit der Absorptionstemperatur $T_{abs}$ für reale Waschmittel für einen Absorptionsdruck $p_{abs} = 30$ bar . . . . .	73
4.9	Vergleich der Energiezahl $EZ_1$ berechnet mit der thermischen Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) und Peng-Robinson (PR) bei verschiedenen Absorptionstemperaturen $T_{abs}$ sowie den Druckverhältnissen $p_{abs}/p_{des} = 15/2$ , $p_{abs}/p_{des} = 30/2$ , $p_{abs}/p_{des} = 45/3$ und $p_{abs}/p_{des} = 50/2$ . . . . .	75
4.10	Vergleich der Energiezahlen $EZ_1$ berechnet mit Annahme idealer Gasphase und Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens für verschiedene Absorptionstemperaturen $T_{abs}$ und Druckverhältnisse $p_{abs}/p_{des}$ für Methanol (MeOH) . . . . .	75
4.11	Energiezahlen $EZ_1$ für verschiedene Absorptionstemperaturen $T_{abs}$ sowie die Druckverhältnisse $p_{abs}/p_{des} = 15/2$ , $p_{abs}/p_{des} = 30/2$ , $p_{abs}/p_{des} = 45/3$ und $p_{abs}/p_{des} = 50/2$ für reale Waschmittel . . . . .	76
4.12	Relative Energiezahlen $EZ_1$ in Abhängigkeit des Druckverhältnisses $p_{abs}/p_{des}$ für eine Auslenkung um $\pm 10\%$ der Parameter für den Henry-Koeffizienten (links) und der molaren Wärmekapazität des idealen Gases (rechts) bei einer Absorptionstemperatur $T_{abs} = 283$ K . . . . .	79
4.13	Relative Energiezahlen $EZ_{ges}$ in Abhängigkeit des Druckverhältnisses $p_{abs}/p_{des}$ für eine Auslenkung um $\pm 10\%$ der Parameter für den Henry-Koeffizienten (links) und der molaren Wärmekapazität des idealen Gases (rechts) bei einer Absorptionstemperatur $T_{abs} = 283$ K . . . . .	80
4.14	Relative Energiezahlen $EZ_1$ in Abhängigkeit des Druckverhältnisses $p_{abs}/p_{des}$ für die angegebenen Auslenkungen der Parameter des Henry-Koeffizienten bei einer Absorptionstemperatur $T_{abs} = 283$ K . . . . .	82
4.15	Notwendige Auslenkung des Lageparameters $A_{CO_2,W}$ und des Steigungsparameters $B_{CO_2,W}$ des Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl $EZ_1$ um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten (links) und mit diesen Parametersätzen berechnete Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im Waschmittel bei einer Temperatur von $T = 298.15$ K (rechts) jeweils in Abhängigkeit der Siedetemperatur $T_{NBP}$ bei Normaldruck $p_N = 1.013$ bar des Waschmittels . . . . .	84
4.16	Berechnete Selektivität $S_{CO_2,H_2}$ bei der Absorptionstemperatur $T_{abs} = 270$ K (links) und Waschmittelverlust $\delta_W$ (rechts) in Abhängigkeit der Siedetemperatur $T_{NBP}$ bei Normaldruck $p_N = 1.013$ bar des Waschmittels bei der Auslenkung des Lageparameters $A_{CO_2,W}$ und des Steigungsparameters $B_{CO_2,W}$ des Henry-Koeffizienten $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im Waschmittel zur Reduzierung der Energiezahl $EZ_1$ um 10% im Vergleich zum Referenzfall mit Methanol aus Literaturwerten . . . . .	85
4.17	Henry-Koeffizient $H_{CO_2,W}$ von $CO_2$ im Waschmittel berechnet mit den Parametern aus Tab. 4.6 in Abhängigkeit der Temperatur und Wert bei der Desorptionstemperatur $T_{des}$ aus Tab. 4.6 . . . . .	87

4.18	Henry-Koeffizient $H_{\text{CO}_2, \text{AD}}$ von $\text{CO}_2$ im Additiv berechnet mit den Parametern aus Tab. 4.7 in Abhängigkeit der Temperatur und Wert bei der Desorptionstemperatur $T_{des}$ aus Tab. 4.7 . . . . .	90
5.1	Schematische Darstellung der Phasengleichgewichtsapparatur . . . . .	94
