

Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Gaslöslichkeit von CO₂ in physikalischen Waschmitteln

Fabian Michael Höhler

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

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Manfred Hajek

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Prof. Dr. Wolfgang Arlt

Die Dissertation wurde am 23.08.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 12.02.2019 angenommen.

Teile der vorgelegten Dissertation sind in folgender Publikation erschienen:

F. Höhler, R. Deschermeier, S. Rehfeldt, H. Klein:

Gas solubilities of carbon dioxide in methanol, acetone, mixtures of methanol and water, and mixtures of methanol and acetone. Fluid Phase Equilibria 459 (2018): 186–195.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik der Technischen Universität München. Allen Personen, die mich während dieser Zeit unterstützt haben, möchte ich meinen tiefempfundenen Dank aussprechen.

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Harald Klein möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Überlassung des Themas bedanken. Lieber Harald, dein Konzept in Lehre und Forschung hat mich schon als Student begeistert und so war mir schnell klar, dass für mich nur dieser Lehrstuhl in Frage kommt. Neben dem wissenschaftlichen Austausch und der starken Einbeziehung in die Lehrtätigkeit des Lehrstuhls danke ich sehr herzlich für die Menschlichkeit, die stets am Lehrstuhl vorbildhaft vorgelebt wurde.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Arlt danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Hajek für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Meinen ehemaligen Kollegen und allen fleißigen Studenten möchte ich ebenso herzlich danken, die mich in den letzten Jahren am Lehrstuhl begleitet haben, wovon ich einige besonders erwähnen möchte. Herrn Dr.-Ing. Andreas Kossmann, Herrn Dr.-Ing. Tobias Sachsenhauser und Herrn Dr.-Ing. Sebastian Rehfeldt danke ich für ihre Unterstützung bei Master's Thesis, der Lehre und der Umsetzung des Forschungsvorhabens. Frau Dr.-Ing. Anna Reif, Herrn Dr.-Ing. Alexander Büchner, Herrn Dr.-Ing. Andreas Rarrek und Herrn Thomas Kleiner, M.Sc., sage ich vielen Dank für ihre Freundschaft am Lehrstuhl und außerhalb. Meinem Kommilitonen, Bürokollegen und vor allem Freund Johannes Sundberg, M.Sc., möchte ich besonders herzlich danken, für alles fachliche und nicht fachliche, was wir in all den Jahren miteinander erlebt haben. Die Zusammenarbeit mit Frau Dr.-Ing. Regina Deschermeier stellt für mich einen herausragend wichtigen Teil dar, der zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat. Herzlichen Dank für deine Unterstützung bei der Planung, Konstruktion, Inbetriebnahme der Apparatur und dem Entwickeln der Messmethoden. Dein akribisches Arbeiten war mir immer ein Vorbild und die fachlichen Diskussionen zum Thema unerlässlich. Mir bleibt nur zu sagen: Vielen Dank. Ihr alle habt mir die knapp sechs Jahre am Lehrstuhl zu einer unvergesslichen Zeit gemacht.

Ohne die Unterstützung meiner Familie wäre es nicht möglich gewesen, den Weg vom Fichtelgebirge nach München zu gehen und schlussendlich diese Arbeit vorzulegen. Herzlichen Dank dafür.

Loisa, danke. Für alles, was du für mich getan hast.

Mühldorf a. Inn im März 2019

Fabian Höhler

Kurzfassung

Neben prädiktiven Verfahren zur Bestimmung von Stoffdaten und Gaslöslichkeiten bei der Gasabsorption sind auch experimentelle Untersuchungen auf diesem Gebiet immer noch von großer Bedeutung. Nur wenige Waschmittel, die bei der Gasabsorption eingesetzt werden, sind hinreichend erforscht. Die Qualität der vorliegenden Messdaten ist dabei oftmals als zweifelhaft einzustufen.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag dazu, vorhandene Lücken bei experimentellen Daten von physikalischen Waschmitteln bei der Gasabsorption von CO_2 zu schließen. Mittels einer Phasengleichgewichtsapparatur gelingt es, verschiedene Waschmittel aus der Gruppe der Alkohole, Polyethylenglykolether und Ketone auf ihre Eignung als Waschmittel bei der CO_2 -Gasabsorption zu untersuchen. Die Waschmittel werden dabei sowohl als Reinstoff wie als Mischung eingesetzt.

Die durch zwei verschiedene experimentelle Verfahren gewonnenen Messdaten werden mittels einer umfangreichen Messunsicherheitsbetrachtung qualitativ bewertet und dienen für weitergehende theoretische Untersuchungen. Binäre Wechselwirkungsparameter für die Stoffsysteme werden berechnet und mittels thermischer Zustandsgleichungen verschiedene Löslichkeitskoeffizienten abgeleitet. Alle erhaltenen Daten werden, so weit möglich, mit in der Literatur veröffentlichten Daten verglichen und bewertet. Speziell bei den untersuchten Waschmittelmischungen und Messungen mit Polyethylenglykolethern werden in dieser Arbeit erstmals experimentelle Daten veröffentlicht. Besonders das Waschmittel Aceton erweist sich als Reinstoff wie auch als Additiv zu etablierten Waschmitteln als sehr vorteilhaft aufgrund der sehr hohen Gaslöslichkeit für CO_2 .

Den Abschluss der Arbeit bildet die Betrachtung eines einfachen simulativen Modellprozesses, um einen kombinierten Absorptions-/Desorptionsprozess energetisch zu untersuchen. Aceton ist auch hier als besonders vorteilhaft einzustufen, da selbst bei relativ moderaten Drücken und Temperaturen hohe Gaslöslichkeiten erzielt werden können. Es sei jedoch erwähnt, dass die Wirtschaftlichkeit eines solchen Absorptionsverfahrens ebenso ein wichtiges Kriterium bei der Realisierung und Umsetzung ist.

Abstract

Besides predictive procedures for the determination of properties and gas solubilities in gas absorption processes, experimental investigations are still very important in this topic. Only a few solvents, which are used in gas absorption processes are examined sufficiently. The quality of the published data is often doubtful.

This thesis makes a contribution in closing the gap of experimental data of physical solvents in gas absorption processes of CO₂. An apparatus for the measurement of phase equilibria was used for the examination of different solvents like alcohols, polyethylene glycol ethers or ketones regarding their ability for CO₂ absorption processes. The solvents were used as pure components as well as mixtures.

The gained data, which were determined from two different experimental methods, were validated qualitatively using a comprehensive uncertainty evaluation and were the basis for further theoretical investigations. Binary interaction parameters were determined for the systems and different solubility coefficients were calculated by using equations of state. If possible, all data were compared to published data in literature and evaluated. This work publishes data partly for the first time in measurements of gas solubilities, especially of mixtures of solvents and in the field of polyethylene glycol ethers. The solvent acetone is very advantageous as pure solvent and as additive to established solvents due to a very high gas solubility of CO₂.

As a completion of this thesis a simple simulative model process was used for the examination of a combined absorption/desorption process based on energetic aspects. Acetone is also very advantageous as the determined gas solubilities are high at moderate pressures and temperatures. It should be mentioned that an economic evaluation is also an important criteria for the realization of an absorption process.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	VII
Abstract	VIII
Formelzeichen	XII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Thermodynamische Grundlagen	5
2.2 Phasengleichgewicht	7
2.2.1 Thermische Zustandsgleichungen	8
2.2.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle	12
2.2.3 Gaslöslichkeit	15
2.3 Stand der Technik bei der Gasabsorption	18
2.3.1 Absorptionsprozesse	18
2.3.1.1 Rectisol [®] -Prozess	22
2.3.1.2 Selexol [™] -Prozess	24
2.3.2 Innovative Entwicklungen zur Verbesserung von Absorptionsprozessen	25
2.4 Grundlagen der Messung von Gaslöslichkeiten	26
2.4.1 Analytische Methode	27
2.4.2 Synthetische Methode	29
3 Experimentelle Untersuchungen	31
3.1 Anlagenbeschreibung	31
3.2 Durchführung der Versuche und Messmethoden	35
3.2.1 <i>Analytische Methode</i>	35
3.2.1.1 Ablauf der Versuchsdurchführung	36
3.2.1.2 Ermittlung der (p, x, y) -Daten mit Hilfe der <i>Analytischen Methode</i>	37
3.2.2 <i>Synthetische Methode</i>	46
3.2.2.1 Ablauf der Versuchsdurchführung	46
3.2.2.2 Ermittlung der (p, x, y) -Daten mit Hilfe der <i>Synthetischen Methode</i>	47
3.2.3 Messunsicherheitsbetrachtung	49
3.2.3.1 Messunsicherheitsbetrachtung <i>Analytische Methode</i>	49
3.2.3.2 Messunsicherheitsbetrachtung <i>Synthetische Methode</i>	51

3.3	Messergebnisse	55
3.3.1	Durchgeführte Messungen - Stoffsysteme und Chemikalien . . .	55
3.3.2	Darstellung der Gaslöslichkeiten von CO ₂ in verschiedenen Waschmittel und Waschmittelgemischen	59
3.3.2.1	Methanol	60
3.3.2.2	Methanol/Wasser	64
3.3.2.3	Aceton	68
3.3.2.4	Methanol/Aceton	71
3.3.2.5	Monoglyme	73
3.3.2.6	Monoglyme/Wasser	75
3.3.2.7	Diglyme	78
3.3.2.8	Diglyme/Wasser	80
3.3.2.9	Monoglyme/Diglyme	83
3.3.2.10	Methanol/Monoglyme	85
3.4	Kritische Betrachtung der Messmethoden und Messergebnisse	87
4	Theoretische Untersuchungen	91
4.1	Thermische Zustandsgleichungen	91
4.1.1	Binäre Stoffsysteme	91
4.1.1.1	Methanol	93
4.1.1.2	Aceton	95
4.1.1.3	Monoglyme	97
4.1.1.4	Diglyme	100
4.1.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	102
4.1.2	Ternäre Stoffsysteme	102
4.2	Thermodynamische Kennwerte zur Beschreibung von Gaslöslichkeiten .	107
4.2.1	Molbezogene Löslichkeitskennwerte	108
4.2.2	Massenbezogene Löslichkeitskennwerte	112
4.2.3	Vergleich der Löslichkeitskoeffizienten	115
4.3	Modellprozess zur Absorption	118
4.4	Kritische Betrachtung zu den theoretischen Untersuchungen	123
5	Zusammenfassung	127
A	Messergebnisse	129
A.1	Methanol	129
A.2	Methanol/Wasser	131
A.3	Aceton	134
A.4	Methanol/Aceton	136
A.5	Monoglyme	139
A.6	Monoglyme/Wasser	141
A.7	Diglyme	143
A.8	Diglyme/Wasser	145
A.9	Monoglyme/Diglyme	147

A.10 Methanol/Monoglyme	151
Tabellenverzeichnis	155
Literatur	157

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

a	Konstante für kubische Zustandsgleichungen	-
a_i	Konstante Komponente i für kubische Zustandsgleichungen	-
a_{ij}	Kreuzkoeffizient für kubische Zustandsgleichungen	-
a, b	Parameter für Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten H_{ij}	-
a, b, c	Parameter für Temperaturabhängigkeit des Binärparameters k_{ij}	-
a, b, c, d	Parameter der Korrelationsgleichung bei der Kalibrierung des Gaschromatographen	-
A_i	Fläche unter dem Peak im Chromatogramm	mVs
b	Konstante für kubische Zustandsgleichungen	-
b_i	Konstante Komponente i für kubische Zustandsgleichungen	-
b_i	Molalität Komponente i	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
c_i	molare Konzentration Komponente i	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$
C_i	Koeffizienten der erweiterten Antoine-Gleichung	-
EZ	Energiezahl	-
F	Zahl der Freiheitsgrade	-
f_i	Fugazität Komponente i	bar
g	Grad der Korrelationsgleichung	-
H	Höhe der Flüssigkeit	m
H_{ij}	temperaturabhängiger Henry-Koeffizient	bar
H_{ij}^*	temperatur- und druckabhängiger Henry-Koeffizient	bar
$\Delta \bar{H}_{Abs_{ij}}$	molare Absorptionsenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
k_{ij}	Binärer Wechselwirkungsparameter kubische Zustandsgleichungen	-
K	Anzahl der Komponenten	-
M	Masse	kg
\bar{M}	Molmasse	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$

N	Molmenge	kmol
\dot{N}	Molenstrom	$\frac{\text{kmol}}{\text{s}}$
n	Anzahl der Kalibrierpunkte	-
n	Anzahl der Monomereinheiten	-
p	Druck	bar
Δp	Druckverlust pro Stunde	$\frac{\text{bar}}{\text{h}}$
p_i	Partialdruck Komponente i	bar
p_s	Sättigungsdampfdruck	bar
P	mechanische Leistung	W
Ph	Anzahl Phasen	-
Poy	Poynting-Korrektur (verallgemeinertes Raoult'sches Gesetz)	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W
r	relative Reststandardabweichung	-
\bar{r}	mittlere Reststandardabweichung absolut	-
\bar{R}	allgemeine Gaskonstante	$\frac{\text{J}}{\text{kmol K}}$
S	Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
ΔT	Temperaturunterschied	K
T_s	Siedetemperatur	K
U	innere Energie	J
u	Messunsicherheit	
V	Volumen	m^3
\bar{V}	molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
ΔV	Ablesegenauigkeit Volumen	m^3
\bar{V}_i	partielles molares Volumen Komponente i	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
W_i	Massenbeladung der Komponente i in der Flüssigphase	-
w_i	Massenanteil Komponente i	-
x	Molanteil in der Flüssigkeit allgemein	-
x_i	Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase	-
X_i	Einflussgröße allgemein	-
X_i	Molbeladung der Komponente i in der Flüssigphase	-
y	Molanteil in der Gasphase allgemein	-

y_i	Molanteil der Komponente i in der Gasphase	-
Y	Messgröße allgemein	-
z_i	Molanteil der Komponente i im Mehrphasengemisch	-

Griechische Formelzeichen

$\alpha(T)$	temperaturabhängige Funktion kubische Zustandsgleichungen	-
α_i	Bunsenscher Löslichkeitskoeffizient	$\frac{\text{m}_N^3}{\text{m}^3}$
γ_i	Aktivitätskoeffizient Komponente i	-
γ_i^*	rationeller Aktivitätskoeffizient Komponente i	-
δ_{WM}	Waschmittelverlust	-
ζ_{CO_2}	Antrenngrad für CO_2	-
κ	molbezogener Löslichkeitskoeffizient	$\frac{\text{kmol}}{\text{kmol bar}}$
λ'	technischer Löslichkeitskoeffizient	$\frac{\text{m}_N^3}{\text{kg bar}}$
λ	technischer Löslichkeitskoeffizient in molarer Form	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg bar}}$
μ_i	chemisches Potential Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$
ρ	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
σ	Standardabweichung des Mittelwertes bei mehrmaliger Probenahme	-
φ_i	Fugazitätskoeffizient Komponente i	-
ω	Pitzer-Faktor, Azenrititäts-Faktor	-

Hochgestellte Indizes

'	vor der Aufgabe
"	nach der Aufgabe
∞	Zustand unendlicher Verdünnung
0	Standardzustand (25 °C, 1.013 bar)
<i>Abs</i>	Absorption
<i>Des</i>	Desorption
<i>g</i>	Gasphase
<i>ges</i>	gesamt
<i>GM</i>	Gasmaus
<i>l</i>	Flüssigphase
<i>max</i>	maximal
<i>MZ</i>	Messzelle
<i>tot</i>	Totraum

Tiefgestellte Indizes

0_i	Reinstoffwert Komponente i
2	Komponente 2 im Gemisch
3	Komponente 3 im Gemisch
B	Absorptiv
<i>flüssig</i>	in der Flüssigkeit
<i>gas</i>	in der Gasphase
i	Komponente i
<i>Inj.</i>	Injektor des Gaschromatographen allgemein
<i>Inj.A</i>	Injektor A des Gaschromatographen
<i>Inj.B</i>	Injektor B des Gaschromatographen
<i>Inj.C</i>	Injektor C des Gaschromatographen
j	Komponente j
k	kritischer Punkt
N	Normbedingungen (0 °C, 1.013 bar)
r	reduziert (auf Zustandsgröße am kritischen Punkt bezogen)
s	gesättigter Zustand
T	Trägergas
W	Waschmittelstrom
WM	Waschmittel
WMM	Waschmittelgemisch

Abkürzungen

Ac	Aceton
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COS	Carbonylsulfid
DG	Diglyme
FKW	perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC)
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H–FKW	teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFC)
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol

MG	Monoglyme
N ₂ O	Distickstoffoxid
SF ₆	Schwefelhexafluorid
CCS	Carbon-Capture-and-Storage
GC	Gaschromatograph
PR	Thermische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson
ROLSI	Rapid On-Line Sampler Injector
SRK	Thermische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong
μWLD	Mikro-Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung

In den siebziger und achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts hat in Deutschland ein Umdenken eingesetzt, wie mit dem Naturerbe in der Bundesrepublik umgegangen werden soll und inwiefern der überbordenden Belastung der Umwelt entgegen gewirkt werden kann. Ein großer Verursacher umweltgefährdender Emissionen war und ist auch noch in der heutigen Zeit der Energie- und Industriesektor. Im Klimaprotokoll von Kyoto aus dem Jahre 1997 werden die chemischen Verbindungen Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffoxid (N_2O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW/HFC), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFC) und Schwefelhexafluorid (SF_6) als Treibhausgase bezeichnet [DEUTSCHER BUNDESTAG 2002], die zur Aufheizung der Erdatmosphäre und dem sogenannten Treibhauseffekt führen können. Während der jährlich stattfindenden Weltklimakonferenzen wird dieses Ziel einer Begrenzung der maximalen Klimaerwärmung auch von der überwiegenden Anzahl der teilnehmenden Nationen geteilt.

Besonders die Behandlung des Treibhausgases CO_2 , dessen Vermeidung und Umwandlung in höherwertige Substanzen sind wichtige Gebiete institutioneller und wirtschaftlicher Forschung. Ziel muss dabei immer sein, die freie Emission in die Umwelt zu vermeiden. Dies gelingt durch mehrere Ansätze: Vermeidung der Freisetzung des Gases CO_2 während des Prozesses durch Recycling und damit einer Anreicherung im Prozess oder aber durch Abtrennung aus dem zu emittierenden Abgasstrom. Weltweit haben sich Forschungsvorhaben mit der Umsetzung der sogenannten Carbon-Capture-Technologie auseinandergesetzt und Ansätze zur Gewinnung kohlenstoffreicher Ströme aus einem eigentlich wertlosen Abgasstrom entwickelt. Das so gewonnene CO_2 kann nun in chemischen Prozessen wieder als Reaktionsedukt zur Verfügung gestellt werden. Sollte jedoch keine weitere Nutzung möglich sein, so kann das CO_2 auch unterirdisch verpresst und gelagert werden. Dieses Verfahren wird in der Literatur als Carbon-Capture-and-Storage (CCS) bezeichnet [KUCKSHINRICHS & HAKE 2015]. Auf Grund umweltpolitischer Entscheidungen und sicherheitstechnischer Aspekte [SINN 2017] wird zumindest die letztgenannte Technologie nicht auf absehbare Zeit in der Bundesrepublik zum Einsatz kommen.

Für die Abtrennung der Komponente CO_2 aus einem Rauchgasstrom stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung. Theoretisch denkbar sind praktisch alle verfahrenstechnischen Operationen wie Rektifikation oder Adsorption. Diese sind jedoch meist mit einem hohen verfahrenstechnischen oder energetischen Aufwand verbunden. Als sinnvolles Verfahren hat sich die klassische Gaswäsche, also ein Absorptionsverfahren durchgesetzt. Nach GMEHLING ET AL. 2012 können mit diesem Verfahren nicht nur unerwünschte Komponenten aus einem Gasgemisch abgetrennt werden, sondern auch

Gasströme in Bestandteile zerlegt werden, wie dies beispielsweise bei der Herstellung von Wasserstoff (H_2) der Fall ist, bei der CO_2 aus einem wasserstoffreichen Synthesegas abgetrennt wird.

Prinzipiell wird bei jeder Absorption eine oder mehrere gasförmige Komponenten (Absorptiv) in einem flüssigen Waschmittel (Absorptionsmittel) gelöst und so aus dem verbleibenden Restgasstrom abgetrennt. Hierbei ist dafür Sorge zu tragen, dass dies möglichst selektiv geschieht. Von großer Bedeutung ist für die Auslegung der Absorptionskolonnen die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit als Funktion von Temperatur und Druck [GMEHLING ET AL. 2012].

Zielsetzung und Aufbau dieser Arbeit

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Erweiterung der Datenbasis bei der Gasabsorption von CO_2 in physikalischen Waschmitteln. Hierfür wird mittels der bei DESCHERMEIER 2015 entwickelten Apparatur zur Messung von Phasengleichgewichten eine Vielzahl verschiedener Stoffsysteme zur Gaslöslichkeit von CO_2 betrachtet. Ziel soll hierbei sein, vorhandene Lücken in der Literatur zu schließen und neben der Veröffentlichung experimenteller Daten auch eine weitergehende theoretische Aufarbeitung der gewonnenen Ergebnisse zu präsentieren. Nach einer kurzen Einführung zum Thema in Kapitel 1 wird in den weiteren Kapiteln folgendes dargestellt:

Kapitel 2 erläutert die thermodynamischen Grundlagen und beschreibt die physikalischen Zusammenhänge bei absorptiven Verfahren. Dabei wird auch auf die in der heutigen Zeit oftmals eingesetzten Absorptionsprozesse und einige innovative Möglichkeiten zur Verbesserung dieser Prozesse eingegangen. Neben wichtigen Zusammenhängen zur Beschreibung von Absorptionsprozessen, beispielsweise mittels thermodynamischer Zustandsgleichungen, wird auf die unterschiedlichen experimentellen Möglichkeiten eingegangen, die für die Bestimmung von Phasengleichgewichten zur Verfügung stehen. Bei der in dieser Arbeit eingesetzte Phasengleichgewichtsapparatur werden unterschiedliche Analyseverfahren verwirklicht, die nach zwei grundlegend verschiedenen Prinzipien funktionieren.

Kapitel 3 erläutert detailliert das experimentelle Verfahren und stellt den Aufbau der Phasengleichgewichtsapparatur dar. Ebenso werden die beiden verwendeten Messmethoden erläutert und eine grundlegende Messunsicherheitsbetrachtung hergeleitet. Nach einer Zusammenfassung bedeutender Schritte bei der Messung werden die Ergebnisse der Gaslöslichkeit in verschiedenen Diagrammen (z. B. (p, x, y)) präsentiert, analysiert und kritisch diskutiert. Als Stoffsysteme werden neben Binärsystemen wie CO_2 /Methanol auch ternäre Systeme gewählt und der Einfluss von Additiven zu bekannten Waschmitteln und der Einfluss von Wasser auf die Gaslöslichkeit analysiert. Das Kapitel schließt mit einer kritischen Betrachtung der experimentellen Verfahren und stellt Einflussfaktoren und Probleme der experimentellen Messung dar.

Kapitel 4 behandelt die aus den experimentellen Daten abgewandelten theoretischen Untersuchungen. Verschiedene Löslichkeitskennwerte werden ermittelt, Binärparameter thermischer Zustandsgleichungen angepasst und ein einfacher kombinierter Absorptions- und Desorptionsprozess mit den neugewonnenen Löslichkeitsdaten analysiert. Es soll hiermit eine objektive Einordnung der verschiedenen untersuchten Waschmittel zur Gasabsorption getroffen werden.

Kapitel 5 schließt diese Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weitergehende Arbeiten zum Thema.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Gasabsorption erläutert und einige im industriellen Maßstab eingesetzte Absorptionsverfahren vorgestellt. Daneben wird auch auf Innovationen eingegangen, die etablierte Verfahren verbessern sollen und damit zu einer größeren Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit beitragen sollen. Bedeutsam für die Weiterentwicklung von Absorptionsprozessen ist dabei stets die Kenntnis des Phasengleichgewichts und der Verteilung der Komponenten in den verschiedenen Phasen. In diesem Kapitel werden die Grundlagen des Phasengleichgewichts und der Messung von Phasengleichgewichten erläutert.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Für die thermodynamische Beschreibung von Absorptionsprozessen müssen zunächst einige fundamentale Zusammenhänge erläutert werden, die als physikalische Grundlagen gesehen werden können. Grundlage dieses Kapitels bilden die in der Literatur ausführlich beschriebenen Sachverhalte [BAEHR & KABELAC 2016, GMEHLING & KOLBE 1992, GMEHLING ET AL. 2012, STEPHAN ET AL. 2010 und STEPHAN ET AL. 2013], die auch in der Arbeit von DESCHERMEIER 2015 zusammengefasst wurden. In dieser Arbeit sollen die für das Verständnis notwendigen Zusammenhänge dargestellt werden. Bei weitergehenden Fragestellungen sei jedoch auf die erwähnte Fachliteratur verwiesen.

Grundlage eines jeden thermischen Trennverfahrens und der thermischen Verfahrenstechnik im Allgemeinen ist die Erzeugung eines mehrphasigen Zustands, ein inniger Austausch der auftretenden Phasen, der Phasenwechsel einer oder mehrerer Komponenten, die Einstellung eines Gleichgewichtszustands und die anschließende Trennung der beteiligten Phasen. Eine Phase beschreibt dabei "die Gesamtheit derjenigen Gebiete, wo sich Stoffeigenschaften entweder überhaupt nicht oder nur stetig, keinesfalls aber sprungartig ändern. Dabei kommt es nicht darauf an, ob die Gebiete räumlich untereinander zusammenhängen oder nicht (kontinuierliche und disperse Phase)" [MERSMANN ET AL. 2005]. Die Gibbsche Phasenregel beschreibt die Gesetzmäßigkeit, wie viele Freiheitsgrade festgelegt werden müssen, um ein System mit mehreren Komponenten und mehreren Phasen eindeutig zu bestimmen. Dabei gilt [PRAUSNITZ ET AL. 1999]

$$F = K + 2 - Ph, \tag{2.1}$$

wobei mit F die Zahl der Freiheitsgrade, mit K die Zahl der beteiligten Komponenten und mit Ph die Zahl der existierenden Phasen bezeichnet wird. Jeder Phase liegt ein Aggregatzustand zugrunde (gasförmig, flüssig oder fest), wodurch sich Gleichgewichte

zwischen Phasen mit unterschiedlichen oder gleichen Aggregatzuständen ausbilden können, wie dies zum Beispiel bei Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten der Fall ist. Betrachtet man die Gasabsorption, so sind die beteiligten Phasen gasförmig oder flüssig. Handelt es sich also beispielsweise um ein binäres Gemisch ($K = 2$) im Rahmen der Gasabsorption ($Ph = 2$, da Gas und Flüssigkeit), so beträgt die Anzahl Freiheitsgrade des Systems $F = 2$. Diese beiden Freiheitsgrade können beispielsweise Druck p und Temperatur T sein, weitere frei wählbare Zustände existieren nicht mehr. Da kein weiterer Freiheitsgrad vorhanden ist, liegen die Zusammensetzungen der beiden Phasen in Gas und Flüssigkeit eindeutig fest.

Konzentrationsmaße Die Zusammensetzung lässt sich meist mit den Molanteilen x_i oder y_i in Flüssigkeit bzw. Gasphase beschreiben, wobei verschiedene Komponenten i auftreten. Allgemein ist der Molanteil z_i (ohne Berücksichtigung der jeweiligen Phase) definiert als

$$z_i = \frac{N_i}{N}, \quad (2.2)$$

womit es dem Stoffmengenanteil der Komponente i an der gesamten Stoffmenge N gleichkommt. Wichtig ist daneben auch der Massenanteil w_i , welcher definiert ist als

$$w_i = \frac{M_i}{M}. \quad (2.3)$$

Die Umrechnung von Mol- in Massenanteil ist mit folgendem Zusammenhang einfach möglich:

$$z_i = w_i \frac{\bar{M}}{\bar{M}_i}. \quad (2.4)$$

Hierbei steht \bar{M}_i für die stoffspezifische Molmasse der Komponente i und \bar{M} für die mittlere Molmasse des Gemisches, welche sich berechnen lässt durch

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^K z_i \bar{M}_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^K \frac{w_i}{\bar{M}_i}}. \quad (2.5)$$

Sowohl für Mol- wie auch Massenanteile gilt die Schließbedingung, sodass sich die Summe der Mol- und Massenanteile in jeder Phase zu 1 addieren:

$$\sum_{i=1}^K x_i = \sum_{i=1}^K y_i = 1, \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^K w_i = 1. \quad (2.7)$$

2.2 Phasengleichgewicht

Die innere Energie U eines Gemisches ist eine Funktion von Entropie S und Volumen V , welche eine Zu- oder Abfuhr von Wärme bzw. mechanische Arbeit ermöglichen. Bei Gemischen kann sich außerdem die innere Energie durch die Änderungen der Stoffmengen N_i beeinflussen lassen. Es gilt die Fundamentalgleichung:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i. \quad (2.8)$$

Liegt ein geschlossenes System vor, d. h. es finden keine Stoffströme über die Systemgrenze statt, so ändern sich die Stoffmengen der Komponenten nicht und die innere Energie ist lediglich von S und V abhängig. Es gilt des weiteren die Gleichung [STEPHAN ET AL. 2010]:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_K). \quad (2.9)$$

Beim Vorliegen mehrerer Phasen kann jede Phase für sich als Teilsystem des Gesamtsystems betrachtet werden [STEPHAN ET AL. 2010]. Daraus lässt sich bei einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen ableiten, dass mehrere Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den beteiligten Phasen gelten. Für Ph Phasen lässt sich zeigen, dass gilt [STEPHAN ET AL. 2010]:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(Ph)} \quad \text{thermisches Gleichgewicht} \quad (2.10)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(Ph)} \quad \text{mechanisches Gleichgewicht} \quad (2.11)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(Ph)}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \text{stoffliches Gleichgewicht.} \quad (2.12)$$

Die Beziehungen in den Gleichungen (2.10) bis (2.12) müssen erfüllt sein, andernfalls liegt kein Gleichgewicht vor. Neben der selben Temperatur T in allen beteiligten Phasen muss auch der Gesamtdruck p in jeder Phase identisch sein, andernfalls finden Ausgleichsprozesse innerhalb des Systems statt. Ist darüber hinaus auch das stoffliche Gleichgewicht erfüllt, so sind die Stoffströme von einer Phase in die andere gleich groß und es finden keine Änderungen an der Zusammensetzung der Phasen statt. Das stoffliche Gleichgewicht wird durch das chemische Potential μ_i der Komponente i ausgedrückt, für welches gilt [GMEHLING ET AL. 2012]:

$$\mu_i(p, T, z_1, z_2, \dots, z_{K-1}) = \mu_{0i}(p^0, T) + \bar{R}T \ln \frac{f_i}{p^0}. \quad (2.13)$$

Das chemische Potential einer Komponente μ_i ist somit von Druck p und Temperatur T abhängig, sowie von der Gemischzusammensetzung z_i . Als Ausgangszustand wird das chemische Potential der Komponente im Reinstoff bei Bezugsdruck p^0 gewählt, das Realverhalten wird durch den zweiten Term in Gleichung (2.13) ausgedrückt. Die Fugazität f_i der Komponente kann als korrigierter Druck gesehen werden [GMEHLING ET AL. 2012].

Wird nun das chemische Potential einer Komponente wie in Gleichung (2.13) in jeder Phase berechnet und soll ebenfalls Gleichung (2.12) erfüllt sein, so ist der erste Term $\mu_{0i}(p^0, T)$ lediglich von der Temperatur T sowie dem Bezugsdruck p^0 abhängig, was durch Vorliegen des thermischen Gleichgewichts (Gleichung (2.10)) dazu führt, dass die chemischen Potentiale der Komponenten im Reinstoff gleich groß sein müssen. Damit folgt aus Gleichung (2.13), dass die Fugazitäten in beiden Phasen gleich groß sein müssen, beim Vorliegen einer Gas- und Flüssigphase also [POLING ET AL. 2001]

$$f_i^g = f_i^l, \quad (2.14)$$

auch als sog. *Isofugazitätsbeziehung* bekannt. Die Fugazität f_i kann mithilfe von Fugazitätskoeffizienten φ_i beschrieben werden, wobei gilt [PFENNIG 2004]:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{z_i p}. \quad (2.15)$$

Im Falle eines idealen Verhaltens wird φ_i zu 1, da der Fugazitätskoeffizient ein Maß für das nichtideale Verhalten ist. Aus Gleichung (2.14) folgt somit ein Zusammenhang für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei dem gilt:

$$y_i \varphi_i^g = \varphi_i^l x_i. \quad (2.16)$$

Hiermit kann das Gleichgewicht von Gasphase (Hochindex g) und Flüssigphase (Hochindex l) beschrieben werden. Eine Schwierigkeit stellt oftmals die Gewinnung der Fugazitätskoeffizienten dar, welche im folgenden Abschnitt mit Hilfe thermischer Zustandsgleichungen beschrieben werden sollen.

2.2.1 Thermische Zustandsgleichungen

Thermische Zustandsgleichungen dienen dazu, einen "Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Volumen bei vorgegebener Zusammensetzung herzustellen" [STEPHAN ET AL. 2010]. Meist wird die Zustandsgleichung als Druckgleichung geschrieben, wobei gilt:

$$p = f(T, V, N_i). \quad (2.17)$$

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl thermischer Zustandsgleichungen entwickelt, welche mehr oder weniger starke Anwendung in Industrie und Forschung erlangt haben. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf sehr gebräuchliche Gleichungen eingegangen werden, die in folgenden Kapiteln teils auch für die theoretischen Untersuchungen angewandt werden.

Ideales Gasgesetz Als einfachste thermische Zustandsgleichung kann das ideale Gasgesetz aufgefasst werden, das jedoch keine realen Effekte miteinbezieht und keine

Flüssigkeiten abbilden kann. Vor allem bei moderaten Drücken und hohen Temperaturen hat es jedoch speziell für erste Abschätzungen des thermischen Verhaltens eine Berechtigung. Es gilt

$$pV = N\bar{R}T \quad (2.18)$$

oder umgeformt

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{V}} \quad (2.19)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante $\bar{R} = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmolK}}$. Die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander werden bei dieser Betrachtung vernachlässigt, sowie die Stöße der Moleküle als ideal angesehen.

Van-der-Waals-Gleichung Bereits im Jahr 1873 wurde von Van der Waals ein Vorschlag unterbreitet, wie das reale Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten abgebildet werden kann. Es gilt [VAN DER WAALS 1873]

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \quad (2.20)$$

was formal eine Erweiterung des idealen Gasgesetzes darstellt. Aufgrund der Abhängigkeit von \bar{V} in dritter Potenz spricht man oftmals von *kubischen Zustandsgleichungen*, welche in der Verfahrenstechnik weite Verbreitung gefunden haben. Der Parameter a beschreibt die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen, was dazu führt, dass der Term $\frac{a}{\bar{V}^2}$ als "Binnendruck" bezeichnet werden kann [PFENNIG 2004]. Der Parameter b stellt das sog. Co-Volumen dar, was als "molares Eigenvolumen der Moleküle" [PFENNIG 2004] gedeutet werden kann. Hiermit können also die abstoßenden Kräfte zwischen den Molekülen wiedergegeben werden [GMEHLING & KOLBE 1992].

Die Parameter a und b sind stoffspezifische Größen, die für jeden Reinstoff ermittelt werden müssen. Bei Systemen mit mehreren Komponenten müssen aus den Reinstoffgrößen dann Gemischparameter berechnet werden, die sich aus den Reinstoffwerten a_i und b_i ermitteln lassen. Für die van-der-Waals-Gleichung verwendet man oftmals [PFENNIG 2004]

$$a = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K z_i z_j a_{ij} \quad (2.21)$$

und

$$b = \sum_{i=1}^K z_i b_i. \quad (2.22)$$

Für die Berechnung von b haben sich daneben auch andere Berechnungsregeln entwickelt, die bei DESCHERMEIER 2015 zusammengefasst wurden. Es hat sich als zielführend

erwiesen, den Wert von a_{ij} mit Hilfe des Wechselwirkungsparameters k_{ij} zu berechnen [STEPHAN ET AL. 2010]:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) . \quad (2.23)$$

Mit Hilfe des Parameters k_{ij} steht eine Anpassungsmöglichkeit der Gleichung an reale experimentelle Daten zur Verfügung und wurde bereits vielfach in der Literatur aufgegriffen und für oft verwendete Stoffsysteme tabelliert. Für k_{ij} wurden darüber hinaus auch unterschiedliche Modelle entwickelt, mit denen der Parameter abhängig vom Stoffsystem vorausberechnet werden kann. Für weitergehende Informationen sei KONTOGEOGIS & FOLAS 2010 empfohlen. Im Folgenden werden weitere etablierte thermische Zustandsgleichungen erläutert, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Daneben gibt es in der Literatur eine Vielzahl neuerer und weiter entwickelter Zustandsgleichungen, die teilweise auch bereits Einzug in die gängigen Prozesssimulatoren gefunden haben.

Soave-Redlich-Kwong Als Weiterentwicklung der von REDLICH & KWONG 1948 entwickelten thermischen Zustandsgleichung hat sich in den folgenden Jahrzehnten ein von SOAVE 1972 postulierter Ansatz bewährt. Diese thermische Zustandsgleichung wird aus diesem Grund auch thermische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) genannt. Es gilt [SOAVE 1972]:

$$p = \frac{\bar{R} T}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V} (\bar{V} + b)} . \quad (2.24)$$

Für a und b können oben genannte Mischungsregeln angewandt werden (vgl. Gleichungen (2.21) und (2.22)). Für die Reinstoffparameter gelten die temperaturabhängigen Zusammenhänge

$$a_{ii} = 0.42748 \frac{\bar{R}^2 T_{ki}^2}{p_{ki}} \alpha_i(T) \quad (2.25)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + (0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2) (1 - T_{ri}^{0.5}) \right] \quad (2.26)$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ki}} \quad (2.27)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{\bar{R} T_{ki}}{p_{ki}} . \quad (2.28)$$

Die thermische Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong zeichnet sich dadurch aus, dass die Gemischparameter abhängig von den kritischen Daten (p_{ki} und T_{ki}) der Reinstoffe sind. Ebenfalls wird der azentrische Faktor ω_i , auch Pitzer-Faktor genannt, eingeführt [STEPHAN ET AL. 2010]. Der Term T_{ri} steht dabei für die sog. *reduzierte* Temperatur, welche als Maß für den Abstand vom kritischen Zustand der Komponente angesehen werden kann.

Für den Fugazitätskoeffizienten φ_i der Komponente i im Gemisch lässt sich folgender formelmäßiger Ausdruck finden, welcher für die Auswertung der Isofugazitätsbeziehung in Gleichung (2.16) benötigt wird [GMEHLING ET AL. 2012]:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & -\ln \frac{p \bar{V}}{\bar{R} T} + \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_i}{\bar{V} - b} - \frac{2 \sum_{j=1}^K z_j a_{ji}}{\bar{R} T b} \ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \\ & + \frac{b_i a}{\bar{R} T b^2} \left(\ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} - \frac{b}{b + \bar{V}} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Peng-Robinson Eine sehr ähnlich aufgebaute thermische Zustandsgleichung wurde von PENG & ROBINSON 1976 (PR) entwickelt und erweitert den kubischen Ansatz:

$$p = \frac{\bar{R} T}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (2.30)$$

$$a_{ii} = 0.45724 \frac{\bar{R}^2 T_{ki}^2}{p_{ki}} \alpha_i(T) \quad (2.31)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \right) \left(1 - T_{ri}^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.32)$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ki}} \quad (2.33)$$

$$b_i = 0.0778 \frac{\bar{R} T_{ki}}{p_{ki}}. \quad (2.34)$$

DESCHERMEIER 2015 hat aus der thermischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson einen Ausdruck für den Fugazitätskoeffizienten φ_i der Komponente i im Gemisch berechnet:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{b_i}{\bar{V} - b} + \frac{1}{\sqrt{2} b \bar{R} T} \ln \frac{\bar{V} + b(1 + \sqrt{2})}{\bar{V} + b(1 - \sqrt{2})} \left(\frac{a b_i}{2b} - \sum_{j=1}^K z_j a_{ji} \right) \\ & - \frac{a b_i \bar{V}}{\bar{R} T b (\bar{V}^2 + 2 \bar{V} b - b^2)} - \ln \frac{p \bar{V}}{\bar{R} T}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Neben den in dieser Arbeit gezeigten thermischen Zustandsgleichungen wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl anderer Ansätze entwickelt, die in dieser Arbeit jedoch nicht dargestellt werden. Bei weitergehendem Interesse sei KONTOTGEORGIS & FOLAS 2010 und POLING ET AL. 2001 empfohlen.

2.2.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle

Eine weitere Möglichkeit, Phasengleichgewichte und die Zusammensetzung der Phasen zu berechnen, erfolgt über die Anwendung von Aktivitätskoeffizientenmodellen. Nach STEPHAN ET AL. 2010 gilt

$$\frac{f_i}{f_{0i}} = \frac{z_i \varphi_i}{\varphi_{0i}}. \quad (2.36)$$

Mit der Definition

$$\frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} = \frac{f_i}{z_i f_{0i}} = \gamma_i \quad (2.37)$$

wird der sog. Aktivitätskoeffizient γ_i definiert, der als Verhältnis von Fugazitätskoeffizient φ_i der Komponente i im Gemisch und Fugazitätskoeffizient φ_{0i} der Komponente i als Reinstoff gesehen werden kann. Verhält sich eine Komponente im Gemisch ideal, so gilt $\gamma_i = 1$. Liegen eine Flüssig- und eine Gasphase vor, so wird die Gasphase weiterhin mit dem in Gleichung (2.15) gefundenen Ausdruck berechnet, wonach gilt:

$$f_i^g = \varphi_i^g y_i p. \quad (2.38)$$

Die Flüssigphase jedoch wird mittels des Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben:

$$f_i^l = x_i \gamma_i^l f_{0i}^l. \quad (2.39)$$

Es muss somit ein Ausdruck für die Fugazität f_{0i}^l der Komponente i im flüssigen Reinstoff gefunden werden. Dies stellt in der Praxis oftmals ein Problem dar, weil die von Druck und Temperatur abhängige Standardfugazität f_{0i}^l der Komponente im Reinstoff oftmals bei den Prozessbedingungen des Systems gar nicht als flüssiger Reinstoff vorliegen kann. Hierbei ist im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Absorption von CO_2 in physikalischen Waschmitteln die Komponente CO_2 zu nennen, die bei moderaten Drücken und im Vergleich zum Siedepunkt hohen Temperaturen nur gasförmig als Reinstoff vorliegt (kritische Temperatur $T_k = 304.13 \text{ K}$). Die Standardfugazität f_{0i}^l kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, je nachdem, worauf Sie bezogen wird und wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Standardfugazität reine Flüssigkeit Wird die reine Flüssigkeit als Referenzzustand gewählt, so ergibt sich das sog. *verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz*, welches einen Zusammenhang zwischen den Fugazitäten von Gas- und Flüssigphase herstellt [STEPHAN ET AL. 2010]:

$$y_i p \varphi_i^g = \gamma_i^l x_i p_{si} \varphi_{si} P_{0i} y_i. \quad (2.40)$$

Hierbei gilt für die Standardfugazität f_{0i}^l in Gleichung (2.39):

$$f_{0i}^l = p_{si} \varphi_{si} Poy_i. \quad (2.41)$$

Die Standardfugazität f_{0i}^l entspricht somit in erster Näherung dem Sättigungsdampfdruck der Komponente i bei Systemdruck und -temperatur. Es werden zwei Korrekturen eingeführt, die gewährleisten, die vereinfachte Beschreibung an reale Bedingungen anzupassen. So wird mit φ_{si} erreicht, dass das wahre Verhalten des gesättigten Gases vom Verhalten des idealen Gases abweicht und mit Hilfe der sog. *Poynting-Korrektur* Poy_i findet eine Druckanpassung statt. [STEPHAN ET AL. 2010]

In vielen Fällen kann ideales Gasverhalten angenommen werden, wodurch sich mit $\varphi_{si} = 1$ und $\varphi_i^g = 1$ eine Vereinfachung von Gleichung (2.40) ergibt. Oftmals ist es darüber hinaus möglich, den Einfluss der Poynting-Korrektur Poy_i zu vernachlässigen, wenn die Differenzen zwischen Sättigungsdampfdruck p_{si} und dem Systemdruck p hinreichend klein sind. [DESCHERMEIER 2015]

Es ergibt sich somit das *erweiterte Raoult'sche Gesetz*, wobei für die Standardfugazität f_{0i}^l in Gleichung (2.39) gilt:

$$y_i p = \gamma_i^l x_i p_{si}. \quad (2.42)$$

Falls auch die Flüssigphase als ideales Gemisch betrachtet wird und somit $\gamma_i = 1$ gilt, so findet das *Raoult'sche Gesetz* Anwendung:

$$y_i p = x_i p_{si}. \quad (2.43)$$

Das *Raoult'sche Gesetz* in den hier beschriebenen Varianten kann am besten dann eingesetzt werden, wenn die Komponenten in großem Anteil in beiden Phasen vorliegen und sich damit vergleichsweise große Molanteile einstellen. Ist hingegen die Zusammensetzung der Phasen sehr unterschiedlich, so bietet sich ein anderer Referenzzustand an, der im nachfolgenden Abschnitt genauer erläutert wird.

Standardfugazität unendliche Verdünnung Bei vielen verfahrenstechnischen Prozessen, wie beispielsweise der Gasabsorption, sind die verschiedenen Komponenten in den beteiligten Phasen sehr ungleichmäßig verteilt. So kann es vorkommen, dass eine Komponente einen sehr großen Molanteil in der Gasphase hat, jedoch aufgrund vergleichsweise geringer Löslichkeit in der Flüssigkeit nur in geringem Molanteil dort vorliegt. In diesem Fall bietet es sich an, für die Standardfugazität den Zustand der unendlichen Verdünnung zu wählen. Zu Grunde liegt auch hier die in Gleichung (2.14) dargestellte Isofugazitätsbeziehung. Die Gasphase wird weiterhin mit Hilfe von Fugazitätskoeffizienten beschrieben. Insbesondere beim Vorliegen eines überkritischen Zustandes einer oder mehrerer Komponenten wird die Standardfugazität der unendlichen Verdünnung gewählt [GMEHLING & KOLBE 1992]. Dies hat den Hintergrund, dass im Vergleich zu der im vorherigen Abschnitt verwendeten Standardfugazität der reinen

Flüssigkeit bei überkritisch vorliegenden Komponenten eine reine Flüssigphase bei der gewählten Temperatur sowie dem herrschenden Druck nicht existieren kann.

Es wird ein sog. rationeller Aktivitätskoeffizient eingeführt, welcher in Anlehnung an Gleichung (2.37) definiert wird mit dem Zustand der unendlichen Verdünnung als Referenz, welcher durch den Fugazitätskoeffizienten φ_i^∞ ausgedrückt wird. BAEHR & KABELAC 2016 beschreiben dies mit

$$\gamma_i^* = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^\infty}. \quad (2.44)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.39) gilt somit

$$f_i^l = x_i \gamma_i^* p \varphi_i^\infty. \quad (2.45)$$

Es wird darüber hinaus ein druck- und temperaturabhängiger *Henry*-Koeffizient definiert, welcher beschrieben wird als

$$H_{ij}^*(p, T) = p \varphi_i^\infty, \quad (2.46)$$

wodurch sich Gleichung (2.45) schreiben lässt als

$$f_i^l = x_i \gamma_i^* H_{ij}^*(p, T) \quad (2.47)$$

und aus der Isofugazitätsbeziehung das *verallgemeinerte Henrysche Gesetz* ableiten lässt:

$$y_i p \varphi_i^g = x_i \gamma_i^* H_{ij}^*(p, T). \quad (2.48)$$

Bei mäßigen Drücken kann die Druckabhängigkeit des Henry-Koeffizienten vernachlässigt werden [STEPHAN ET AL. 2010]. Die doppelte Indizierung ij wird für die Löslichkeit der Komponente i in einer Flüssigkeit bestehend aus Komponente j gewählt. Nachdem die Komponente i nur sehr gering in Komponente j gelöst vorliegt, folgt aus der Grenzwertbetrachtung $\gamma_i^* = 1$ [LUCKAS & KRISSMANN 2001] und somit ergibt sich das *erweiterte Henrysche Gesetz* zu

$$y_i p \varphi_i^g = x_i H_{ij}(T). \quad (2.49)$$

Zur besseren Lesbarkeit wird im Folgenden der temperaturabhängige Henry-Koeffizient mit H_{ij} bezeichnet, wie dies auch bei CARROLL 1991 beschrieben wird. Wird die Gasphase darüber hinaus als ideal betrachtet, folgt $\varphi_i^g = 1$ und damit schließlich

$$y_i p = x_i H_{ij}, \quad (2.50)$$

was als *Henrysches Gesetz* bezeichnet wird. Der Partialdruck der Komponente i ergibt sich also als Produkt des Molanteils x_i der Komponente i in der Flüssigkeit und dem temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten H_{ij} .

Ist der Anteil der Komponente i in der Gasphase sehr dominant gegenüber der Komponente j (also $y_i \rightarrow 1$), so lässt sich durch die Annahme, dass die Komponente j nicht in die Gasphase übergeht, Gleichung (2.50) vereinfachen zu

$$p = x_i H_{ij}. \quad (2.51)$$

Der Henry-Koeffizient H_{ij} lässt sich somit als Löslichkeitskennwert interpretieren. So gilt je kleiner der Wert des Henry-Koeffizienten für ein Stoffsystem ist, umso besser ist die Gaslöslichkeit. Auf verschiedene Löslichkeitskennwerte wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen und die in dieser Arbeit verwendeten Kennzahlen der Gaslöslichkeit dargestellt.

2.2.3 Gaslöslichkeit

Unter dem Begriff *Gaslöslichkeit* wird im Rahmen dieser Arbeit die Fähigkeit eines flüssigen Waschmittels zur Aufnahme einer gasförmigen Komponente (hier CO_2) verstanden. An ein Waschmittel werden dabei verschiedene Kriterien angelegt, welche die Qualität eines flüssigen Waschmittels beschreiben und bei der Auswahl eines geeigneten Waschmittels für den Anwendungsfall behilflich sind. SATTLER & FEINDT 1995 fassen dies unter anderem wie folgt zusammen:

- gute Löslichkeit der Schlüsselkomponente im Waschmittel
- hohe Selektivität gegenüber des zu lösenden Gases
- einfache Regenerierbarkeit des Waschmittels
- niedriger Dampfdruck des Waschmittels bei Absorptionsbedingungen
- moderater Siedepunkt für die Trennung der Komponenten des beladenen Waschmittels
- niedrige Viskosität des Waschmittels
- ungiftig
- chemische und thermische Stabilität des Waschmittels.

Im Rahmen dieser Arbeit soll speziell auf die Beurteilung der Gaslöslichkeit im Waschmittel eingegangen werden. Dies kann durch unterschiedliche Kennzahlen beschrieben werden, die oftmals ineinander umrechenbar sind. Grundlage einer jeden Kennzahl ist ein jeweiliger Bezugszustand, also die Angabe, wieviel Gas sich pro Menge, Masse oder Volumen eines Waschmittels absorbieren lässt. Aufgrund teils sehr verschiedener Dichten einzelner Waschmittel zueinander, kann durch die Angabe eines Löslichkeitskennwertes alleine nur schwer eine Aussage über die Tauglichkeit als Absorptionsmittel getroffen werden.

Für die Beurteilung der Löslichkeit in flüssigen Waschmitteln wurden in der Vergangenheit mehrere Kennzahlen entwickelt, welche die Gaslöslichkeit bei Standardbedingungen ($T = 273.15 \text{ K}$ und $p = 1.013 \text{ bar}$) angeben. Ebenso möglich ist eine

rein temperaturabhängige Beschreibung durch die Einbeziehung des vorherrschenden (Partial-)Druckes. Von CLEVER & BATTINO 2010 wurde eine Übersicht über verschiedene Kennwerte der Löslichkeit gegeben, die auch von ESCHENBACHER 2015 aufgegriffen und zusammengefasst wurde. Im Folgenden werden diese erläutert und einige Schwierigkeiten bei der Beschreibung von Gaslöslichkeiten dargestellt.

In Abschnitt 2.1 wurden bereits einige Konzentrationsmaße erwähnt, die zur Beurteilung der Gaslöslichkeit und damit der Qualität eines Waschmittels bei der Gasabsorption herangezogen werden können. Bei Angabe des vorherrschenden Druckes und der Temperatur kann beispielsweise der Molanteil x_i aus Gleichung (2.2) oder der Massenanteil w_i aus Gleichung (2.3) herangezogen werden. Ebenso möglich ist die Angabe einer molaren Konzentration

$$c_i = \frac{N_i}{V}, \quad (2.52)$$

was der gelösten Stoffmenge der Komponente i pro Volumen V entspricht. Charakteristisch für alle drei bisher angesprochenen Größen ist, dass die gelöste Stoffmenge oder Masse des Gases auf die Gesamtheit der flüssigen Phase bezogen wird. Dies ist jedoch problematisch, da durch eine Druckzunahme und einer damit erhöhten Gaslöslichkeit auch die Grundgesamtheit der Flüssigkeit ansteigt und die Masse, das Volumen und die Stoffmenge durch die Aufnahme weiterer Moleküle ansteigt. Dieses Problem kann durch die Angabe einer Beladung umgangen werden, bei dem das absorbierte Gas auf das reine Waschmittel bezogen wird. Die Umrechnung erfolgt dabei bei einer molbezogenen Größe mit

$$X_i = \frac{x_i}{1 - x_i} \quad (2.53)$$

und bei massenbezogenen Werten mit

$$W_i = \frac{w_i}{1 - w_i}. \quad (2.54)$$

Formal gelten die Gleichungen (2.53) und (2.54) nur für binäre Systeme. Setzt sich das Waschmittel aus mehreren Komponenten zusammen, so können die beiden Gleichungen auch bei diesen Mehrstoffsystemen Verwendung finden, da dann das zusammengesetzte Waschmittel als eine Komponente betrachtet wird.

Es existieren einige weitere, von der Gesamtheit der Flüssigkeit unabhängige Größen. Bezugsgröße ist dabei jeweils das reine Waschmittel WM . Als Molalität b_i wird die absorbierte Stoffmenge an Gas N_i bezogen auf die Masse des Waschmittels M_{WM} bezeichnet:

$$b_i = \frac{N_i}{M_{WM}}. \quad (2.55)$$

Ebenso oftmals benutzt wird der Bunsenkoeffizient α_i , welcher das Volumen des absorbierten Gases bei Normbedingungen (Druck $p_N = 1.013$ bar, Temperatur $T_N = 273.15$ K)

auf das Volumen des Waschmittels bei einem Partialdruck des Absorptivs $p_i = 1.013$ bar bezieht:

$$\alpha_i = \frac{V_{Ni}}{V_{WM}}. \quad (2.56)$$

Die Einschränkung auf den Partialdruck $p_i = 1.013$ bar stellt eine Abschwächung der Aussagekraft des Bunsenkoeffizienten dar, da beim Vorliegen eines nichtlinearen Verhaltens zwischen Druck und Gaslöslichkeit keine belastbaren Daten abgeleitet werden können. Der technische Löslichkeitskoeffizient λ'_{ij} bezieht diesen Umstand mit ein. Es gilt:

$$\lambda'_{ij} = \frac{V_{Ni}}{M_{WM} p_i}, \quad (2.57)$$

wodurch sich dieser Koeffizient über den kompletten Konzentrationsbereich angeben lässt. Nachdem die Variable V_{Ni} lediglich ein anderer Ausdruck für eine Stoffmenge N_i ist, entsprechend dem Volumen bei Standardbedingungen, kann auch die Stoffmenge N_i auf die Masse des Waschmittels M_{WM} und den Partialdruck des Absorptivs p_i bezogen werden. Somit ergibt sich der technische Löslichkeitskoeffizient in seiner molaren Form zu

$$\lambda_{ij} = \frac{N_i}{M_{WM} p_i}. \quad (2.58)$$

Ist wie schon bei Gleichung (2.51) der Partialdruck p_i hinreichend nahe am Gesamtdruck p , so kann in Gleichung (2.58) $p_i = p$ ersetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Angaben zur Gaslöslichkeit sowohl mol- wie auch massenbezogen gemacht. Als einfachste Form eines molbezogenen Kennwertes kommt beispielsweise der Henry-Koeffizient aus Gleichung (2.50) in Betracht. Gegenläufig zu den in den Gleichungen (2.52) bis (2.58) dargestellten Löslichkeitskennwerte bedeutet ein niedriger Henry-Koeffizient eine gute Gaslöslichkeit der Komponente im flüssigen Waschmittel. In Analogie zu Gleichung (2.58) wird an dieser Stelle ein molbezogener Löslichkeitskoeffizient κ_i eingeführt, der wie folgt definiert ist:

$$\kappa_{ij} = \frac{N_i}{N_{WM} p_i} = \frac{X_i}{p_i} = \frac{x_i}{p_i (1 - x_i)} \quad (2.59)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird oftmals von molbezogener sowie massenbezogener Gaslöslichkeit gesprochen, welche ermöglichen, die Gesamtheit des gelösten Gases auf die Molmenge oder die Masse des Waschmittels zu beziehen. Auf daraus abgeleitete Löslichkeitskennwerte wird in Abschnitt 4.2 detaillierter eingegangen.

Im nachfolgenden Abschnitt wird nun die praktische Bedeutung der Gaslöslichkeit bei der Absorption aus Gasströmen in Waschmitteln genauer dargestellt und nach einer detaillierten Beschreibung des Gesamtprozesses der Absorption und Desorption aktuelle Forschungsthemen aufgegriffen.

2.3 Stand der Technik bei der Gasabsorption

Die Gasabsorption ist eine *Unit Operation*, bei dem lösliche Komponenten eines Gasstromes in einer Flüssigkeit gelöst werden [PERRY & GREEN 2008]. In dieser Arbeit werden unterschiedliche Waschmittel bei der Gasabsorption von CO_2 betrachtet, und die Gaslöslichkeit in Reinstoffen und Mischungen dieser Waschmittel untersucht. Besonders die Absorption von CO_2 und anderer Sauer gases (z. B. Schwefelwasserstoff H_2S) aus Rauchgas- oder Synthesegasströmen ist ein wichtiges verfahrenstechnisches Problem in heutiger Zeit.

Vor allem in den letzten Jahrzehnten sind experimentelle Untersuchungen immer mehr zurückgedrängt worden, und es wurden wenige neue Apparaturen und Messmethoden entwickelt. In dieser Arbeit sollen die Gaslöslichkeiten von CO_2 in physikalischen Waschmitteln untersucht werden. Im Speziellen soll auf die drei Stoffkategorien Alkohole, Ketone und Glykoether eingegangen werden. Diese stellen weitverbreitete Waschmittel bei der Gasabsorption dar.

Nachdem in den vergangenen Jahren oftmals der Fokus in der Prozess- und Anlagentechnik auf simulative Verfahren zur Gewinnung von Stoffdaten gelegt wurde wie bei SACHSENHAUSER 2015, soll in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf experimentelle Untersuchungen gelegt werden. Oftmals sind experimentelle Untersuchungen aufgrund von Unzulänglichkeiten bei der Versuchsdurchführung oder Komplexität der Messungen nur mit großen Abstrichen möglich, was auch einen deutlichen finanziellen Mehraufwand bedeuten kann. Gerade bei großangelegten Screenings unterschiedlicher Waschmittel für die Gasabsorption sind theoretische Methoden wie beispielsweise *COSMO-RS* ein vielversprechender Ansatz [ECKERT & KLAMT 2002]. Hiermit kann es gelingen, in vergleichsweise kurzer Zeit, eine Vielzahl an Waschmitteln auf ihre Eignung als Absorptionsmittel zu überprüfen und damit ein für die Absorption besonders günstiges Gas-Flüssig-Gleichgewicht zu finden. Da jedoch theoretische, prädiktive Verfahren immer die Realität nur bis zu einem gewissen Maße abbilden können, sind auch experimentelle Untersuchungen notwendig, um belastbare Aussagen über thermodynamische Stoffdaten treffen zu können.

In diesem Abschnitt wird zunächst auf einen idealisierten Absorptionsprozess eingegangen, bevor zwei weitverbreitete kommerzielle Absorptionsverfahren kurz vorgestellt werden. Diese beiden Prozesse bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit untersuchten Waschmittel bei der Gasabsorption.

2.3.1 Absorptionsprozesse

Allgemein lässt sich die Absorption als selektiver Lösevorgang eines Gases in einem flüssigen Waschmittelstrom beschreiben. Dieser Prozess und die meist dazugehörige Reinigung des Waschmittels findet in einem kombinierten Absorptions- und Desorptionsprozess statt. Nach der Absorption in einer oder mehrerer Kolonnen wird das

beladene Waschmittel in einer Desorptionskolonne vom gelösten Gas gereinigt und steht der Absorption wieder als Waschmittel zur Verfügung.

Ein idealisierter kombinierter Absorptionsprozess ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Der beladene Rohgasstrom, bestehend aus dem Absorptiv (B) und dem Trägergas (T), wird in einer Absorptionskolonne im Gegenstrom zu einem flüssigen Waschmittelstrom (W) (Absorptionsmittel) geführt. Dabei tritt selektiv die zu entfernende Komponente in die Flüssigkeit über. Die Absorption ist hierbei bei niedriger Temperatur und hohem Druck begünstigt. Der gereinigte Gasstrom, bestehend aus dem reinen Trägergas (T), tritt am Kopf der Kolonne aus und verlässt den Prozess. Im Sumpf der Kolonne wird nun der beladene Waschmittelstrom (W+B) abgeführt und nach Druckerniedrigung und Temperaturerhöhung der Desorptionskolonne zugeführt.

Am Sumpf des Desorbers wird die Kolonne beheizt und dabei das Fluid partiell verdampft. Der aufsteigende Gasstrom führt das vormals absorbierte Gas am Kopf der Kolonne ab. Die in Abbildung 2.1 dargestellte Desorberkolonne entspricht somit einer Rektifikationskolonne ohne Kopfkondensator. Möglich ist an dieser Stelle ebenso die Ausführung mit Kopfkondensator und einer (partiellen) Kondensation des Gasstromes sowie Rücklauf in die Kolonne. Da das Druckniveau im Desorber niedriger als im Absorber liegt, wird der Druck mittels einer Pumpe auf den Druck im Absorber angehoben. Da die Temperatur des den Desorbersumpf verlassenden Stromes höher liegt als die Temperatur im Absorber, können durch Wärmeintegration die beiden die Kolonnen verlassenden Ströme energetisch genutzt werden. Oftmals erfolgt eine weitere Abkühlung des Waschmittels, bevor der Strom abermals der Absorptionskolonne zugeführt wird.

Dieser idealisierte Prozess stellt das Grundprinzip vieler Absorptions- und Desorptionsverfahren dar. In der Praxis wird speziell beim Vorliegen komplexerer Gasgemische die Absorption in mehreren Kolonnen durchgeführt, womit eine selektive Auftrennung des Gasstroms bewerkstelligt werden kann.

Generell gibt es neben dem dargestellten Prozess noch weitere Möglichkeiten, ein Waschmittel zu regenerieren. In Abbildung 2.2 sind die Varianten dargestellt, mit denen ein absorbiertes Gas aus einem beladenen Waschmittel entfernt werden kann. In Möglichkeit (A) wird mittels einer Druckerniedrigung das gelöste Gas aus dem Waschmittel ausgetrieben und damit entfernt. Bei (B) wird im Desorber ein Inertgas eingeleitet, womit das Gas aus dem beladenen Waschmittel gestrippt werden kann. Als dritte Variante steht bei (C) ein Energieeintrag mittels eines Reboilers im Desorber und Wärmeintegration des beladenen und regenerierten Waschmittelstroms im Mittelpunkt. Beim idealisierten Absorptions-/Desorptionsprozess in Abbildung 2.1 werden die Varianten (A) und (C) gekoppelt.

Im Allgemeinen lassen sich bei der Absorption physikalische und chemische Absorptionsverfahren unterscheiden. Während bei der physikalischen Absorption die Aufnahme des Gases in der Flüssigkeit lediglich aufgrund physikalischer Wechselwirkungen erfolgt, findet bei der chemischen Absorption nach einer vorgelagerten physikalischen Absorption eine chemische Reaktion zwischen Absorptiv und Waschmittel statt. Vorteil des

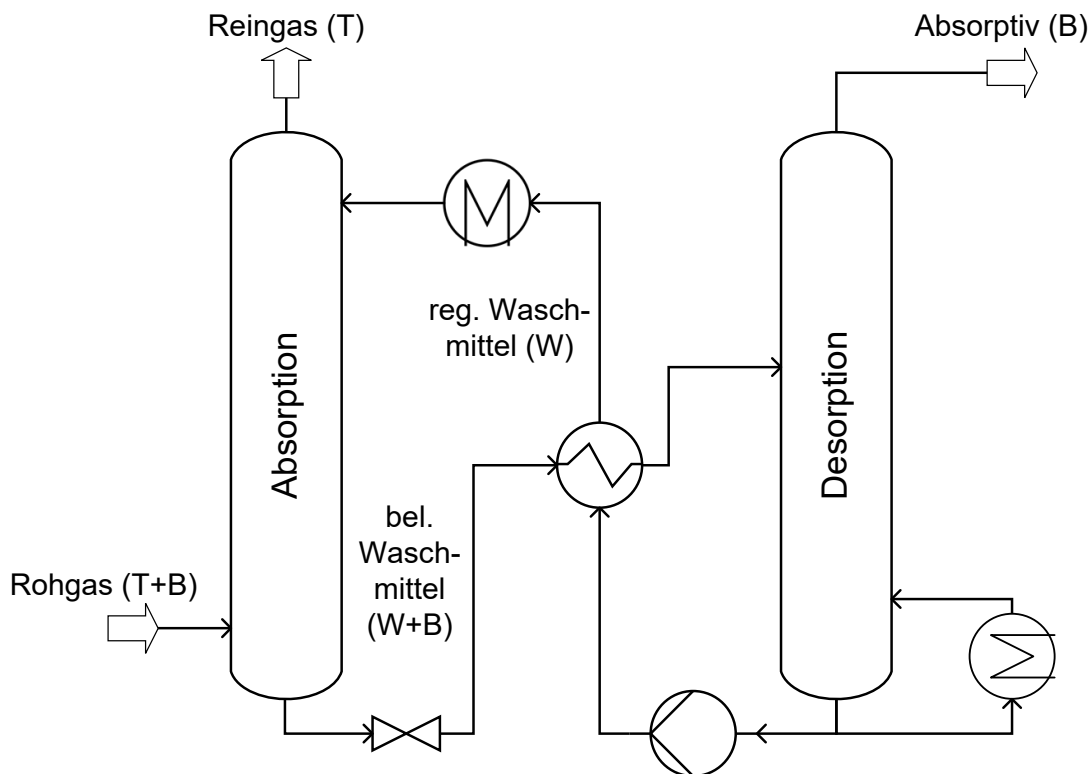


Abbildung 2.1: Kombiniertes Absorptions-/Desorptionsprozess (frei nach BAERNS ET AL. 2013)

letzten genannten Verfahrens ist die meist deutlich erhöhte Kapazität und damit Aufnahmefähigkeit des Waschmittels im Vergleich zu rein chemischen Verfahren. Diese Kapazität ist jedoch begrenzt und somit ist ab einer bestimmten Beladung keine weitere Absorption mehr möglich. Im Rahmen dieser Arbeit sollen lediglich physikalische Waschmittel untersucht werden, wonach sich nach Gleichung (2.50) ein linearer Zusammenhang zwischen Druck p und dem Molanteil x_i der gelösten Komponente i ergibt.

In Abbildung 2.3 sind mehrere kommerzielle Absorptionsverfahren für die Entfernung von CO_2 aus einem Gasstrom vergleichend dargestellt. Zu erkennen ist der lineare Zusammenhang zwischen Beladung und dem Partialdruck von CO_2 bei den physikalischen Absorptionsprozessen Rectisol[®], Purisol[®] und Selexol[™]. Auf einen Teil dieser Verfahren wird später noch vertiefend eingegangen. Im Gegensatz dazu stehen chemische Waschmittel wie aMDEA[®]- und Monoethanolamin (MEA)-Lösungen, bei denen der bei niedrigen Partialdrücken zunächst beobachtbare Performancevorteil gegenüber rein physikalischen Waschmitteln bei höheren Drücken nicht mehr vorliegt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 2.3 dargestellten Verfahren auf deutlich unterschiedlichen Temperaturniveaus durchgeführt werden und die reine Betrachtung der massenbezogenen Beladungen in Abhängigkeit vom Partialdruck von CO_2 zu kurz greift. Vielmehr muss ebenso eine energetische Betrachtung durchgeführt und damit schließlich der Energiebedarf des Prozesses ermittelt werden. Ebenso bleibt festzuhalten, dass die eingesetzten Waschmittel aufgrund ihrer Molmasse völlig andere Bezugsniveaus darstellen, wenn die Massenbeladung des Waschmittels berechnet wird.

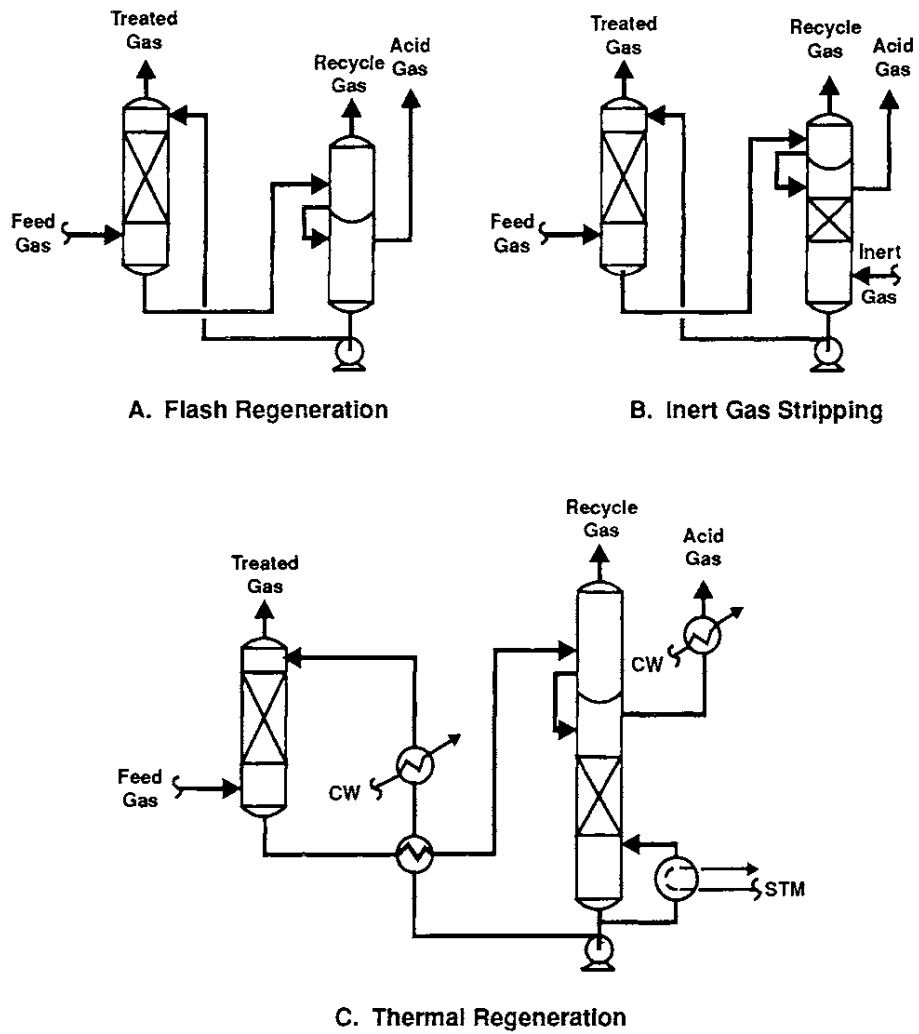


Abbildung 2.2: Verschiedene Arten der Waschmittelregeneration [KOHL & NIELSEN 1997]

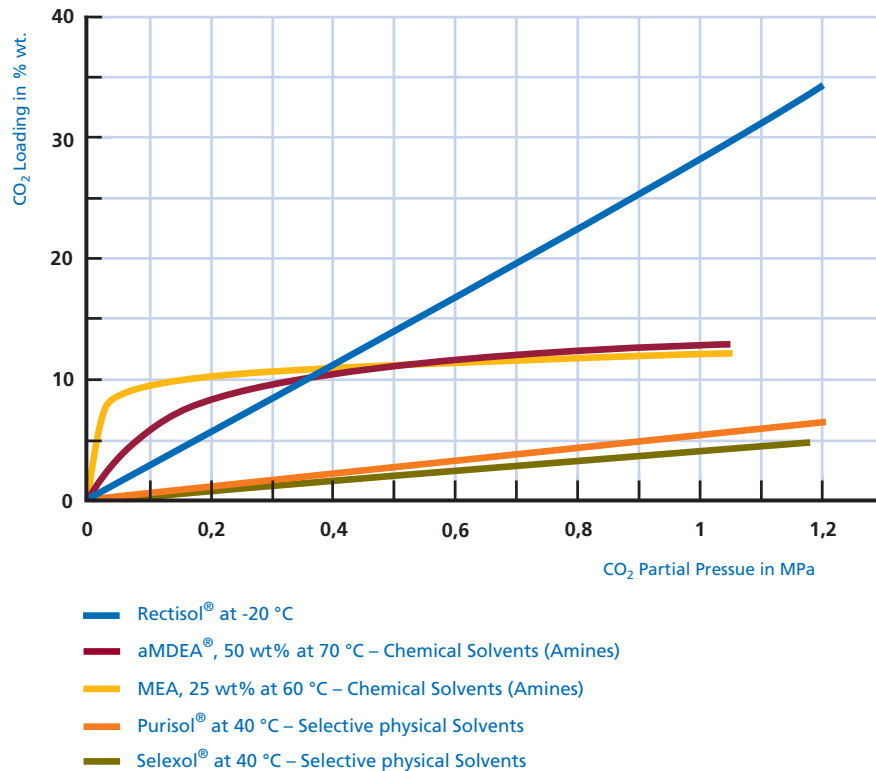


Abbildung 2.3: Vergleich unterschiedlicher Absorptionsverfahren [LURGI GMBH 2008]

Würde die Berechnung mit einer molaren Beladung durchgeführt, so würden sich die erhaltenen Verläufe deutlich von den in Abbildung 2.3 dargestellten unterscheiden. Auf die Problematik massen- und molbezogener Gaslöslichkeiten wird in dieser Arbeit in späteren Abschnitten noch genauer eingegangen und vergleichende Kriterien entwickelt. Im Folgenden wird kurz auf einen Teil der in Abbildung 2.3 dargestellten physikalischen Waschmittel und die dazugehörigen kommerziellen Prozesse eingegangen.

2.3.1.1 Rectisol®-Prozess

Der Rectisol®-Prozess ist ein von den Firmen *Linde AG* und *Lurgi GmbH* entwickeltes Verfahren zur Entfernung von Sauer gasen aus Gasströmen mit dem Waschmittel Methanol [KOHL & NIELSEN 1997]. Die Gaswäsche wird hier meist bei einer Temperatur von $T = -40\text{ °C}$ bis -15 °C durchgeführt [APPL 2012], wobei das Temperaturniveau deutlich unter denen anderer physikalischer Waschmittel liegt [KOHL & NIELSEN 1997]. Der Rectisol®-Prozess entstand als Alternative zur bis dahin oftmals eingesetzten Druckwasserwäsche, da die Löslichkeit von CO_2 in Methanol im Vergleich zu der in Wasser ein Vielfaches beträgt. Ebenso kann der Waschmittelumlauf auf $\frac{1}{20}$ oder weniger im Vergleich zur Druckwasserwäsche gesenkt werden [HERBERT 1956].

Aufgrund des im Vergleich zu anderen physikalischen Waschmitteln hohen Dampfdruckes von Methanol müssen niedrige Einsatztemperaturen gewählt werden, um eine übermäßige Verdampfung von Methanol zu verhindern. Die Viskosität des Waschmittels ist jedoch

auch bei diesen Temperaturen im Vergleich zu anderen physikalischen Waschmitteln als gering einzuschätzen [KOHL & NIELSEN 1997].

Methanol weist als physikalisches Waschmittel für die Behandlung sauergasreicher Ströme einige Besonderheiten auf. KOHL & NIELSEN 1997 beschreiben, dass es durch den Rectisol[®]-Prozess ebenso gelingt, störende Verunreinigungen wie Cyanide und Aromaten beispielsweise bei der Kohlevergasung selektiv zu entfernen. Sowohl CO₂ wie auch H₂S besitzen eine hohe Löslichkeit im Waschmittel Methanol bei den betrachteten Temperaturen und können somit bis in den Spurenbereich abgereichert werden. Es sind typischerweise H₂S-Konzentrationen von 0.1 ppm und CO₂-Konzentrationen von wenigen ppm im behandelten Gas zu erwarten. [KOHL & NIELSEN 1997]

In Abbildung 2.4 ist ein vereinfachter Rectisol[®]-Prozess [BOLL ET AL. 2012] dargestellt. Besonderheit dieser Prozessvariante ist, dass hier im Gegensatz zum ursprünglichen Rectisol[®]-Prozess die Komponenten CO₂ und H₂S in unterschiedlichen Verfahrensschritten selektiv abgetrennt werden können und somit als in der Flüssigkeit gelöste Stoffe gewonnen werden. In den Synthesegasstrom in Abbildung 2.4 wird Methanol eingedüst,

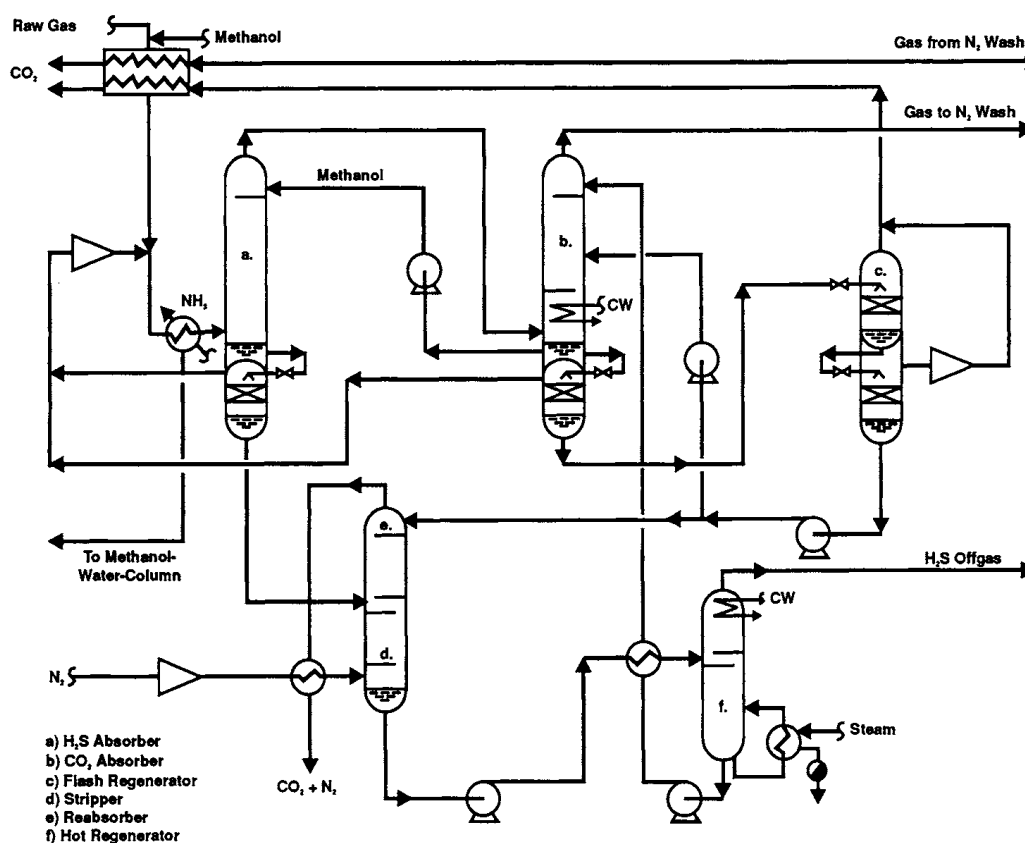


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Fließbild für den selektiven Rectisol[®]-Prozess [BOLL ET AL. 2012]

um ein Ausfrieren von Wasser im nachgeschalteten Wärmeübertrager zu verhindern. Die eigentliche Gaswäsche findet in mehreren Kolonnen statt, wobei die H₂S-Absorption räumlich getrennt von der CO₂-Absorption durchgeführt wird. Die Regeneration des

Waschmittels und damit Entfernung des gelösten Gases wird mittels Druckerniedrigung und Energieeintrag in der Desorptionskolonne durchgeführt.

Anzumerken bleibt, dass sowohl im ersten Wärmeübertrager (wie auch in den Kolonnen) Gas-Flüssig-Gleichgewichte unter anderem mit Beteiligung der Komponenten CO_2 , Wasser und Methanol auftreten werden. Für die Auslegung dieser Apparate und ihrer Dimensionierung ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte von großer Bedeutung. In der Literatur sind im Bereich der in dieser Arbeit zu untersuchenden Temperaturen eine Vielzahl von Gaslöslichkeiten von CO_2 in Methanol zu finden (siehe hierzu Abschnitt 3.3.2.1), jedoch kaum Messungen der Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol unter Anwesenheit von Wasser. Lediglich CHANG & ROUSSEAU 1985 geben solche Löslichkeiten bei Temperaturen $T < 298.15 \text{ K}$ an. Aus diesem Grund ergibt sich selbst für den in der Literatur seit mehreren Jahrzehnten gut beschriebenen Rectisol[®]-Prozess ein Forschungsinteresse hinsichtlich von Phasengleichgewichtsmessungen.

2.3.1.2 SelexolTM-Prozess

Der SelexolTM-Prozess, entwickelt von *Allied Chemical Corporation* sowie momentan vertrieben und lizenziert von *UOP*, beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung der Sauer gases CO_2 und H_2S aus Synthesegas oder Erdgas mit dem Waschmittel SelexolTM [KOHL & NIELSEN 1997] und wurde von SWENY & VALENTINE 1970 vorgestellt. Das verwendete Waschmittel ist eine Mischung verschiedener Polyethylenglykoldimethylether unterschiedlicher Kettenlängen. SelexolTM besitzt die chemische Summenformel $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, wobei n im Bereich von 3 bis 9 liegt [SWEENEY ET AL. 1988] mit einer durchschnittlichen Molmasse von $\bar{M} = 272 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$ [KOHL & NIELSEN 1997]. Die Prozessführung erfolgt bei diesem Verfahren analog zu dem in Abbildung 2.2 (A) dargestellten Verfahren und ist aus diesem Grund als sehr einfach zu beschreiben.

Besonders zeichnet sich dieses Waschmittel durch einen niedrigen Dampfdruck und eine hohe Kapazität gegenüber Komponenten wie H_2S , CO_2 , COS , Mercaptane und andere aus [KOHL & NIELSEN 1997]. Durch den niedrigen Dampfdruck und gleichzeitig guter Aufnahmefähigkeit der Sauer gases ist ein deutlich höheres Temperaturniveau als beim Rectisol[®]-Prozess möglich, wodurch eine eigene Kälteerzeugung entfällt.

Die Regeneration des Waschmittels erfolgt durch Entspannung und damit Druckerniedrigung, wodurch das gelöste Gas ausgetrieben wird. Allein dies genügt meist für eine ausreichend gute Aufbereitung des beladenen Waschmittels. Größere Reinheiten des regenerierten Waschmittels können analog Abbildung 2.2 durch Energieeintrag oder durch das Einleiten eines Strippgases erzeugt werden. [KOHL & NIELSEN 1997]

In der Literatur sind nur sehr wenige Quellen bezüglich Gaslöslichkeiten von CO_2 im physikalischen Waschmittel SelexolTM oder in seinen Einzelkomponenten, also in Polyethylenglykoldimethylether verschiedener Kettenlängen, aufzufinden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Gaslöslichkeiten von CO_2 in Polyethylenglykoldimethylether mit den Kettenlängen $n = 1$ bis 2 untersucht werden, die ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie das beim SelexolTM-Prozess verwendete Waschmittel aufweisen.

2.3.2 Innovative Entwicklungen zur Verbesserung von Absorptionsprozessen

In der Vergangenheit gab es eine Vielzahl neuer Ansätze, wie die Gasabsorption in physikalischen und chemischen Waschmitteln und damit die Absorptionsprozesse generell verbessert und optimiert werden können. Neben Investitionskosten, welche hauptsächlich von der Anlagengröße, dem zugehörigen Equipment und dem eingesetzten Waschmittel abhängig sind, spielen Betriebskosten bei der Durchführung von kombinierten Absorptions-/Desorptionsprozessen eine große Rolle. Muss beispielsweise das beladene Waschmittel in einer Desorptionskolonne wie in Abbildung 2.2 dargestellt aufwändig thermisch regeneriert werden, so kann ein hoher Energiebedarf aufgrund der Endothermie der Desorption den Gesamtwirkungsgrad des Prozesses deutlich verschlechtern. Dies kann beispielsweise bei der nachgeschalteten Reinigung eines Rauchgasstromes eines Kohlekraftwerkes oder bei der Aufbereitung des Gasstromes bei der Wasserstoffherstellung beobachtet werden. HEROLD & HIRSCHHAUSEN 2010 beschreiben die Verminderung des Gesamtwirkungsgrades bei der Regeneration eines chemischen Waschmittels wie wässrige Monoethanolamin-Lösungen einschließlich CO₂-Kompression mit etwa einem Viertel. Speziell die Aufarbeitung des Waschmittels und die Verringerung des Energiebedarfs beispielsweise durch die Zugabe von Strippkomponenten ist Gegenstand heutiger Forschungen [KOSSMANN 2015]. Der Regenerationsaufwand ist bei physikalischen Waschmitteln deutlich niedriger, jedoch auf Kosten der Kapazität des Waschmittels.