5.2	Ansicht Phasengleichgewichtsapparatur . . . . .	95
5.3	Messzelle . . . . .	97
5.4	Schematische Darstellung des Rührsystems . . . . .	99
5.5	ROLSI-Probennehmer . . . . .	101
5.6	Einbausituation der ROLSI-Probennehmer . . . . .	103
5.7	DOPAK-Probennahmesystem mit den beiden Ventilstellungen . . . . .	104
5.8	Skizze des Split/Splitless-Injektor SL/IN 86/2 . . . . .	107
5.9	Gasflussplan des verwendeten Gaschromatographen . . . . .	109
5.10	Kalibrierkurven für $\text{N}_2$ und $\text{CO}_2$ nach der Kalibriermethode anhand von Einzelmessungen (links) und durch online-Aufgabe (rechts) . . . . .	114
5.11	Kalibrierkurven für Wasser und Methanol nach der Kalibriermethode anhand von Einzelmessungen (links) und durch online-Aufgabe (rechts) . . . . .	116
5.12	Chromatogramm des Tests eines ROLSI-Probennehmers für verschiedene Öffnungszeiten . . . . .	118
5.13	Chromatogramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ (MeOH) bei einem Druck von $p = 31.11$ bar und einer Temperatur von $T = 25.13^\circ\text{C}$ . . . . .	121
5.14	Vergleich der Kalibriermethode durch Einzelmessungen mit der Kalibriermethode durch online-Aufgabe . . . . .	122
5.15	$(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von $T = 258.31$ K (oben) und $T = 273.02$ K (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten . . . . .	124
5.16	$(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von $T = 288.19$ K (oben) und $T = 298.32$ K (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten . . . . .	125
5.17	Vergleich der Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode mit Literaturdaten . . . . .	131
5.18	Vergleich der Molanteile $x_{\text{CO}_2}$ an $\text{CO}_2$ , die durch Auswertung nach der analytischen und synthetischen Messmethode erhalten werden . . . . .	132
5.19	Vergleich der eigenen Messwerte mit den Drücken berechnet mit den NRTL-Parametern aus der Anpassung aller drei Parameter aus Tab. 5.9 (links) und bei konstantem Nonrandomness-Parameter $\alpha_{12}^{NR} = 0.3$ aus Tab. 5.10 (rechts) . . . . .	136
5.20	Auftragung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten berechnet mit den Parametern nach Tab. 5.10 zur Auswertung des Konsistenztests nach Herington . . . . .	136
5.21	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der durch Anpassung erhaltenen Wechselwirkungsparameter $k_{12}$ für die thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson mit Literaturwerten von Weber1984 [92] für das Stoffsystem $\text{CO}_2(1)/\text{Methanol}(2)$ . . . . .	140

5.22	Vergleich des mit dem Wechselwirkungsparameters $k_{12}$ nach Gl. (5.11) und der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson berechneten Gas-Flüssig-Gleichgewichts für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ mit den eigenen Messwerten (links) sowie für zwei weitere Temperaturen mit Literaturstellen (rechts) . . . . .	142
5.23	Auftragung zur Ermittlung des temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ . . . . .	144
5.24	Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten $H_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}(T)$ für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ im Vergleich zu Literaturwerten . . . . .	145
A.1	Kurvenverläufe für die Lösung einer kubischen Gleichung nach der Methode von Cardano abhängig von der Diskriminante $D$ übertragen auf die Lösung einer kubischen Zustandsgleichung zur Bestimmung des molaren Volumens . . . . .	159