Ein innovativer Ansatzpunkt bei CO₂-Absorptionsverfahren ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Waschmittel [KARADAS ET AL. 2010, HUANG & RÜTHER 2009]. Ionische Flüssigkeiten bestehen aus geladenen organischen Ionen, die bei moderaten Temperaturen flüssig vorliegen. Eine Vielzahl dieser Ionen ist denkbar und somit kann durch sinnvolle Ionenauswahl ein passendes Waschmittel *designed* werden. Großer Vorteil von Ionischen Flüssigkeiten ist der sehr niedrige Dampfdruck, wodurch die Regeneration stark vereinfacht wird, da das Waschmittel praktisch nicht in die Gasphase übergeht und damit auch nicht im Kondensator der Desorbereinheit zurückgewonnen werden muss. KARADAS ET AL. 2010 weisen darauf hin, dass bei experimentellen Bestimmungen nicht der Fehler gemacht werden darf, die Molmasse der Moleküle außer acht zu lassen. Weiterhin ist die alleinige Angabe eines Henry-Koeffizienten (also molbezogene Gaslöslichkeit) nicht sonderlich informativ. Auch wird die oftmals hohe Toxizität [JASTORFF ET AL. 2003] und der hohe Preis vieler ionischer Flüssigkeiten [KARADAS ET AL. 2010] als hinderlich für den weitverbreiteten Einsatz in der Gaswäsche beim Carbon-Capture-Verfahren oder der Erdgasreinigung bezeichnet.

Ebenso kann mit neuen, simulativen Screeningverfahren dazu beigetragen werden, eine Vielzahl möglicher Einsatzstoffe in vergleichsweise kurzer Zeit für ihre Eignung als Waschmittel bei der Gasabsorption zu untersuchen. Experimentelle Untersuchungen können im Nachgang dann nur bei einer vielversprechenden Auswahl durchgeführt werden, wobei der experimentelle Aufwand deutlich reduziert werden kann. Verschiedene Arbeiten wie SACHSENHAUSER 2015 oder PALOMAR ET AL. 2011 unter Verwendung

der COSMO-RS Theorie haben gezeigt, dass diese rein simulativen Ansätze bei der Auswahl von physikalischen Waschmitteln gute Resultate erzielen können.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist neben der Suche nach völlig neuen Waschmitteln für bestehende verfahrenstechnische Absorptionsprobleme die Verbesserung bestehender Prozesse durch die Zugabe von Additiven, welche die Gaslöslichkeit in einem vielfach genutzten Waschmittel verbessert. Neben den oben vorgestellten Waschmitteln ist eine CO₂-Absorption in wässriger Ammoniak-Lösung denkbar [BAI & YEH 1997], wobei die Gaslöslichkeit von CO₂ signifikant durch die Zugabe einer geringen Menge an Aminen und Molekülen mit Hydroxylgruppe erhöht werden kann [YOU ET AL. 2008]. Ebenso kann sich hier bei der Regeneration des Waschmittels der Effekt zu Nutze gemacht werden, dass Ammoniak weniger stark verdampft und damit auch nicht am Kopf des Desorbers kondensiert werden muss. In Bezug auf die obenstehend präsentierten Waschmittel Rectisol[®] (Methanol) und Selexol[™] ist die Zugabe von Additiven ebenfalls denkbar. Die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten zu den angesprochenen Waschmitteln wurde bereits als potentiell erfolgreiche Abänderung bekannter Waschmittel identifiziert [BRODERICK & BHATTACHARYYA 2016]. Die Mischung verschiedener physikalischer Waschmittel bei der Gasabsorption wurde jedoch noch kaum untersucht. So kommt beispielsweise auch eine Vermischung von Methanol und Polyethylenglykolether als mögliches Waschmittel in Betracht, mit dem die Vorteile von Rectisol[®]- und Selexol[™]-Prozess kombiniert werden können. Als ein mögliches Additiv steht beispielsweise Aceton zur Verfügung. Eine Literaturrecherche mittels der *ThermoLit*-Datenbank des *National Institutes of Standards and Technology* ergibt jedoch keine bekannten Messungen von Gas-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen dieser Zusammensetzung [NIST 2017].

2.4 Grundlagen der Messung von Gaslöslichkeiten

In diesem Abschnitt soll auf die prinzipiell zur Verfügung stehenden Möglichkeiten eingegangen werden, mit denen Gas-Flüssig-Phasengleichgewichte und Gaslöslichkeiten vermessen werden können. Eine sehr umfangreiche Übersicht der denkbaren Messmethoden ist bei FONSECA 2010 zu finden und wurde von DESCHERMEIER 2015 ebenfalls aufgegriffen. Aus diesem Grund soll hier nur auf die generellen Unterschiede bei den Messmethoden zur Messung von Gaslöslichkeiten eingegangen werden und auf die in dieser Arbeit gewählten Messmethoden hingeführt werden. Diese kurze Übersicht ist keinesfalls ausreichend, um ein volles Verständnis über verschiedene Analysetechniken zu erlangen. Bei weiterem Interesse seien die Arbeiten von FONSECA 2010, FONSECA ET AL. 2011 und DOHRN ET AL. 2012 empfohlen.

Generell können Phasengleichgewichte zwischen zwei oder mehreren Phasen vorliegen, wobei jede der auftretenden Phasen sich in die Aggregatzustände *gasförmig*, *flüssig* oder *fest* einteilen lässt [STEPHAN ET AL. 2013]. Es ist somit möglich, Phasengleichgewichte mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Phasen zu generieren, wenn man beispielsweise an die Zustände am eutektischen Punkt in Diagrammen zur Kristallisation denkt. Bezieht man sich wie in dieser Arbeit lediglich auf Gaslöslichkeiten bei der Absorption von Gasen

in physikalischen Waschmitteln, so liegt ein Phasengleichgewicht von Gasphase auf der einen und einer oder mehrerer flüssigen Phasen vor. Sollen nun die Zusammensetzungen dieser Phasen analysiert werden, so bieten sich mehrere Methoden an, die in der Vergangenheit erfolgreich eingesetzt werden konnten.

FONSECA 2010 schlägt eine generelle Einteilung der verschiedenen Messmethoden in analytische und synthetische Messmethoden vor. Eine generelle Übersicht ist in Abbildung 2.5 zu finden. Die beiden angesprochenen Messmethoden lassen sich ihrerseits in eine Vielzahl unterschiedlicher Untermethoden einteilen, auf die teilweise im Folgenden eingegangen werden sollen. Der generelle Unterschied analytischer und

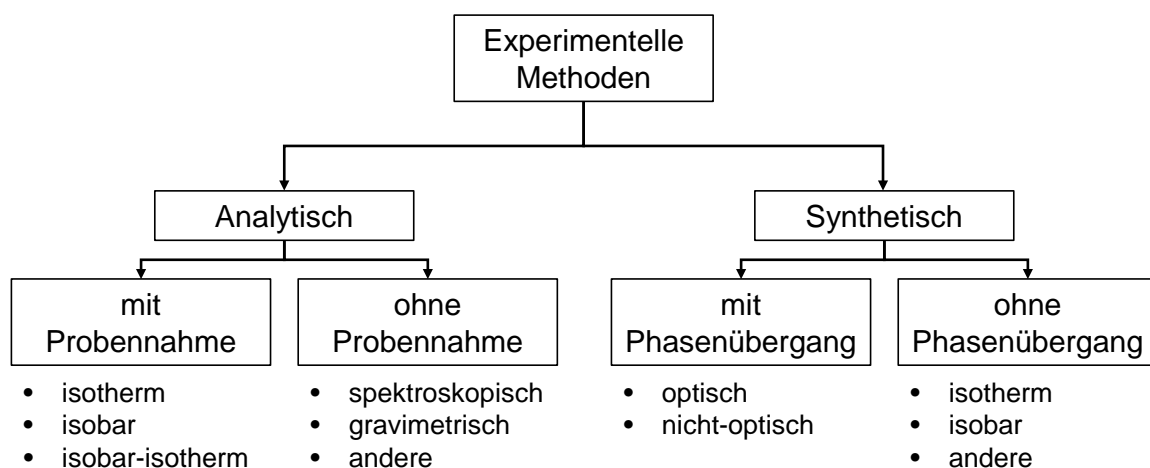


Abbildung 2.5: Einteilung der verfügbaren Messmethoden bei der experimentellen Bestimmung von Phasengleichgewichten bei hohen Drücken (nach FONSECA 2010)

synthetischer Methoden besteht darin, dass bei der analytischen Methode im Gegensatz zur synthetischer Methoden die globale Zusammensetzung des Inhalts einer Messzelle in allen beteiligten Phasen nicht bekannt sein muss. Bei synthetischen Methoden hingegen ist die Kenntnis der exakten Mengen der aufgegebenen Komponenten vor dem Erzeugen des Gleichgewichtszustands essentiell.

2.4.1 Analytische Methode

Analytische Methoden lassen sich nach FONSECA 2010 in Verfahren mit und ohne Probennahme einteilen, welche den Vorteil bieten, dass sie oftmals einen experimentellen Zugang bei schwierigen Stoffsystemen eröffnen und auch gut bei Stoffsystemen mit mehreren Komponenten einsetzbar sind. Nachteil ist jedoch oftmals, dass ein komplexer Versuchsaufbau vonnöten ist, da die verwendete Hochdruckzelle entweder direkt zugänglich sein muss, wenn ein Verfahren mit Probennahme erfolgen soll, oder aber bei Verfahren ohne Probennahme ein Zugriff mittels beispielsweise spektroskopischen oder gravimetrischen Methoden möglich ist.

Analytische Verfahren mit Probennahme weisen oft einen mehr oder weniger großen Druckverlust [DOHRN ET AL. 2012] bei der Durchführung der Probennahme auf. Dies

kann für die Messung des Phasengleichgewichts selbst von entscheidender Bedeutung sein, da durch eine spontane Druckabnahme in der Messzelle eine Auslenkung vom Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird, was eine Messung durchaus verfälschen kann. Ein Ansatzpunkt, einen solchen unerwünschten Effekt zu vermeiden, ist die Entnahme eines möglichst kleinen Probenvolumens, wodurch der Gleichgewichtszustand kaum merklich beeinflusst wird. Oftmals erfolgt die Analyse der genommenen Probe mittels chromatographischer Methoden. Probenschleifen oder speziell entwickelte Probennahmesysteme werden vielfach eingesetzt, um die Probe aus der Messzelle zu entnehmen und der Analyseneinheit zuzuführen.

Als interessantes Probennahmesystem hat sich der bei GUILBOT ET AL. 2000 vorgestellte Probennehmer ROLSITM (Rapid On-Line Sampler Injector) in den letzten Jahren bei Messungen von Gas-Flüssig-Gleichgewichten etabliert und wird vielfach eingesetzt [SIMA ET AL. 2012, STANG ET AL. 2013, WESTMAN ET AL. 2016]. Vorteil dieses Probennahmesystems ist der äußerst geringe Einfluss auf das Phasengleichgewicht bei Entnahme der Probe, da lediglich maximal wenige Milligramm an Probe entnommen werden [GUILBOT ET AL. 2000]. Nachdem zunächst pneumatische ROLSITM-Probennehmer vorgestellt wurden, werden heutzutage meist elektromagnetische Versionen eingesetzt. Auf den ROLSITM-Probennehmer wird in Abschnitt 3.1 noch etwas genauer eingegangen.

Generell lässt sich die analytische Methode mit Probennahme in isotherme, isobare oder isobar-isotherme Verfahren einteilen, die sich in der Art der Durchführung unterscheiden. Bei isothermen Methoden wird die Messapparatur meist mit den gewünschten Medien befüllt, anschließend verschlossen und die gewünschte Temperatur zum Beispiel mittels Ölbad oder Temperaturschrank herbeigeführt. Dabei stellt sich dann im Gleichgewichtszustand Druck und Zusammensetzung der Phasen ein. Isobare Verfahren werden meist mit einem Ebulliometer durchgeführt, mit dem der Siedepunkt eines Gemisches bei isobaren Bedingungen genau bestimmt werden kann. Die Analyse der Zusammensetzung erfolgt mittels Probennahme. Isobar-isotherme Methoden werden ebenfalls oftmals eingesetzt, hierbei handelt es sich um ein sog. *dynamisches* Verfahren, bei dem ein oder mehrere Stoffströme kontinuierlich einer Messzelle zugeführt werden, wobei der Druck in dieser konstant gehalten wird. [FONSECA 2010]

Analytische Methoden ohne Probennahme werden hauptsächlich für speziellere Anforderungen verwendet, wobei die Messung meist spektroskopisch oder gravimetrisch durchgeführt wird. Als spektroskopische Methode kommt beispielsweise Infrarotmessung in Betracht, bei einer Gravimetrie wird die Masse des beladenen, nicht verdampfbaren Waschmittels gewogen und durch die Kenntnis der Dichte die Zusammensetzung der Phase bestimmt. [FONSECA 2010]

In dieser Arbeit wird eine analytische Methode mit Probennahme verwendet, wobei die Gleichgewichtseinstellung bei isothermen Bedingungen erfolgt. Auf das genaue Funktionsprinzip dieser Messmethode, die Versuchsdurchführung, Auswertung und Messunsicherheitsbetrachtung wird in Abschnitt 3.2.1 ausführlich eingegangen.

2.4.2 Synthetische Methode

Generell funktionieren synthetische Methoden nach einem anderen Prinzip als analytische Methoden. Wie bereits erwähnt, ist bei dieser Methode die Kenntnis der Zusammensetzung der insgesamt aufgegebenen Stoffmengen von großer Bedeutung. Die synthetischen Methoden können in Verfahren mit und ohne Phasenübergang eingeteilt werden. Bei beiden muss eine Mischung zunächst hergestellt (synthetisiert) werden, wodurch die Schwierigkeiten bei dieser Messmethode oftmals eher bei der Herstellung der Mischung als bei der eigentlichen Messung liegen [FONSECA 2010]. Nachdem die Mischung synthetisiert wurde und sich ein Gleichgewichtszustand in der Messzelle eingestellt hat, werden Größen wie Druck und Temperatur gemessen, woraus sich die Zusammensetzung der Phasen erschließen lässt [FONSECA ET AL. 2011]. Ein großer Vorteil synthetischer Methoden ist, dass sie auch bei Bedingungen eingesetzt werden können, bei denen analytische Methoden aus diversen Gründen nicht angewandt werden können [DOHRN ET AL. 2012].

Wird eine synthetische Methode mit Phasenübergang verwendet, so werden Druck und Temperatur so eingestellt, dass lediglich eine Phase vorliegt. Im Anschluss daran wird eine der beiden physikalischen Größen variiert, bis sich eine zweite Phase auszubilden beginnt. Sobald diese erste(r) Blase/Tropfen entsteht, befindet sich das Gemisch am Siedepunkt und Druck und Temperatur können ermittelt werden. Die Bestimmung des Phasenübergangs erfolgt dabei mit visuellen oder nicht-visuellen Methoden. Die Zusammensetzung der größeren Phase entspricht aufgrund des zu vernachlässigendem Volumens der neu entstandenen Phase der Einwaage der ursprünglich synthetisierten Mischung. Somit kann ein Punkt auf einem der beiden Äste in einem (p, T, x) -Diagramm gewonnen werden. Die Zusammensetzung der zweiten Phase ist zunächst unbekannt, kann jedoch durch ein analoges Vorgehen und den komplementären Phasenübergang bestimmt werden. [FONSECA ET AL. 2011]

Synthetische Methoden ohne Phasenübergang benötigen meist ergänzende Kenntnis über weitere physikalische Größen wie die Dichte der beteiligten Phasen [DOHRN ET AL. 2012]. Im Vergleich zu Verfahren mit Phasenübergang ist deswegen oftmals höherer apparativer Aufwand von Nöten. Generell lässt sich jedoch festhalten, dass die komplexeren Apparaturen zur Vermessung von Phasengleichgewichten bei analytischen Methoden eingesetzt werden. Die Volumina von Messzellen synthetischer Methoden sind in der Regel kleiner, da auch keine Probennahme stattfindet [FONSECA 2010].

Generell bieten synthetische Methoden einen guten Zugang bei Phasengleichgewichtsmessungen. Lediglich begrenzte Informationen kann die Methode jedoch bei Systemen mit mehreren Komponenten liefern, bei denen die Zusammenhänge der Phasen ohne weitere experimentelle Untersuchungen nicht ermittelt werden können. Viele synthetische Methoden arbeiten darüber hinaus mit Annahmen und verlassen sich auf die Gültigkeit thermischer Zustandsgleichungen. [FONSECA 2010]

In dieser Arbeit wird eine synthetische Methode ohne Phasenübergang verwendet, bei der die Messung unter isothermen Bedingungen durchgeführt wird. Die Analyse der

Zusammensetzung der einzelnen Phasen erfolgt über Massenbilanzen und die Kenntnis der Volumina von Gas- und Flüssigphase. Die Methode wird in Abschnitt 3.2.2 detailliert erläutert.

3 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Einführung über die verwendete Apparatur zur Messung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten und die Bedienung der Anlage gegeben, sowie die Messmethoden vorgestellt, die zur Ermittlung der experimentellen Daten genutzt werden. Im Anschluss daran werden alle Stoffsysteme vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert werden. Die gewonnenen Daten werden ebenso in Diagrammen dargestellt und die erhaltenen Zusammenhänge beschrieben und diskutiert. Die weitergehende theoretische Auswertung der Daten erfolgt im Kapitel 4.

3.1 Anlagenbeschreibung

Die Konzipierung und Planung der Apparatur zur Vermessung von Gas-Flüssig(-Flüssig)-Gleichgewichten wurde in DESCHERMEIER 2015 bereits sehr ausführlich beschrieben und die Anlage in Betrieb genommen. In diesem Abschnitt soll auf die wichtigsten Elemente der Apparatur eingegangen und gegebenenfalls entstandene Abweichungen zur veröffentlichten Anlagenbeschreibung erläutert werden. Die Apparatur hat einen Arbeitsbereich von $T = 253.15\text{ K}$ bis $T = 453.15\text{ K}$ sowie Drücken bis zu $p = 75\text{ bar}$.

In Abbildung 3.1 ist eine schematische Abbildung der Phasengleichgewichtsapparatur dargestellt. Auf die einzelnen Teilbereiche und wichtigsten Bestandteile der Apparatur soll im Folgenden genauer eingegangen werden. Die Apparatur lässt sich in insgesamt vier große Teilbereiche einteilen. Neben der in Abbildung 3.1 mit *Versorgung* gekennzeichneten Versorgungseinheiten, welche der Apparatur diverse gasförmige sowie flüssige Komponenten zur Verfügung stellen können, werden mit Hilfe der mit *Entsorgung* bezeichneten Einheit die Einsatzstoffe wieder aus der Anlage abgeleitet. Kernstück der Apparatur ist im Teil *Messung* eine Messzelle aus Edelstahl, die innerhalb eines Temperaturschranks angebracht und mit der Versorgungs- und Entsorgungseinheit verrohrt ist. Ebenso Teil dieser Einheit sind die beiden Probennahmesysteme ROLSITM (Rapid On-Line Sampler Injector, Weiterentwicklung des in GUILBOT ET AL. 2000 dargestellten Probennahmesystems, Vertrieb durch *Armines*) und ein Flüssigprobennahmesystem der Firma *DOPAK*. Die Analyse der genommenen Proben erfolgt dabei im Gaschromatographen (GC) im Teilbereich *Analytik*. Die Angaben in dieser Arbeit erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, für ein detailliertes Studium aller Bauteile sowie Spezifikationen und Hersteller sei DESCHERMEIER 2015 empfohlen.

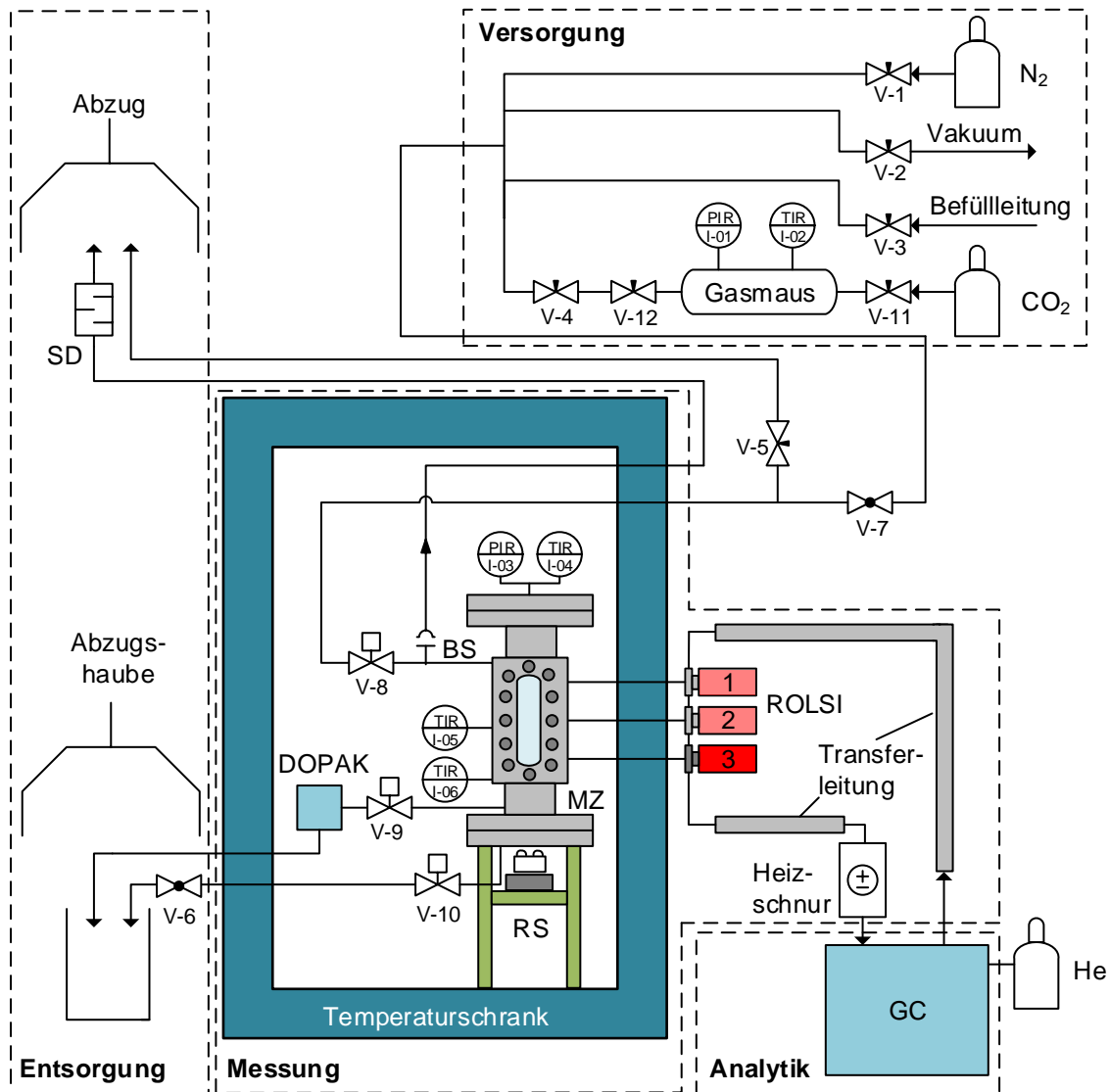


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Phasengleichgewichtsapparatur: Messzelle (MZ), Rührsystem (RS), Berstscheibe (BS), Gaschromatograph (GC), Schalldämpfer (SD), ROLSI-Probennehmer (ROLSI), DOPAK-Probennahmesystem (DOPAK) (nach DESCHERMEIER 2015)

Kernstück der Apparatur ist eine nach den AD2000-Merkblättern [ARBEITSGEMEINSCHAFT DRUCKBEHÄLTER (AD) 2007] ausgelegte Messzelle aus Edelstahl, die durch zwei Flansche an der Ober- und Unterseite verschlossen wird. Durch je ein Sichtfenster auf der Vorder- und Rückseite ist es möglich, die Vorgänge im Inneren der Messzelle zu beobachten. Zwei Mantel-Widerstandsthermometer (Pt100) dienen zur Messung der Temperatur im Zellinneren sowie im Edelstahlkörper der Messzelle. Nach der Kalibrierung gegen ein hochgenaues Kalibrierthermometer wird von einer angenommenen Messunsicherheit $u_T = 0.1 \text{ K}$ ausgegangen. Zur Druckmessung wird der Drucksensor PA33X der *KELLER Ges. für Druckmesstechnik mbH* mit einer Messunsicherheit laut Herstellerangabe von $u_p = 0.1\% \text{ FS} = 0.1 \text{ bar}$, wobei FS (=Full Scale) dem gesamten Messbereich des Sensors, also hier 100 bar entspricht. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung ist eine Rührplatte an der Unterseite der Messzelle angebracht, welche einen Rührfisch im Zellinneren antreibt. Der Versuchsaufbau ist mit einer Berstscheibe abgesichert, die eine kontrollierte Entspannung in eine Ableitung bei Übersteigen des Auslegungsdruckes gewährleisten soll.

Zur Temperierung des Versuchsaufbaus ist die Messzelle im Inneren eines Temperaturschranks befestigt, der die gewünschten thermischen Bedingungen herstellt und konstant halten soll. Aus Sicherheitsgründen wird der Temperaturschrank bei allen Versuchen standardmäßig zunächst mit einem großen Volumenstrom an Stickstoff gespült (bereitgestellt durch ein Druckflaschenbündel). Im Laufe des Versuchs wird die Spülmenge an Stickstoff von der internen Steuerung des Temperaturschranks reduziert, da nach dem Verdrängen der bei Versuchsstart befindlichen Luft und damit des Sauerstoffs nur noch eine geringe Menge an Stickstoff benötigt wird, um den Sauerstoffgehalt auf einem geringen Niveau zu halten. Hierdurch wird vermieden, dass durch eine Leckage der Messzelle und dem Austreten einer potentiell explosionsfähigen oder brennbaren Komponente Gefahren für den Versuchsaufbau und die Umgebung bestehen.

In Abbildung 3.1 ist im Inneren des Temperaturschranks das Flüssigprobennahmesystem DOPAK eingezeichnet, welches jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet wird. Auf der rechten Seite ist das Probennahmesystem ROLSITM verzeichnet. Das Funktionsprinzip gleicht hierbei dem eines Ventils, welches für definierte Zeitspannen den Durchfluss durch eine Kapillare ermöglicht. Im geschlossenen Zustand dichtet ein Stempel die Kapillare vollständig ab, wodurch kein Medium ausströmen kann. Soll nun Probe genommen werden, so verändert ein Elektromagnet im hinteren Teil des ROLSITM-Probennehmers die Position des Stempels und Medium kann ausfließen. Der vordere Teil des ROLSITM kann dabei beheizt werden, wodurch die genommene Probe schlagartig verdampft und der Transferleitung des Gaschromatographen zugeführt werden kann. Insgesamt können an der Apparatur bis zu drei ROLSITM-Probennehmer in Reihe geschaltet werden und somit Proben aus verschiedenen Höhen innerhalb der Messzelle genommen werden. Somit ist es auch möglich, dreiphasige Systeme wie zum Beispiel Gas-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte zu beproben. In dieser Arbeit finden ausschließlich nur Probennahmen aus der Flüssigphase statt (in Abbildung 3.1 ROLSITM-Position 3), die beiden anderen möglichen Entnahmestellen sind entweder überbrückt (Position 2)

oder verschlossen (Position 1). Bei den zu untersuchenden Stoffsystemen sowie Drücken und Temperaturen ist davon auszugehen, dass die Gasphase praktisch ausschließlich aus CO_2 besteht. Eine Probennahme aus der Gasphase wird aus diesem Grund nicht durchgeführt, da es sich bei den weiteren Komponenten nur um im Vergleich zu CO_2 schwerflüchtige Komponenten handelt.

Die gasförmige Probe wird durch die mit dem Trägergas Helium betriebene beheizte Transferleitung zum Gaschromatographen (DANI Master GC) geleitet, wo die Probe durch die Aufgabe in eine Kapillarsäule aufgetrennt wird. Die Analyse findet daraufhin in einem μWLD -Detektor statt. Für eine genauere Beschreibung des Aufbaus des Gaschromatographen sei an dieser Stelle abermals auf DESCHERMEIER 2015 verwiesen.

In der Abbildung 3.1 sind mehrere Ventile V-1 bis V-12 eingezeichnet, welche für die Regulierung der Einsatzstoffe und zum Abschluss der Messzelle gegenüber der Umgebung sorgen. Die gesamte Verrohrung der Apparatur sowie die Verbindungselemente und Ventile werden in der Regel mit Elementen der Firma *Swagelok* ausgeführt. Durch mehrere Zuleitungen gelingt es, sowohl gasförmige wie auch flüssige Einsatzstoffe kontrolliert in die Zelle aufzugeben. Flüssige Komponenten werden nach vormaligem Abwiegen durch das Erzeugen eines Vakuums in die Messzelle eingesaugt. Die gasförmige Komponente CO_2 wird mit Hilfe einer Druckgasflasche und dem vormaligen Zwischenspeichern in einer Gasmaus aus Edelstahl in die Zelle geleitet. Druck und Temperatur im Inneren der Gasmaus werden dabei fortlaufend erfasst.

Auf der linken Seite der Abbildung 3.1 befinden sich schließlich die Elemente, welche zur Ableitung der Komponenten aus der Messzelle dienen. Gasförmige Komponenten können dafür aus der Zelle mittels Ventil V-5 kontrolliert in den Abzug entspannt werden. Flüssige Komponenten werden dahingegen an der Unterseite der Messzelle ausgeleitet und mittels Ventil V-6 unter einer Abzugshaube aufgefangen.

Spezifikationen der einzelnen Anlagenbestandteile sind in dieser Arbeit in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 nur dann aufgeführt, soweit sie für das jeweilige Messverfahren zwingend benötigt werden. Alle anderen Angaben sind wie bereits angesprochen in der Vorgängerarbeit bei DESCHERMEIER 2015 zu finden.

Im Zuge dieser Arbeit und von ESCHENBACHER 2015 beschrieben, wird das Steuerprogramm der Apparatur, welches bei DESCHERMEIER 2015 entwickelt wurde, deutlich erweitert und angepasst. Neben mehreren graphischen Änderungen wird ein Sicherheitsmechanismus implementiert, durch den es gelingt, für die Apparatur kritische Druckanstiege auszugleichen und Gegenmaßnahmen zu treffen. Die Oberfläche des Steuerprogramms ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei Programmstart muss vom Nutzer bestätigt werden, dass die Gefrierpunkte der eingesetzten Komponenten oder die der Mischungen der Komponenten unterhalb der gewünschten Versuchstemperaturen liegen und damit ein Ausfrieren verhindert wird. Dies hätte einen je nach Stoffsystem unkontrollierten Druckanstieg zur Folge, der unbedingt vermieden werden muss. Mit Hilfe des Programms kann darüber hinaus eine neu implementierte Sicherheitsfunktion genutzt werden. Die Messwerte aller Druck- und Temperatursensoren werden erfasst und aufgezeichnet. Steigt der Druck im Inneren der Messzelle plötzlich an, so kann

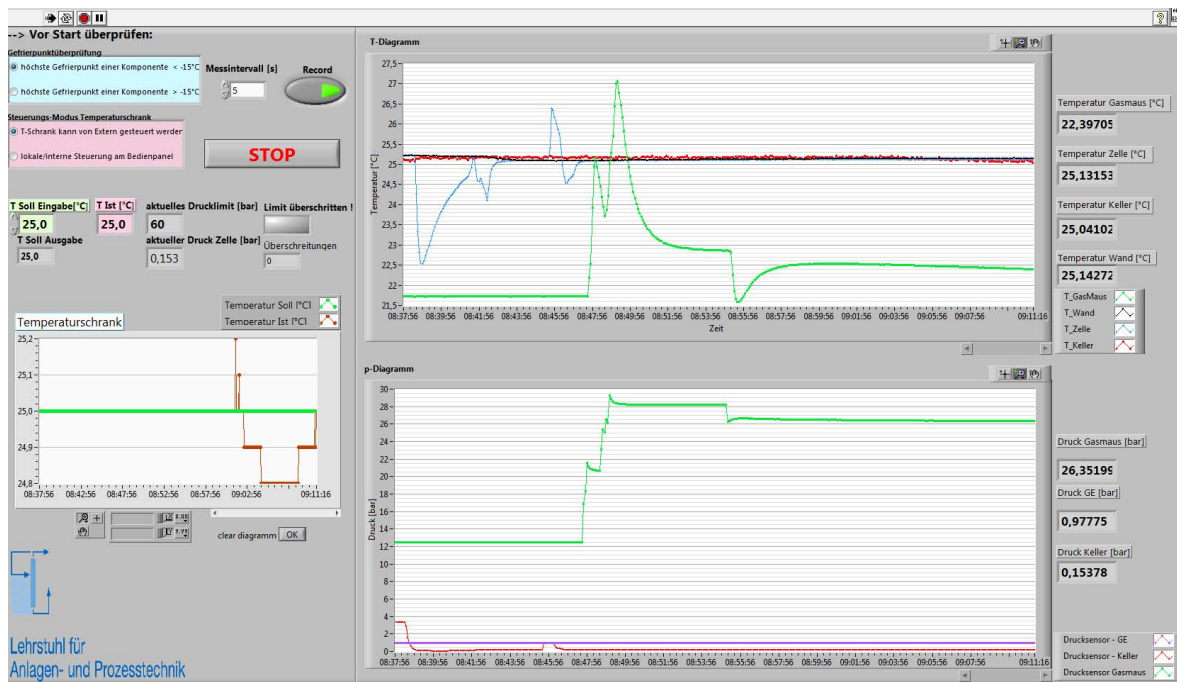


Abbildung 3.2: Steuerprogramm der Apparatur in *LabVIEW* (aus ESCHENBACHER 2015)

beim Übersteigen einer Druckobergrenze (in der Abbildung 3.2 $p = 60$ bar) durch ein Eingreifen des Steuerprogramms eine schnellstmögliche Kühlung des Versuchsaufbaus auf eine Temperatur von $T = 258.15$ K erfolgen, wodurch der Druckanstieg verlangsamt und im besten Fall gestoppt und umgekehrt werden kann. Sollte dies jedoch noch nicht ausreichen, so ist der Versuchsaufbau wie bereits beschrieben durch eine Berstscheibe gesichert.

3.2 Durchführung der Versuche und Messmethoden

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Messmethoden verwendet, die im Folgenden als *Analytische Methode* und *Synthetische Methode* bezeichnet werden. Hauptunterschied der beiden Methoden ist dabei, dass die *Analytische Methode* mit Probennahme durchgeführt wird, wohingegen die *Synthetische Methode* ohne Probennahme aus dem Zellinneren ausgewertet werden kann. Details zu den beiden Messverfahren werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.2.1 Analytische Methode

Die *Analytische Methode* basiert auf der Probennahme aus einer zu untersuchenden Phase und einer anschließenden Analyse mittels eines Gaschromatographen. Die genaue Menge der für das Experiment eingesetzten Komponenten muss dabei nicht von vornherein bekannt sein, die zu ermittelnde Gaslöslichkeit kann durch die Probennahme und die

Untersuchung am Gaschromatographen ermittelt werden. Anhand der Bezeichnungen in Abbildung 3.1 wird das Vorgehen bei der *Analytischen Methode* erläutert.

3.2.1.1 Ablauf der Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Experiments wird die Messzelle mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und das Öffnen der Ventile V-2, V-7 und V-8 so weit wie möglich evakuiert. Es hat sich gezeigt, dass ein Druck von etwa $p \approx 0.03$ bar erreicht werden kann. Im Anschluss wird das Ventil V-2 verschlossen und V-3 geöffnet, wodurch das flüssige Waschmittel eingesaugt wird. Ist dieser Vorgang beendet, so wird V-3 geschlossen. Gasförmiges CO_2 wird durch ein Öffnen des Ventils V-11 in die Gasmaus geleitet und schließlich durch die Ventile V-12 und V-4 ins Zellinnere geleitet.

Durch das Aktivieren des Rührsystems auf der Unterseite der Messzelle wird ein Rührfisch angetrieben, der sich auf der Innenseite des unteren Flansches der Messzelle befindet, was zu einer intensiven Vermischung der Phasen führt und nach einiger Zeit eine Gleichgewichtseinstellung herbeiführt. Dieser Zustand ist dadurch zu erkennen, dass Druck und Temperatur im Zellinneren zeitlich konstante Werte annehmen. Anders als in DESCHERMEIER 2015 beschrieben, wird in dieser Arbeit nicht generell eine Zeitspanne von $t = 30$ min nach Erreichen des Gleichgewichtszustands und Ausschalten des Rührsystems gewartet, bis eine Probennahme durchgeführt wird. Es hat sich gezeigt, dass ein Weiterbetrieb des Rührers keine oder sogar positive Effekte auf die Gleichmäßigkeit der durchgeführten Probennahme hat.

Die mit dem ROLSITM-Probennahmesystem gezogenen Proben gelangen durch die Transferleitung zum Gaschromatographen. Der ROLSITM-Probennehmer wird dabei für eine Zeitspanne von wenigen hundert Millisekunden bis hin zu Sekunden geöffnet. Die tatsächliche Öffnungszeit ist dabei abhängig vom Medium, dessen Viskosität und dem Druck. Ein Mindestdruck von $p = 5$ bar muss für eine ordnungsgemäße Probennahme beachtet werden, da die Probennahme lediglich auf Druckunterschieden zwischen Messzelle und Transferleitung des Gaschromatographen beruht. Der Gaschromatograph bietet durch den installierten *Deans Switch* die Möglichkeit, gezogene Probe vor dem Einleiten in die Kapillarsäule sofort wieder aus dem Gaschromatographen auszuleiten. Dies ist insbesondere zu Beginn der Probennahme von Relevanz, da es hiermit möglich wird, die Kapillare des ROLSITM-Probennehmers mehrfach zu spülen und die Probe vor dem Durchlaufen des kompletten Weges durch den Gaschromatographen wieder auszuleiten. Im Regelfall werden vor der eigentlichen Auswertung einer gezogenen Probe mindestens zwölf Proben im Abstand von zehn Sekunden genommen, die vor Einleitung in den Gaschromatographen verworfen werden.

Wichtig bei der Probennahme ist hierbei, dass alle Signale im Chromatogramm des Gaschromatographen innerhalb des für jede Substanz spezifischen Kalibrierintervalls liegen, da sonst die Signale nicht sinnvoll ausgewertet werden können. Die Kalibrierung des Gaschromatographen wird ausführlich in Abschnitt 3.2.1.2 diskutiert. Die genommene Probenmenge bewegt sich bei der *Analytischen Methode* im Bereich von

wenigen Milligramm, wodurch der Einfluss auf das Phasengleichgewicht als sehr gering anzusehen ist.

Um statistische Effekte auf die Ergebnisse zu minimieren, wird jeder Messpunkt insgesamt mindestens acht Mal beprobt und der Mittelwert der letzten vier Messwerte gebildet. Mit Hilfe des Gaschromatographen gelingt es daher, die Zusammensetzung der zu untersuchenden Phase zu analysieren. Sind alle benötigten Daten gewonnen, so kann die Versuchsreihe durch die Aufgabe von weiterem gasförmigen CO₂ fortgesetzt werden. Durch die je nach Stoffsystem und Gaslöslichkeit teils starke Volumenzunahme der flüssigen Phase ist darauf zu achten, dass sich die Phasengrenzfläche von Gas- und Flüssigphase zwischen dem Thermometer zur Messung der Temperatur in der Flüssigphase (Thermometer I-05 in Abbildung 3.1) und dem oberen Ende des Sichtfensters befindet. Andernfalls kann nicht abgeschätzt werden, dass eine ausreichend gute Durchmischung der Phasen in der Messzelle sichergestellt ist.

Mit Hilfe der Ventile V-8 und V-5 kann die Gasphase entspannt werden. Die Flüssigphase wird über die Ventile V-10 und V-6 aus der Messzelle abgeleitet und der Entsorgung zugeführt. Durch die angeschlossene Stickstoffflasche und Ventil V-1 wird die Messzelle und alle Leitungen gespült und größere Reste der Komponenten entfernt. Durch das Evakuieren des kompletten Versuchsaufbaus wird sichergestellt, dass keine störenden Fremdkomponenten für die weiteren Versuche in der Messzelle vorhanden sind.

3.2.1.2 Ermittlung der (p, x, y) -Daten mit Hilfe der *Analytischen Methode*

Ziel der Messungen des Gas-Flüssig-Gleichgewichts und damit der Gaslöslichkeiten von CO₂ in verschiedenen physikalischen Waschmitteln und Waschmittelmischungen ist die Gewinnung von (p, x, y) -Daten. Der Druck p wird mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Drucksensor bestimmt. Zur Ermittlung des Molanteile x_i in der flüssigen Phase wird sich der Messung mittels Gaschromatographen bedient, womit die absoluten Molmengen N_i der beteiligten Komponenten in der genommenen Probe bestimmt werden können.

Der Molanteil einer Komponente i berechnet sich nach Gleichung (2.2), womit für die Gaslöslichkeit x_{CO_2} von CO₂ in der Flüssigkeit gilt:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{\sum_i N_i}. \quad (3.1)$$

Hierbei ist $\sum_i N_i$ als Summe der Stoffmengen aller vorkommenden Komponenten in der Flüssigkeit zu verstehen. Jede einzelne Stoffmenge N_i wird durch eine Korrelationsgleichung ermittelt, deren Parameter bei der Kalibrierung des Gaschromatographen angepasst werden. Im folgenden Abschnitt wird auf die Grundzüge der Kalibrierung des Gaschromatographen ausführlich eingegangen.

Kalibrierung des Gaschromatographen

Ziel der Kalibrierung des Gaschromatographen ist es, einen Zusammenhang zwischen Signal des Detektors sowie der daraus resultierenden Fläche unter dem aufgezeichneten Graphen und einer bekannten aufgegebenen Stoffmenge zu erhalten. Das durch eine bestimmte Molmenge resultierende Signal ist dabei unter anderem abhängig von den verwendeten Einstellungen des Gaschromatographen wie z. B. Druck in der Kapillarsäule und der Temperatur des Säulenofens. Mit Hilfe eines Splitverhältnisses am Injektor des Gaschromatographen kann die Probenmenge, die durch die Kapillarsäule geleitet wird, kontrolliert verkleinert werden. Eine Überladung der Säule mit durchströmender Probe muss dabei vermieden werden. Für jedes Stoffsystem muss vor Beginn der Messungen eine Methode und damit die Einstellungen des GC gefunden werden, womit das Stoffsystem möglichst gut aufgetrennt und in ausreichend kurzer Zeit analysiert werden kann. Hierbei bewirkt eine höhere Temperatur meist eine Beschleunigung des Durchflusses, jedoch oftmals auch eine Überlagerung der entstehenden Peaks, was für die Auswertung zu vermeiden ist.

In Abbildung 3.3 ist beispielhaft das Chromatogramm für das Stoffsystem CO_2 /Methanol bei der Temperatur $T = 258.23 \text{ K}$ und dem Druck $p = 6.43 \text{ bar}$ (siehe Anhang Tabelle A.1, Messpunkt Nr. 2) dargestellt. Da es sich um ein Zweikomponentensystem handelt, werden pro Probennahme zwei Peaks im Chromatogramm sichtbar. Der erste Peak steht dabei für das Signal der Komponente CO_2 , der zweite Peak resultiert aus der Komponente Methanol. Insgesamt werden bei diesem Messpunkt acht Proben genommen, was zu insgesamt 16 Peaks im Chromatogramm führt.

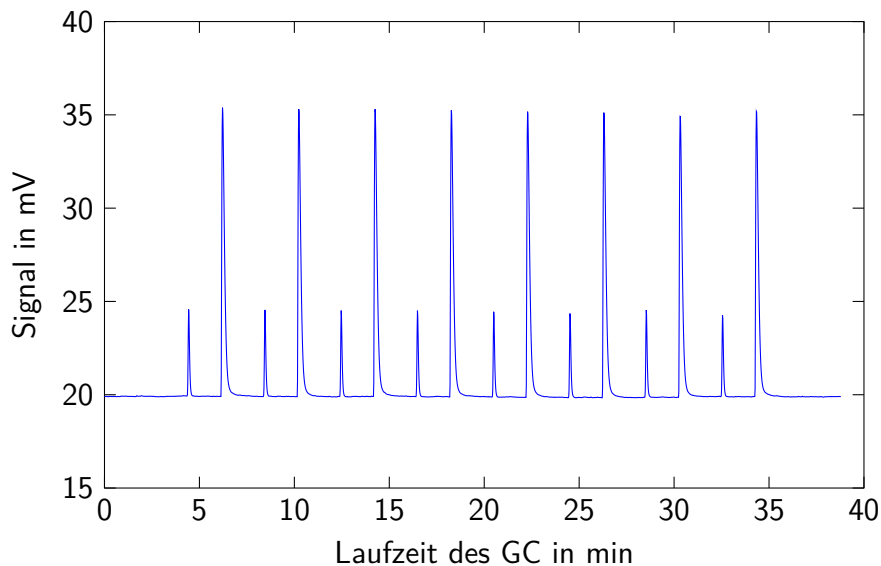


Abbildung 3.3: Chromatogramm des Gaschromatographen, Stoffsystem CO_2 /Methanol bei der Temperatur $T = 258.23 \text{ K}$ und dem Druck $p = 6.43 \text{ bar}$

Die erhaltenen Signale werden integriert, was der Fläche unter dem Graphen bis zur Grundlinie entspricht, die bei allen Versuchen auf einem Niveau von 20 mV fixiert wird.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt dabei halbautomatisch, vom Anwender müssen jedoch die vom Programm *Clarity* der Firma *DataApex* vorgeschlagenen Start- und Endpunkte kritisch hinterfragt und gegebenenfalls angepasst werden. Die Fläche A_i unter jedem Peak wird somit integriert und liegt in der Einheit mVs vor. Eine Fläche steht dabei für eine Molmenge N_i der jeweiligen Komponente i . Die Ermittlung des funktionellen Zusammenhang von $N_i = f(A_i)$ wird im Folgenden erläutert.

Allgemein hat die Korrelationsgleichung die Form

$$N_i = a \cdot A_i^3 + b \cdot A_i^2 + c \cdot A_i + d \quad (3.2)$$

mit N_i in μmol und A_i in mVs. Die Korrelationsgleichung wird durch wiederholte Aufgabe unterschiedlicher Stoffmengen der betreffenden Substanz ermittelt. Anders als in der Vorgängerarbeit von DESCHERMEIER 2015 wird eine kubische Korrelationsgleichung verwendet, da hierdurch der Zusammenhang zwischen Molmenge N_i und der Fläche A_i exakter abgebildet werden kann.

Abweichend von sonst oftmals verwendeten Verfahren, die sich der Minimierung der Summe der *absoluten* Fehlerquadrate verschreiben, wird in dieser Arbeit die Minimierung der Summe der *relativen* Fehlerquadrate verwendet. Da sich der Konzentrationsbereich stark unterscheidet, werden so die Aufgaben bei geringen Stoffmengen exakter wiedergegeben. Die Minimierung folgt somit dem mathematischen Ausdruck

$$\min_{a,b,c,d} \sum_i^n \left(\frac{N_i^{\text{berechnet}} - N_i^{\text{Probe}}}{N_i^{\text{Probe}}} \right)^2 \quad (3.3)$$

für die Parameter a , b , c und d der kubischen Korrelationsgleichung. In der Regel wird pro Stoffmenge die Probe 8-10 Mal aufgegeben, wobei je nach Konzentrationsbereich verschiedene Spritzen verwendet werden. Da die ermittelte Korrelationsgleichung die Einzelaufgaben jeder Kalibrierung nur hinreichend genau abbilden kann, ist eine Aussage darüber notwendig, wie gut dies gelingt. Dies kann beispielsweise durch die sogenannte Reststandardabweichung r erreicht werden, die wie folgt berechnet wird (abgeleitet von BUDWILL & SEIDEL 2017):

$$r = \sqrt{\frac{1}{n - (g + 1)} \cdot \left(\frac{N_i^{\text{berechnet}} - N_i^{\text{Probe}}}{N_i^{\text{Probe}}} \right)^2} \quad (3.4)$$

Hierbei steht n für die Anzahl der aufgegebenen Kalibrierpunkte und g für den Grad der verwendeten Korrelationsgleichung, in diesem Fall $g = 3$. Das Vorgehen der Herstellung der gasförmigen und flüssigen Kalibrierproben ist analog zu DESCHERMEIER 2015, es wird im folgenden zusammengefasst.

Bei gasförmig vorliegenden Proben wird mit Hilfe der gasdichten Spritzen 1702 und 1750N der Firma *Hamilton* ein festgelegtes Volumen aufgegeben. Bei allen in dieser Arbeit verwendeten gasförmigen Proben handelt es sich um CO_2 , welches im Volumenbereich bis zu $500 \mu\text{l}$ dem Gaschromatographen im Injektor zugeführt wird. Durch lineare Interpolation wird die Dichte der gasförmigen Komponente CO_2 zwischen den nächst

gegebenen Temperaturen aus dem VDI-Wärmeatlas [VDI 2013] berechnet, womit die aufgegebene Molmenge N_{CO_2} der Komponente CO_2 ermittelt werden kann. Hierbei gilt

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}}{\bar{M}_{\text{CO}_2}}, \quad (3.5)$$

mit der Molmasse $\bar{M}_{\text{CO}_2} = 44.01 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$. Das für die Kalibrierung benötigte gasförmige CO_2 wird aus einem *PLASTIGAS*[®]-Beutel der Firma *Linde Gas Deutschland* entnommen, der über die für die Phasengleichgewichtsmessungen bereitstehenden CO_2 -Druckgasflasche befüllt wird.

Bei flüssig vorliegenden Proben wird eine Verdünnungsreihe verwendet, bei welcher der Konzentrationsbereich der Komponente in der Regel von 0 bis 100% betrachtet wird. Es wird jeweils ein mindestens zweikomponentiges System gewählt, wie beispielsweise eine Verdünnungsreihe mit Mischungen aus Aceton und Methanol, wobei die erhaltenen Korrelationsgleichungen dann auch für Messungen der Gaslöslichkeit in den reinen Lösemitteln Aceton oder Methanol sowie für Mischungen aus den beiden Waschmitteln verwendet werden können. Bei flüssigen Kalibrierproben wird hierbei aufgrund der Dichtedifferenz eine Spritze mit deutlich kleinerem Volumen verwendet im Vergleich zu gasförmigen Proben. Zum Einsatz kommt die gasdichte Spritze 1701 der Firma *Hamilton*. Das Gesamtvolumen der Spritze beträgt $10 \mu\text{l}$, es wird jedoch nur ein Volumen von $V^{\text{Spritze}} = 1 \mu\text{l}$ in den Injektor des Gaschromatographen aufgegeben. In der Nadel der Spritze und dem Spritzenkörper treten Toträume auf, die vom Hersteller mit einem Volumen von $V^{\text{tot}} = 0.68 \mu\text{l}$ [HAMILTON 2017] angegeben werden. Für die Kalibrierung wird in ein Probenfläschchen eine Gesamtmasse von $M \approx 3 \text{g}$ mit der Waage XS205DU der Firma *MettlerToledo* eingewogen. Nach der Aufgabe der Probe in den Injektor des Gaschromatographen wird der Stempel zurückgezogen und das Volumen V^{Rest} der noch in der Spritze befindlichen Flüssigkeit bestimmt. Für das Volumen der tatsächlich in den Injektor aufgegebenen Kalibrierprobe gilt somit:

$$V^{\text{Probe}} = V^{\text{Spritze}} + V^{\text{tot}} - V^{\text{Rest}}. \quad (3.6)$$

Mit Hilfe des hochgenauen Dichtemessgerätes DMA 4100 M der Firma *Anton Paar* wird die Dichte ρ^{Probe} der flüssigen Kalibrierprobe bestimmt, woraus sich mit der Molmasse M_i der jeweiligen Komponente und dem Massenanteil in der Einwaage w_i die injizierte Stoffmenge N_i ergibt:

$$N_i = \frac{w_i \cdot V^{\text{Probe}} \cdot \rho^{\text{Probe}}}{M_i}. \quad (3.7)$$

In der Regel wird jeder Kalibrierpunkt acht Mal vermessen und die im Chromatogramm zugehörige Fläche A_i bestimmt.

Probleme bei wasserhaltigen Stoffsystemen

Bei der Kalibrierung des Gaschromatographen mit wasserhaltigen Proben zeigt sich, dass Signale, die im Detektor von Wasser verursacht werden, sehr schlecht bis unmöglich auszuwerten sind. Dies liegt an der im verwendeten Konzentrationsbereich oftmals sehr kleinen Peaks für die Komponente Wasser (H_2O), welche oft kaum mehr vom Grundrauschen der Basislinie unterscheidbar sind. Auch zeigt sich, dass die H_2O -Peaks zu sehr starkem Tailing neigen und teils sich mit den um Größenordnungen größeren Peak des eingesetzten physikalischen Waschmittels überlagern. Es soll deshalb abgeschätzt werden, ob auch eine Erfassung und Auswertung lediglich der Peaks von CO_2 und des Waschmittels ausreichend ist. Über die somit bestimmte Molmenge des Waschmittels in der genommenen Probe lässt sich über die bekannte Einwaage die in der Flüssigphase hypothetisch vorliegende Menge an Wasser bestimmen. Dies ist unter der Bedingung erfüllt, dass sich nach dem Einfüllen der flüssigen Komponenten das molare Verhältnis des Waschmittels und H_2O nicht ändert. Dies ist dann zulässig, wenn die im Versuch in die Gasphase übergegangenen Mengen des Waschmittels und H_2O im Vergleich zu den einstmals flüssig vorliegenden Komponenten verschwindend gering sind.

Hierzu soll eine Abschätzung des *worst case* betrachtet werden. Die höchste Temperatur bei den Messungen des beispielhaft betrachteten Stoffsystems CO_2 /Methanol/ H_2O liegt bei $T = 25^\circ\text{C}$. Unter Vernachlässigung der Komponente CO_2 besteht das Gemisch aus den zwei im Vergleich zu CO_2 schwersiedenden Komponenten Methanol (MeOH) und H_2O . Das Phasengleichgewicht lässt sich mit dem erweiterten Raoult'schen Gesetz beschreiben¹:

$$p_{\text{MeOH}} = \gamma_{\text{MeOH}}^l \cdot x_{\text{MeOH}} \cdot p_{s, \text{MeOH}} \quad (3.8)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^l \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{s, \text{H}_2\text{O}} \quad (3.9)$$

Die Partialdrücke können aus den Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der *AspenCOM Thermo Workbench* (Aktivitätskoeffizientenmodell nach Margules, Gasphase ideales Gas) berechnet werden und lassen sich für die Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ über dem Molanteil x_{MeOH} wie in Abbildung 3.4 auftragen.

Es zeigt sich, dass der *worst case* an den Rändern des Konzentrationsbereich zu finden ist, da hier der jeweilige Partialdruck den höchsten Wert annimmt. Es gilt $p_{\text{MeOH}}^{\text{max}} = 0.1697 \text{ bar}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}} = 0.0317 \text{ bar}$. Wird nun die Annahme getroffen, dass die Messzelle der Phasengleichgewichtsapparatur zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, so stellt sich ein Volumen $V_{\text{flüssig}} = V_{\text{gas}} = 183 \text{ ml}$ ein. Liegen nun die Reinstoffe H_2O oder MeOH in der Messzelle vor, so ergeben sich unter Annahme des idealen Gasgesetzes und der Dichten $\rho_{\text{MeOH}}(20^\circ\text{C}) = 790 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C}) = 997.05 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ die in Tabelle 3.1 dargestellten Molmengen der Komponenten in Gas- bzw. Flüssigphase.

Es zeigt sich, dass der in der Gasphase vorliegende Anteil an der Gesamtstoffmenge der einzelnen Komponenten bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ verschwindend gering ist. Da die Abweichung durch eine unzureichend auswertbare GC-Analyse deutlich

¹ Gasphase ideal, Poynting-Korrektur vernachlässigt

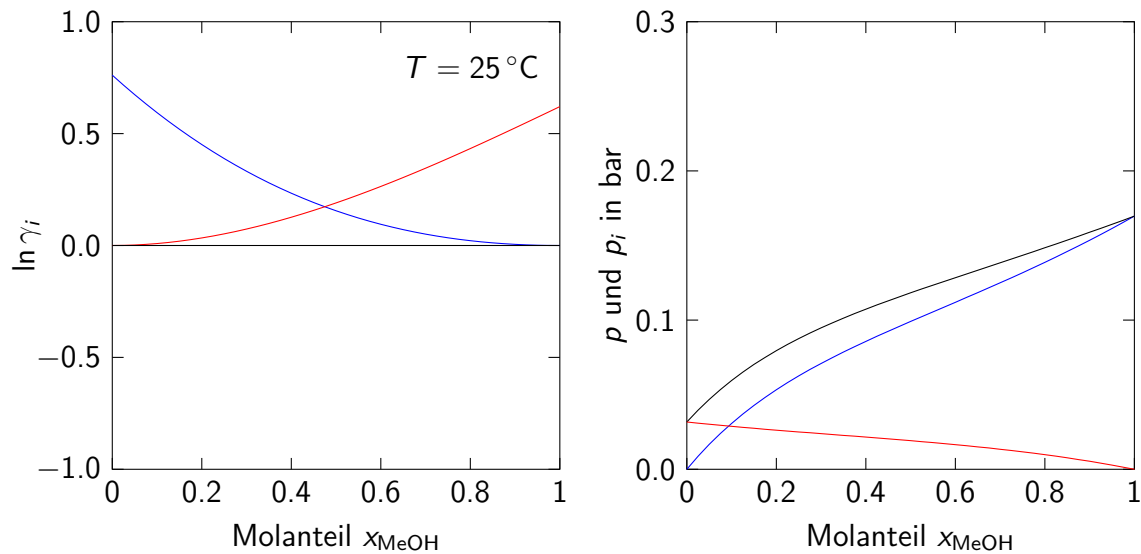


Abbildung 3.4: Aktivitätskoeffizienten γ_i (links) sowie Partialdrücke p_i und Druck p (rechts) in Abhängigkeit vom Molanteil x_{MeOH} ;
 — Methanol, — Wasser

Tabelle 3.1: Molmengen der Reinstoffe in der Gas- und Flüssigphase

Komponente	$N_{\text{flüssig}}$ in mol	N_{gas} in mol	$\frac{N_{\text{gas}}}{N_{\text{flüssig}}}$
MeOH	4.51	$1.2528 \cdot 10^{-6}$	$2.778 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	10.31	$2.340 \cdot 10^{-7}$	$2.310 \cdot 10^{-8}$

größer ist, kann dieses Vorgehen als berechtigt angesehen werden. Ebenso wurde mit Aspen HYSYS 8.8 eine Abschätzung der Molanteile in der Gasphase durchgeführt, wenn äquivalente Bedingungen angenommen werden. Es zeigt sich, dass auch hier der Anteil der Komponenten H₂O und MeOH sehr gering ist und somit auch eine solche große Abweichung wie durch die Messung mit dem Gaschromatographen ermittelt wird, als nicht gerechtfertigt erscheint. Es ist somit hinreichend genau, bei Problemen bei der Kalibrierung des Gaschromatographen mit Wasser und moderaten Bedingungen davon auszugehen, das flüssige Waschmittelgemisch durch die Einwaage abzubilden und lediglich CO₂ und eine leicht bestimmbare Komponente zu ermitteln.

Die Koeffizienten der Korrelationsgleichungen werden nach Gleichung (3.3) mit Hilfe des *Excel Solvers* bestimmt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme ergeben sich somit die in Tabelle 3.2 dargestellten Koeffizienten für die Korrelationsgleichungen und jeweiligen Reststandardabweichungen. Aufgeführt ist jeweils das zugehörige Stoffsystem und die Koeffizienten a , b , c und d der kubischen Korrelationsgleichung. Ist beim zu untersuchenden Stoffsystem ein Wasseranteil vorhanden, so wird wie oben beschrieben eine Anpassung der Ergebnisse über die Einwaage zu Beginn des Experiments durchgeführt. Eine Messung der Komponente Wasser erfolgt hierbei nicht mit dem Gaschromatographen.

Bei allen Korrelationsgleichungen des Gaschromatographen ist darüber hinaus der Bereich zu beachten, in dem die Kalibrierung durchgeführt wurde. Es gibt somit für jede Komponente bei den unterschiedlichen Stoffsysteme eine kleinstmögliche Fläche unter dem Peak im Chromatogramm A_i^{min} und ein größtmögliches Integral A_i^{max} . Es ist sehr bedeutend, dass die Signale der mit Hilfe des ROLSITM-Probennehmers gezogene Probe innerhalb des Intervalls $A_i^{min} < A_i^{Probe} < A_i^{max}$ liegt, da sonst eine Auswertung nicht zulässig ist. Problematisch ist hierbei, dass die einzige Einflussmöglichkeit auf die Peakgröße die Öffnungszeit des ROLSITM-Probennehmers darstellt. Vor allem an den Rändern des Konzentrationsbereiches (wie z. B. sehr kleiner oder sehr großer Molanteil x_i) ist es möglich, dass ein Überschreiten der unteren Intervallgrenze einer Komponente nicht möglich ist, ohne die obere Intervallgrenze der anderen Komponente zu übersteigen. In diesem Fall ist eine Messung nicht möglich, da die erhaltenen Flächen außerhalb des kalibrierten Bereichs liegen und dadurch eine Zuordnung zu einem Molanteil nicht zulässig ist.

In Abbildung 3.5 sind beispielhaft die ermittelten Korrelationsgleichungen für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist das stark unterschiedliche, substanzabhängige Verhalten im Detektor des Gaschromatographen. Da dieser die Stoffe mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors erfasst, sind die im Chromatogramm auftretenden Signale aufgrund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten der Substanzen verschieden voneinander. Ein weiterer Einfluss auf das Signal und damit die Fläche A_i stellt die verwendete Methode des Gaschromatographen (z. B. Drücke oder Temperaturen und damit des Durchflusses) dar. Es muss somit bei jeder Änderung der GC-Einstellungen oder Verwendung eines neuen Stoffsystems eine neue Kalibrierung des Gaschromatographen durchgeführt werden. Dies ist für eine korrekte Auswertung der Messungen unerlässlich. Ebenso sei erwähnt, dass durch die Alterung des Gaschromatographen wie der verwendeten Kapillarsäulen und Detektoren die Kalibrierung regelmäßig überprüft und gegebenenfalls wiederholt werden sollte.

Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase

Um die Zusammensetzung der Gasphase abbilden zu können, wird sich einer einfachen Abschätzung bedient. In Tabelle 3.5 sind die Siedepunkte der Reinstoffe bei einem Druck $p = 1.013$ bar dargestellt. Die Flüchtigkeit der Komponente CO₂ liegt deutlich überhalb der anderen Komponenten. Es ist davon auszugehen, dass bei den zu untersuchenden Temperaturen und Zusammensetzungen der Waschmittelmischungen es zu keiner größeren Anreicherung der Waschmittel in der Gasphase kommt. Generell ist mit einem Molanteil y_{CO_2} von CO₂ in der Gasphase nahe 1 zu rechnen. Mit dem experimentellen Versuchsaufbau sind jedoch die nur in Spuren vorhandenen Komponenten in der Gasphase praktisch nicht erfassbar und damit auch nicht analysierbar. Da jedoch die Zusammensetzung der Gasphase beispielsweise für die Beschreibung mit thermischen Zustandsgleichungen in Kapitel 4 benötigt werden, kann der Molanteil der Waschmittelkomponenten durch die Dampfdrücke p_{si} ausgedrückt werden. Mit

Tabelle 3.2: Koeffizienten a , b , c und d der Korrelationsgleichung $N_i = a \cdot A_i^3 + b \cdot A_i^2 + c \cdot A_i + d$ als Ergebnis der Kalibrierung des Gaschromatographen, sowie die Reststandardabweichung r der Korrelationsgleichung

CO ₂ /Methanol, CO ₂ /Aceton, CO ₂ /Methanol/Aceton					
	a	b	c	d	r
CO ₂	$-1.0527 \cdot 10^{-6}$	$4.9031 \cdot 10^{-4}$	$7.6303 \cdot 10^{-2}$	$1.0470 \cdot 10^{-1}$	4.77%
Methanol	$-7.7823 \cdot 10^{-7}$	$4.2402 \cdot 10^{-4}$	$5.1604 \cdot 10^{-2}$	1.2225	3.83%
Aceton	$-6.4913 \cdot 10^{-8}$	$-2.0183 \cdot 10^{-5}$	$7.6017 \cdot 10^{-2}$	$2.9155 \cdot 10^{-2}$	4.01%
CO ₂ /Methanol/Wasser					
	a	b	c	d	r
CO ₂	$-8.7856 \cdot 10^{-7}$	$4.4163 \cdot 10^{-4}$	$7.9381 \cdot 10^{-2}$	$4.8922 \cdot 10^{-2}$	7.20%
Methanol	$-8.3542 \cdot 10^{-8}$	$-4.9193 \cdot 10^{-5}$	$1.3593 \cdot 10^{-1}$	$3.2743 \cdot 10^{-3}$	5.03%
Wasser	wird über Einwaage berechnet				
CO ₂ /Monoglyme, CO ₂ /Monoglyme/Wasser					
	a	b	c	d	r
CO ₂	$-2.8671 \cdot 10^{-6}$	$9.2183 \cdot 10^{-4}$	$6.3899 \cdot 10^{-2}$	$1.7610 \cdot 10^{-1}$	7.64%
Monoglyme	$1.0147 \cdot 10^{-7}$	$-6.7728 \cdot 10^{-5}$	$5.5397 \cdot 10^{-2}$	$8.3577 \cdot 10^{-1}$	4.72%
Wasser	wird über Einwaage berechnet				
CO ₂ /Methanol/Monoglyme					
	a	b	c	d	r
CO ₂	$-2.8671 \cdot 10^{-6}$	$9.2183 \cdot 10^{-4}$	$6.3899 \cdot 10^{-2}$	$1.7610 \cdot 10^{-1}$	7.64%
Methanol	$-4.8764 \cdot 10^{-9}$	$4.6188 \cdot 10^{-5}$	$1.1351 \cdot 10^{-1}$	$2.2732 \cdot 10^{-2}$	6.73%
Monoglyme	$2.3289 \cdot 10^{-7}$	$-1.1523 \cdot 10^{-4}$	$6.5105 \cdot 10^{-2}$	$7.1474 \cdot 10^{-3}$	5.27%
CO ₂ /Diglyme, CO ₂ /Diglyme/Wasser, CO ₂ /Monoglyme/Diglyme					
	a	b	c	d	r
CO ₂	$-5.4253 \cdot 10^{-7}$	$2.7620 \cdot 10^{-4}$	$4.7096 \cdot 10^{-2}$	$1.9276 \cdot 10^{-1}$	5.70%
Monoglyme	$6.1745 \cdot 10^{-8}$	$-2.4076 \cdot 10^{-5}$	$3.6072 \cdot 10^{-2}$	$-5.6108 \cdot 10^{-2}$	7.91%
Diglyme	$3.0532 \cdot 10^{-8}$	$-1.8746 \cdot 10^{-5}$	$2.7329 \cdot 10^{-2}$	$2.9267 \cdot 10^{-2}$	7.15%
Wasser	wird über Einwaage berechnet				

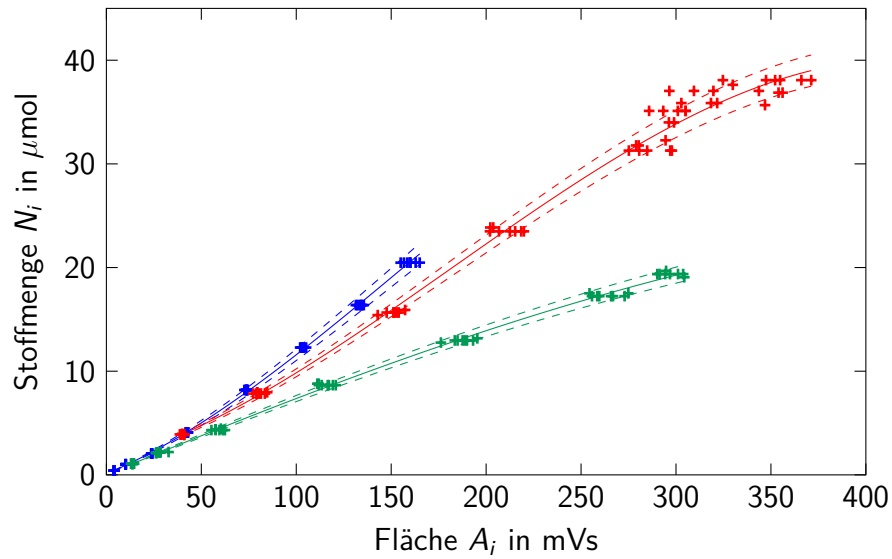


Abbildung 3.5: Darstellung der Kalibrierpunkte für die Komponenten des Stoffsystem CO_2 /Methanol/Aceton: + CO_2 , + Methanol, + Aceton
Durchgezogene Linien: Korrelationsgleichungen, gestrichelte Linien: (+/-)-Intervall der Reststandardabweichung r

Hilfe der erweiterten Antoine-Gleichung kann der Dampfdruck der Reinstoffe bei den betrachteten Temperaturen nach Gleichung (3.10) bestimmt werden:

$$\ln p_{si} = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot \ln T + C_6 \cdot T^{C_7} \quad \text{mit } C_8 \leq T \leq C_9 \quad (3.10)$$

mit p_{si} in bar und T in K. Die Koeffizienten für diese Gleichung sind ASPENTECH 2016 entnommen und in Tabelle 3.3 dargestellt. Die Molanteile der Komponenten y_i in der

Tabelle 3.3: Koeffizienten der erweiterten Antoine-Gleichung nach ASPENTECH 2016

Koeffizient	CO_2	Methanol	Wasser	Aceton	Monoglyme	Diglyme
C_1	35.5041	71.2051	62.1361	57.4931	50.3011	165.657
C_2	-2839	-6904.5	-7258.2	-5599.6	-6102.9	-11630
C_3	0	0	0	0	0	0
C_4	0	0	0	0	0	0
C_5	-3.8639	-8.8622	-7.3037	-7.0985	-5.6547	-24.507
C_6	$2.81 \cdot 10^{-16}$	$7.47 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-6}$	$6.22 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-17}$	0.022893
C_7	6	2	2	2	6	1
C_8	216.58	175.47	273.16	178.45	215.15	209.11
C_9	304.21	512.5	647.1	508.2	536.15	608

Gasphase berechnen sich dann mit

$$y_i = \frac{p_{si}}{p} \quad (3.11)$$

$$p_{\text{CO}_2} = p - \sum_i p_i, \quad i \neq \text{CO}_2. \quad (3.12)$$

Im betrachteten Temperatur- und Druckbereich gelingt durch diese Vereinfachung eine gute Abschätzung der Zusammensetzung der Gasphase. Bedingt durch die deutliche Dominanz der Komponente CO_2 in der Gasphase erscheint diese Vereinfachung legitim. Mit dem entwickelten Versuchsaufbau und der dazugehörigen Messmethode ist eine exaktere Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase nicht möglich.

3.2.2 Synthetische Methode

Ein völlig anderer Ansatz im Vergleich zur *Analytischen Methode* wird bei der *Synthetische Methode* verwendet. Hierbei ist eine Probennahme und anschließende Analyse zum Beispiel mittels eines Gaschromatographen nicht nötig. Die Ermittlung der Zusammensetzung der Flüssigphase und damit der Gaslöslichkeit erfolgt über Massenbilanzen. Im Folgenden wird das Vorgehen genauer erläutert und die *Synthetische Methode* beschrieben.

3.2.2.1 Ablauf der Versuchsdurchführung

Die in Abbildung 3.1 dargestellte und bereits besprochene Gasmaus dient nun abermals zur Zuleitung von gasförmigem CO_2 in die Messzelle. Wichtig ist hierbei, dass Druck und Temperatur im Inneren der Gasmaus vor und nach der Aufgabe der gasförmigen Komponente in die Messzelle bestimmt werden. Der Druck in Gasmaus und Zuleitungen ist dabei so zu wählen, dass dieser während der gesamten Dauer des Experiments unterhalb des Sättigungsdampfdruckes bei der zu untersuchenden Temperatur im Versuch liegt, um ein Kondensieren des CO_2 in der Leitung zu vermeiden, was die Versuchsergebnisse verfälscht.

Die Messzelle wird daraufhin durch die Ventile hermetisch abgeriegelt. Sobald durch Rühren nach abermaliger Wartezeit der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist, wird der Druck und die Temperatur im Zellinneren erfasst.

Das prinzipielle Vorgehen der Versuchsdurchführung erfolgt weitestgehend analog zur *Analytischen Methode*. Die ROLSITM-Probennehmer bleiben während der gesamten Messung verschlossen und es findet keinerlei Probennahme statt. Entscheidend ist für die Durchführung der *Synthetischen Methode*, dass die genaue Menge N_i der aufgegebenen Komponenten bekannt sein muss und während der Versuchsvorbereitung genau bestimmt werden muss. Nach dem Evakuieren der Messzelle wird eine mit der Waage PM2500 der Firma *Mettler Toledo* eingewogene flüssige Komponente in die Apparatur eingesaugt.

Bei DESCHERMEIER 2015 ist für die Messzelle ein Gesamtvolumen von $V_{MZ} = 366.07$ ml angegeben. Durch die schwierige Bestimmung der Füllhöhe der flüssigen Phase wird von einer Ablesegenauigkeit von $\Delta V^{flüssig} = \pm 10$ ml ausgegangen. In dieser Arbeit wird durch das Anbringen einer Skala an das Sichtglas der Messzelle die Ablesegenauigkeit verbessert. Als Referenzpunkt dient das obere Ende des sichtbaren Bereiches des Sichtglases bei Ansicht von vorne. Die Ablesegenauigkeit des Füllstandes wird durch diese Maßnahme auf $\Delta V^{flüssig} < \pm 10$ ml verbessert. Für die Abschätzung der Messunsicherheit der *Synthetischen Methode* wird jedoch der in DESCHERMEIER 2015 beschriebene Wert verwendet. Abweichend zu der dort verwendeten Abschätzung wird in dieser Arbeit die Korrelation von LETICA 2015 für den Zusammenhang zwischen Füllstand H und dem flüssigen Volumen in der Messzelle verwendet:

$$V^{flüssig} = 1.4209 \cdot H + 109.57, \quad (3.13)$$

mit $V^{flüssig}$ in mL und H in mm. Die Volumina der Gasmaus V^{GM} und der Rohrleitungen $V^{Leitung}$ wurden in POLI 2014 bestimmt und sind dort mit $V^{GM} = 485.015$ ml und $V^{Leitung} = 28.532$ ml angegeben. Es wird davon ausgegangen, dass das Volumen der Gasmaus auf $u_{V^{GM}} = \pm 3\% \cdot V^{GM} = \pm 14.55$ ml genau bestimmt wurde, sowie das Volumen der Rohrleitungen mit $u_{V^{Leitung}} = \pm 0.856$ ml. Analog zur *Analytischen Methode* erfolgt das Ableiten der Substanzen und Reinigen der Messzelle.

3.2.2.2 Ermittlung der (p, x, y) -Daten mit Hilfe der *Synthetischen Methode*

Voraussetzung der in dieser Arbeit verwendeten *Synthetischen Methode* ist, dass davon ausgegangen wird, dass die zu Versuchsbeginn flüssigen Komponenten wie Waschmittel und Additive nicht in die Gasphase übergehen, was durch einen geringen Dampfdruck der Komponenten und damit einem sehr kleinen Molanteil y_i der Komponenten in der Gasphase sichtbar wird.

Der Druck in der Messzelle wird mit dem selben Sensor ermittelt, der auch bei der *Analytischen Methode* Verwendung findet. Der Druck in der Gasmaus wird durch den *PA-21Y* Sensor der Firma *KELLER Ges. für Druckmesstechnik mbH* mit einer Genauigkeit von ± 0.6 bar (Herstellerangaben) gemessen, die Temperatur wird abermals mittels Pt100-Sensoren bestimmt.

Die thermische Zustandsgleichung von Peng-Robinson [PENG & ROBINSON 1976] (siehe Abschnitt 2.2.1) wird verwendet, um das molare Volumen \bar{V} und damit die Molmengen N_{CO_2} der Komponente CO_2 im jeweiligen Volumen berechnen zu können. Wenn gasförmiges CO_2 aus der Gasmaus in die Messzelle geleitet wird, so erfolgt mittels iterativer Lösung der Zustandsgleichung von Peng-Robinson die Bestimmung von \bar{V} vor (Hochindex ') und nach (Hochindex '') der Aufgabe. Mittels des Volumens der Gasmaus kann nun die Molmenge von CO_2 ermittelt werden. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten steht für die Molmenge an CO_2 , die der Messzelle zugeführt wurde und sich nun im Inneren der Messzelle befindet. Im Anschluss daran wird die Molmenge $N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}$ an gasförmigem CO_2 in der Messzelle ermittelt, abermals durch eine iterative Lösung

der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson und die Bestimmung des gasförmigen Volumens V^{gas} in der Messzelle, was sich als Differenz zwischen dem Gesamtvolumen der Messzelle V^{MZ} und $V^{flüssig}$ beschreiben lässt. Das in die Messzelle eingeleitete CO_2 befindet sich somit entweder in der Gasphase oder wurde in der Flüssigkeit gelöst, wodurch sich der Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der flüssigen Phase berechnet als

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{gas}}{\sum_i N_i^{flüssig}}. \quad (3.14)$$

Die Molmengen von N'_{CO_2} und N''_{CO_2} werden durch eine iterative Lösung der thermischen Zustandsgleichung von PENG & ROBINSON 1976 bestimmt, wobei gilt:

$$0 = \frac{\bar{R}T}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} - p \quad (3.15)$$

$$a = 0.45724 \frac{\bar{R}^2 T_k^2}{p_k} \alpha(T) \quad (3.16)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (3.17)$$

$$b = 0.0778 \frac{\bar{R}T_k}{p_k} \quad (3.18)$$

$$T_r = \frac{T}{T_k}. \quad (3.19)$$

Die kritischen Daten für CO_2 werden dem VDI-Wärmeatlas [VDI 2013] entnommen. Hierbei gilt für den kritischen Druck $p_k = 73.77$ bar, die kritische Temperatur $T_k = 304.13$ K sowie den Pitzerfaktor $\omega = 0.224$. Für die iterative Lösung der Zustandsgleichung von Peng-Robinson wird auf den *Microsoft Excel Solver* zurückgegriffen, mit dessen Hilfe das molare Volumen \bar{V} von CO_2 bestimmt wird. Das Volumen V_{CO_2} der gasförmigen Komponente in der Messzelle wird wie oben beschrieben berechnet. Damit gilt für N_{CO_2} :

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{\bar{V}}. \quad (3.20)$$

In dieser Arbeit wird die *Synthetische Methode* für Drücke von $p < 10$ bar eingesetzt und dient zur Ergänzung der *Analytischen Methode*, welche bei höheren Drücken eingesetzt wird. Die *Analytischen Methode* kann wie bereits angesprochen aus technischen Gründen nicht für Drücke $p < 5$ bar verwendet werden, wodurch sich beide Verfahren gemeinsam gut zur Abdeckung des gesamten Druckbereichs eignen.

3.2.3 Messunsicherheitsbetrachtung

Allgemein berechnet sich die Messunsicherheit einer Größe Y mit

$$u_Y = \sqrt{\sum_i^k \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \cdot u_{X_i} \right)^2}. \quad (3.21)$$

Dieser Ausdruck lässt sich beschreiben durch die Quadratwurzel der Summenquadrate der einzelnen Teilbeträge, die sich aus dem Produkt der partiellen Ableitung der Größe Y nach der Einflussgröße X_i und der Messunsicherheit u_{X_i} der Größe X_i zusammensetzen. Es ist somit möglich, die Messunsicherheit u_Y der Größe Y durch einzelne Beiträge aller anderen Größen auszudrücken und erst am Schluss zu einer Gesamtmessunsicherheit zusammenzufassen. Im Folgenden wird die Messunsicherheitsbetrachtung für beide in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden dargestellt und ausführlich beschrieben.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass jede Messunsicherheitsbetrachtung bis zu einem gewissen Maße ein subjektives Verfahren des Autoren darstellt. Sinnvoll wird eine solche Betrachtung durch die Nennung und Gewichtung aller möglichen Einflussfaktoren wie auch dem Ausschluss von zu vernachlässigen Einflussfaktoren, die oftmals die Berechnung deutlich vereinfachen. Es muss dabei stets ein praktikabler Mittelweg gefunden werden zwischen einer fundamental und bis ins letzte Detail durchgeführten Betrachtung einerseits wie einer praktikablen Lösung auf der anderen Seite. Es lässt sich nicht attestieren, dass eine Messunsicherheitsbetrachtung komplett richtig oder vollkommen falsch ist, sondern man kann sie eher als eine geschickte oder weniger geschickte Wahl beurteilen. Eine einfache Einführung in das Thema Messunsicherheitsbetrachtung ist bei BELL 1999 zu finden.

3.2.3.1 Messunsicherheitsbetrachtung *Analytische Methode*

Die Messunsicherheitsbetrachtung der *Analytische Methode* ist primär auf den Einfluss des Gaschromatographen und dabei besonders auf der Qualität und damit Abbildegenauigkeit der Korrelationsgleichungen bei der Kalibrierung des Gaschromatographen zurückzuführen. In Abbildung 3.5 sind drei Korrelationsgleichungen mit den eingetragenen Kalibrierpunkten bei der Kalibrierung des Stoffsystems CO_2 /Methanol/Aceton dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die bestimmten Korrelationsgleichungen die Datenpunkte nur mit einer hinreichenden Qualität abbilden können, die Werte jedoch immer um den Mittelwert streuen. Aus diesem Grund wird mittels Gleichung (3.4) die Reststandardabweichung gefunden, welche ein Maß für die Genauigkeit der Wiedergabe der Kalibrierpunkte durch die Korrelationsgleichung ist. Für die Ermittlung einer Gaslöslichkeit und damit eines Molanteils x_{CO_2} gehen somit die Reststandardabweichungen der Korrelationsgleichungen aller betrachteten Komponenten in die Messunsicherheit

mit ein. Generell lässt sich der Molanteil x_{CO_2} der Komponente CO_2 in der Flüssigkeit beschreiben als

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{\sum_i N_i}. \quad (3.22)$$

Es muss somit mit jeder Probennahme die absolute Molmenge aller Komponenten in der gezogenen Probenmenge bestimmt werden, die sich dann in die Molanteile der Einzelkomponenten umrechnen lassen.