B.1	Vergleich der mit den Abschätzmethoden nach Riazi et al. [66], Vetere et al. [103], Watanasiri et al. [104] sowie Riazi und Daubert [105] mit der Verbesserung nach Voulgaris et al. [106] berechneten Werte für die kritische Temperatur $T_k$ und dem kritischen Druck $p_k$ mit Vergleichsdaten (Literaturwerten) . . . . .	162
B.2	Vergleich der mit den Abschätzmethoden nach Edmister [105], Korsten [105], Chen et al. [107] sowie Ambrose und Walton [67] berechneten Werte für den Pitzer-Faktor $\omega$ mit Vergleichsdaten (Literaturwerten): ausgehend von den abgeschätzten Werten für die kritische Temperatur $T_k$ und den kritischen Druck $p_k$ nach Riazi et al. [66] (links) und ausgehend von Vergleichsdaten (rechts) . . . . .	164
C.1	Volumenzunahme der Flüssigphase in Abhängigkeit des Drucks $p$ im Vergleich zu Literaturwerten nach Bezanhtak2002 [93] . . . . .	176
C.2	Relative Abweichung der Massenbilanz für die Komponenten $\text{CO}_2$ (links) und Methanol (rechts) . . . . .	179
C.3	$(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von $T = 258.31 \text{ K}$ (oben) und $T = 273.02 \text{ K}$ (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten . . . . .	182
C.4	$(p, x, y)$ -Diagramme für die eigenen Messwerte bei einer Temperatur von $T = 288.19 \text{ K}$ (oben) und $T = 298.32 \text{ K}$ (unten) ausgewertet nach der analytischen Messmethode im Vergleich zu Literaturdaten . . . . .	183



# Literaturverzeichnis

- [1] K. HÖLEMANN und A. GÓRAK: *Fluidverfahrenstechnik Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, Kapitel Absorption. Wiley-VCH, 2006.
- [2] A. L. KOHL und R. NIELSEN (Herausgeber): *Gas purification*. Gulf Publishing Co., 1997.
- [3] M. KRIEBEL: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Kapitel Absorption, 2. Design of Systems and Equipment, Seiten 73–90. Wiley-VCH, 2012.
- [4] M. BAERNS (Herausgeber): *Technische Chemie*. Wiley-VCH, 2006.
- [5] R. W. BUCKLIN und R. L. SCHENDEL: *Acid and sour gas treating processes*, Kapitel Comparison of physical solvent used for gas processing. Gulf Publishing Co., 1985.
- [6] P.J. LINSTROM und W.G. MALLARD (Herausgeber): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [7] H.-P. KABALLO, U. KERESTECIOGLU und H. KLEIN: *Elimination of refinery sour gases and trace components*. Petroleum Technology Quarterly, 12:61–65, 2007.
- [8] C. W. SWEENEY, T. J. RITTER und E. B. MCGINLEY: *A strategy for screening physical solvents*. Chemical Engineering, 95:119–125, 1988.
- [9] UNION CARBIDE CORPORATION: *Selexol*. In: *Gas Processes '96*, Seite 137. Hydrocarbon Processes, 1996.
- [10] J. GMEHLING und B. KOLBE: *Thermodynamik*. Wiley-VCH, 1992.
- [11] P. STEPHAN, K. SCHABER, K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik, Band 1: Einstoffsysteme*. Springer, 16. Auflage, 2006.
- [12] K. STEPHAN und F. MAYINGER: *Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer, 14. Auflage, 1999.
- [13] H. D. BAEHR: *Thermodynamik*. Springer, 11. Auflage, 2002.
- [14] J. GMEHLING, B. KOLBE, M. KLEIBER und J. RAREY: *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH, 2012.
- [15] I. AAVATSMARK: *Mathematische Einführung in die Thermodynamik der Gemische*. Akademie Verlag, 1995.
- [16] G. M. KONTOGEORGIS und G. K. FOLAS: *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. Wiley, 2010.