Beispielhaft wird die Ermittlung der Messunsicherheit des Molanteils $u_{x_{\text{CO}_2}}$ nun für ein Stoffsystem bestehend aus drei Komponenten (wobei keine davon Wasser ist, vgl. Abschnitt 3.2.1.2) durchgeführt. Wie bei Anwesenheit von Wasser zu verfahren ist, wird später erläutert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Indizierung 2 = Komponente 2 und 3 = Komponente 3 verwendet. Die Messunsicherheit $u_{x_{\text{CO}_2}}$ ist somit nach Gleichung (3.21)

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\sum_{i=\text{CO}_2}^3 \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_i} \cdot u_{N_i} \right)^2} \quad (3.23)$$

und damit

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{CO}_2}} \cdot u_{N_{\text{CO}_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_2} \cdot u_{N_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_3} \cdot u_{N_3} \right)^2}. \quad (3.24)$$

Die partiellen Ableitungen von Gleichung (3.22) lauten:

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{CO}_2}} = \frac{N_2 + N_3}{(N_{\text{CO}_2} + N_2 + N_3)^2} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_2} = -\frac{N_{\text{CO}_2}}{(N_{\text{CO}_2} + N_2 + N_3)^2} \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_3} = -\frac{N_{\text{CO}_2}}{(N_{\text{CO}_2} + N_2 + N_3)^2}. \quad (3.27)$$

Die absoluten Messunsicherheiten der Molmengen u_{N_i} in Gleichung (3.23) können mit Hilfe der relativen Reststandardabweichungen r_i aus Tabelle 3.2 ausgedrückt werden:

$$u_{N_i} = r_i \cdot N_i. \quad (3.28)$$

Nach Umformen und Zusammenfassen ergibt sich allgemein für die Messunsicherheit $u_{x_{\text{CO}_2}}$ des Molanteils von CO_2 in der Flüssigphase für ein Stoffsystem mit drei Komponenten

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = x_{\text{CO}_2} \cdot \sqrt{(x_2 + x_3)^2 \cdot r_{\text{CO}_2}^2 + x_2^2 \cdot r_2^2 + x_3^2 \cdot r_3^2}. \quad (3.29)$$

Wird wie in Abschnitt 3.2.1.2 beschrieben der Molanteil von Wasser nicht mittels Gaschromatographen ermittelt, sondern durch die Molmenge des Waschmittels und des Verhältnisses bei Einwaage von Waschmittel und Wasser beschrieben, so ist ein anderer Zusammenhang zu verwenden. Es wird davon ausgegangen, dass die molare Beladung des Waschmittels mit Wasser $X_{\text{H}_2\text{O}}$ mit einer Unsicherheit von $u_{X_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.01$ behaftet ist. Für $u_{x_{\text{CO}_2}}$ des Molanteils von CO_2 in der Flüssigphase für ein Stoffsystem mit drei Komponenten, wobei die Komponente 2 Wasser ist, gilt

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = x_{\text{CO}_2} \cdot x_3 \cdot \sqrt{\left(X_{\text{H}_2\text{O}} + 1\right)^2 \cdot r_{\text{CO}_2}^2 + \left(X_{\text{H}_2\text{O}} + 1\right)^2 \cdot r_3^2 + u_{X_{\text{H}_2\text{O}}}^2} \quad (3.30)$$

Gleichung (3.29) lässt sich auch auf Stoffsysteme mit zwei Komponenten zurückführen:

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = x_{\text{CO}_2} \cdot x_2 \sqrt{r_{\text{CO}_2}^2 + r_2^2} \quad (3.31)$$

Jede der mit Hilfe der *Analytischen Methode* bestimmten Gaslöslichkeiten stellt den Mittelwert aus vier in Reihe genommenen Proben dar. Somit muss nach BELL 1999 auch die Standardabweichung $\sigma_{x_{\text{CO}_2}}$ des Mittelwertes der mehrmaligen Probennahme mit eingerechnet werden:

$$u_{x_{\text{CO}_2}}^{\text{ges}} = \sqrt{u_{x_{\text{CO}_2}}^2 + \left(\frac{\sigma_{x_{\text{CO}_2}}}{\sqrt{4}}\right)^2} \quad (3.32)$$

Durch die dargestellten Zusammenhänge gelingt es, eine Abschätzung der Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Gaslöslichkeiten mit der *Analytischen Methode* zu treffen. Alle anderen möglichen Einflussfaktoren werden in dieser Betrachtung vernachlässigt, da davon ausgegangen wird, dass sie lediglich sehr geringen Einfluss auf das Ergebnis und damit die Messunsicherheit haben.

3.2.3.2 Messunsicherheitsbetrachtung *Synthetische Methode*

Im Folgenden soll die Messunsicherheitsbetrachtung der *Synthetischen Methode* genauer erläutert werden. Ausgangspunkt für die Berechnung ist die Gleichung zur Bestimmung des Molanteils x_{CO_2} :

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{\sum_i N_i^{\text{flüssig}}} = \frac{N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} + N_{\text{WM}}} \quad (3.33)$$

Generell werden die Molmengen N_{CO_2} aus dem Quotienten von zugehörigem Volumen V_i und dem molaren Volumen \bar{V}_i berechnet.

Die Messunsicherheitsbetrachtung für den Molanteil $u_{x_{\text{CO}_2}}$ wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nun in einzelne Teilbeiträge aufgeteilt und am Ende zu einer Gleichung zusammengefasst. Für $u_{x_{\text{CO}_2}}$ gilt dabei nach Gleichung (3.21)

$$u_{x_{\text{CO}_2}} = \left(\left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N'_{\text{CO}_2}} \cdot u_{N'_{\text{CO}_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N''_{\text{CO}_2}} \cdot u_{N''_{\text{CO}_2}} \right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \cdot u_{N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{WM}}} \cdot u_{N_{\text{WM}}} \right)^2 \right)^{0.5}. \quad (3.34)$$

Die partiellen Ableitungen von Gleichung (3.33) lauten:

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N'_{\text{CO}_2}} = \frac{N_{\text{WM}}}{(N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} + N_{\text{WM}})^2} \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N''_{\text{CO}_2}} = \frac{N_{\text{WM}}}{(N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} + N_{\text{WM}})^2} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} = \frac{N_{\text{WM}}}{(N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} + N_{\text{WM}})^2} \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial x_{\text{CO}_2}}{\partial N_{\text{WM}}} = \frac{-N'_{\text{CO}_2} + N''_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{(N'_{\text{CO}_2} - N''_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} + N_{\text{WM}})^2}. \quad (3.38)$$

Für die Molmengen von CO_2 vor (') und nach der Aufgabe (") wird ein ähnliches Vorgehen gewählt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden auf die Superskripte verzichtet. Durch $N_{\text{CO}_2} = \frac{V^{\text{GM}} + V^{\text{Leitung}}}{\bar{V}}$ wird die zugehörige Messunsicherheit mit $u_{N_{\text{CO}_2}}$ bezeichnet und berechnet sich mit

$$u_{N_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}}{\partial V^{\text{GM}}} \cdot u_{V^{\text{GM}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}}{\partial V^{\text{Leitung}}} \cdot u_{V^{\text{Leitung}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}}{\partial \bar{V}} \cdot u_{\bar{V}} \right)^2}. \quad (3.39)$$

Nach Erstellen der partiellen Ableitungen und Einsetzen folgt

$$u_{N_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\left(\frac{1}{\bar{V}} \cdot u_{V^{\text{GM}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\bar{V}} \cdot u_{V^{\text{Leitung}}} \right)^2 + \left(\frac{-V^{\text{GM}} - V^{\text{Leitung}}}{\bar{V}^2} \cdot u_{\bar{V}} \right)^2}. \quad (3.40)$$

Die Messunsicherheiten des Volumens der Gasmaus $u_{V^{\text{GM}}}$ und der Leitung $u_{V^{\text{Leitung}}}$ sind wie oben angegeben bekannt. Die Messunsicherheit des molaren Volumens $u_{\bar{V}}$ wird bei der *Synthetischen Methode* durch die iterative Lösung der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson bestimmt (siehe hierzu auch Abschnitt 3.2.2). Für die Bestimmung der Messunsicherheit stellt dies jedoch ein Problem dar, da kein explizierter Ausdruck

für \bar{V} gefunden werden kann. Als einfache Näherung wird aus diesem Grund das ideale Gasgesetz verwendet. Bei den in dieser Arbeit vorliegenden Drücken und Temperaturen erscheint diese Näherung gerechtfertigt. Der Zusammenhang lässt sich schreiben als

$$pV = N\bar{R}T \quad \text{oder} \quad \bar{V} = \frac{\bar{R}T}{p} \quad (3.41)$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{R}} = \frac{T}{p} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} = \frac{\bar{R}}{p} \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} = \frac{-\bar{R}T}{p^2}. \quad (3.44)$$

Damit folgt für $u_{\bar{V}}$:

$$\begin{aligned} u_{\bar{V}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{R}} \cdot u_{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \cdot u_T\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \cdot u_p\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{T}{p} \cdot u_{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{\bar{R}}{p} \cdot u_T\right)^2 + \left(\frac{-\bar{R}T}{p^2} \cdot u_p\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Die Messunsicherheit der allgemeinen Gaskonstanten $u_{\bar{R}}$ wird als im Vergleich zu den übrigen Termen verschwindend gering angesehen, weshalb gilt $u_{\bar{R}} = 0$.

Als weiterer Term muss noch die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Molmenge an CO_2 in der Gasphase $u_{N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}$ gefunden werden. Für $N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}$ gilt

$$N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}} = \frac{V^{\text{gas}}}{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} = \frac{V^{\text{MZ}} - V^{\text{flüssig}}}{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \quad (3.46)$$

und damit

$$u_{N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{\partial V^{\text{MZ}}} \cdot u_{V^{\text{MZ}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{\partial V^{\text{flüssig}}} \cdot u_{V^{\text{flüssig}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}{\partial \bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \cdot u_{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}}\right)^2}. \quad (3.47)$$

Nach Erstellen der partiellen Ableitungen und Einsetzen folgt

$$\begin{aligned} u_{N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} &= \left(\left(\frac{1}{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \cdot u_{V^{\text{MZ}}} \right)^2 + \left(-\frac{1}{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \cdot u_{V^{\text{flüssig}}} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{-V^{\text{MZ}} + V^{\text{flüssig}}}{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}2}} \cdot u_{\bar{V}_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}} \right)^2 \right)^{0.5}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Die Messunsicherheiten u_{VMZ} und $u_{Vflüssig}$ sind bereits wie oben beschrieben bekannt. Für $u_{\bar{V}_{CO_2}^{gas}}$ gilt Gleichung (3.46) analog mit den am Messort vorliegenden Unsicherheiten für Druck und Temperatur.

Als letzter Term von Gleichung (3.34) muss noch die Messunsicherheit der Molmenge des Waschmittels $u_{N_{WM}}$ in die Berechnung einbezogen werden. Die Einwaage erfolgt mit Hilfe der Waage PM2500 der Firma *Mettler Toledo* mit einer Genauigkeit von 0.01 g. Die deutlich größere Unsicherheit bei der an Waschmittel zugeführten Masse kommt jedoch durch das Einleiten des Waschmittels in die Messzelle selbst. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Waschmittel in Toträumen der Apparatur sammelt und somit nicht für das Gleichgewicht in der Messzelle zur Verfügung steht. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Messunsicherheit der eingewogenen Masse an Waschmittel bei $u_{M_{WM}} = 1$ g liegt und somit ergibt sich für die Messunsicherheit der Molmenge des Waschmittels

$$u_{N_{WM}} = \frac{u_{M_{WM}}}{\bar{M}_{WM}}. \quad (3.49)$$

Somit sind alle für Gleichung (3.34) benötigten Terme bestimmt, womit die Messunsicherheit für den Molanteil $u_{x_{CO_2}}$ ermittelt werden kann. Da für jeden der untersuchten Datenpunkte ein anderer Druck p und eine andere Temperatur T vorliegen, muss für jeden dieser Datensätze die Messunsicherheit aller untersuchten Größen individuell berechnet werden.

Problematisch stellt sich die generelle Vorgehensweise bei serieller Durchführung der *Synthetischen Methode* dar. Nachdem der erste Versuchspunkt untersucht und der Molanteil von CO_2 in der Flüssigkeit bestimmt ist, wird der nächste zu untersuchende Zustand durch ein Einleiten von CO_2 aus der Gasmaus in die Messzelle hergestellt. Hierbei ist jedoch bereits das in der Messzelle befindliche CO_2 in der Messzelle in Gas- und Flüssigphase gelöst. Die obenstehend dargestellte Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit $u_{x_{CO_2}}$ ist formal nur dann richtig, wenn für jeden Versuchspunkt ein neuer experimenteller Ansatz verwendet wird und sich noch kein CO_2 in der Zelle befindet. Vergleicht man die Terme in Gleichung (3.33) und ist sich des untersuchten Messbereichs bewusst, so stellt man fest, dass die Molmenge des Waschmittels N_{WM} sehr viel größer als die absorbierte Menge an CO_2 in der Flüssigkeit ist. Das Ergebnis der Auswertung von Gleichung (3.33) ist somit hochgradig abhängig vom Zähler des Bruchs, wohingegen sich der Nenner des Bruchs kaum ändert. Somit lässt sich eine Versuchsreihe jeweils in Abhängigkeit der vorherigen schreiben mit der Messunsicherheit als Summenquadrat der vorherigen Messungen zuzüglich der durch die erneute CO_2 -Aufgabe hinzukommende Messunsicherheit:

$$u_{x_{CO_2}}^{ges} = \sqrt{u_{x_{CO_2}}^{(1)2} + u_{x_{CO_2}}^{(2)2} + \dots + u_{x_{CO_2}}^{(n)2}}. \quad (3.50)$$

3.3 Messergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sowohl nach der *Analytischen* wie der *Synthetischen Methode* dargestellt. In der Regel erfolgt die Messung nach der *Synthetischen Methode* bis zu Drücken von etwa $p = 10$ bar, die Messungen nach der *Analytischen Methode* sind dagegen nicht im Druck- und Konzentrationsbereich begrenzt. Es wird versucht, sich auf die Messung von Gaslöslichkeiten zu konzentrieren, weshalb eine Messung von Konzentrationen, in denen das Waschmittel nur noch zu einem kleineren Anteil in der Flüssigphase vorliegt, also $x_{\text{CO}_2} > 0.5$, nicht in allen Fällen durchgeführt wird. Zunächst wird eine Übersicht über die vermessenen Stoffsysteme und die untersuchten Temperaturbereiche gegeben sowie die Chemikalien, deren Reinheiten und die Bezugsquellen dargestellt. Alle experimentellen Ergebnisse sind im Anhang A tabellarisch aufgeführt.

3.3.1 Durchgeführte Messungen - Stoffsysteme und Chemikalien

Es werden sowohl Messungen von Binärsystemen wie auch Ternärsystemen durchgeführt. So wird die Löslichkeit von CO_2 in den physikalischen Waschmitteln Methanol (MeOH), Aceton (Ac), Monoglyme (weiterer Name Ethylenglykoldimethylether) und Diglyme (weiterer Name Diethylenglykoldimethylether) bestimmt. Bei Stoffsystemen mit Mischungen aus verschiedenen Waschmitteln oder bei Mischungen mit Wasser muss vor Beginn einer Versuchsreihe die Zusammensetzung der Mischung festgelegt werden. In allen Fällen wird dies durch ein Verhältnis der Molmengen der Komponenten ausgedrückt und nach dem Zusammenhang

$$X_{WMM} = \frac{N_2}{N_3} \quad (3.51)$$

berechnet. Der Wert von X_{WMM} stellt somit eine Molbeladung der Komponente 3 mit Komponente 2 dar. Für die einzelnen Stoffsysteme werden verschiedene Waschmittelmischungen eingesetzt wie in Tabelle 3.4 dargestellt. In allen Fällen wird CO_2 als Komponente 1 im Waschmittelgemisch gelöst. Der Ausdruck X_{WMM} wird bei der Darstellung der Ergebnisse durch den Ausdruck X_i mit $i =$ Komponente 2, also Wasser (H_2O), Aceton (Ac), Monoglyme oder Diglyme bezeichnet.

Für die untersuchten Stoffsysteme kommen verschiedene Chemikalien zum Einsatz. Wichtig für den Einsatz in der Phasengleichgewichtsapparatur ist hierbei eine hohe Reinheit der verwendeten Chemikalien, da sich ein Einfluss von Spurenkomponenten auf die Gaslöslichkeit nicht vollends ausschließen lässt. Neben bei Standardbedingungen flüssigen Komponenten (Waschmittel und Wasser) wird gasförmiges CO_2 aus einer Druckgasflasche bezogen. Die verschiedenen Chemikalien sind mit einigen Stoffwerten in Tabelle 3.5 dargestellt.

In Tabelle 3.6 ist eine Übersicht über alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen zusammengefasst. Generell wird ein Temperaturbereich von $T = -15$ °C/258.15 K bis

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Waschmittelmischungen

Komponente 2	Komponente 3	X_{WMM}		
Wasser	Methanol	0.05	0.10	0.20
Aceton	Methanol	0.0613	0.2364	
Wasser	Monoglyme	0.20	0.56	
Wasser	Diglyme	0.20	0.56	
Diglyme	Monoglyme	0.33	1.00	3.00
Monoglyme	Methanol	0.33	1.00	3.00

Tabelle 3.5: Verwendete Chemikalien, Stoffdaten aus Gestis-Stoffdatenbank [DGUV 2017]

Chemikalie	Reinheit	Lieferant	\bar{M} in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	T_s in K
CO ₂	4.5	Rießner-Gase GmbH, Westfalen AG	44.01	194.65 ^a
Methanol	99.9%	Carl Roth GmbH + Co. KG, Merck KGaA	32.04	338.15
Wasser	k. A.	eigene Herstellung	18.02	373.15
Aceton	99.8%	Merck KGaA	58.08	329.15
Monoglyme	99%	Merck KGaA	90.12	357.15
Diglyme	99%	Merck KGaA	134.17	433.15

^a Sublimationspunkt

$T = 60\text{ °C}/333.15\text{ K}$ und Drücke bis $p = 60\text{ bar}$ abgedeckt. Für jede Versuchsreihe werden sowohl Messungen nach der *Analytischen Methode* und der *Synthetischen Methode* durchgeführt. Um die *Analytische Methode* anwenden zu können, muss für

Tabelle 3.6: Durchgeführte Versuchsreihen zur Messung von CO_2 -Gaslöslichkeiten

Nr.	Komponente 2	Komponente 3	X_{WMM}	Temperatur T in °C					
				-15	0	15	25	40	60
1	Methanol			×	×	×	×		
2	Aceton			×	×	×	×		
3	Monoglyme				×		×		×
4	Diglyme				×		×	×	×
5	Wasser	Methanol	0.05		×				
	Wasser	Methanol	0.10	×	×				
	Wasser	Methanol	0.20	×	×		×		
6	Aceton	Methanol	0.0613	×	×	×	×		
	Aceton	Methanol	0.2364	×	×	×	×		
7	Wasser	Monoglyme	0.20				×		×
	Wasser	Monoglyme	0.56				×		×
8	Wasser	Diglyme	0.20				×		×
	Wasser	Diglyme	0.56				×		×
9	Diglyme	Monoglyme	0.33		×		×		×
	Diglyme	Monoglyme	1.00		×		×		×
	Diglyme	Monoglyme	3.00		×		×		×
10	Monoglyme	Methanol	0.33		×		×		
	Monoglyme	Methanol	1.00		×		×		
	Monoglyme	Methanol	3.00		×		×		

jedes Stoffsystem eine aufwändige Methodenentwicklung für den Gaschromatographen durchgeführt werden. Ziel ist es, ein reproduzierbares Verfahren zu finden, mit dem die Probe in möglichst kurzer Zeit selektiv aufgetrennt werden kann. Hierbei ist ein Kompromiss zwischen der Gesamtlaufzeit der Methode und dem Abstand der Peaks sowie deren Breite zu finden. Ein idealisiertes Chromatogramm besteht aus mehreren sehr schmalen Peaks, die in rascher Abfolge vom Detektor erfasst werden. Jeder Peak steht dabei für eine andere Komponente. Es gibt eine Vielzahl von Problemen, welche die systematische Auswertung eines Chromatogramms erschweren oder gar unmöglich machen. Als problematisch haben sich bei den in Tabelle 3.6 dargestellten Stoffsystemen besonders die Messungen von Waschmitteln mit Wasseranteil und von länger-kettigen Molekülen wie beispielsweise Diglyme gezeigt.

Die Auftrennung der Probe innerhalb der Kapillarsäule erfolgt aufgrund physikalischer Wechselwirkungen des Moleküls mit der stationären Phase der Kapillarsäule. Hierbei ist

außerdem die Molmasse des Moleküls ein Indiz für die Laufzeit und damit die Retentionszeit. Für die *Analytische Methode* in dieser Arbeit wurden für die unterschiedlichen Stoffsysteme die Einstellungen des Gaschromatographen wie in Tabelle 3.7 gewählt. Der eingesetzte Gaschromatograph entspricht dabei vollumfänglich dem bei DESCHERMEIER 2015 eingesetzten Modell. Für eine genauere Beschreibung wie auch den Gasflussplan sei diese Literaturquelle empfohlen.

Um die Methode des Gaschromatographen in vertretbarer Zeit durchführen zu können, sind vor allem zwei Parameter für die Analysendauer verantwortlich: die Temperatur des Säulenofens T_{Ofen} und der Vordruck im Injektor C $p_{Inj.C}$, der für das Druckgefälle durch die Kapillarsäule sorgt und die Probe am Ende des Detektors in die Umgebung entspannt. Ebenso wird durch zwei weitere Gaszuleitungen die Strömungsführung im Gaschromatographen beeinflusst (Injektor A und Injektor B). Des Weiteren ist es bei schwersiedenden Komponenten von essentieller Bedeutung, dass die Temperatur hoch genug gewählt wird, um ein Auskondensieren der Substanzen im Inneren der Kapillarsäule zu verhindern. Darüber hinaus verkürzt eine höhere Temperatur T_{Ofen} die Analysendauer insofern, als dass sie den Durchfluss durch die Säule verbessert und Wechselwirkungen zwischen der Säulenoberfläche und der zu analysierenden Substanz verschlechtert, wodurch die Substanz deutlich geringere Retentionszeiten aufweist. Wie bereits angesprochen, ist jeweils darauf zu achten, dass sich bei mehreren Peaks im Chromatogramm die Signale keinesfalls überlagern und eine scharfe Trennung der Substanzen stattfindet.








Tabelle 3.7: Einstellungen des Gaschromatographen bei der *Analytischen Methode*, Stoffsysteme siehe Tabelle 3.6

Einstellung GC	Stoffsystem Nr.						
	1+2	3	4	5+6	7	8+9	10
T_{Ofen} in °C	130	130-220	130-245	130	130-220	130-245	130-220
$p_{Inj.A}$ in bar	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
$p_{Inj.B}$ in bar	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
$p_{Inj.C}$ in bar	2.00	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00
T_{Inj} in °C	250	250	250	250	250	250	250
Split	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
$T_{Detektor}$ in °C	150	150	150	150	150	150	150
$T_{Heizdraht}$ in °C	300	300	300	300	300	300	300
$T_{Ventilofen}$ in °C	150	130	150	150	130	150	130

3.3.2 Darstellung der Gaslöslichkeiten von CO₂ in verschiedenen Waschmittel und Waschmittelgemischen

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit bei der Darstellung einer Vielzahl von Messdaten wird ein einheitliches System für die farbliche Gestaltung sowie die Symbole verwendet. Die gewonnenen Messwerte werden in der Regel in (p, x, y) -Diagrammen sowie (p, W) -Diagrammen dargestellt. In Tabelle 3.8 ist ein systematisches Farbschema aufgeführt. Für jede der betrachteten Temperaturen wird eine einheitliche Farbe in den Abbildungen gewählt. Literaturquellen werden prinzipiell mit schwarzen Symbolen dargestellt, eigene Messwerte oder daraus abgeleitete Daten mit farbigen Symbolen.

Tabelle 3.8: Farbschema für die graphische Darstellung der Messergebnisse

Temperatur T	Farbe
$-15\text{ °C}/258.15\text{ K}$	
$0\text{ °C}/273.15\text{ K}$	
$15\text{ °C}/288.15\text{ K}$	
$25\text{ °C}/298.15\text{ K}$	
$40\text{ °C}/313.15\text{ K}$	
$60\text{ °C}/333.15\text{ K}$	
Literaturdaten	

Neben der farblichen Darstellung und der damit verbundenen Temperaturunterschiede wird für verschiedene Zusammensetzungen des Waschmittels (bei Messung von Ternärsystemen) auch noch eine differenzierende Symbolik verwendet. Messungen nach der *Synthetischen Methode* werden mit Kreisen (\odot), Dreiecken (\blacktriangle) und Pentagonen (\blacklozenge) dargestellt, Messungen nach der *Analytischen Methode* dagegen mit Plus ($+$), Kreuz (\times) und Stern ($*$). Hierbei ist die Reihenfolge dieser Aufzählung zu beachten, zunächst werden in einem Diagramm die ersten der angesprochenen Symbole verwendet, sollte jedoch eine Darstellung mit diesem ersten Symbol für die weiteren Mischungen nicht möglich sein, so wird das nächste Symbol gewählt.

Soweit vorhanden, werden in den folgenden Abbildungen auch in der Literatur zugängliche Daten dargestellt. Da die experimentellen Bedingungen vor allem in Anbetracht der gewählten Temperatur leicht von den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen abweichen können, wird die Vereinfachung getroffen, dass Literaturdaten bis zu einem Unterschied von $\Delta T = 0.5\text{ K}$ als gleichwertig anzusehen sind. Wird in dieser Arbeit von einer bestimmten Temperatur gesprochen, so bezieht sich dies immer auf die Temperatur der zum jeweiligen Stoffsystem zugehörigen *Analytischen Methode*. Die Abweichung zu den gemessenen Temperaturen der *Synthetischen Methode* sind äußerst gering und betragen i. d. R. weniger als $\Delta T = 0.2\text{ K}$.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse in Form von (p, x, y) -Diagrammen sowie (p, W) -Diagrammen dargestellt und die gewonnenen Verläufe der *Synthetischen* und

Analytischen Methode diskutiert. Es werden jedoch noch keine Vergleiche der unterschiedlichen Stoffsysteme und eine Beurteilung der Fähigkeit unterschiedlicher Waschmittel zur Absorption von CO_2 diskutiert. Aus den Messwerten abgewandelte Größen werden im Kapitel 4 betrachtet und analysiert. Hierdurch gelingt auch eine Beurteilung der ermittelten Gaslöslichkeit anhand verschiedener Kriterien.

3.3.2.1 Methanol

Zur Validierung des Versuchsaufbaus und der auf Grundlage von DESCHERMEIER 2015 entworfenen und in dieser Arbeit weiterentwickelten Messmethode wird als erstes Stoffsystem die Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol bestimmt. DESCHERMEIER 2015 hat bereits Messdaten zur Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol veröffentlicht, in dieser Arbeit wird die Messung jedoch nochmals aufgrund von Änderungen an der Messmethode wiederholt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 dargestellt, dient Methanol als weitverbreitetes physikalisches Waschmittel wie beispielsweise im Rectisol[®]-Prozess. Grund für die Wahl dieses Stoffsystems für die Validierung der überarbeiteten Messmethode ist die gute Datenlage für verschiedene Temperaturen.

In Abbildung 3.6 ist das Phasengleichgewicht für eine Temperatur von $T = 258.2 \text{ K}$ gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der zunächst lineare Anstieg des Molanteils x_{CO_2} bei Zunahme des Druckes p . Ab einem Molanteil von etwa $x_{\text{CO}_2} = 0.3$ kommt es zu einer Bildung eines Plateaus und der Verlauf strebt einem Maximaldruck entgegen, der etwa dem Dampfdruck von reinem CO_2 entspricht. Bei den Ergebnissen der Gasphase und den vorherrschenden Molanteilen lässt sich feststellen, dass alle ermittelten Werte sich kaum von $y_{\text{CO}_2} = 1$ unterscheiden. Die Flüchtigkeit der Komponente Methanol ist in diesem Temperaturbereich somit zu vernachlässigen. Es zeigt sich, dass die Messergebnisse, die sowohl nach der *Analytischen* wie auch der *Synthetischen Methode* ermittelt werden, in sehr guter Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur vorhandenen Daten [DAI ET AL. 2015, CHANG & ROUSSEAU 1985] stehen.

Gleiche Tendenzen ergeben sich bei den in Abbildungen 3.7 und 3.8 bei Temperaturen von $T = 272.9 \text{ K}$ und $T = 288.0 \text{ K}$ dargestellten Verläufen. Es kann festgestellt werden, dass bei einer Zunahme der Temperatur auch ein Anstieg des Druckes p bei gleichem Molanteil zu verzeichnen ist. Somit nimmt die Gaslöslichkeit mit einem Anstieg der Temperatur deutlich ab. In beiden Abbildungen ist eine leichte Abweichung im höheren Molanteilsbereich von CO_2 hin zu größeren Molanteilen im Vergleich zu den in der Literatur vorhandenen Daten zu erkennen. Aufgrund des ebenfalls dargestellten Messunsicherheitsbereichs ist dies jedoch im vertretbaren Rahmen.

Die umfangreichste Literaturbasis kann bei einer Temperatur von $T = 298.2 \text{ K}$ gefunden werden. Auffällig ist hierbei die ab einem Molanteil von etwa $x_{\text{CO}_2} = 0.15$ auftretende Aufspreizung der Ergebnisse der unterschiedlichen Quellen. So unterscheiden sich die ermittelten Molanteile beispielsweise bei einem Druck von etwa $p = 47 \text{ bar}$ sehr stark. BEZANEHTAK ET AL. 2002 geben bei einem Druck von $p = 47.1 \text{ bar}$ einen Molanteil von CO_2 in der Flüssigphase von $x_{\text{CO}_2} = 0.3551$ an, wohingegen WEBER

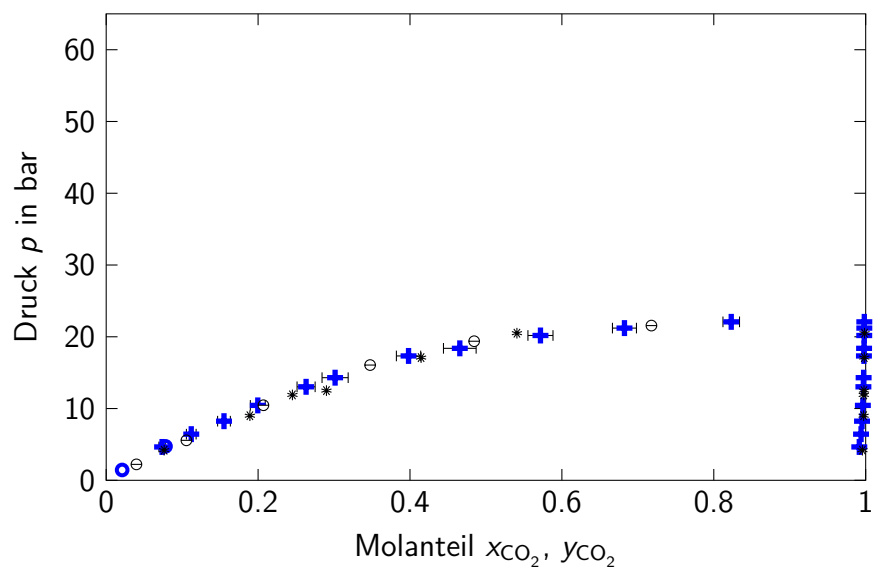


Abbildung 3.6: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
eigene Werte: \oplus Analytische Methode $T = 258.2 \text{ K}$, \circ Synthetische
Methode $T = 258.8 \text{ K}$;
Literaturdaten: $*$ DAI ET AL. 2015, \ominus CHANG & ROUSSEAU 1985

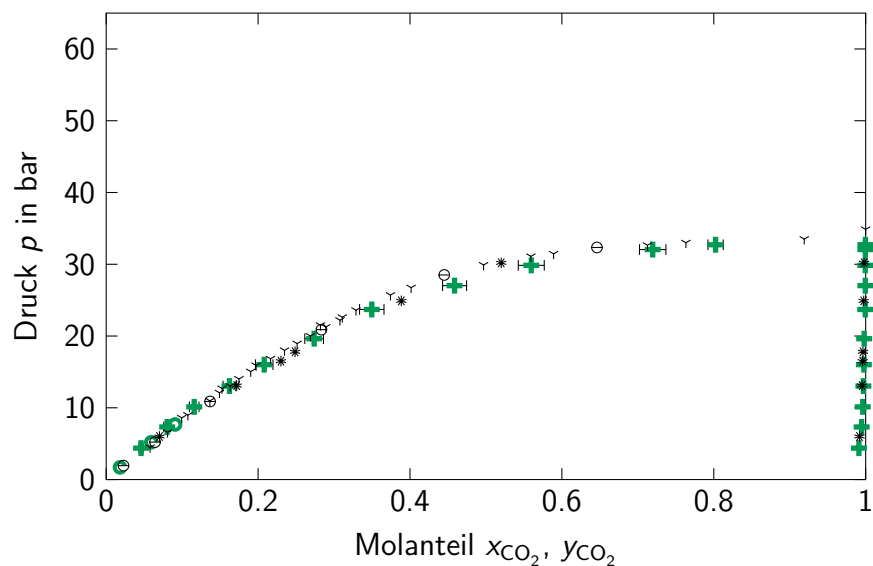


Abbildung 3.7: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
eigene Werte: \oplus Analytische Methode $T = 272.9 \text{ K}$, \circ Synthetische
Methode $T = 273.1 \text{ K}$;
Literaturdaten: $*$ DAI ET AL. 2015, \ominus CHANG & ROUSSEAU 1985,
 γ WEBER ET AL. 1984

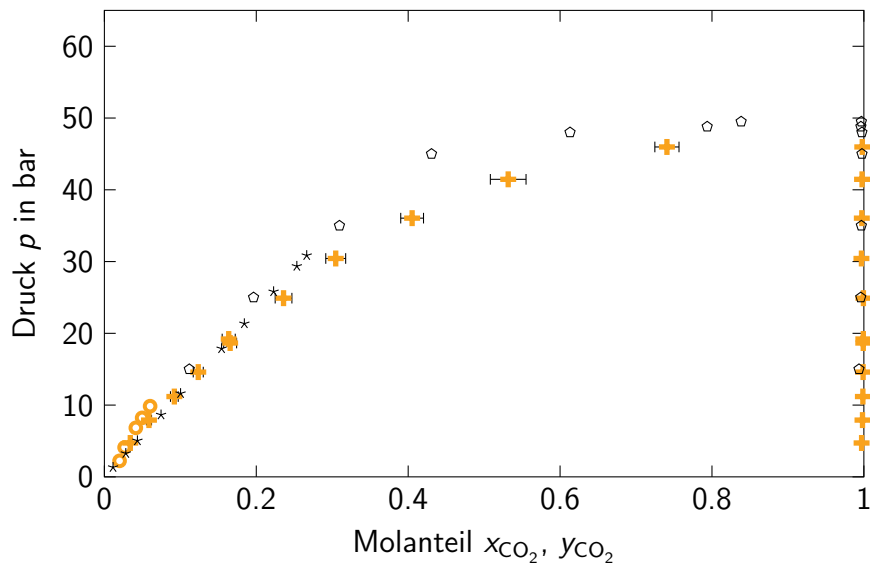


Abbildung 3.8: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
 eigene Werte: $+$ Analytische Methode $T = 288.0\text{ K}$, \circ Synthetische
 Methode $T = 288.1\text{ K}$;
 Literaturdaten: \circ BEZANEHTAK ET AL. 2002, $*$ GUI ET AL. 2011

ET AL. 1984 bei praktisch identischem Druck von $p = 46.98\text{ bar}$ einen Molanteil von $x_{\text{CO}_2} = 0.4800$ ermittelt haben. Bei höheren Drücken ist die Abweichung noch größer. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte bewegen sich zwischen den beiden angesprochenen Extremwerten in der Literatur. Bei niedrigen Drücken sind die Messergebnisse im Vergleich zu den Literaturdaten leicht zu niedrigeren Werten verschoben, in höheren Druckbereichen zu größeren Molanteilen.

Generell wird die in der Literatur beschriebene Tendenz des Verlaufs der Molanteile in Flüssig- und Gasphase bei steigendem Druck sehr gut wiedergegeben. Es kann festgestellt werden, dass die zusätzlich zur *Analytischen Methode* gewonnenen Ergebnisse nach der *Synthetischen Methode* in guter Übereinstimmung zueinander stehen. Da die *Analytische Methode* wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben auf Drücke von $p > 5\text{ bar}$ begrenzt ist, stellt die *Synthetische Methode* somit eine gute Ergänzung zur erstgenannte Methode dar. Für weitere Messungen wird ein Druckbereich für die *Synthetische Methode* von $p = 1\text{ bar}$ bis $p = 10\text{ bar}$ verwendet, wogegen die *Analytische Methode* über den gesamten Druck- und Konzentrationsbereich ausgewertet wird. Durch dieses erste, in der Literatur gut beschriebene Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ kann der Versuchsaufbau und die zugehörigen entwickelten Messmethoden als validiert angesehen werden.

Wie in Abbildung 3.10 dargestellt ist, zeigt sich eine sehr starke Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur. Da neben den zu Beginn des Kapitels gezeigten (p, x, y) -Diagrammen auch eine massenbezogene Gaslöslichkeit von Interesse sein kann, wird nun die Zunahme der Massenbeladung W_{CO_2} mit dem Druck p gezeigt. Erkennbar ist zunächst ein annähernd linearer Verlauf bei niedrigen Drücken. Steigt jedoch der Druck weiter, so zeigt die Kurve eine deutlich geringere Steigung und läuft asymptotisch einem Maximaldruck entgegen.

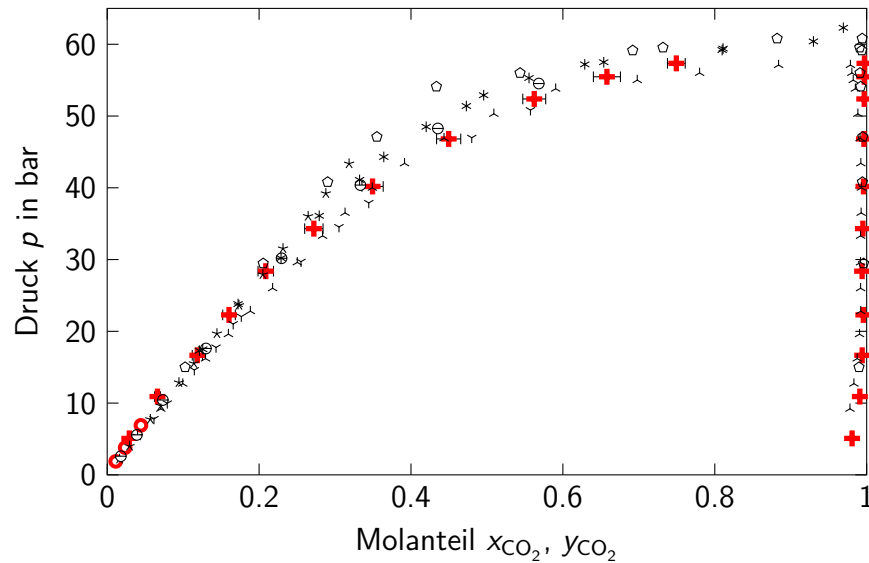


Abbildung 3.9: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
 eigene Werte: $\color{red}+$ Analytische Methode $T = 298.2\text{ K}$, $\color{red}\circ$ Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$;
 Literaturdaten: \circ BEZANEHTAK ET AL. 2002, $*$ GUI ET AL. 2011,
 \ominus CHANG & ROUSSEAU 1985, ∇ WEBER ET AL. 1984, $*$ BRUNNER
 ET AL. 1987, \wedge CHANG ET AL. 1997

Dieses Diagramm ist auch für eine umgekehrte Ablesung geeignet. Für großtechnische Anwendungen ist oftmals die Fragestellung relevant, wieviel CO_2 pro Masse an Waschmittel aus einem Gasstrom abgetrennt werden kann. Möchte man somit eine gewisse Massenbeladung W_{CO_2} erreichen, so kann der dafür benötigte Druck einfach bestimmt werden. In den folgenden Abschnitten werden die nach der erfolgreichen Validierung des Versuchsaufbaus mit Hilfe des Stoffsystems CO_2/MeOH nun in gleicher Weise die gewonnenen Ergebnisse für weitere Stoffsysteme dargestellt.

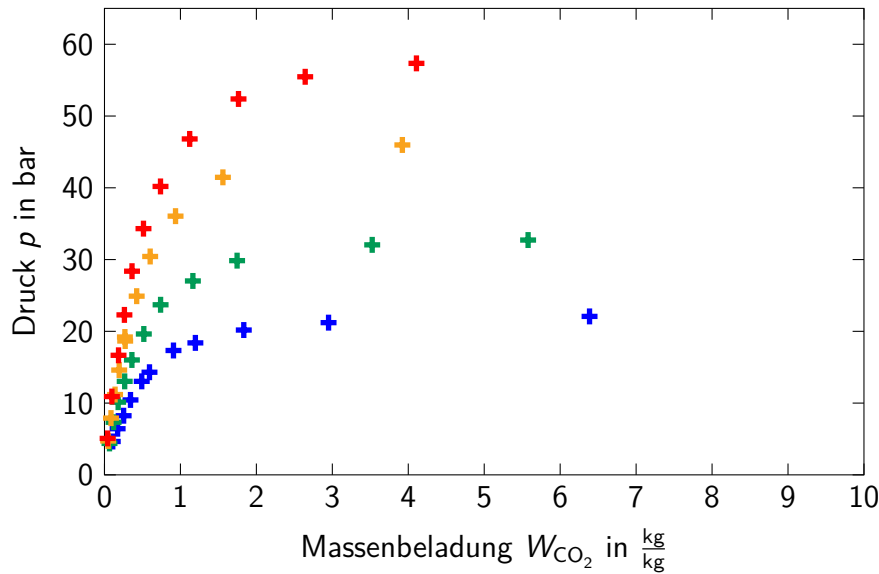


Abbildung 3.10: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
eigene Werte: *Analytische Methode* $\color{blue}+$ $T = 258.2$ K,
 $\color{green}+$ $T = 272.9$ K, $\color{yellow}+$ $T = 288.0$ K, $\color{red}+$ $T = 298.2$ K

3.3.2.2 Methanol/Wasser

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 diskutiert, stellt die Kenntnis des Phasengleichgewichts von CO_2 in Mischungen aus Methanol und Wasser eine entscheidende Komponente bei Absorptionsprozessen dar, welche beispielsweise auf dem Rectisol[®]-Verfahren basieren. In den zur Verfügung stehenden Daten aus der Literatur können nur wenige Dreistoffsysteme gefunden werden. Für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ werden verwertbare Daten nur bei CHANG & ROUSSEAU 1985 für einen Wasseranteil von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ gefunden. Diese Messergebnisse dienen als Referenz für die in dieser Arbeit gewonnenen Messdaten. Wie schon bei dem im Abschnitt 3.3.2.1 beschriebenen Messergebnissen für die Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol, werden auch beim vorliegenden ternären Stoffsystem die gleichen Temperaturen mit Ausnahme von $T = 288.15$ K verwendet. Ausgehend von einer Messreihe mit einem geringen Wasseranteil von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$ werden zwei weitere Messreihen mit $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ durchgeführt. Die Messung der Gaslöslichkeit von CO_2 beim höchsten Wassergehalt von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ bei drei Temperaturen erfolgt im Vergleich zu CHANG & ROUSSEAU 1985.

Die Ergebnisse der Messreihen bei den Wassergehalten von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$ und $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ in den Abbildungen 3.11 und 3.12 weisen jeweils die gleiche Tendenz auf. So ist ein Anstieg der Gaslöslichkeit und damit des Molanteils x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigphase mit einer Zunahme des Druckes zu erkennen. Wird das Phasengleichgewicht wie in Abbildung 3.12 bei einer tieferen Temperatur untersucht, so ist der Molanteil bei gleichem Druck in allen Fällen niedriger als bei der höheren Temperatur. Auch hier zeigt sich abermals ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} . Wie auch schon bei reinem Methanol als Waschmittel kommt es zu einem Abflachen des Verlaufes im Bereich mittlerer Molanteile. Die Molanteile y_{CO_2}

von CO_2 in der Gasphase bewegt sich bei allen Messpunkten abermals im Bereich von $y_{\text{CO}_2} = 1.00$.