- [17] J. A. P. COUTINHO, P. M. VLAMOS und G. M. KONTOGEORGIS: *General form of the cross-energy parameter of equations of state*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39:3076–3082, 2000.
- [18] J. M. PRAUSNITZ, R. N. LICHTENTHALER und E. GOMES DE AZEVEDO: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall, 3. Auflage, 1999.
- [19] G. M. KONTOGEORGIS, P. COUTSIKOS, V. I. HARISMIADIS, A. FREDENSLUND und D. P. TASSIOS: *A novel method for investigating the repulsive and attractive parts of cubic equations of state and the combining rules used with the vdW-1f theory*. Chemical Engineering Science, 53:541–552, 1998.
- [20] J. J. CARROLL: *What is Henry's law?* Chemical Engineering Progress, 87:48–52, 1991.
- [21] J. W. KANG, V. DIKY, R. D. CHIRICO, J. W. MAGEE, C. D. MUZNY, I. ABDULAGATOV, A. F. KAZAKOV und M. FRENKEL: *Quality assessment algorithm for vapor-liquid equilibrium data*. Journal of Chemical and Engineering Data, 55:3631–3640, 2010.
- [22] E. F. G. HERINGTON: *Tests for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data*. Journal of the Institute of Petroleum, 37:457–470, 1951.
- [23] J. GMEHLING und U. ONKEN: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 1*. DECHEMA, 1991.
- [24] K. KOJIMA, H. M. MOON und K. OCHI: *Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data - methanol -water, benzene-cyclohexane and ethyl methyl ketone-water -*. Fluid Phase Equilibria, 56:269–284, 1990.
- [25] A. A. HAMAD und M. M. EL-HALWAGI: *Simultaneous synthesis of mass separating agents and interception networks*. Chemical Engineering Research and Design, 76:376–388, 1998.
- [26] R. DOHRN, S. PEPPER und J. M. S. FONSECA: *High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004)*. Fluid Phase Equilibria, 288:1–54, 2010.
- [27] J. M. S. FONSECA: *Design, development and testing of new experimental equipment for the measurement of multiphase equilibrium*. Dissertation, DTU Chemical Engineering, 2010.
- [28] J. M. S. FONSECA, R. DOHRN und S. PEPPER: *High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008)*. Fluid Phase Equilibria, 300:1–69, 2011.
- [29] A. PFENNING: *Thermodynamik der Gemische*. Springer, 2004.

- [30] M. GRIGIANTE, P. STRINGARI, G. SCALABRIN, E.C. IHMELS, K. FISCHER und J. GMEHLING: *(Vapour + liquid + liquid) equilibria and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of isopropanol, water, and propylene*. Journal of Chemical Thermodynamics, 40:537–548, 2008.
- [31] S. G. R. LEFORTIER, P. J. HAMERSMA, A. BARDOW und M. T. KREUTZER: *Rapid microfluidic screening of CO<sub>2</sub> solubility and diffusion in pure and mixed solvents*. Lab on a chip, 12:3387–3391, 2012.
- [32] U. E. ARONU, H. F. SVENDSEN, K. A. HOFF und O. JULIUSSEN: *Solvent selection for carbon dioxide absorption*. Energy Procedia, 1:1051–1057, 2009.
- [33] A. BARDOW, K. STEUR und J. GROSS: *Continuous-molecular targeting for integrated solvent and process design*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49:2834–2840, 2010.
- [34] E.C. MARCOULAKI und A. C. KOKOSSIS: *On the development of novel chemicals using a systematic synthesis approach. Part I. Optimisation framework*. Chemical Engineering Science, 55:2529–2546, 2000.
- [35] R. GANI und E. A. BRIGNOLE: *Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC*. Fluid Phase Equilibria, 13:331–340, 1983.
- [36] R. GANI, B. NIELSEN und A. FREDENSLUND: *A group contribution approach to computer-aided molecular design*. AIChE Journal, 37:1318–1332, 1991.
- [37] A. I. PAPADOPOULOS und P. LINKE: *Multiobjective molecular design for integrated process-solvent systems synthesis*. AIChE Journal, 52:1057–1070, 2005.
- [38] L. CONSTANTINO, K. BAGHERPOUR, R. GANI, J. A. KLEIN und D. T. WU: *Computer aided product design: problem formulations, methodology and applications*. Computers and Chemical Engineering, 20:685–702, 1996.
- [39] E.C. MARCOULAKI, A. C. KOKOSSIS und F. A. BATZIAS: *Novel chemicals for clean and efficient processes using stochastic optimization*. Computers and Chemical Engineering, 24:705–710, 2000.
- [40] E. A. BRIGNOLE, S. BOTTINI und R. GANI: *A strategy for the design and selection of solvents for separation processes*. Fluid Phase Equilibria, 29:125–132, 1986.
- [41] L. CONSTANTINO und R. GANI: *New group contribution method for estimating properties of pure compounds*. AIChE Journal, 40:1697–1710, 1994.
- [42] P. M. HARPER, R. GANI, P. KOLAR und T. ISHIKAWA: *Computer-aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution*. Fluid Phase Equilibria, 158-160:337–347, 1999.
- [43] P. M. HARPER und R. GANI: *A multi-step and multi-level approach for computer aided molecular design*. Computers and Chemical Engineering, 24:677–683, 2000.

- [44] E. J. PRETEL, P. A. LÓPEZ, S. B. BOTTINI und E. A. BRIGNOLE: *Computer-aided molecular design of solvents for separation processes*. AIChE Journal, 40:1349–1360, 1994.
- [45] O. ODELE und S. MACCHIETTO: *Computer aided molecular design: A novel method for optimal solvent selection*. Fluid Phase Equilibria, 82:47–54, 1993.
- [46] J. A. KLEIN, D. T. WU und R. GANI: *Computer aided mixture design with specified property constraints*. In: *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Seiten S229–S236, 1992.
- [47] M. HOSTRUP, P. M. HARPER und R. GANI: *Design of environmentally benign processes: Integration of solvent design and separation process synthesis*. Computers and Chemical Engineering, 23:1395–1414, 1999.
- [48] E. C. MARCOULAKI und A. C. KOKOSSIS: *On the development of novel chemicals using a systematic optimisation approach. Part II. Solvent design*. Chemical Engineering Science, 55:2547–2561, 2000.
- [49] A. I. PAPADOPOULOS und P. LINKE: *Efficient integration of optimal solvent and process design using molecular clustering*. Chemical Engineering Science, 61:6316–6336, 2006.
- [50] E. N. PISTIKOPOULOS und S. K. STEFANIS: *Optimal solvent design for environmental impact minimization*. Computers and Chemical Engineering, 22:717–733, 1998.
- [51] K. P. PAPALEXANDRI und E. N. PISTIKOPOULOS: *Generalized modular representation framework for process synthesis*. AIChE Journal, 42:1010–1032, 1996.
- [52] D. W. GREEN und R. H. PERRY: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 2008.
- [53] J. GROSS und G. SADOWSKI: *Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40:1244–1266, 2001.
- [54] F. E. PEREIRA, E. KESKES, A. GALINDO, G. JACKSON und C. S. ADJIMAN: *Integrated solvent and process design using a SAFT-VR thermodynamic description: high-pressure separation of carbon dioxide and methane*. Computers and Chemical Engineering, 35:474–491, 2011.
- [55] M. ALMASI: *Evaluation of thermodynamic properties of fluid mixtures by PC-SAFT model*. Thermochemica Acta, 591:75–80, 2014.
- [56] K. DAMEN, R. GNUTEK, J. KAPTEIN, N. R. NANNAN, B. OYARZÚN, C. TRAPP, P. COLONNA, E. VAN DIJK, J. GROSS und A. BARDOW: *Developments in the pre-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant at the Buggenum IGCC*. Energy Procedia, 4:1214–1221, 2011.