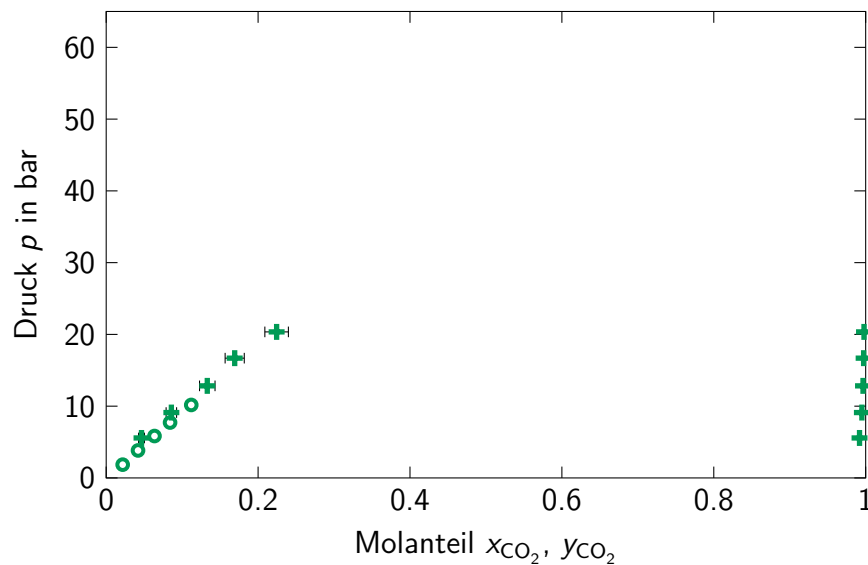


Abbildung 3.11: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Methanol/Wasser mit $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$; eigene Werte: + Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$, O Synthetische Methode $T = 273.0\text{ K}$

Abbildung 3.13 zeigt die Gaslöslichkeiten bei einem Wassergehalt von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ im Vergleich zu den in CHANG & ROUSSEAU 1985 angegebenen Werten. Qualitativ sind die ermittelten Verläufe im (p, x, y) -Diagramm sehr ähnlich zu den Ergebnissen bei geringeren Wasseranteilen. Nach einem zunächst linearen Verlauf nimmt die Steigung deutlich ab und erreicht einen Plateaubereich ab mittleren Molanteilen x_{CO_2} auf dem Druckniveau knapp unterhalb des Sättigungsdampfdruckes von CO_2 bei dazugehöriger Temperatur. Festzustellen ist jedoch eine größere Diskrepanz der in dieser Arbeit ermittelten Literaturdaten mit den von CHANG & ROUSSEAU 1985 angegebenen Werten. So ist bei den eigenen Werten durchwegs eine Abweichung hin zu niedrigeren Molanteilen x_{CO_2} zu erkennen, die ermittelten Molanteile liegen um etwa 25% unter denen bei CHANG & ROUSSEAU 1985 bestimmten. Am deutlichsten ist dies bei den Messwerten der höchsten Temperatur $T = 298.3\text{ K}$. Wie bereits im einführenden Abschnitt 3.3.2 erläutert, kommt es bei der Messung von wasserhaltigen Proben bei der Analyse mit dem Gaschromatographen zu Problemen der Reproduzierbarkeit und schwieriger Auswertemöglichkeit aufgrund von Überlagerung der unterschiedlichen Peaks im Chromatogramm. Aus diesem Grund wird sich der Methode bedient, dass die Peakflächen von CO_2 und Methanol gut auswertbar sind, der Molanteil der Komponente Wasser entspricht dann dem Verhältnis der Komponenten bei der Einwaage des Waschmittels.

In CHANG & ROUSSEAU 1985 ist keine Handlungsempfehlung zu finden, wie bei wasserhaltigen Proben verfahren werden soll, hier erfolgt die Analyse ebenfalls mit Hilfe eines Gaschromatographen. Der tatsächlich gemessene Gehalt liegt hierbei bei

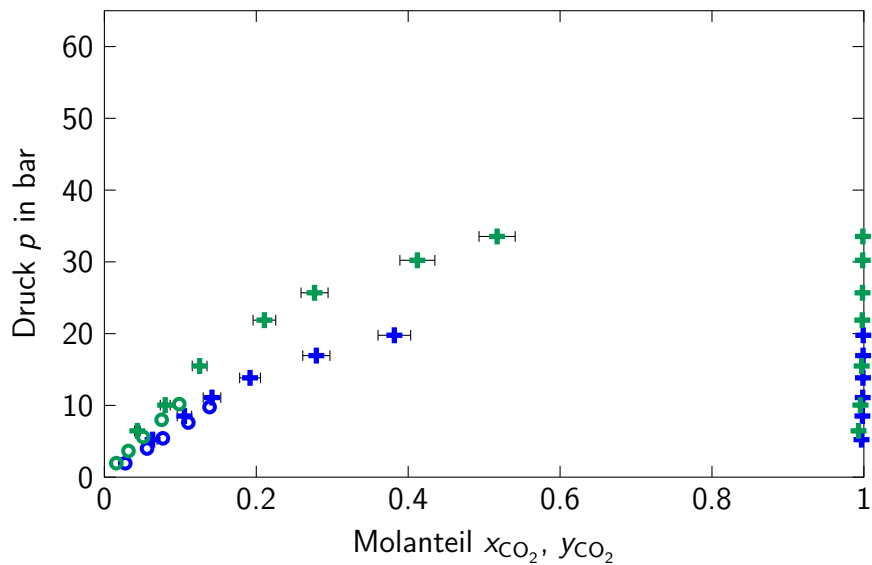


Abbildung 3.12: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ mit $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$;
eigene Werte: $\color{blue}+$ Analytische Methode $T = 258.3\text{ K}$, $\color{blue}\circ$ Synthetische Methode $T = 258.3\text{ K}$, $\color{green}+$ Analytische Methode $T = 272.9\text{ K}$, $\color{green}\circ$ Synthetische Methode $T = 273.0\text{ K}$

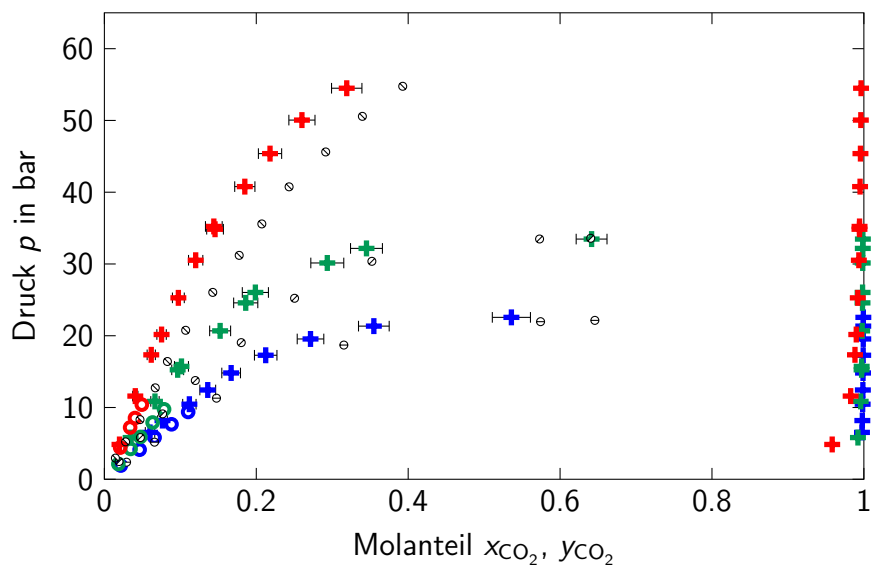


Abbildung 3.13: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ mit $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$;
eigene Werte: $\color{blue}+$ Analytische Methode $T = 258.3\text{ K}$, $\color{blue}\circ$ Synthetische Methode $T = 258.3\text{ K}$, $\color{green}+$ Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$, $\color{green}\circ$ Synthetische Methode $T = 273.1\text{ K}$, $\color{red}+$ Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, $\color{red}\circ$ Synthetische Methode $T = 298.3\text{ K}$,
Literaturdaten: CHANG & ROUSSEAU 1985: $\circ T = 258.15\text{ K}$, $\circ T = 273.15\text{ K}$, $\circ T = 298.15\text{ K}$

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1825$ bis 0.2074 [CHANG & ROUSSEAU 1985]. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten und in Abschnitt 3.2.1 erläuterten Messverfahren gelingt jedoch keine solch genau Bestimmung des Wasseranteils mittels Gaschromatographen und damit auch keine hinreichend genaue Bestimmung des Molanteils von CO_2 in der Flüssigphase. Hierdurch wird die beschriebene nachträgliche Berechnung des Molanteils von Wasser als hinreichend genau erachtet.

Auffällig ist bei den Messungen der Gaslöslichkeit von CO_2 in Gemischen aus Methanol und Wasser, dass die nach der *Synthetischen Methode* gewonnenen Daten gut mit denen übereinstimmen, die nach der *Analytischen Methode* gewonnen werden. Besonders auffallend ist darüber hinaus auch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse nach der *Synthetischen Methode* mit den von CHANG & ROUSSEAU 1985 bestimmten Werten. Es zeigen sich in diesem niedrigen Druckbereich deutliche Vorteile gegenüber der Messung nach der *Analytischen Methode*.

Interessant ist darüber hinaus auch ein Vergleich aller Messreihen des Stoffsystems CO_2 /Methanol/Wasser in den Abbildungen 3.14 und 3.15. Auffällig ist zunächst abermals die starke Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit von CO_2 . Außerdem ist ersichtlich, dass ein höherer Wasseranteil zu einer Abnahme der Gaslöslichkeit führt. Der geringere Molanteil x_{CO_2} wie auch die deutlich niedrigere Massenbeladung W_{CO_2} bei gleichem Druck sind signifikant und zeigen deutlich, dass das geänderte Phasengleichgewicht bei der Auslegung von Absorptionskolonnen bei Anwesenheit von Wasser in Betracht gezogen werden sollte. Eine Verschlechterung des Phasengleichgewichts liegt vor und kann nicht ohne weiteres vernachlässigt werden.

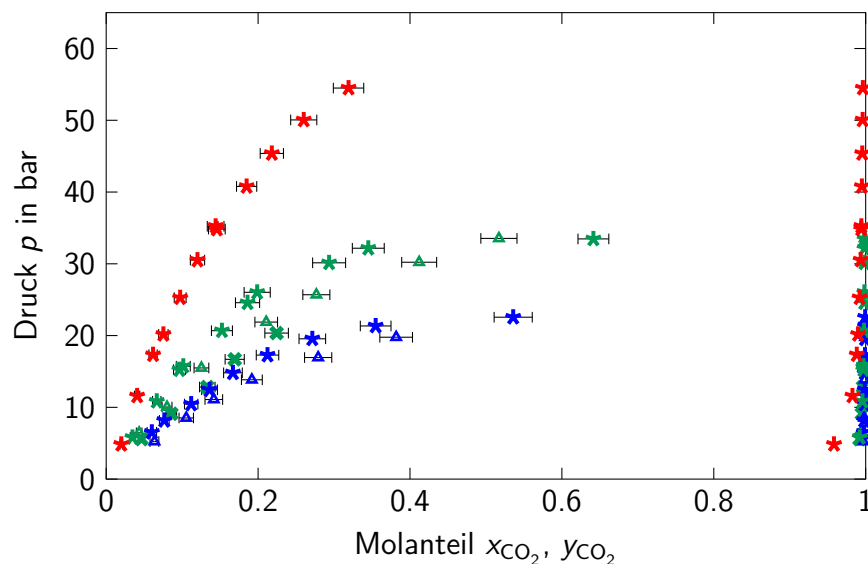


Abbildung 3.14: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Methanol/Wasser eigene Werte *Analytische Methode* mit
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$: $\star T = 273.0$ K;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$: $\triangle T = 258.3$ K, $\triangle T = 272.9$ K;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: $\star T = 258.3$ K, $\star T = 273.0$ K, $\star T = 298.3$ K

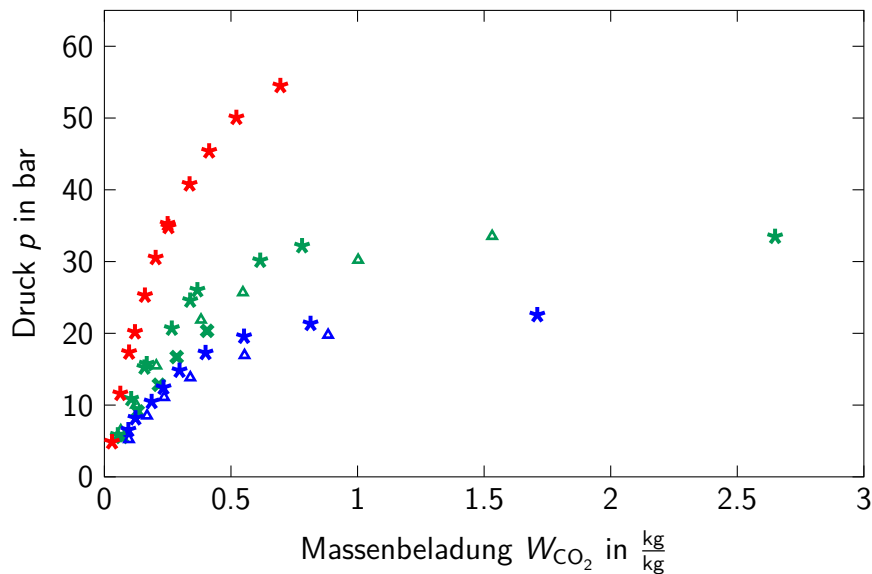


Abbildung 3.15: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$
 eigene Werte *Analytische Methode* mit
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$: * $T = 273.0 \text{ K}$;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$: \blacktriangle $T = 258.3 \text{ K}$, \blacktriangle $T = 272.9 \text{ K}$;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: * $T = 258.3 \text{ K}$, * $T = 273.0 \text{ K}$, * $T = 298.3 \text{ K}$

3.3.2.3 Aceton

Als weiteres Waschmittel wird nun das Phasengleichgewicht bei der Absorption von CO_2 in Aceton untersucht. Aceton stellt aufgrund einer einfachen Molekülstruktur und geringen Produktionskosten eine denkbare Alternative zum im Rectisol[®]-Prozess genutzten Waschmittel Methanol dar. Sollte das Absorptionsverhalten vorteilhaft gegenüber einer Absorption von CO_2 mit Methanol sein, so ist auch die Verwendung von Aceton als Additiv im Rectisol[®]-Prozess denkbar. Die Messreihen werden bei identischen Temperaturen wie in Abschnitt 3.3.2.1 durchgeführt. In der Literatur sind nur für eine Temperatur $T = 298.15 \text{ K}$ und höher Messwerte verfügbar, Messungen des Phasengleichgewichts bei Temperaturen im negativen Celsiusbereich sind dagegen kaum verfügbar. Für die in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen von $T = 258.15 \text{ K}$, $T = 273.15 \text{ K}$ und $T = 288.15 \text{ K}$ sind keine Literaturdaten zugänglich.

In Abbildung 3.16 ist das (p, x, y) -Diagramm für die drei niedrigeren Temperaturen dargestellt und die gemessenen Molanteile x_{CO_2} und y_{CO_2} beim Druck p aufgetragen. Im Gegensatz zu den in Abschnitten 3.3.2.1 und 3.3.2.2 gezeigten Messergebnisse ergibt sich hier ein praktisch linearer Verlauf der Gaslöslichkeit über den gesamten Konzentrationsbereich. Generell ist allen drei Messreihen gemein, dass bereits bei geringen Drücken ein großer Molanteil x_{CO_2} erreicht wird. Aufgrund der deutlichen Unterschiede des Dampfdruckes von CO_2 und Aceton ist auch hier mit Werten für den Molanteil von CO_2 in der Gasphase von $y_{\text{CO}_2} = 1$ zu rechnen.

Bei der Messung des Phasengleichgewichts bei einer Temperatur von $T = 298.2 \text{ K}$ in Abbildung 3.17 sind eine Vielzahl der in der Literatur verfügbaren Daten dargestellt

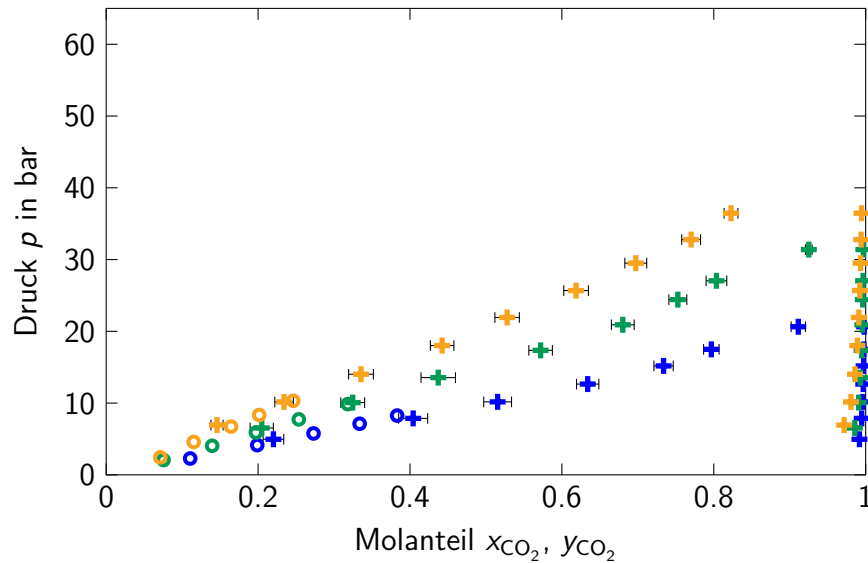


Abbildung 3.16: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$;
eigene Werte: + Analytische Methode $T = 258.3\text{ K}$, \circ Synthetische
Methode $T = 258.4\text{ K}$, + Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$,
 \circ Synthetische Methode $T = 273.0\text{ K}$, + Analytische Methode
 $T = 288.1\text{ K}$, \circ Synthetische Methode $T = 288.2\text{ K}$

[KATAYAMA ET AL. 1975, CHIU ET AL. 2008, DAY ET AL. 1996, LEI ET AL. 2010, LEI ET AL. 2012, MILLER ET AL. 2011]. Auffällig ist, dass es bei diesen Daten zu einer deutlich geringeren Streuung der Messwerte im Vergleich zu Abbildung 3.9 kommt und auch die Literaturdaten einen nahezu linearen Verlauf im (p, x, y) -Diagramm beschreiben. Die eigenen, in dieser Arbeit ermittelten Messwerte, stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein. Es zeigen sich lediglich marginale Abweichungen, wobei unter Einbeziehung des Messunsicherheitsbereichs die Daten gut mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Eine Darstellung der nach der *Analytischen Methode* gewonnenen Daten in einem (p, W) -Diagramm in Abbildung 3.18 zeigt darüber hinaus einen deutlich weniger steilen Anstieg der erhaltenen Kurve im Vergleich zur Messung mit dem Waschmittel Methanol. Dies lässt sich auf den im (p, x, y) -Diagramm sichtbaren linearen Verlauf zurückführen, das Absorptiv CO_2 kann gleichmäßig gut über den gesamten Konzentrationsbereich vom Waschmittel aufgenommen werden. Eine starke Temperaturabhängigkeit ist auch hier gegeben, eine Erniedrigung der Temperatur führt in allen Fällen zu einem sehr viel besseren Absorptionsverhalten. Es zeigt sich ebenso, dass beide Messmethoden abermals in sehr guter Übereinstimmung miteinander stehen. Der Einsatz von Aceton als physikalisches Waschmittel bei der Absorption von CO_2 kann somit als denkbar eingestuft werden. Für eine substantielle Prozessrechnung sind die gewonnenen Daten alleine nicht ausreichend und müssten durch eine Ausweitung des Temperaturbereichs wie auch kalorischer Untersuchungen ergänzt werden.

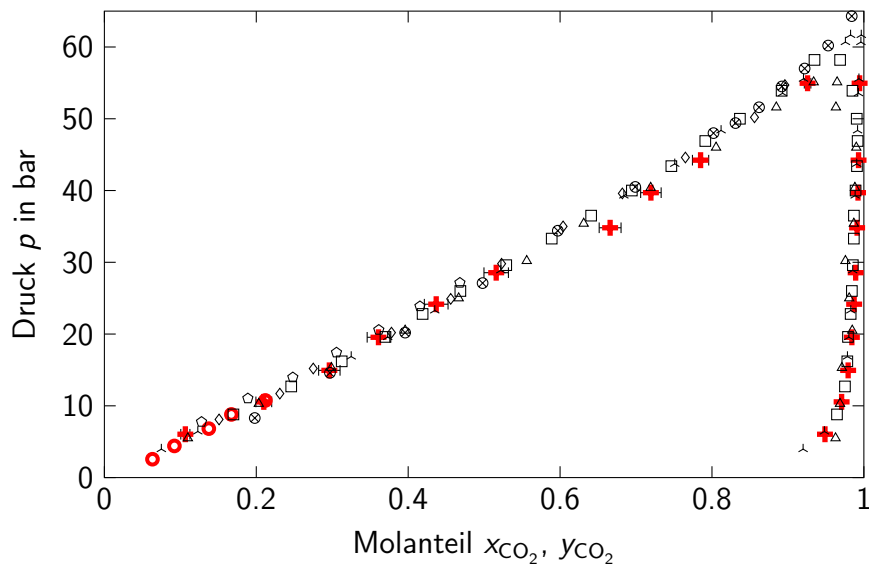


Abbildung 3.17: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$;
 eigene Werte : $+$ Analytische Methode $T = 298.2\text{ K}$,
 \circ Synthetische Methode $T = 298.3\text{ K}$;
 Literaturdaten: \wedge KATAYAMA ET AL. 1975, \otimes CHIU ET AL. 2008,
 \square DAY ET AL. 1996, \triangle LEI ET AL. 2010, \diamond LEI ET AL. 2012,
 \circ MILLER ET AL. 2011

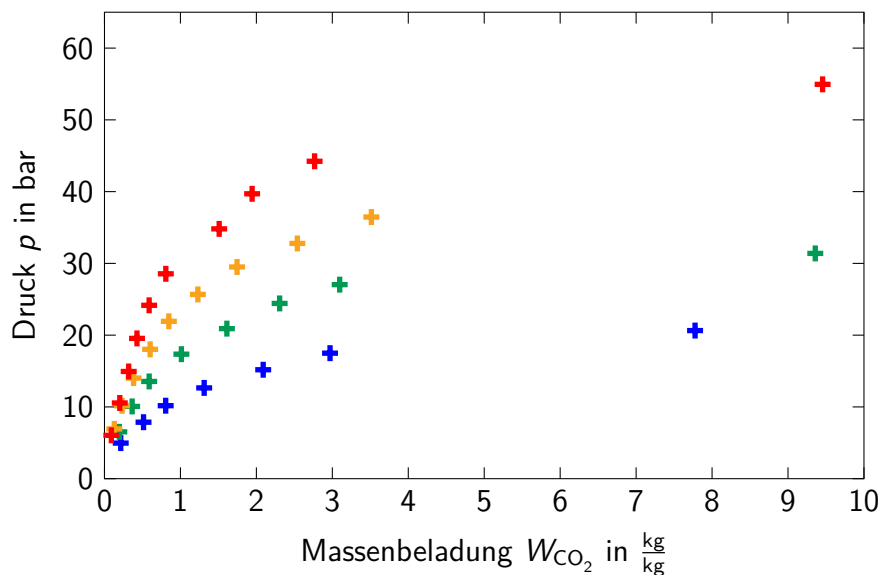


Abbildung 3.18: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$;
 eigene Werte Analytische Methode: $+$ $T = 258.3\text{ K}$,
 $+$ $T = 273.0\text{ K}$, $+$ $T = 288.1\text{ K}$, $+$ $T = 298.2\text{ K}$

3.3.2.4 Methanol/Aceton

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, dass die CO_2 -Gaslöslichkeit in Aceton höher ist als in Methanol. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 dargestellt, ist es denkbar, durch die Zugabe eines Additivs die Löslichkeit eines Absorptivs in einem Waschmittel zu erhöhen. Nach den Erkenntnissen der vorhergehenden Messungen erscheint somit Aceton als ein mögliches Additiv für die Verbesserung der CO_2 -Löslichkeit in Methanol. Für die folgenden Messergebnisse wird sich der identischen Prozessbedingungen wie in den Abschnitten 3.3.2.1 und 3.3.2.3 bedient, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicher zu stellen. Bei allen Versuchen werden Mischungen aus Methanol und Aceton verwendet mit molaren Beladungen des Methanols mit Aceton von $X_{\text{Ac}} = 0.0613$ und $X_{\text{Ac}} = 0.2364$, was einem Massenanteil im Waschmittel von $w_{\text{Ac}} = 0.1$ bzw. $w_{\text{Ac}} = 0.3$ entspricht. Entgegen der Vorgehensweise in Abschnitt 3.3.2.2 ist bei diesem Stoffsystem keine Anpassung der mit dem Gaschromatographen ermittelten Werte notwendig, da alle im Chromatogramm auftretenden Signale hinreichend genau ausgewertet werden können.

In Abbildung 3.19 sind die Messergebnisse für die Gaslöslichkeit von CO_2 in den Mischungen der Waschmittel Methanol und Aceton für beide Messmethoden bei den Temperaturen $T = 258.3 \text{ K}$, $T = 273.0 \text{ K}$, $T = 288.1 \text{ K}$ und $T = 298.2 \text{ K}$ in einem (p, x, y) -Diagramm dargestellt. Für beide Zusammensetzungen des Waschmittels ist ein ansteigender Verlauf des Druckes mit zunehmendem Molanteil x_{CO_2} erkennbar. Zunächst verhält sich der Zusammenhang annähernd linear, bei größeren Molanteilen x_{CO_2} ist abermals wie bei den Messungen zur Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol in Abschnitt 3.3.2.1 eine Abnahme der Steigung zu sehen, die sich schließlich einem Plateau annähernd, welches näherungsweise dem Sättigungsdampfdruck von CO_2 entspricht. Es lässt sich darüber hinaus feststellen, dass je höher der Anteil von Aceton im Waschmittelmischungs ist, umso größer ist der bei gleichem Druck p erreichbare Molanteil x_{CO_2} .

Der Einfluss der Temperatur ist ebenfalls signifikant. Bei der niedrigsten Versuchstemperatur ist beispielsweise der erreichte Molanteil x_{CO_2} bei einem Druck von $p \approx 15 \text{ bar}$ um den Faktor 3 bis 4 höher als bei der höchsten Versuchstemperatur.

Neben CO_2 sind darüber hinaus die anderen Komponenten nur in geringer Menge in der Gasphase vorhanden, was sich in einem Molanteil $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ zeigt. Auffällig ist, dass bei einer erhöhten Temperatur die Verläufe für die beiden Mischungen mit unterschiedlichem Anteil an Aceton weiter auseinander liegen und damit die CO_2 -Gaslöslichkeit hin zu größeren Molanteilen x_{CO_2} in der Flüssigphase bei einer Zunahme des Gehalts an Aceton verschoben ist. Der Einfluss der Verbesserung der Gaslöslichkeiten erscheint bei erhöhten Temperaturen signifikanter. Die Messergebnisse beider experimenteller Methoden ergänzen sich abermals sehr gut.

Werden die Messergebnisse der *Analytischen Methode* in einem (p, W) -Diagramm in Abbildung 3.20 dargestellt, so ist auch hier ein stark temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten erkennbar. Die höchsten Massenbeladungen W_{CO_2} werden wie erwartet bei der

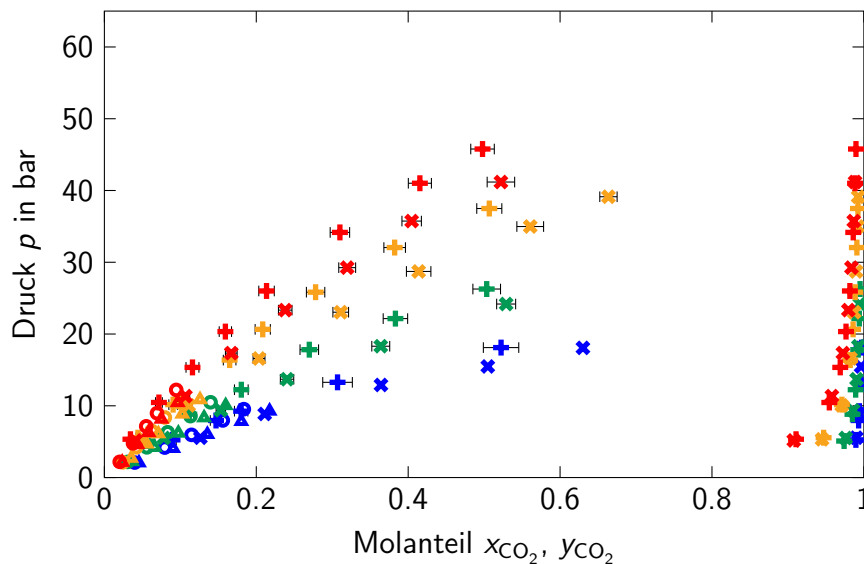


Abbildung 3.19: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Aceton}$
 eigene Werte: $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{blue}{+}$ Analytische Methode $T = 258.3 \text{ K}$,
 $\color{blue}{\circ}$ Synthetische Methode $T = 258.3 \text{ K}$;
 $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{blue}{\times}$ Analytische Methode $T = 258.3 \text{ K}$,
 $\color{blue}{\blacktriangle}$ Synthetische Methode $T = 258.3 \text{ K}$
 eigene Werte: $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{green}{+}$ Analytische Methode $T = 273.0 \text{ K}$,
 $\color{green}{\circ}$ Synthetische Methode $T = 273.0 \text{ K}$;
 $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{green}{\times}$ Analytische Methode $T = 272.9 \text{ K}$,
 $\color{green}{\blacktriangle}$ Synthetische Methode $T = 273.0 \text{ K}$
 eigene Werte: $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{orange}{+}$ Analytische Methode $T = 288.1 \text{ K}$,
 $\color{orange}{\circ}$ Synthetische Methode $T = 288.2 \text{ K}$;
 $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{orange}{\times}$ Analytische Methode $T = 288.1 \text{ K}$,
 $\color{orange}{\blacktriangle}$ Synthetische Methode $T = 288.2 \text{ K}$
 eigene Werte: $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{red}{+}$ Analytische Methode $T = 298.2 \text{ K}$,
 $\color{red}{\circ}$ Synthetische Methode $T = 298.3 \text{ K}$;
 $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{red}{\times}$ Analytische Methode $T = 298.2 \text{ K}$,
 $\color{red}{\blacktriangle}$ Synthetische Methode $T = 298.3 \text{ K}$

niedrigsten Temperatur von $T = 258.3 \text{ K}$ erreicht. Der Einfluss der Zusammensetzung des Waschmittels ist weniger ausgeprägt als bei der molaren Betrachtung in Abbildung 3.19. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die erreichten Massenbeladungen W_{CO_2} zwischen denen von reinem Methanol und reinem Aceton liegen. Die größte Massenbeladung W_{CO_2} ist bei reinem Aceton erreichbar, wohingegen die Werte für W_{CO_2} bei der Absorption von CO_2 in Methanol den geringsten Wert annehmen. Wird beispielsweise eine Massenbeladung $W_{\text{CO}_2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ bei einer Temperatur von $T = 298.15 \text{ K}$ herausgegriffen, so ist hierfür bei reinem Methanol als Waschmittel ein Druck von $p \approx 41 \text{ bar}$ nötig, wohingegen in reinem Aceton lediglich ein Druck von $p \approx 31 \text{ bar}$ benötigt wird. Die Werte für Mischungen aus Methanol und Aceton bewegen sich zwischen diesen beiden dargestellten Werten. Eine weitergehende Auswertung und Beurteilung der unterschiedlichen Löslichkeitskennwerte und ein Vergleich der einzelnen Waschmittel und Waschmittelkombinationen findet sich in Kapitel 4.

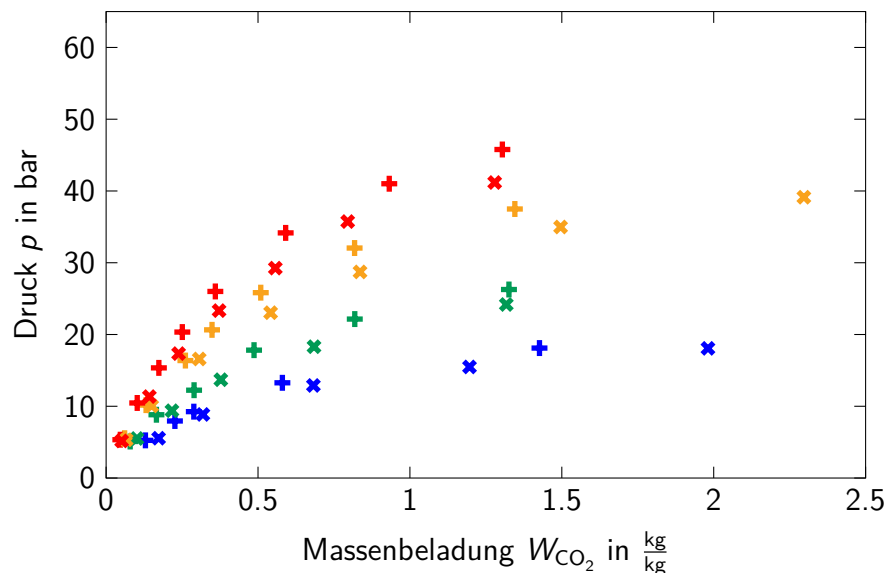


Abbildung 3.20: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Aceton}$
 eigene Werte analytische Messung $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{blue}\times$ $T = 258.3 \text{ K}$,
 $\color{green}\times$ $T = 273.0 \text{ K}$, $\color{orange}\times$ $T = 288.1 \text{ K}$, $\color{red}\times$ $T = 298.2 \text{ K}$
 eigene Werte analytische Messung $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{blue}\times$ $T = 258.3 \text{ K}$,
 $\color{green}\times$ $T = 273.0 \text{ K}$, $\color{orange}\times$ $T = 288.2 \text{ K}$, $\color{red}\times$ $T = 298.2 \text{ K}$

3.3.2.5 Monoglyme

Monoglyme stellt als kürzest möglicher Ethylenglykoldimethylether die Basischemikalie des in Abschnitt 2.3.1.2 beschriebenen SelexolTM-Prozesses dar. In der Literatur sind keine Phasengleichgewichtsmessungen von CO_2 in Monoglyme verfügbar, lediglich Henry-Koeffizienten lassen sich finden [HENNI ET AL. 2005]. Eine weitergehende Analyse dieses physikalischen Waschmittels erscheint deshalb allein aus diesem Grund sinnvoll. Da die Prozessbedingungen beim SelexolTM-Prozess durchwegs eine höhere Temperatur fordern als beim Rectisol[®]-Prozess, werden für die Analyse der Gaslöslichkeit ebenfalls höhere Werte bei der Temperatur gewählt. So werden experimentelle Daten nach

der *Analytischen* wie *Synthetischen Methode* bei Temperaturen von $T = 273.0\text{ K}$, $T = 298.4\text{ K}$ und $T = 333.4\text{ K}$ gewonnen und in den Abbildungen 3.21 sowie 3.22 als (p, x, y) - bzw. (p, W) -Diagramme dargestellt.

Betrachtet man die Gaslöslichkeit auf einer molbezogenen Basis im (p, x, y) -Diagramm, so ist ein annähernd linearer Verlauf der Messwerte über den gesamten untersuchten Bereich erkennbar. Beide verwendeten Messmethoden passen wie auch schon in den vorgehend untersuchten Stoffsystemen sehr gut zueinander und erweitern den analysierbaren Druckbereich. Die Gaslöslichkeit von CO_2 im Waschmittel ist über den gesamten Temperaturbereich als sehr gut einzustufen, selbst bei einer vergleichsweise hohen Temperatur von $T = 333.4\text{ K}$ sind bei moderaten Drücken noch hohe Molanteile x_{CO_2} erzielbar. Die Gasphase besteht zum überwiegenden Teil aus der Komponente CO_2 , was in Molanteilen $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ von CO_2 in der Gasphase resultiert. Darüber hinaus kommt es zu einer deutlich größeren Streuung der Einzelwerte, was zum einen an der nicht kontinuierlich durchgeführten Messreihe von niedrigen zu hohen Drücken festzumachen ist, wie auch an deutlich schwierigerer Auswertung der Chromatogramme des Gaschromatographen.

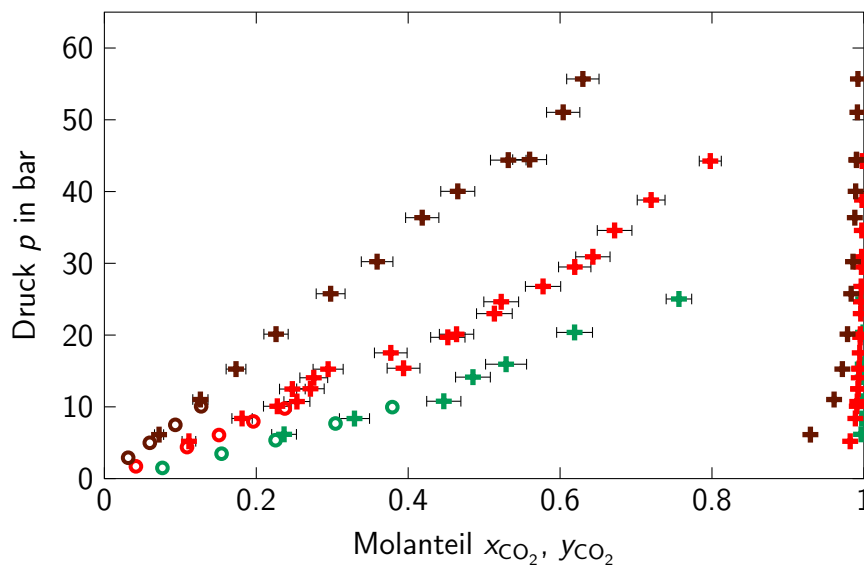


Abbildung 3.21: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme; eigene Werte: $\color{green}+$ *Analytische Methode* $T = 273.0\text{ K}$, $\color{green}\circ$ *Synthetische Methode* $T = 273.0\text{ K}$, $\color{red}+$ *Analytische Methode* $T = 298.4\text{ K}$, $\color{red}\circ$ *Synthetische Methode* $T = 298.4\text{ K}$, $\color{brown}+$ *Analytische Methode* $T = 333.4\text{ K}$, $\color{brown}\circ$ *Synthetische Methode* $T = 333.4\text{ K}$

Werden hingegen die Ergebnisse als (p, W) -Daten in Abbildung 3.22 betrachtet, so relativieren sich die Schlussfolgerungen aus dem vorherigen Abschnitt etwas. Wird die Massenbeladung W_{CO_2} aufgetragen und damit die Gaslöslichkeit massenbezogen dargestellt, so kann diese als lediglich leicht besser als in Methanol in Abschnitt 3.3.2.1 ermittelt werden.

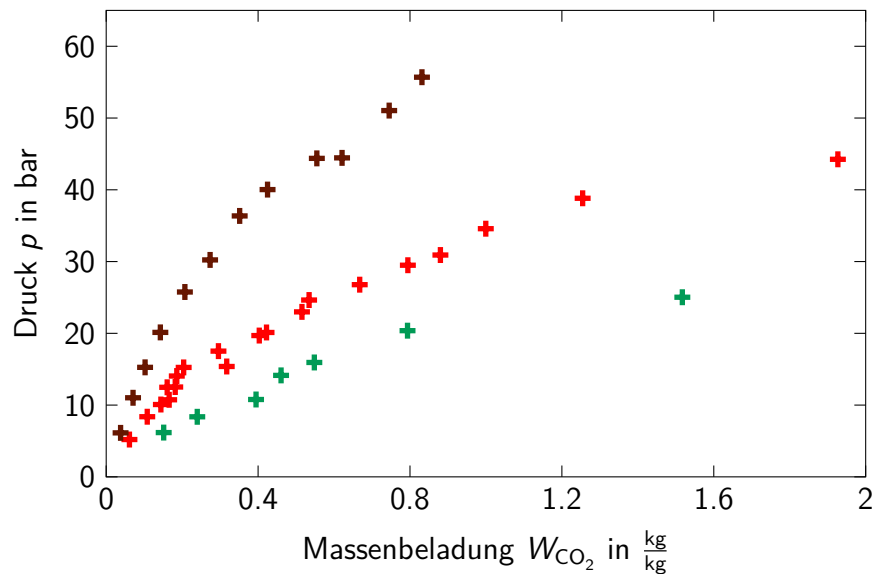


Abbildung 3.22: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Monoglyme}$; eigene Werte Analytische Methode: $\color{green}+$ $T = 273.0 \text{ K}$, $\color{red}+$ $T = 298.4 \text{ K}$, $\color{brown}+$ $T = 333.4 \text{ K}$

3.3.2.6 Monoglyme/Wasser

Als weiteres Stoffsystem soll die Gaslöslichkeit in Mischungen aus Monoglyme und Wasser untersucht werden, um auch hier den Einfluss der Komponente Wasser auf die Gaslöslichkeit des Waschmittels Monoglyme einschätzen zu können. Die Messungen werden bei den Temperaturen $T = 298.4 \text{ K}$ und $T = 333.3 \text{ K}$ durchgeführt, bei Wasserbeladung des Monoglymes von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$. Wie schon in Abschnitt 3.2.1 erläutert, erfolgt aufgrund der analytischen Schwierigkeiten bei der Auswertung von Wassersignalen im Chromatogramm des Gaschromatographen eine nachträgliche Anpassung des Molanteils von Wasser.

In Abbildung 3.23 ist das (p, x, y) -Diagramm für alle bei diesem Stoffsystem ermittelten Daten beider Methoden dargestellt. Es zeigt sich für alle untersuchten Prozessbedingungen ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} in der Flüssigphase, in der Gasphase werden auch bei den höchsten Temperaturen Molanteile von $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ erreicht. Ein höherer Wasseranteil im Waschmittelgemisch sorgt aufgrund der schlechten Löslichkeit von CO_2 in Wasser für eine deutlich reduzierte Löslichkeit im Gemisch, was durch eine erhöhte Steigung des Zusammenhangs zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} sichtbar wird.

Wird die Gaslöslichkeit auf die erreichbare Massenbeladung des Waschmittels W_{CO_2} bezogen, so ergeben sich wie in Abbildung 3.24 dargestellt, bei der Temperatur $T = 298.4 \text{ K}$ vergleichsweise geringe Unterschiede bei den beiden verwendeten Waschmittelzusammensetzungen.