- [57] A. TIHIC, N. VON SOLMS, M. L. MICHELSEN, G. M. KONTOGEORGIS und L. CONSTANTINOU: *Analysis and applications of a group contribution sPC-SAFT equation of state*. Fluid Phase Equilibria, 281:60–69, 2009.
- [58] B. OYARZÚN, A. BARDOW und J. GROSS: *Integration of process and solvent design towards a novel generation of CO<sub>2</sub> absorption capture systems*. Energy Procedia, 4:282–290, 2011.
- [59] M. R. EDEN, S. B. JØRGENSEN, R. GANI und M. M. EL-HALWAGI: *A novel framework for simulataneous separation process and product design*. Chemical Engineering and Processing, 43:595–608, 2004.
- [60] J. BURGER und H. HASSE: *Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process*. Chemical Engineering Science, 99:118–126, 2013.
- [61] J. BURGER, V. PAPAIOANNOU, A. GALINDO, G. JACKSON und C. S. ADJIMAN: *Integrated process and solvent design of physical CO<sub>2</sub> absorption using the SAFT- $\gamma$  Mie equation of state*. In: *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*, 2014.
- [62] M. EHRGOTT: *Multicriteria optimization*. Springer, 2000.
- [63] N. ASPRION, S. BLAGOV, O. RYLL, R. WELKE, A. WINTERFELD, A. DITTEL, M. BORTZ, K.-H. KÜFER, J. BURGER, A. SCHEITHAUER und H. HASSE: *Pareto-navigation in chemical engineering*. In: *21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 21*, 2011.
- [64] A. T. KARUNANITHI, L. E. K. ACHENIE und R. GANI: *A computer-aided molecular design framework for crystallization solvent design*. Chemical Engineering Science, 61:1247–1260, 2006.
- [65] B. E. POLING, J. M. PRAUSNITZ und J. P. O’CONNELL: *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 5. Auflage, 2001.
- [66] M. R. RIAZI, T. A. AL-SAHHAH und M. A. AL-SHAMMARI: *A generalized method for estimation of critical constants*. Fluid Phase Equilibria, 147:1–6, 1998.
- [67] D. AMBROSE und J. WALTON: *Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols*. Pure and Applied Chemistry, 61:1395–1403, 1989.
- [68] Y. MIYANO und I. FUJIHARA: *Henry’s constants of carbon dioxide in methanol at 250-500K*. Fluid Phase Equilibria, 221:57–62, 2004.
- [69] E. BRUNNER, W. HÜLTENSCHMIDT und G. SCHLICHTHÄRLE: *Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide)*. Journal of Chemical Thermodynamics, 19:273–291, 1987.

- [70] E. STRÖMSÖE, H. G. RÖNNE und A. L. LYDERSEN: *Heat capacity of alcohol vapors at atmospheric pressure*. Journal of Chemical and Engineering Data, 15:286–290, 1970.
- [71] A. GIOVANOGLIOU, J. BARLATIER, C. S. ADJIMAN, E. N. PISTIKOPOULOS und J. L. CORDINER: *Optimal solvent design for batch separation based on economic performance*. AIChE Journal, 49:3095–3109, 2003.
- [72] E. BLASS: *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse: Methoden-Zielsuche-Lösungssuche-Lösungsauswahl*. Springer, 1997.
- [73] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL und H. MÜHLIG: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 5. Auflage, 2001.
- [74] M. L. MICHELSEN und J. M. MOLLERUP: *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. Tie-Line Publications, 2007.
- [75] C. DESCAMPS, C. COQUELET, C. BOUALLOU und D. RICHON: *Solubility of hydrogen in methanol at temperatures from 248.41 to 308.20K*. Thermochemica Acta, 430:1–7, 2005.