Eine Besonderheit tritt bei diesem betrachteten Stoffsystem bei den Messungen der Gaslöslichkeit in Gemischen aus Monoglyme und Wasser mit erhöhtem Wassergehalt

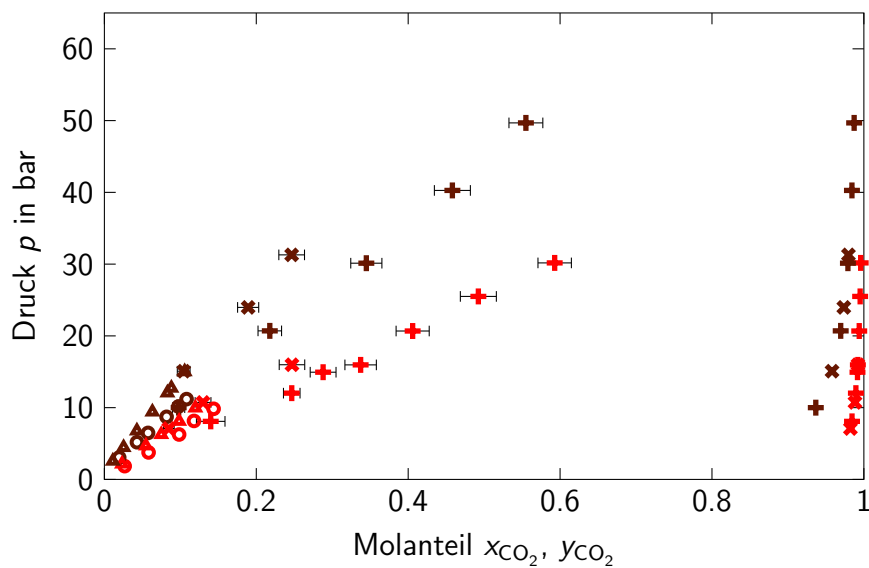


Abbildung 3.23: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme/Wasser eigene Werte:

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: $\color{red}+$ Analytische Methode $T = 298.4 \text{ K}$, $\color{red}\circ$ Synthetische Methode $T = 298.3 \text{ K}$, $\color{black}+$ Analytische Methode $T = 333.3 \text{ K}$, $\color{black}\circ$ Synthetische Methode $T = 333.4 \text{ K}$;

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: $\color{red}\times$ Analytische Methode $T = 298.3 \text{ K}$, $\color{red}\blacktriangle$ Synthetische Methode $T = 298.4 \text{ K}$, $\color{black}\times$ Analytische Methode $T = 333.4 \text{ K}$, $\color{black}\blacktriangle$ Synthetische Methode $T = 333.4 \text{ K}$

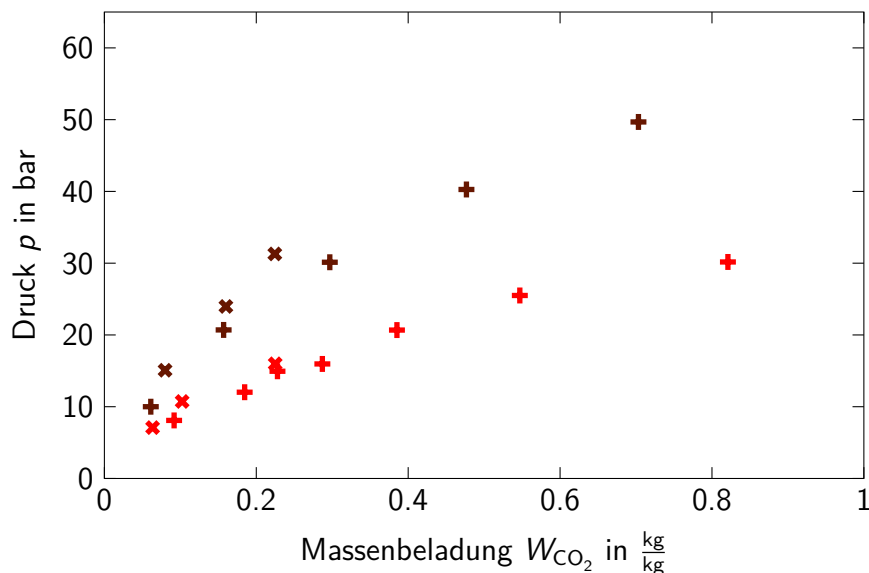


Abbildung 3.24: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme/Wasser eigene Werte analytische Messung:

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: $\color{red}+$ $T = 298.4 \text{ K}$, $\color{black}+$ $T = 333.3 \text{ K}$

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: $\color{red}\times$ $T = 298.3 \text{ K}$, $\color{black}\times$ $T = 333.4 \text{ K}$

von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ auf. Wird die *Analytische Methode* bei höheren Drücken angewandt, so ist festzustellen, dass keine auswertbaren Chromatogramme gewonnen werden können. Nachdem bei jedem Versuchspunkt mehrfach Probe aus der Messzelle genommen wird, ist festzustellen, dass es zu sehr großen Abweichungen der Signale gleicher Komponenten im Chromatogramm kommen kann. Eine Auswertung dieser Signale und die Bestimmung der Flächen unter den Signalen erscheint vor diesem Hintergrund nicht zielführend. So können nur Messwerte bis zu einem Molanteil von $x_{\text{CO}_2} \approx 0.2$ gewonnen werden. Auffallend ist die beginnende Eintrübung der Flüssigphase, die durch das Sichtfenster der Messzelle beobachtet werden kann. Es wird vermutet, dass bei einem hohen Wassergehalt des Waschmittels Monoglyme und dem Vorliegen hoher Drücke p und damit einhergehend einem hohen Molanteil x_{CO_2} eine Mischungslücke auftritt. Innerhalb der Messzelle entsteht somit ein dreiphasiges System, bestehend aus je einer flüssigen Phase reich an Wasser bzw. reich an Monoglyme und der Gasphase. Bei der Probennahme selbst kann aufgrund der schlechten Trennung der beiden Flüssigphasen keine Analyse stattfinden.

In ESCHENBACHER 2015 wurden Versuche zum Entstehen einer Mischungslücke beim Gemisch $\text{CO}_2/\text{Monoglyme}/\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt und fotografisch dokumentiert. Es ergibt sich die bei einem Wassergehalt von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ sowie der Temperatur $T = 298.15 \text{ K}$ und einem Ansteigen des Druckes auf $p = 26.4 \text{ bar}$ dargestellte Bilderreihe in Abbildung 3.25. Die beiden in der Abbildung sichtbaren Schatten repräsentieren die Phasengrenzfläche (oberer Schatten) und das in die Flüssigkeit hineinreichende Thermometer (unterer Schatten). Deutlich sichtbar sind die auftretenden Tropfen in der Flüssigphase, die auf das Entstehen einer zweiten flüssigen Phase hindeuten. Es wird somit empfohlen, bei der Messung der Gaslöslichkeit in Gemischen aus Monoglyme und Wasser jeweils festzustellen, ob das System noch als Gas-Flüssig-Gleichgewicht vorliegt, oder ob eine weitere flüssige Phase entsteht, wodurch die Analyse mit den beiden vorgestellten Messmethoden nicht möglich ist.

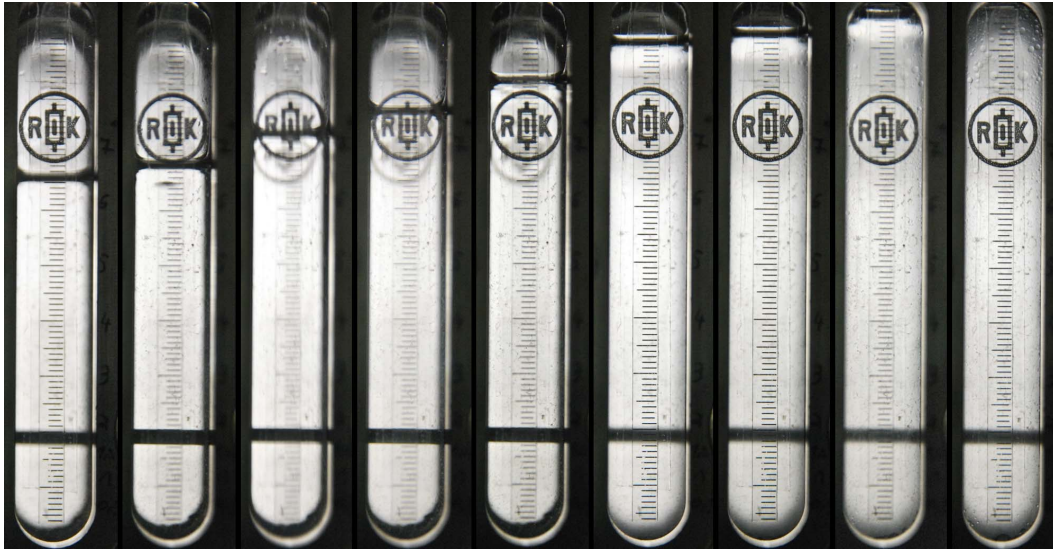


Abbildung 3.25: Entstehen einer Mischungslücke beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Monoglyme}/\text{H}_2\text{O}$: von links nach rechts Druckerhöhung auf $p = 26.4 \text{ bar}$ (aus ESCHENBACHER 2015)

3.3.2.7 Diglyme

Diglyme (anderer Name Diethylenglycoldimethylether) ist nach Monoglyme der zweitkürzeste Vertreter der homologen Reihe der Glykolether. Nachdem Monoglyme bereits ein gutes Absorptionsverhalten nachgewiesen werden kann, soll in diesem Abschnitt nun die CO_2 -Gaslöslichkeit in Diglyme untersucht werden. Für beide Messmethoden werden Experimente bei Temperaturen von $T = 273.1 \text{ K}$, $T = 298.4 \text{ K}$, $T = 313.4 \text{ K}$ und $T = 333.3 \text{ K}$ durchgeführt. Als einzige zugängliche Literaturreferenz stehen Messdaten bei einer Temperatur von $T = 313.15 \text{ K}$ zur Verfügung [KODAMA ET AL. 2011]. Die ermittelten Messdaten sind zusammen mit den in der Literatur verfügbaren Daten in Abbildung 3.26 in einem (p, x, y) -Diagramm aufgetragen. Erkennbar ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} über den kompletten Konzentrationsbereich. Bei der höchsten untersuchten Temperatur von $T = 333.3 \text{ K}$ ist eine leichte Linkskrümmung des ermittelten Verlaufs erkennbar.

Allen Messwerten ist gemein, dass selbst an der unteren Druckgrenze der *Analytischen Methode* und bei hohen Temperaturen sehr hohe Molanteile x_{CO_2} erzielt werden können. Hier erweist sich die *Synthetische Methode* als besonders nützlich, da mit ihr der Konzentrationsbereich bei niedrigen Drücken abgedeckt werden kann. Speziell bei der niedrigsten untersuchten Temperatur $T = 273.1 \text{ K}$ kann somit auch der Bereich mit $x_{\text{CO}_2} < 0.25$ abgedeckt werden, was bei der *Analytischen Methode* nicht möglich ist. KODAMA ET AL. 2011 stellen Messergebnisse bei einer Temperatur von $T = 313.15 \text{ K}$ zur Verfügung. Die dort ermittelten Werte weichen bei gleichem Druck zu niedrigeren Werten des Molanteils x_{CO_2} ab, die in dieser Arbeit bestimmten Gaslöslichkeiten überschätzen also die in der Literatur zugänglichen Daten. Darüber hinaus gibt KODAMA ET AL. 2011 die geschätzte Messunsicherheit mit $u_{x_{\text{CO}_2}} = 0.001$ als äußerst gering an. Ebenfalls werden bei diesem Verfahren die Gaslöslichkeiten nicht mittels Probennahme, sondern

durch den Einsatz von Dichtemessungen ermittelt. Eine Vergleichbarkeit erscheint vor diesem Hintergrund fraglich. Aufgrund des sehr geringen Dampfdruckes der Komponente Diglyme und dem damit hohen Siedepunkt bei Standardbedingungen ist von einer praktisch reinen CO_2 -Atmosphäre in der Gasphase auszugehen.

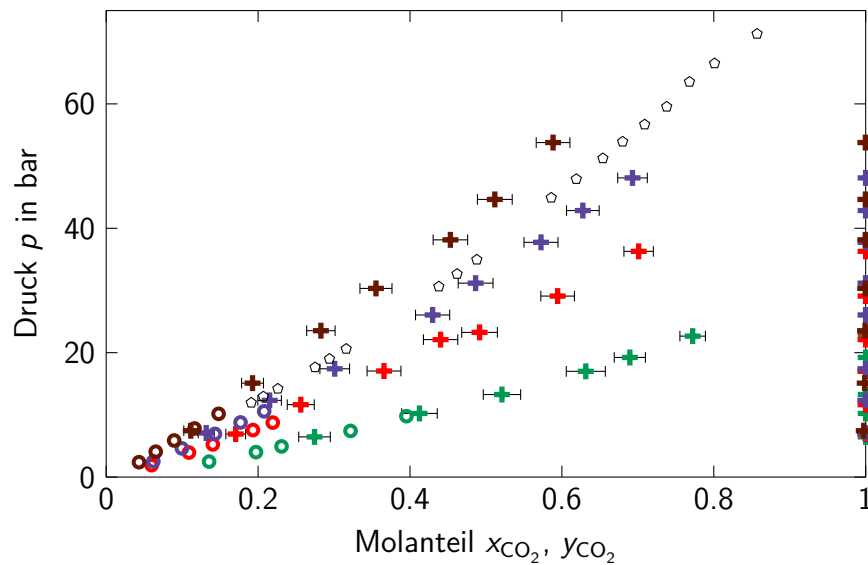


Abbildung 3.26: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Diglyme; eigene Werte: $\color{green}+$ Analytische Methode $T = 273.1\text{ K}$, $\color{green}\circ$ Synthetische Methode $T = 273.0\text{ K}$, $\color{red}+$ Analytische Methode $T = 298.4\text{ K}$, $\color{red}\circ$ Synthetische Methode $T = 298.4\text{ K}$, $\color{blue}+$ Analytische Methode $T = 313.4\text{ K}$, $\color{blue}\circ$ Synthetische Methode $T = 313.5\text{ K}$, \circ KODAMA ET AL. 2011, $\color{brown}+$ Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$, $\color{brown}\circ$ Synthetische Methode $T = 333.4\text{ K}$

Eine Auftragung der Messergebnisse im (p, W) -Diagramm in Abbildung 3.27 zeigt aufgrund der großen Molmasse von Diglyme von $\bar{M}_{\text{Diglyme}} = 134.17 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$ eine vergleichsweise geringe massenbezogene Gaslöslichkeit von CO_2 im Waschmittel Diglyme. Hier ist ebenso die starke Temperaturabhängigkeit erkennbar, bei der höchsten untersuchten Temperatur $T = 333.3\text{ K}$ werden geringe Werte für W_{CO_2} selbst bei hohen Drücken erreicht.

Generell lässt sich jedoch festhalten, dass Untersuchungen des Waschmittels Diglyme mit dem verwendeten Versuchsaufbau an die technische Grenze dessen gehen. Der Siedepunkt der Komponente Diglyme und die verwendete Kapillarsäule des Gaschromatographen sind nur bedingt zur Analyse geeignet, was sich in sehr hohen Temperaturen im Gaschromatographen und sehr großen Methodenlaufzeiten wie auch Peakbreiten des Signals von Diglyme zeigt.

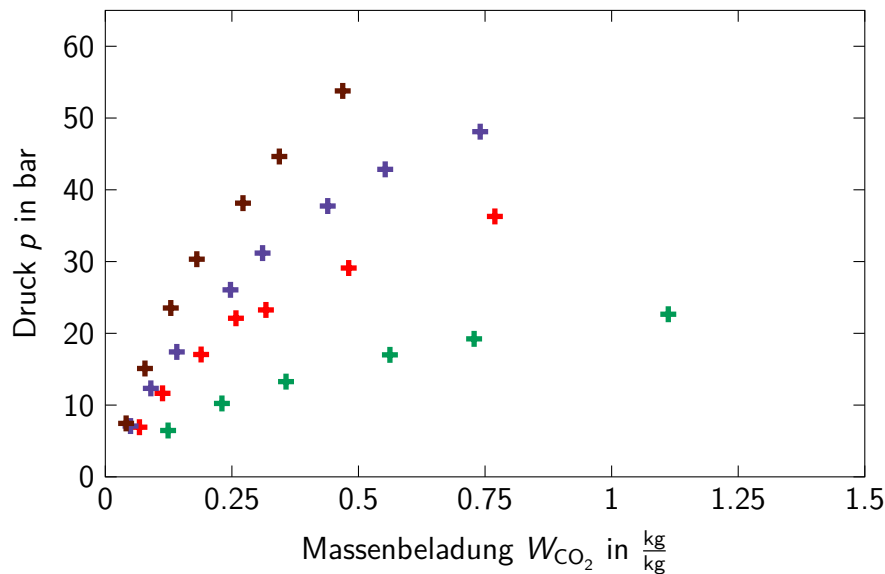


Abbildung 3.27: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Diglyme}$;
eigene Werte *Analytische Methode*: $\color{green}+$ $T = 273.1 \text{ K}$ $\color{red}+$ $T = 298.4 \text{ K}$
 $\color{blue}+$ $T = 313.4 \text{ K}$ $\color{brown}+$ $T = 333.3 \text{ K}$

3.3.2.8 Diglyme/Wasser

In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Wasserbeladungen auf die Gaslöslichkeit von CO_2 in Mischungen von Diglyme und Wasser untersucht. Hierzu werden Mischungen mit $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ bei Temperaturen von $T = 298.2 \text{ K}$ und $T = 333.3 \text{ K}$ verwendet. Der Wasseranteil entspricht aufgrund des sehr großen Unterschieds der Molmassen der Komponenten Diglyme und Wasser jedoch nur Massenanteilen von $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.026$ bzw. $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.070$ und stellt damit den geringsten massenbezogenen Wasseranteil bei allen durchgeführten Messungen dar. Da die Auswertung der Chromatogramme nach der *Analytischen Methode* abermals aufgrund der Präsenz der Komponente Wasser verändert werden muss wie schon bei den Systemen Methanol/Wasser und Monoglyme/Wasser, wird auch hier der Molanteil der Komponente Wasser nachträglich berechnet, da davon ausgegangen wird, dass sich nach dem Einstellen des Gleichgewichtszustands die Beladung $X_{\text{H}_2\text{O}}$ im Vergleich zur Einwaage nicht geändert hat. Diese Annahme ist jedoch bei erhöhten Temperaturen wie in diesem Fall $T = 333.3 \text{ K}$ und dem deutlichen Unterschied der jeweiligen Siedepunkte der Komponenten ein deutlicher Unsicherheitsfaktor.

In Abbildung 3.28 sind die Messergebnisse in Form eines (p, x, y) -Diagramms aufgetragen. Bei den Messergebnissen der *Analytischen Methode* zeigt sich über den gesamten Konzentrationsbereich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Molanteil x_{CO_2} und dem Druck p . Höhere Temperaturen führen zu einer niedrigeren Gaslöslichkeit von CO_2 im physikalischen Waschmittel Diglyme unter Präsenz der Komponente Wasser. Je größer der Wasseranteil dabei ist, umso niedriger wird dabei der Molanteil x_{CO_2} in der Flüssigphase. Die Gasphase besteht zum überwiegenden Teil aus CO_2 , was durch die Molanteile $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ symbolisiert wird.

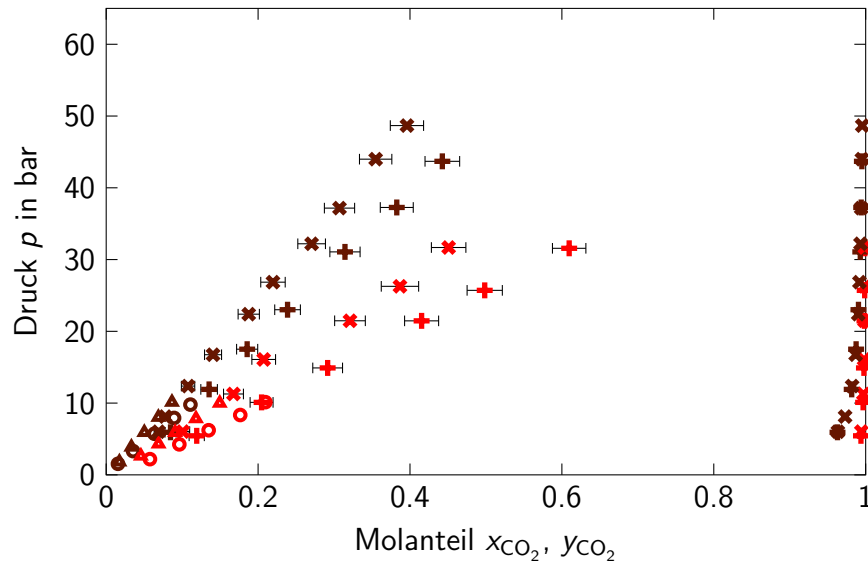


Abbildung 3.28: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Diglyme}/\text{Wasser}$ eigene Werte:

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: + Analytische Methode $T = 298.2\text{ K}$, ○ Synthetische Methode $T = 298.2\text{ K}$, + Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$, ○ Synthetische Methode $T = 333.3\text{ K}$;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: × Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, ▲ Synthetische Methode $T = 298.3\text{ K}$, × Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$, ▲ Synthetische Methode $T = 333.3\text{ K}$

Es lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse der *Synthetischen Messung* einen deutlichen Unterschied zur *Analytischen Methode* aufweisen. So ist die Steigung des Zusammenhangs zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} in allen Fällen größer als bei den Messergebnissen der *Analytischen Methode*. Somit ermittelt die *Synthetische Methode* eine deutlich schlechtere Gaslöslichkeit im Vergleich zur *Analytischen Methode*. Dies kann auf den Umstand zurückgeführt werden, dass bei der *Synthetischen Methode* der Phasenübergang von physikalischem Waschmittel in die Gasphase vernachlässigt wird. Nachdem bei diesem Stoffsystem erhöhte Temperaturen von $T = 298.2\text{ K}$ und $T = 333.3\text{ K}$ untersucht werden, kann ein signifikantes Verdampfung von Wasser und damit ein Ansammeln in der Gasphase nicht vollends ausgeschlossen werden. Durch die Annahme, dass die Gasphase bei dieser Messmethode aus reinem CO_2 besteht, kommt es zu einer Überschätzung der Molmenge $N_{\text{CO}_2}^{\text{gas}}$ in der Gasphase der Messzelle. Da nach der *Synthetischen Methode* die Molmenge $N_{\text{CO}_2}^{\text{flüssig}}$ der in die Flüssigkeit übergegangenen Stoffmenge an CO_2 aus der Differenz der insgesamt aufgegebenen Menge und der gasförmig vorliegenden berechnet wird, kann der Molanteil x_{CO_2} unterschätzt werden. Hierbei gilt, je höher die Temperatur, umso größer wird dieser Einfluss.

Vergleicht man darüberhinaus auch noch die erhaltenen Messdaten der Gaslöslichkeit von CO_2 in Mischungen aus Diglyme und Wasser mit den Messungen im Reinstoff Diglyme wie in Abschnitt 3.3.2.7 dargestellt, so lässt sich keine eindeutige Tendenz hin zu einer Abnahme der Gaslöslichkeit bei einer Zunahme des Wasseranteils erkennen. Die Vertrauenswürdigkeit der durchgeführten Messungen im Gemisch von Diglyme und

Wasser sind ebenso allein schon wegen des geringen Wasseranteils von nur $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.026$ bzw. $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.070$ als fragwürdig einzustufen. Eine weitere theoretische Auswertung der Messdaten wird ebenso in Abschnitt 4 durchgeführt und kritisch bewertet.

Durch das Zuführen des Wassers werden im Vergleich zu reinem Diglyme die fluid-dynamischen Verhältnisse in der Messzelle dahingehend verändert, dass die Lösung niedrigviskoser vorliegt. Eine Vermutung ist ebenfalls, dass durch die Zugabe von Wasser die molekulare Struktur des verhältnismäßig langkettigen Diglymemoleküls insofern beeinflusst wird, dass mehr CO_2 angelagert werden kann.

In Abbildung 3.29 wird der Zusammenhang zwischen Druck p und der Gaslöslichkeit, ausgedrückt als Massenbeladung W_{CO_2} , dargestellt. Aufgrund des in beiden Fällen sehr geringen Wasseranteils kommt es nur zu einem kleinen Unterschied der Massenbeladung. Je höher der Wasseranteil ist, umso geringer ist der Wert der Massenbeladung W_{CO_2} beim gleichen Druckniveau. Generell zeigt sich auch hier, dass eine höhere Temperatur zur Abnahme der Gaslöslichkeit im physikalischen Waschmittel führt. Alle ermittelten Verläufe weisen dabei einen nur zu Beginn linearen Verlauf auf und flachen bei der Zunahme des Druckes p ab. Es lässt sich ebenso festhalten, dass wie schon in Abbildung 3.27 dargestellt, sich selbst bei hohen Drücken nur vergleichsweise geringe Massenbeladungen W_{CO_2} erzielen lassen, was auf die im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit behandelten physikalischen Waschmittel deutlich erhöhte Molmasse zurückzuführen ist.

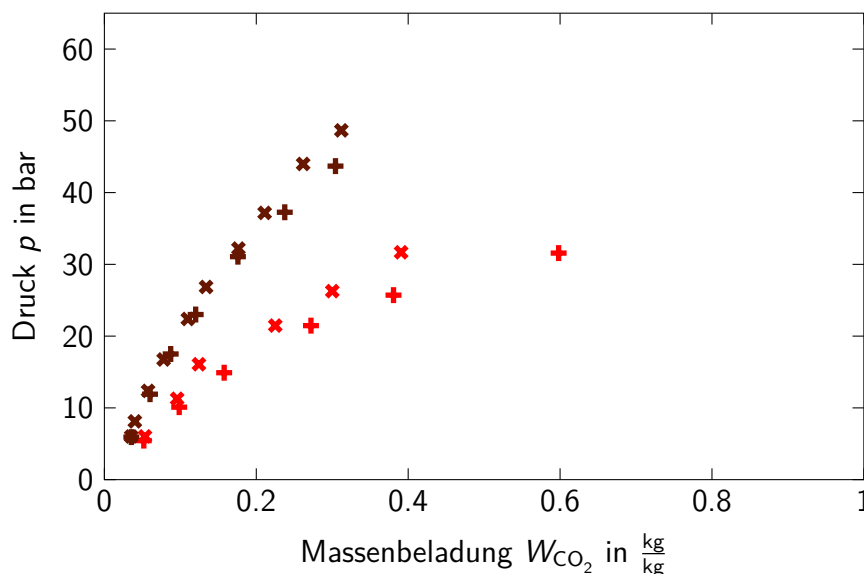


Abbildung 3.29: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Diglyme}/\text{Wasser}$

eigene Werte *Analytische Methode*:

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: + $T = 298.2 \text{ K}$, + $T = 333.3 \text{ K}$

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: * $T = 298.3 \text{ K}$, * $T = 333.3 \text{ K}$

Das in Abschnitt 3.3.2.6 beschriebene Auftreten einer Mischungslücke bei hohen Wassergehalten kann bei den in dieser Versuchsreihe vorherrschenden Prozessbedingungen nicht beobachtet werden. Ob dies generell bei Diglyme mit einem Anteil der Komponente Wasser nicht vorkommt, kann aufgrund des massenbezogen geringen Anteils von

Wasser nicht abschließend geklärt werden. Hierfür sind weitere Messreihen mit höheren Wassergehalten und weiteren Temperaturen notwendig.

3.3.2.9 Monoglyme/Diglyme

Der in Abschnitt 2.3.1.2 beschriebene SelexolTM-Prozess wird mit Hilfe einer Mischung aus verschiedenen Polyethylenglykoldimethylethern betrieben. Im Folgenden sollen Mischungen aus den beiden bereits in vorherigen Abschnitten untersuchten physikalischen Waschmittel Monoglyme und Diglyme untersucht werden. Insgesamt werden drei unterschiedliche Mischungen eingesetzt: $X_{\text{Diglyme}} = 0.33$, $X_{\text{Diglyme}} = 1.00$ und $X_{\text{Diglyme}} = 3.00$. Die experimentellen Untersuchungen werden bei den Temperaturen $T = 273.0 \text{ K}$, $T = 298.3 \text{ K}$ und $T = 333.3 \text{ K}$ sowohl nach der *Synthetischen Methode* wie der *Analytischen Methode* durchgeführt.

In Abbildung 3.30 sind die Messergebnisse aller je neun Messreihen nach der *Analytischen* wie der *Synthetischen Methode* in einem Diagramm aufgetragen. Es zeigt sich für alle Messreihen ein linearer Zusammenhang zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich. Je höher die gewählte Temperatur ist, umso größer wird die Steigung des Zusammenhangs zwischen Druck p und Molanteil x_{CO_2} .

Es lässt sich darüber hinaus festhalten, dass zwischen den Werten der Messergebnisse der jeweiligen Mischungen mit $X_{\text{Diglyme}} = 0.33$, $X_{\text{Diglyme}} = 1.00$ und $X_{\text{Diglyme}} = 3.00$ kaum Unterschiede vorliegen und somit davon ausgegangen werden kann, dass mit dem Ziel einer möglichst großen molbezogenen Gaslöslichkeit es unerheblich ist, ob ein großer Anteil von Monoglyme oder von Diglyme verwendet wird. Durch die bereits bei niedrigen Drücken hohe Gaslöslichkeit vor allem im Bereich der niedrigsten untersuchten Temperatur von $T = 273.0 \text{ K}$ stellen die Messergebnisse der *Synthetischen Methode* eine verwertbare Erweiterung des Konzentrationsbereichs dar. Alle ermittelten Zusammenhänge fügen sich gut in die durch die *Analytischen Methode* ermittelten Verläufe ein und decken den sonst nicht untersuchbaren Messbereich unterhalb eines Druckes von $p \approx 5 \text{ bar}$ ab.

Wie zu erwarten, besteht die Gasphase auch bei diesem Stoffsystem aus der deutlich überwiegenden Komponente CO_2 . Lediglich bei der höchsten untersuchten Temperatur $T = 333.3 \text{ K}$ kommt es im Bereich geringer Drücke zu einer deutlicheren Abweichung hin zu Werten von $y_{\text{CO}_2} < 1$. Dies ist durch den verhältnismäßig hohen Dampfdruck von Monoglyme und der damit verbundenen niedrigen Siedetemperatur zu erklären. Ein ähnliches Verhalten ist bereits in Abbildung 3.21 bei der Untersuchung der Gaslöslichkeit in reinem Monoglyme sichtbar.

Bei der Auftragung des Druckes p gegen die erzielbare Massenbeladung W_{CO_2} in Abbildung 3.31 zeigt sich dagegen ein zumindest geringer Einfluss der Zusammensetzung des physikalischen Waschmittels auf die Gaslöslichkeit. So trägt ein kleinerer Anteil der Komponente Diglyme im Waschmittel zu einer massenbezogen größeren Gaslöslichkeit bei. Der Einfluss der Temperatur ist dabei vergleichbar zur Auftragung

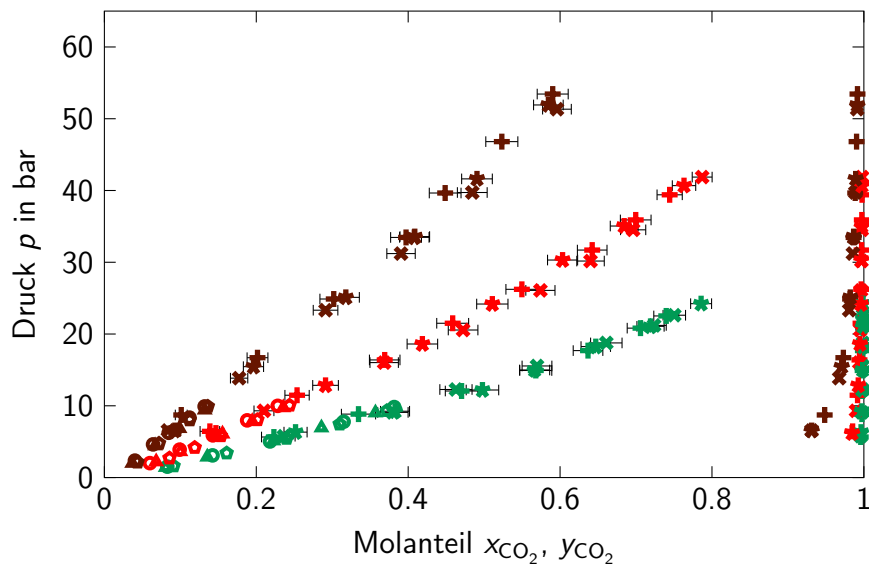


Abbildung 3.30: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem

$\text{CO}_2/\text{Monoglyme}/\text{Diglyme}$

eigene Werte $X_{\text{Diglyme}} = 0.33$:

+ Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$, \odot Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, + Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, \circ Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$, + Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$,
 \odot Synthetische Methode $T = 333.3\text{ K}$

eigene Werte $X_{\text{Diglyme}} = 1.00$:

* Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$, \blacktriangle Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, \blacktriangle Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$,
 \blacktriangle Synthetische Methode $T = 333.4\text{ K}$

eigene Werte $X_{\text{Diglyme}} = 3.00$:

* Analytische Methode $T = 272.9\text{ K}$, \diamond Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, \diamond Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 333.3\text{ K}$,
 \diamond Synthetische Methode $T = 333.3\text{ K}$

in Abbildung 3.30. Eine höhere Temperatur führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Gaslöslichkeit im Waschmittel. Zu erkennen ist abermals ein zunächst annähernd linearer Zusammenhang zwischen Druck p und Massenbeladung W_{CO_2} , welcher jedoch bei größeren Massenbeladungen immer mehr abflacht und schließlich näherungsweise horizontal verläuft. Die Messungen bei der höchsten Temperatur von $T = 333.3 \text{ K}$ können aufgrund der mechanischen Grenzen der Apparatur nicht bei den Drücken durchgeführt werden, die zu den Molanteilen und Massenbeladungen führen, wie sie bei den niedrigeren Temperaturen erzielt werden können.

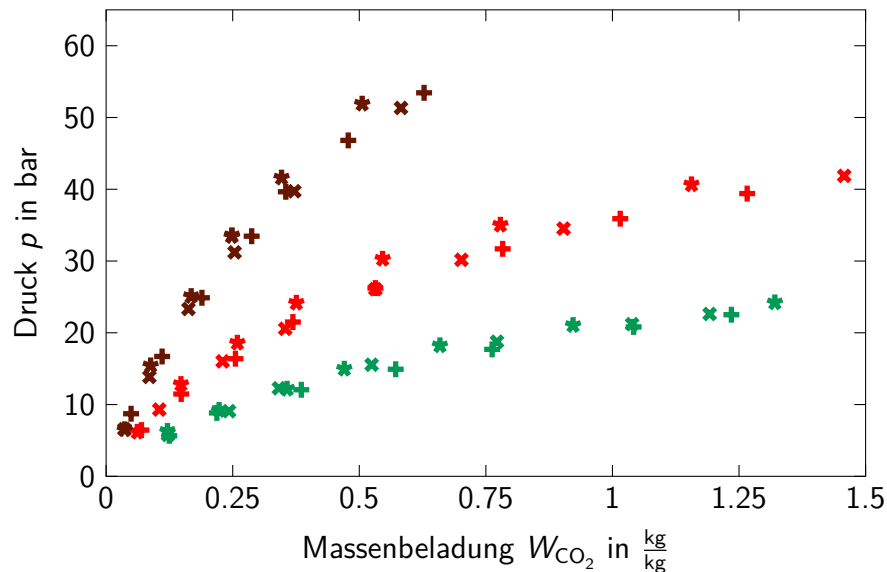


Abbildung 3.31: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme/Diglyme
eigene Werte *Analytische Methode*

$X_{\text{Diglyme}} = 0.33$: + $T = 273.0 \text{ K}$, + $T = 298.3 \text{ K}$, + $T = 333.3 \text{ K}$

$X_{\text{Diglyme}} = 1.00$: x $T = 273.0 \text{ K}$, x $T = 298.3 \text{ K}$, x $T = 333.3 \text{ K}$

$X_{\text{Diglyme}} = 3.00$: * $T = 272.9 \text{ K}$, * $T = 298.3 \text{ K}$, * $T = 333.3 \text{ K}$

3.3.2.10 Methanol/Monoglyme

Als diese Arbeit abschließendes Stoffsystem wird eine Kombination der Waschmittel des in Abschnitt 2.3.1.1 vorgestellten Rectisol[®]-Prozesses und des in Abschnitt 2.3.1.2 beschriebenen Selexol[™]-Prozesses untersucht. Das physikalische Waschmittel besteht aus einer Mischung der Komponenten Methanol und Monoglyme mit den Zusammensetzungen $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$, $X_{\text{Monoglyme}} = 1.00$ und $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$. Die Gaslöslichkeit von CO_2 wird dabei bei den Temperaturen $T = 273.1 \text{ K}$ und $T = 298.4 \text{ K}$ ermittelt.

In Abbildung 3.32 sind die Ergebnisse der Gaslöslichkeit für die *Analytische* und die *Synthetische Methode* in einem (p, x, y) -Diagramm aufgetragen. Die Gaslöslichkeiten bei der niedrigeren vermessenen Temperatur $T = 273.1 \text{ K}$ liegen dabei über denen bei der Temperatur $T = 298.3 \text{ K}$. Auch zeigt sich, dass ein größerer Anteil der Komponente Monoglyme zu einem höheren Molanteil x_{CO_2} von CO_2 bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in der Flüssigphase führt. Ein größerer Anteil an Monoglyme in der

Mischung physikalischer Waschmittel erscheint dadurch vorteilhaft. Die Gaslöslichkeit wird sogar soweit erhöht, dass die beiden ermittelten Verläufe bei $T = 298.3\text{ K}$ und $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$ einerseits und $T = 273.1\text{ K}$ und $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$ andererseits kaum voneinander abweichen. Die Messergebnisse der *Synthetischen Methode* fügen sich zufriedenstellend ins Gesamtbild der Messergebnisse ein. Die Gasphase besteht bei allen Messpunkten aus annähernd reinem CO_2 .

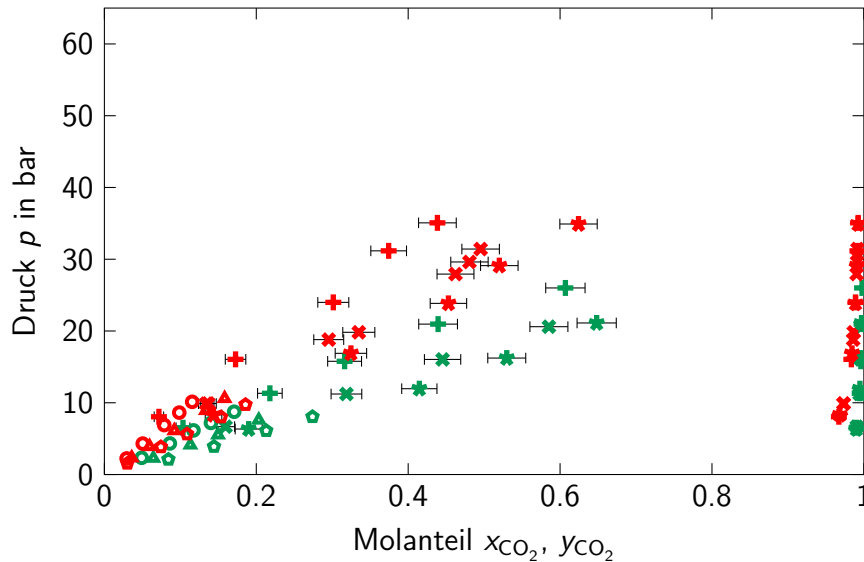


Abbildung 3.32: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Monoglyme}$
 eigene Werte $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$:
 + Analytische Methode $T = 273.1\text{ K}$, \circ Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, + Analytische Methode $T = 298.4\text{ K}$, \circ Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$
 eigene Werte $X_{\text{Monoglyme}} = 1.00$:
 * Analytische Methode $T = 273.0\text{ K}$, \blacktriangle Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 298.4\text{ K}$, \blacktriangle Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$
 eigene Werte $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$:
 * Analytische Methode $T = 273.1\text{ K}$, \diamond Synthetische Methode
 $T = 273.0\text{ K}$, * Analytische Methode $T = 298.3\text{ K}$, \diamond Synthetische
 Methode $T = 298.3\text{ K}$

Bei der Auftragung der Messergebnisse im (p, W) -Diagramm in Abbildung 3.33 ist zu erkennen, dass ein hoher Anteil an Monoglyme im physikalischen Waschmittelgemisch zu einer erhöhten Massenbelastung W_{CO_2} bei gleichem Druck und Temperatur führt. Somit kann auch hier wie beim bereits diskutierten (p, x, y) -Diagramm davon ausgegangen werden, dass ein hoher Anteil von Monoglyme zu einer guten Gaslöslichkeit führt und damit die Fähigkeit des Waschmittels für die Absorption von CO_2 steigt.

Im folgenden Abschnitt soll nun eine kritische Betrachtung der durchgeführten Messergebnisse vorgestellt werden und Probleme sowie Lösungswege der experimentellen Bestimmung von Daten der Gaslöslichkeit aufgezeigt werden.

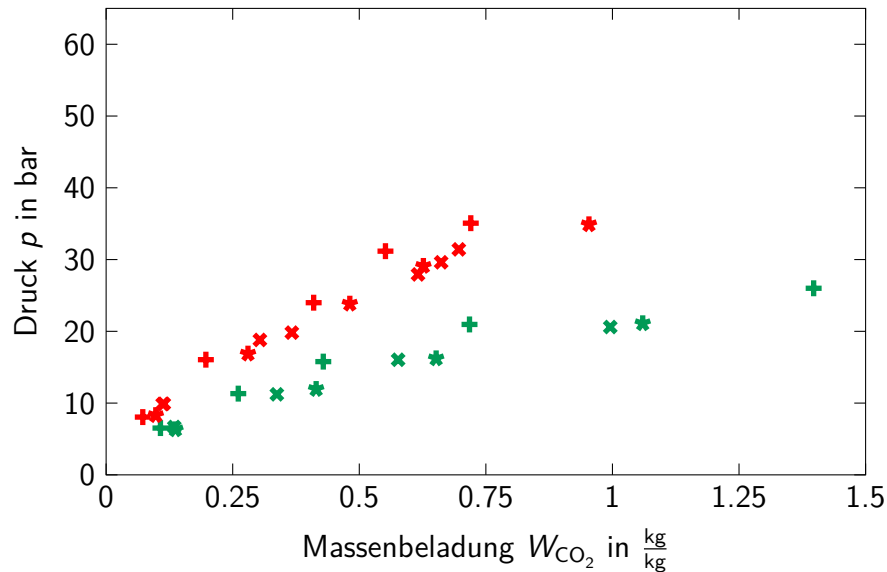


Abbildung 3.33: (p, W) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Monoglyme}$
 eigene Werte *Analytische Methode:*
 $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$: + $T = 273.1 \text{ K}$, + $T = 298.4 \text{ K}$
 $X_{\text{Monoglyme}} = 1.00$: * $T = 273.0 \text{ K}$, * $T = 298.4 \text{ K}$
 $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$: * $T = 273.1 \text{ K}$, * $T = 298.3 \text{ K}$

3.4 Kritische Betrachtung der Messmethoden und Messergebnisse

In diesem Abschnitt soll eine kritische Betrachtung der Messergebnisse durchgeführt werden und auf einige Probleme und Beobachtungen bei der Durchführung und Auswertung der Ergebnisse eingegangen werden. Die Kenntnis dieser Aspekte stellt eine wichtige Grundlage bei der Beurteilung der Messergebnisse dar, womit neben der reinen Messunsicherheitsbetrachtung auch andere praktische Beobachtungen bei der Versuchsdurchführung mit einfließen können.