- [76] ARBEITSGEMEINSCHAFT DRUCKBEHÄLTER (AD): *AD-Merkblätter, Berechnung von Druckbehältern*. Carl Heymanns Verlag KG, Beuth Verlag GmbH, 2007.
- [77] D. RICHON: *Experimental techniques for the determination of thermophysical properties to enhance chemical processes*. Pure and Applied Chemistry, 81:1769–1782, 2009.
- [78] ARMINES: *Operating instructions for the ROLSI<sup>TM</sup> sampler-injector electromagnetic version*, 2012.
- [79] DOPAK INC.: *DOPAK Probennehmer Typ S23*, 2005.
- [80] DANI INSTRUMENTS: *MasterGC gas chromatograph - MasterAS liquid auto-sampler - Operating manual rev. 3.2*, 2012.
- [81] J. BÖCKER: *Chromatographie Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*. Vogel Buchverlag, 1997.
- [82] RESTEK: *Rxt<sup>®</sup>-5ms*. <http://www.restek.com/catalog/view/6729>, 09.09.2014.
- [83] RESTEK: *Stabiwax<sup>®</sup>*. <http://www.restek.com/catalog/view/1414>, 09.09.2014.
- [84] RESTEK: *Rt<sup>®</sup>-Q-BOND*. <http://www.restek.com/catalog/view/8435>, 09.09.2014.
- [85] RESTEK: *Rt<sup>®</sup>-Msieve*. <http://www.restek.com/catalog/view/84>, 09.09.2014.
- [86] K. ALBRECHT: *Inbetriebnahme der Analytik einer Phasengleichgewichtsapparatur*. Forschungspraktikum, Technische Universität München, Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik, 2013.
- [87] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer, 2013.
- [88] HAMILTON COMPANY: *Spritzen der Serie 700*. <http://www.duratec.de/Produkte/Hamilton/Katalog/serie700.pdf>, 05.09.2014.

- [89] T. CHANG und R. W. ROUSSEAU: *Solubilities of carbon dioxide in methanol and methanol-water at high pressure: experimental data and modeling*. Fluid Phase Equilibria, 23:243–258, 1985.
- [90] J. H. HONG und R. KOBAYASHI: *Vapor-liquid equilibrium studies for the carbon dioxide-methanol system*. Fluid Phase Equilibria, 41:269–276, 1988.
- [91] P. NAIDOO, D. RAMJUGERNATH und J. D. RAAL: *A new high-pressure vapour-liquid equilibrium apparatus*. Fluid Phase Equilibria, 269:104–112, 2008.
- [92] W. WEBER, S. ZECK und H. KNAPP: *Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of  $N_2$ ,  $CO_2$ , and  $CH_3OH$* . Fluid Phase Equilibria, 18:253–278, 1984.
- [93] K. BEZANEHTAK, G. B. COMBES, F. DEGHANI, N. R. FOSTER und D. L. TOMASKO: *Vapor-liquid equilibrium for binary systems of carbon dioxide + methanol, hydrogen + methanol, and hydrogen + carbon dioxide at high pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 47:161–168, 2002.
- [94] X. GUI, Z. TANG und W. FEI: *Solubility of  $CO_2$  in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 56:2420–2429, 2011.
- [95] K. OHGAKI und T. KATAYAMA: *Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, 21:53–55, 1976.
- [96] T. S. REIGHARD, S. T. LEE und S. V. OLESIK: *Determination of methanol/ $CO_2$  and acetonitrile/ $CO_2$  vapor-liquid phase equilibria using a variable-volume view cell*. Fluid Phase Equilibria, 123:215–230, 1996.
- [97] C. J. CHANG, K.-L. CHIU und C.-Y. DAY: *A new apparatus for the determination of  $P$ - $x$ - $y$  diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide*. Journal of Supercritical Fluids, 12:223–237, 1998.
- [98] T. KATAYAMA, K. OHGAKI, G. MAEKAWA, M. GOTO und T. NAGANO: *Isothermal vapor-liquid equilibria of acetone-carbon dioxide and methanol-carbon dioxide systems at high pressures*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 8:89–92, 1975.
- [99] T. LAURSEN, P. RASMUSSEN und S. I. ANDERSEN: *VLE and VLLE measurements of dimethyl ether containing systems*. Journal of Chemical and Engineering Data, 47:198–202, 2002.
- [100] S.-D. YEO, S.-J. PARK, J.-W. KIM und J.-C. KIM: *Critical properties of carbon dioxide + methanol, + ethanol, + 1-propanol, and + 1-butanol*. Journal of Chemical and Engineering Data, 45:932–935, 2000.
- [101] L. PAPULA: *Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Vieweg, 11. Auflage, 2014.

- [102] N. S. ROMERO CUÉLLAR: *Abstrahierte Betrachtung eines physikalischen Absorptionsprozesses - Abschätzmethode*. Forschungspraktikum, Technische Universität München, Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik, 2014.
- [103] A. VETERE: *Methods to predict the critical constants of organic compounds*. Fluid Phase Equilibria, 109:17–27, 1995.
- [104] S. WATANASIRI, V. H. OWENS und K. E. STARLING: *Correlations for estimating critical constants, acentric factor, and dipole moment for undefined coal-fluid fractions*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 24:294–296, 1985.
- [105] H. S. NAJI: *Characterizing pure and undefined petroleum components*. International Journal of Engineering & Technology, 10:39–68, 2010.
- [106] M. VOULGARIS, S. STAMATAKIS, K. MAGOULAS und D. TASSIOS: *Prediction of physical properties for non-polar compounds, petroleum and coal liquid fractions*. Fluid Phase Equilibria, 64:73–106, 1991.
- [107] D. H. CHEN, M. V. DINIVAHU und C.-Y. JENG: *New acentric factor correlation based on the Antoine equation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32:241–244, 1993.
- [108] J. M. SMITH und H.C. VAN NESS: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, 1987.
- [109] D. KODAMA, M. KANAKUBO, M. KOKUBO, S. HASHIMOTO, H. NANJO und M. KATO: *Density, viscosity, and solubility of carbon dioxide in glymes*. Fluid Phase Equilibria, 302:103–108, 2010.
- [110] S. K. CHAUDHARI, K. R. PATIL, J. ALLEPÚS und A. CORONAS: *Measurement of the vapor pressure of 2,2,2-trifluoroethanol and tetraethylene glycol dimethyl ether by static method*. Fluid Phase Equilibria, 108:159–165, 1995.
- [111] R. REICH: *Grundlagen und Anwendungen in der allgemeinen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.
- [112] O. R. RIVAS und J. M. PRAUSNITZ: *Sweetening of sour natural gases by mixed-solvent absorption: solubilities of ethane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide in mixtures of physical and chemical solvents*. AIChE Journal, 25:975–984, 1979.
- [113] K. YOGISH: *Solubility of CO<sub>2</sub> in some physical solvents*. Journal of Chemical Engineering Japan, 24:135–137, 1991.
- [114] F. MURRIETA-GUEVARA, A. ROMERO-MARTINEZ und A. TREJO: *Solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in propylene carbonate, N-methylpyrrolidone and sulfolane*. Fluid Phase Equilibria, 44:105–115, 1988.
- [115] W.-L. WENG, J.-T. CHEN, J.-W. YANG und J.-S. CHANG: *Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures of nitrogen with dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone, and diethylene glycol monobutyl ether at elevated pressures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 52:511–516, 2007.



- 
- [116] A. HENNI, P. TONTIWACHWUTHIKUL und A. CHAKMA: *Solubilities of carbon dioxide in polyethylene glycol ethers*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 83:358–361, 2005.
- [117] I. GAINAR und G. ANITESCU: *The solubility of  $CO_2$ ,  $N_2$  and  $H_2$  in a mixture of dimethylether polyethylene glycols at high pressures*. Fluid Phase Equilibria, 109:281–289, 1995.