Prinzipiell ist der bei DESCHERMEIER 2015 und in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau gut für die Messung von Gaslöslichkeiten von CO_2 in physikalischen Waschmitteln und Waschmittelgemischen geeignet. Die im vorherigen Abschnitt 3.3 und im Anhang A dargestellten Ergebnisse stellen eine Erweiterung der bisher in der Literatur bekannten Daten dar. Neben den Messungen in Waschmitteln, die als Reinstoffe vorliegen, konnte besonders die Datenlage bei Mischungen aus verschiedenen Waschmitteln und bei Präsenz von Wasser verbessert werden.

Es lassen sich bei der Durchführung der Experimente einige Schwachstellen der Apparatur und der Messmethoden identifizieren, die im Folgenden aufgeführt werden. Als problematisch hat sich die hohe Anzahl an Verschraubungen an der Apparatur sowie speziell der Messzelle erwiesen. Die Messzelle wird durch zwei Flansche an der Ober- und Unterseite verschlossen, die mit Hilfe mehrerer Gewindebolzen und Muttern

befestigt werden. Zur Abdichtung kommt eine chemikalienbeständige Ringdichtung in einer Nutführung zum Einsatz. Darüber hinaus werden außerdem die Sichtfenster auf Vorder- und Rückseite mit mehreren Verschraubungen befestigt und ebenfalls mit einer chemikalienbeständigen Dichtung abgedichtet. Jede Dichtfläche weist naturgemäß eine geringe Leckagerate auf, wodurch Medium in die Umgebung entweichen kann. Daneben befinden sich an der Apparatur auch mehrere Einschraubungen, die entweder für die Versorgung der Messzelle wie auch für die Entsorgung, die Druck- und Temperaturmessung und die Probennahme dienen. Aufgrund aller dieser schwer einschätzbaren Unwägbarkeiten kann eine hundertprozentige Dichtheit der Apparatur nicht garantiert werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Dichtheit der Apparatur über den kompletten Versuchszeitraum vom Jahr 2013 bis ins Jahr 2017 teils sehr unterschiedlich zu sehen ist. Da das Phasengleichgewicht unter anderem durch einen konstanten Druck angezeigt wird, stellt dies somit eine erhebliche Unsicherheit dar, inwiefern der Gleichgewichtszustand schon erreicht ist oder ob die Druckabnahme in der Zelle lediglich auf eine Undichtigkeit zurückzuführen ist. Bei allen Messungen lag der Druckverlust im Bereich von $\Delta p = 0 \frac{\text{mbar}}{\text{h}}$ bis $100 \frac{\text{mbar}}{\text{h}}$, weshalb von einer ordnungsgemäßen Versuchsdurchführung und lediglich geringem Einfluss auf das Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Es ist jedoch zu empfehlen, bei einem Umbau der Apparatur darauf zu achten, weniger Verschraubungen und Dichtflächen vorzusehen, was die Dichtheit der Anlage deutlich verbessern kann.

Ein weiteres Problem stellen die ROLSITM-Probennehmer bei Anwendung der *Analytischen Methode* dar. Vor allem die bei DESCHERMEIER 2015 beschriebene filigrane Konstruktion zur Abdichtung der Kapillare mit einem Stempel und die damit verbundene Dichtfläche im Bereich weniger Millimeter ist verschleißintensiv und sehr schwer vom Anwender zu warten. Von ursprünglich drei ROLSITM-Probennehmern ist zum Ende der Experimente noch ein ROLSITM-Probennehmer einsatzfähig. Die übrigen weisen große Undichtigkeiten auch bei geschlossenem Zustand auf, was zu einer permanenten Einleitung von Probe in die beheizte Trägergasleitung des Gaschromatographen führt. Zu erkennen ist dies an einem sehr unruhigen Verhalten der Basislinie im Chromatogramm des Gaschromatographen wie auch daran, dass bei beabsichtigter durchgeführter Probennahme die Basislinie nicht mehr auf das ursprüngliche Niveau zurückkehrt. Beim Auftreten dieser Probleme ist eine sinnvolle Messung nicht mehr möglich.

Bei der Anwendung der *Analytischen Methode* konnte festgestellt werden, dass es besonders vorteilhaft ist, eine konsekutive Versuchsreihe durchzuführen, und dabei von niedrigstem zu höchstem Druck vorzugehen unter Einsatz des selben flüssigen Waschmittels. Dies ist durch weitere Druckaufgabe auch einfach möglich. Zu beachten ist hierbei jedoch die exponentielle Volumenzunahme der Flüssigkeit mit steigendem Druck p und damit auch Molanteil x_{CO_2} . Es hat sich gezeigt, dass je nach Stoffsystem somit lediglich zwei Neuansetzungen des Versuches innerhalb einer Versuchsreihe bei gleicher Temperatur nötig sein können.

Es kann konstatiert werden, dass Waschmittel, die eine hohe Molmasse aufweisen, mit Hilfe der *Analytischen Methode* schwierig analysiert werden können. Besonders beim Waschmittel Diglyme ist dies an einer sehr langen Methodendauer des Gaschromatographen bei gleichzeitig hoher Temperatur und Druck im Inneren der Kapillarsäule erkennbar. Der Gaschromatograph und damit die verwendeten Kapillarsäulen werden an die Grenzen der Belastbarkeit geführt, was eine schnellere Alterung und damit auch höheren Verschleiß zur Folge hat.

Im Vergleich zu anderen, in der Literatur angegebenen Messunsicherheiten bei Messungen der Gaslöslichkeiten lässt sich feststellen, dass die in dieser Arbeit ermittelten Messunsicherheiten sowohl bei der *Analytischen* wie der *Synthetischen Methode* deutlich größer sind. In vielen Literaturquellen wird eine Messunsicherheit von Zehntel oder Hundertstel Molprozent des Molanteils von CO_2 in der Flüssigkeit aufgeführt. Dies soll an dieser Stelle deutlich angezweifelt werden, da bei vollständiger Gültigkeit dieser Angabe die erhaltenen Messwerte aus verschiedenen Literaturquellen kaum voneinander abweichen dürfen. Dies ist jedoch nachweislich nicht der Fall und muss daher angezweifelt werden. Im Gegensatz zu vielen anderen Autoren wird in dieser Arbeit eine einfache Messunsicherheitsbetrachtung detailliert beschrieben, die sich nicht alleine auf die begründungslose Angabe eines Wertes beschränkt. Die Qualität anderer Literaturquellen ist somit nicht hinreichend gut beurteilbar.

Waschmittel mit Wasseranteil sind mit Hilfe der angepassten *Analytischen Methode* gut zu vermessen und stellen eine Erweiterung der Gaslöslichkeiten in der Literatur dar. Dies ist nur möglich, da von einem Gleichbleiben des Verhältnisses von Waschmittel und Wasser ausgegangen wird, und eine mögliche ungleichmäßige Verdampfung dieser beiden Komponenten nicht beachtet wird. Durch Anwendung der *Analytischen Methode* und der alleinigen Analyse mittels Gaschromatographen ist dies jedoch nicht möglich

Betrachtet man die *Synthetische Methode*, so stellt sich in der Regel eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen nach der *Analytischen Methode* heraus. Somit ergänzen sich beide Methoden gut. Bei der *Synthetischen Methode* wird jedoch von der Annahme ausgegangen, dass das Waschmittel nicht in die Gasphase übergeht. Dies ist bei den schwersiedenen Komponenten wie Diglyme ein sicherlich vertretbares Vorgehen, da der Dampfdruck dieses Waschmittels selbst bei den höchsten verwendeten Temperaturen als vernachlässigbar erscheint (vergleiche hierzu auch Tabelle 3.3). Gerade jedoch bei den Komponenten Monoglyme und Aceton erscheint diese Annahme als weniger gegeben. Der Dampfdruck bei einer Temperatur von $T = 298.15 \text{ K}$ beträgt bei $p_{s \text{ Aceton}} = 0.09 \text{ bar}$ bzw. $p_{s \text{ Monoglyme}} = 0.31 \text{ bar}$.

Die *Synthetische Methode* wird hinab bis zu einem Druckbereich von $p \approx 2 \text{ bar}$ durchgeführt, wodurch größere Anteile des Waschmittels in die Gasphase übergehen werden. Dies wird bei der in dieser Arbeit beschriebenen *Synthetischen Methode* außer acht gelassen, und ist sogar Voraussetzung für die Anwendung der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Berechnungen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass weiterhin CO_2 die deutlich dominierende Komponente in der Gasphase bleibt und speziell bei den größeren Drücken, bei denen diese Methode angewandt wird, der Anteil an gasförmigem

Waschmittel kaum mehr Einfluss auf die Ergebnisse hat. Generell lässt sich auch hier feststellen, dass die berechnete Messunsicherheit deutlich größer als bei der *Analytischen Methode* ist, was an der Abhängigkeit der Messpunkte innerhalb einer Messreihe von den jeweils vorher durchgeführten Messpunkten liegt. Dies stellt somit einen guten Ansatzpunkt dar, sollten in Zukunft die in dieser Arbeit beschriebenen Messmethoden überarbeitet und präzisiert werden.

Es kann insgesamt festgestellt werden, dass die Messdaten, auch im Vergleich zu Literaturangaben, besonders bei Messungen der Gaslöslichkeiten von CO₂ in Reinstoffen als gut bewertet werden können.

4 Theoretische Untersuchungen

Wie in Kapitel 2 bereits ausgeführt, können zur Beschreibung von Phasengleichgewichten und Gaslöslichkeiten verschiedene physikalische Kenngrößen herangezogen werden, die meist eine konzentrations-, massen- oder auch eine molbezogene Basis haben. Es kann somit der Fall eintreten, dass die Gaslöslichkeit in einem physikalischen Waschmittel zwar hervorragende Henry-Koeffizienten H_{ij} (molbezogen) aufweist, jedoch auf der anderen Seite bei einer zugleich sehr hohen Molmasse \bar{M} des Waschmittels einen sehr schlechten technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} (massenbezogen) besitzt. Entscheidend ist dabei der Vergleich der Waschmittel untereinander für dieselbe Aufgabenstellung, in diesem Fall also der thermische Trennprozess der Absorption. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel tiefer gehende Untersuchungen angestellt werden, wie die in Kapitel 3 erhaltenen Messdaten der Gaslöslichkeit bei verschiedenen Waschmitteln und Waschmittelmischungen verglichen werden können.

4.1 Thermische Zustandsgleichungen

In Abschnitt 2.2.1 wurde auf die Anwendung thermischer Zustandsgleichungen bei der theoretischen Beschreibung von Phasengleichgewichten eingegangen und die thermischen Zustandsgleichungen nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) und Peng-Robinson (PR) vorgestellt. Beide Gleichungen ermöglichen es, mittels einer vergleichsweise einfachen Beschreibung das reale Verhalten von Gas- und Flüssigphase im Phasengleichgewicht abzubilden, wodurch sich die Anwendbarkeit bei der Gasabsorption begründen lässt. Sowohl SRK wie auch PR sind von den kritischen Daten der beteiligten Komponenten abhängig. Als anpassbarer Parameter steht der Binärparameter k_{ij} zur Verfügung, welcher auch schon in Gleichung (2.23) erwähnt wurde. Zunächst soll das Vorgehen bei binären Stoffsystemen verdeutlicht werden, im Anschluss daran findet sich ein Verfahren, wie die Messdaten mittels der regressierten Binärparameter auch auf ternäre Systeme abgebildet werden können.

4.1.1 Binäre Stoffsysteme

Die Anpassung des Binärparameters erfolgt in dieser Arbeit mittels eines Regressionsverfahrens, welches in der kommerziellen Software *Aspen Plus V9* der Firma *Aspentech* implementiert ist. Aufgrund des größeren abgedeckten Konzentrationsbereichs wird das Verfahren für die Ergebnisse der *Analytischen Methode* angewandt. Nach Eingabe eines Datensatzes als (p, x, y) -Daten werden die Standardabweichungen der Einzelwerte

festgelegt. Diese sind analog zu denen im Zuge der Messunsicherheitsbetrachtung in Abschnitt 3.2.3.1 ermittelten Daten.

Nachdem die Zusammensetzung der Gasphase über eine Vereinfachung mittels des Dampfdruckes des Waschmittels beschrieben wird, muss hier von einem größeren Unsicherheitsbereich ausgegangen werden, es wird angenommen, dass dieser bei $u_{y_{\text{CO}_2}} = 0.01$ liegt und wird so ebenfalls zum Datensatz hinzugefügt. Als Ergebnis wird ein Binärparameter k_{ij} erhalten, welcher ebenfalls eine Standardabweichung aufweist. Darüber hinaus lässt sich über die Angabe des sog. *residual root mean square error* \bar{r} eine Aussage darüber treffen, wie gut die experimentellen Messwerte von der angepassten Zustandsgleichung abgebildet werden können. Der Wert ist ähnlich wie in Abschnitt 3.2.1.2 als mittlere Reststandardabweichung der Funktion von den vorliegenden Messwerten zu deuten. Ein niedriger Wert deutet dabei auf gute Ergebnisse hin. In der Programmhilfe von ASPENTECH 2016 wird angegeben, dass ein Wert von $\bar{r} < 10$ normalerweise auf zufriedenstellende Ergebnisse hindeutet.

Der Binärparameter k_{ij} wird oftmals konstant in einem gewissen Temperaturbereich angegeben. Ebenfalls möglich ist eine temperaturabhängige Form, welche in ASPENTECH 2016 mit der Gleichung

$$k_{ij} = a + b \cdot T + \frac{c}{T} \quad (4.1)$$

beschrieben wird, wobei T in K anzugeben ist. DESCHERMEIER 2015 und WEBER ET AL. 1984 setzen in ihren Veröffentlichungen den Parameter $c = 0$, wodurch die Temperaturabhängigkeit durch eine lineare Näherung wiedergegeben wird.

Die Anpassung des Binärparameters k_{ij} wird für jede Temperatur einzeln durchgeführt und anschließend k_{ij} in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Liegt eine Temperaturabhängigkeit des Binärparameters vor, so werden durch lineare Regression die Parameter a und b ermittelt, der Parameter c wird schon wie bei DESCHERMEIER 2015 zu 0 gesetzt. Es werden die Messungen der Gaslöslichkeiten in einem reinen Waschmittel (also Methanol, Aceton, Monoglyme oder Diglyme) einzeln betrachtet. Auf die Zusammensetzung der Gasphase und die Abbildung dieser durch die Zustandsgleichungen wird hier nur am Rande eingegangen, da der Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigphase von deutlich größerer Bedeutung ist.

Für die nachfolgenden Berechnungen wird eine Einschränkung getroffen. Nachdem die beiden thermischen Zustandsgleichungen SRK und PR jeweils nur über einen anpassbaren Parameter verfügen, kann davon ausgegangen werden, dass der Funktionsverlauf die Messdaten nur hinreichend genau treffen wird. Da die gemessenen Konzentrationsbereiche jedoch je nach Stoffsystem wie auch Temperatur- und Druckbereich sehr verschieden sein können und im Bereich der Gasabsorption speziell der Konzentrationsbereich $x_{\text{CO}_2} < 0.5$ von Bedeutung sein wird, kann die Anpassung des Binärparameters k_{ij} auch nur mit den Messdaten von $x_{\text{CO}_2} < 0.5$ erfolgen. Die Anwendung dieses Vorgehens wird von Stoffsystem zu Stoffsystem neu festgelegt.

4.1.1.1 Methanol

Für das Stoffsystem CO₂/Methanol werden die Binärparameter k_{ij} für beide behandelten Zustandsgleichungen ermittelt. Es ergeben sich die in Tabelle 4.1 dargestellten Ergebnisse. Es zeigt sich, dass die ermittelten Reststandardabweichungen \bar{r} im Grenzbereich des zulässigen Wertes von $\bar{r} < 10$ liegen, im Falle von PR sogar bei der Temperatur $T = 272.9$ K überschritten wird. Aus diesem Grund wird eine zweite Regression, diesmal nur mit den Messpunkten durchgeführt, deren Molanteil $x_{\text{CO}_2} < 0.5$ ist. Diese Daten sind ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO₂/Methanol

Temperatur T in K	alle Messwerte				Messwerte $x_{\text{CO}_2} < 0.5$			
	SRK		PR		SRK		PR	
	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}
258.2	0.0395	6.30	0.0522	7.88	0.0279	1.45	0.0392	1.69
272.9	0.0489	8.07	0.0614	10.03	0.0343	0.81	0.0450	1.07
288.0	0.0540	6.10	0.0652	7.58	0.0420	1.06	0.0513	1.04
298.2	0.0623	7.87	0.0721	9.34	0.0456	0.81	0.0545	0.84

In Abbildung 4.1 sind die mit Hilfe des Binärparameters angepassten Zustandsgleichungen SRK und PR bei den verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Unterschiede zwischen beiden Zustandsgleichungen sehr marginal sind. Beginnend im Ursprung des Diagramms steigt der Druck p zunächst annähernd linear mit der Zunahme des Molanteils x_{CO_2} von CO₂ in der Flüssigphase. Die Steigung wird daraufhin immer geringer, es bildet sich ein Plateau, in dem der Druck annähernd konstant bleibt und wird wieder größer, je näher sich die Kurve dem Zustand von reinem CO₂ nähert. Es lässt sich darüber hinaus feststellen, dass beide Zustandsgleichungen trotz Anpassung des Binärparameters k_{ij} weite Teile der experimentellen Daten unzureichend wiedergeben, wenn alle Messdaten in die Regression mit einbezogen werden. Während niedrige Molanteile x_{CO_2} noch gut abgedeckt werden, sind die Abweichungen vor allem bei der höchsten betrachteten Temperatur von $T = 298.2$ K als groß einzuschätzen. Im linken Teil des Diagramms überschätzen die Zustandsgleichungen den zu erwartenden Druck p . Etwa in der Mitte des Molanteilsbereichs treffen die Zustandsgleichungen wieder auf die experimentellen Daten, woraufhin der Druck im rechten Teil des Diagramms unterschätzt wird.

Nachdem nur ein anpassbarer Parameter zur Verfügung steht, sind die Einflussmöglichkeiten auf die Zustandsgleichungen an dieser Stelle begrenzt. Die in Tabelle 4.1 ermittelten Werte für die Reststandardabweichung sind relativ groß und nehmen Werte nahe $\bar{r} = 10$ an. Aus diesem Grund wird sich hier wie bereits oben angedeutet, auf eine Regression mit den Messdaten von $x_{\text{CO}_2} < 0.5$ beschränkt. Diese Kurven sind in Abbildung 4.1 ebenso dargestellt. Die Abbildung der experimentellen Daten gelingt deutlich besser

und es kann daraus geschlossen werden, dass der für die Gasabsorption bedeutsame Konzentrationsbereich besser dargestellt werden kann. Im Folgenden werden daher für das Stoffsystem CO₂/Methanol die Ergebnisse der geänderten Regressionsmethode angewandt.

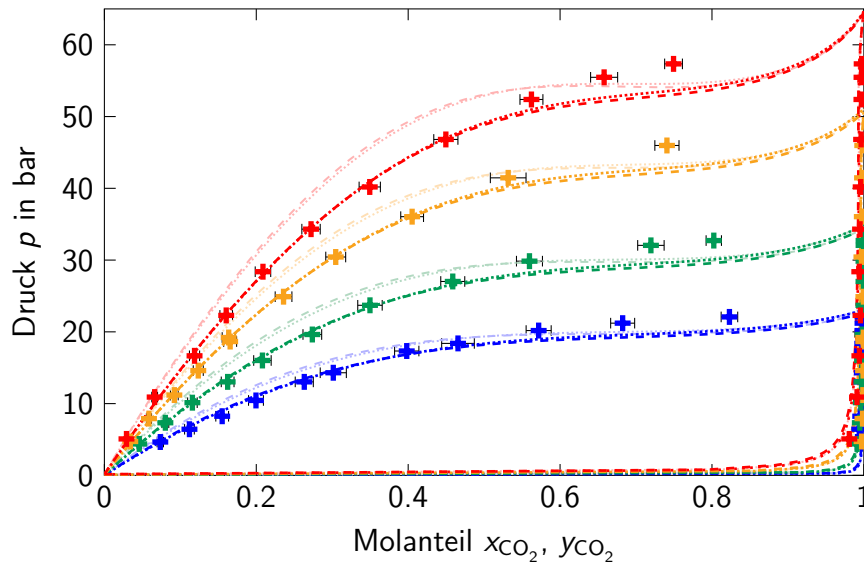


Abbildung 4.1: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO₂/Methanol; eigene Werte *Analytische Methode*: $\color{blue}\times$ $T = 258.2$ K, $\color{green}\times$ $T = 272.9$ K, $\color{orange}\times$ $T = 288.0$ K, $\color{red}\times$ $T = 298.2$ K; $\color{blue}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = 0.0279$, $\color{green}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = 0.0343$, $\color{orange}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = 0.0420$, $\color{red}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = 0.0456$; $\color{blue}- - -$ PR mit $k_{ij} = 0.0392$, $\color{green}- - -$ PR mit $k_{ij} = 0.0450$, $\color{orange}- - -$ PR mit $k_{ij} = 0.0513$, $\color{red}- - -$ PR mit $k_{ij} = 0.0545$; mit schwächeren Farben dargestellt: SRK und PRK mit angepassten k_{ij} für den kompletten Konzentrationsbereich laut Tabelle 4.1 (im Folgenden nicht verwendet)

Es lässt sich feststellen, dass die Binärparameter k_{ij} bei höherer Temperatur größere Werte annehmen und sich ein annähernd linearer Zusammenhang finden lässt, der für beide Zustandsgleichungen mit Gleichung (4.1) ausgedrückt werden kann als

$$k_{ij} = -8.83 \cdot 10^{-2} + 4.50 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (\text{SRK}) \quad (4.2)$$

$$k_{ij} = -6.10 \cdot 10^{-2} + 3.88 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (\text{PR}) \quad (4.3)$$

mit T in K. Der Zusammenhang ist ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung des linearen temperaturabhängigen Zusammenhangs für k_{ij} mit den regressierten Parametern der Einzeltemperaturen. Daneben sind die ermittelten Ausgleichsgeraden aufgetragen, die von DESCHERMEIER 2015 und WEBER ET AL. 1984 für die thermische Zustandsgleichung PR ermittelt worden sind.

Die Steigung der in dieser Arbeit beschriebenen Ausgleichsgeraden ähnelt dabei der von DESCHERMEIER 2015 bestimmten. Die Gerade ist lediglich leicht nach oben verschoben. Qualitativ ähnlich ist auch die von WEBER ET AL. 1984 bestimmte Gerade, jedoch mit

einer leicht höheren Steigung. Es soll an dieser Stelle jedoch festgehalten werden, dass die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ausgleichsgerade in Abbildung 4.2 durch nur wenige Einzelwerte gewonnen wurde. Im Gegensatz zu den in der Literatur angegebenen Ausgleichsgeraden ist jedoch die Streuung der Einzelwerte für k_{ij} deutlich geringer und kann daher als verlässlich angesehen werden.

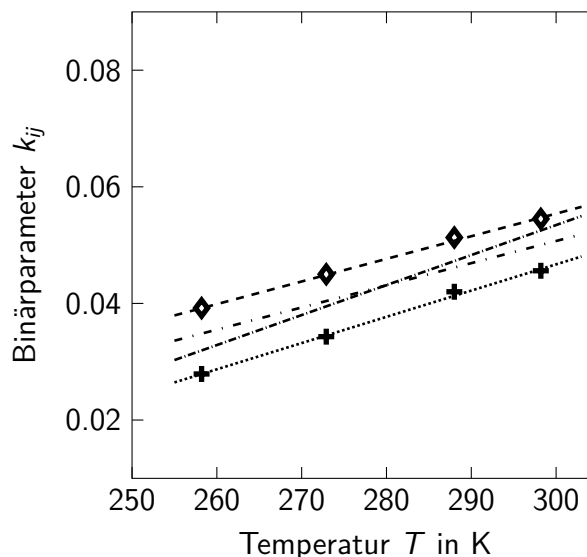


Abbildung 4.2: Binärparameter k_{ij} in Abhängigkeit der Temperatur T für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$;
 eigene Daten $+$ SRK, SRK linearer Fit,
 \blacklozenge PR, --- PR linearer Fit;
 Literaturdaten: - - - PR nach DESCHERMEIER 2015, - - - - PR nach WEBER ET AL. 1984

4.1.1.2 Aceton

Ein anderes Bild ergibt sich bei den Messergebnissen der Gaslöslichkeit von CO_2 in Aceton. Die ermittelten Binärparameter k_{ij} sind in Tabelle 4.2 dargestellt, wobei festgehalten werden kann, dass die Reststandardabweichung \bar{r} trotz der Einbeziehung aller Messwerte über den gesamten Konzentrationsbereich sehr viel geringer als beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ sind. Aus diesem Grund werden für dieses Stoffsystem alle Messwerte für die Regression verwendet. Die Parameter sowohl für SRK und PR sind geringer als beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ und nehmen in mehreren Fällen negative Werte an.

Der Zusammenhang zwischen Druck p und dem Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigphase ist in Abbildung 4.3 gezeigt und ähnelt hier mehr einer leicht nach links gekrümmten Gerade und kann als annähernd linear gesehen werden. Es lässt sich feststellen, dass beide thermischen Zustandsgleichungen die Messwerte sehr gut wiedergeben und sich kaum eine Abweichung zwischen beiden Kurven zeigt.

In Abbildung 4.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Binärparameter k_{ij} dargestellt. Im Gegensatz zum Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

Tabelle 4.2: Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$

Temperatur T in K	SRK		PR	
	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}
258.2	-0.0161	1.49	-0.0095	1.58
273.0	-0.0042	1.00	0.0018	1.28
288.1	-0.0169	2.51	-0.0126	2.34
298.2	-0.0028	1.78	0.0000	1.61

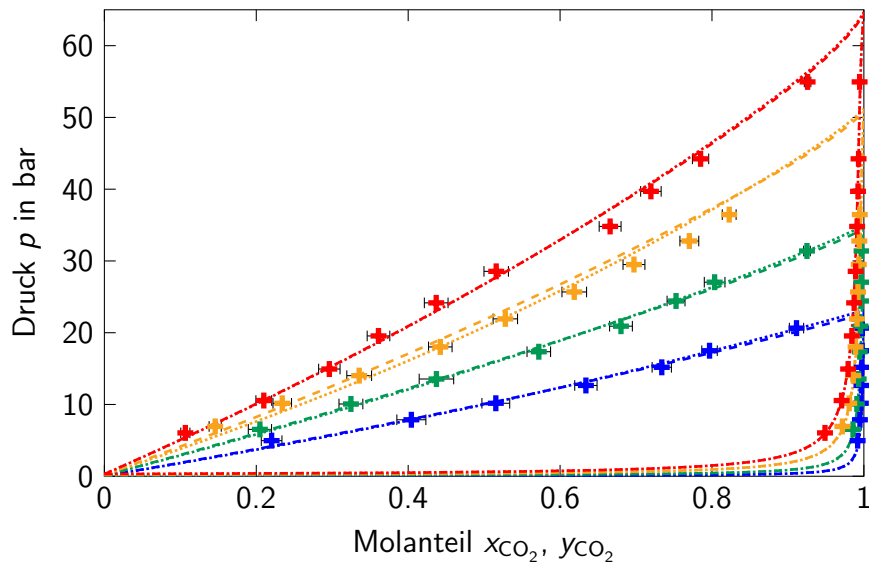


Abbildung 4.3: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$;
 eigene Werte *Analytische Methode*: \blacksquare $T = 258.3$ K, \blacksquare $T = 273.0$ K,
 \blacksquare $T = 288.1$ K, \blacksquare $T = 298.2$ K;
 SRK mit $k_{ij} = -0.0161$, SRK mit $k_{ij} = -0.0042$,
 SRK mit $k_{ij} = -0.0169$, SRK mit $k_{ij} = -0.0028$;
 --- PR mit $k_{ij} = -0.0095$, --- PR mit $k_{ij} = 0.0018$, --- PR mit
 $k_{ij} = -0.0126$, --- PR mit $k_{ij} = 0.0000$

Eine lineare Beschreibung der Einzelwerte ist aus diesem Grund nicht sinnvoll. Es wird mittels simultaner Regression mit *Aspen Plus V9* aller betrachteten Temperaturen ein gewichteter Mittelwert für den Binärparameter k_{ij} gefunden, der für alle Temperaturen als konstant gesetzt wird. Es gilt:

$$k_{ij} = -0.0101 \quad (\text{SRK}) \quad (4.4)$$

$$k_{ij} = -0.0054 \quad (\text{PR}). \quad (4.5)$$

Die gewichteten Mittelwerte für den Binärparameter sind ebenfalls in Abbildung 4.4 eingezeichnet. Gut zu erkennen ist auch wieder wie schon beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}$, dass die Binärparameter für alle Temperaturen bei der thermischen Zustandsgleichung nach PR leicht höhere Werte annehmen als bei SRK. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht bei Vorliegen der Komponenten CO_2 und Aceton von den in dieser Arbeit untersuchten thermischen Zustandsgleichungen nach Anpassung des Binärparameters sehr gut wiedergegeben werden können.

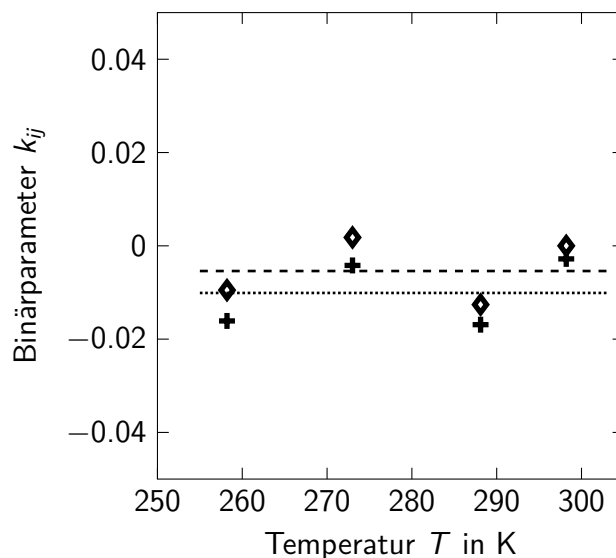


Abbildung 4.4: Binärparameter k_{ij} in Abhängigkeit der Temperatur T für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$;
eigene Daten $+$ SRK, SRK gewichteter Mittelwert,
 \blacklozenge PR, - - - PR gewichteter Mittelwert

4.1.1.3 Monoglyme

Als erster Vertreter der Ethylenglykoldimethylether wurde in Abschnitt 3.3.2.5 die Löslichkeit von CO_2 in Monoglyme untersucht. Im Gegensatz zu den Stoffsystemen $\text{CO}_2/\text{Methanol}$ und $\text{CO}_2/\text{Aceton}$ wurden hierbei nur drei unterschiedliche Temperaturen untersucht, jedoch auch bei erhöhter Temperatur von $T = 333.4 \text{ K}$, wodurch die Komponente CO_2 überkritisch vorliegt. Bei der Anpassung des Binärparameters k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten wie schon

beim Stoffsystem CO₂/Aceton, bei dem negative Werte für k_{ij} ermittelt wurden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Die Auftragung der Messdaten zusammen mit den angepassten Zustandsgleichungen in Abbildung 4.5 in einem (p, x, y) -Diagramm zeigt ebenfalls nur geringe Abweichungen zwischen den beiden thermischen Zustandsgleichungen. Der Verlauf der Messwerte kann durch die Zustandsgleichungen gut wiedergegeben werden. Dies gilt auch für die Messungen bei der höchsten Temperatur. Es muss jedoch wie schon in Abschnitt 3.3.2.5 festgestellt werden, dass eine gewisse Streuung der Daten vorliegt und daher durch die Zustandsgleichung ein guter Ausgleich gefunden werden kann.

Wie schon beim Stoffsystem CO₂/Aceton zeichnet sich der Zusammenhang zwischen Druck p und dem Molanteil x_{CO_2} von CO₂ in der Flüssigkeit durch eine links gekrümmte Kurve aus. Die Zusammensetzung der Gasphase kann ebenfalls gut abgebildet werden, wobei die Gasphase bei allen Drücken und Temperaturen zu überwiegenderem Teil aus der Komponente CO₂ besteht. Erwähnenswerte Abweichungen finden sich nur bei den niedrigsten betrachteten Drücken und der höchsten Temperatur. Werden die Binärpara-

Tabelle 4.3: Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO₂/Monoglyme

Temperatur T in K	SRK		PR	
	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}
273.0	-0.0142	1.60	-0.0098	1.73
298.4	-0.0288	0.99	-0.0248	0.98
333.4	-0.0140	1.48	-0.0127	1.52

meter k_{ij} betrachtet, so zeigt sich anders als beim Stoffsystem CO₂/Methanol abermals kein eindeutiger funktionaler Zusammenhang in Abhängigkeit von der Temperatur T , dargestellt in Abbildung 4.6. Es wird daher auch wieder ein gewichteter Mittelwert angegeben, der über den kompletten Temperaturbereich Gültigkeit hat und durch alle vorliegenden Messdaten mittels Regression gefunden werden konnte. Es gilt somit:

$$k_{ij} = -0.0197 \text{ (SRK)} \quad (4.6)$$

$$k_{ij} = -0.0164 \text{ (PR)}. \quad (4.7)$$

Alle Werte in Abbildung 4.6 liegen im negativen Bereich und weisen nur geringe Unterschiede auf. Wie schon bei den vorhergehenden Stoffsystemen liegen die Werte für PR höher als die von SRK.

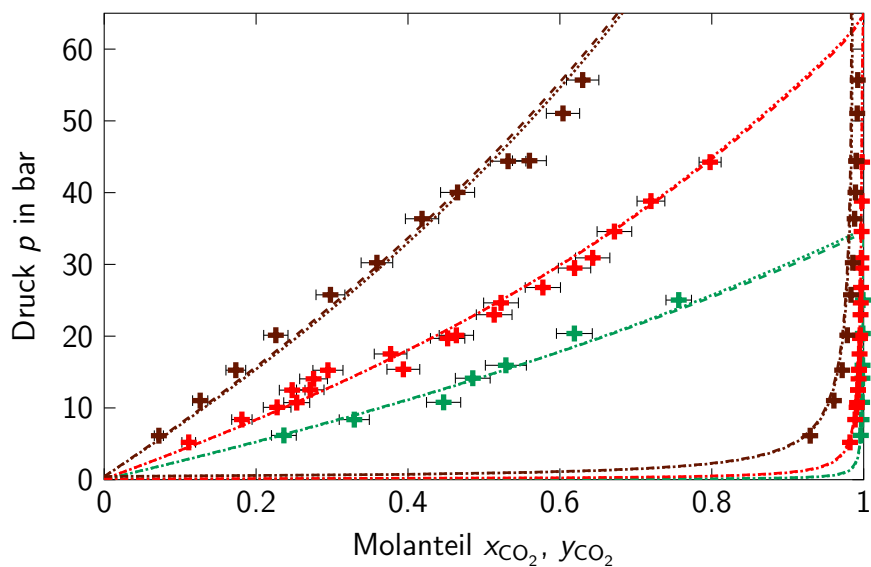


Abbildung 4.5: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme; eigene Werte *Analytische Methode*: $\color{green}+$ $T = 273.0\text{ K}$, $\color{red}+$ $T = 298.4\text{ K}$, $\color{brown}+$ $T = 333.4\text{ K}$,
 $\color{green}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0142$, $\color{red}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0288$,
 $\color{brown}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0140$;
 $\color{green}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0098$, $\color{red}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0248$, $\color{brown}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0127$

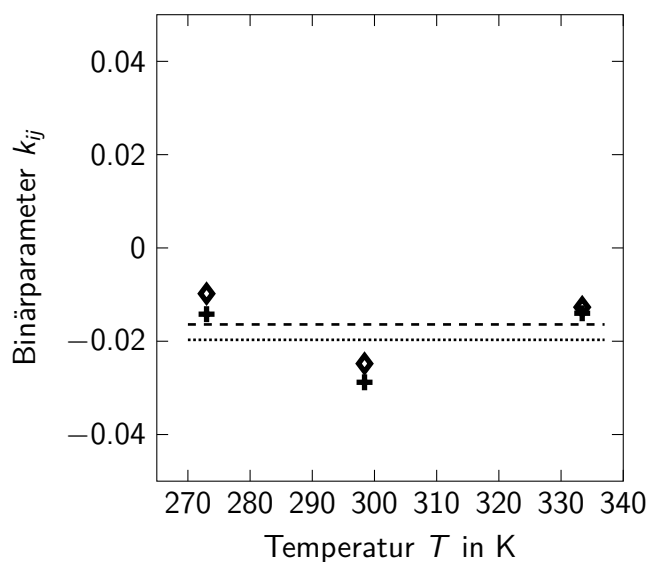


Abbildung 4.6: Binärparameter k_{ij} in Abhängigkeit der Temperatur T für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme; eigene Daten $\color{black}+$ SRK, $\color{black}\cdots$ SRK gewichteter Mittelwert, $\color{black}\diamond$ PR, $\color{black}- - -$ PR gewichteter Mittelwert

4.1.1.4 Diglyme

Als zweiten Ethylenglykoldimethylether wurde in Abschnitt 3.3.2.7 die Löslichkeit von CO_2 in Diglyme untersucht. Eine gute Löslichkeit konnte auch hier attestiert werden. Die angepassten Binärparameter k_{ij} liegen für alle Messreihen und Temperaturen im leicht negativen Bereich und sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Auffällig sind die im Vergleich sehr niedrigen Reststandardabweichungen \bar{r} der Regression der Binärparameter k_{ij} . Dies deutet darauf hin, dass die beiden thermischen Zustandsgleichungen SRK und PR den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen dem Druck p und dem Molanteil x_{CO_2} sehr gut wiedergeben können. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.7 veranschaulicht.

Tabelle 4.4: Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO_2 /Diglyme

Temperatur T in K	SRK		PR	
	k_{ij}	\bar{r}	k_{ij}	\bar{r}
273.1	-0.0407	0.36	-0.0369	0.25
298.4	-0.0224	0.71	-0.0202	0.69
313.4	-0.0220	0.25	-0.0203	0.25
333.4	-0.0160	0.63	-0.0155	0.63

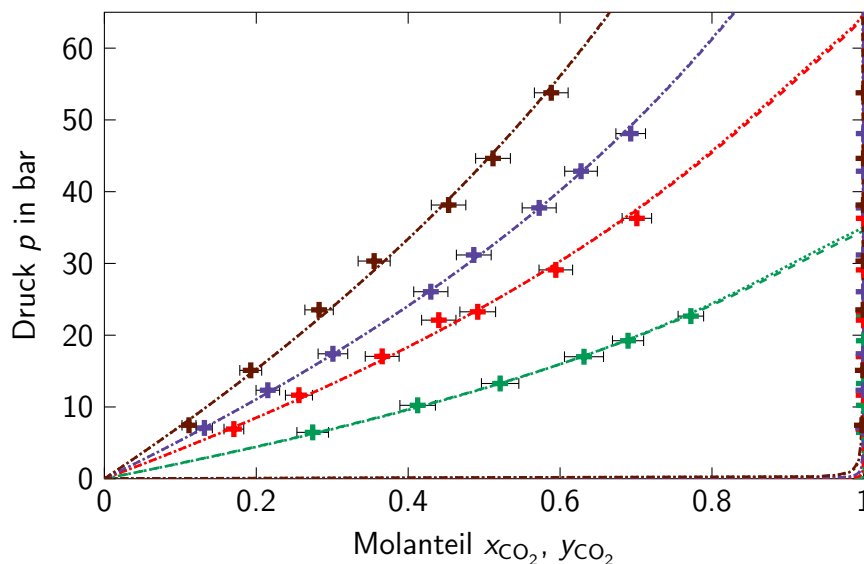


Abbildung 4.7: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Diglyme; eigene Werte *Analytische Methode*: $\color{green}+$ $T = 273.1$ K, $\color{red}+$ $T = 298.4$ K, $\color{blue}+$ $T = 313.4$ K, $\color{brown}+$ $T = 333.4$ K, $\color{green}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0407$, $\color{red}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0224$, $\color{blue}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0220$, $\color{brown}\cdots$ SRK mit $k_{ij} = -0.0160$; $\color{green}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0369$, $\color{red}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0202$, $\color{blue}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0203$, $\color{brown}- - -$ PR mit $k_{ij} = -0.0155$

Gut zu erkennen ist, dass der Unterschied zwischen SRK und PR noch einmal geringer ist als bei allen anderen bisher besprochenen Stoffsystemen und es erst in Bereichen hoher Drücke zu kleineren Abweichungen der beiden Zustandsgleichungen kommt. Sehr klar kann die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit von CO_2 in Diglyme beschrieben werden. Ebenso laufen beide Zustandsgleichungen in praktisch allen Fällen annähernd durch den bestimmten Mittelwert der Einzelmessungen, was auf eine sehr gleichmäßige und auch verlässliche Messung und Darstellung mittels thermischer Zustandsgleichungen schließen lässt.

Wie auch schon beim Stoffsystem CO_2 /Methanol ist auch bei diesem Stoffsystem wieder ein eindeutigerer funktionaler Zusammenhang zwischen Binärparameter k_{ij} und der Temperatur T zu finden. Dieser kann ausgedrückt werden als

$$k_{ij} = -1.45 \cdot 10^{-1} + 3.94 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (\text{SRK}) \quad (4.8)$$

$$k_{ij} = -1.27 \cdot 10^{-1} + 3.40 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (\text{PR}) \quad (4.9)$$

mit T in K und ist neben den einzelnen Ergebnissen der Regression in Abbildung 4.8 dargestellt. Ersichtlich ist ein linearer Anstieg des Binärparameters bei einer Zunahme der Temperatur. Bei der Temperatur $T = 298.4 \text{ K}$ ist eine leichte Abweichung hin zu größeren Werten erkennbar, was jedoch den prinzipiellen Anstieg der beiden Geraden nicht beeinflusst. Es lässt sich auch bei diesem Stoffsystem feststellen, dass die Binärparameter in Abbildung 4.8 für das Stoffsystem CO_2 /Diglyme bei der thermischen Zustandsgleichung PR leicht größere Werte annehmen als bei SRK.

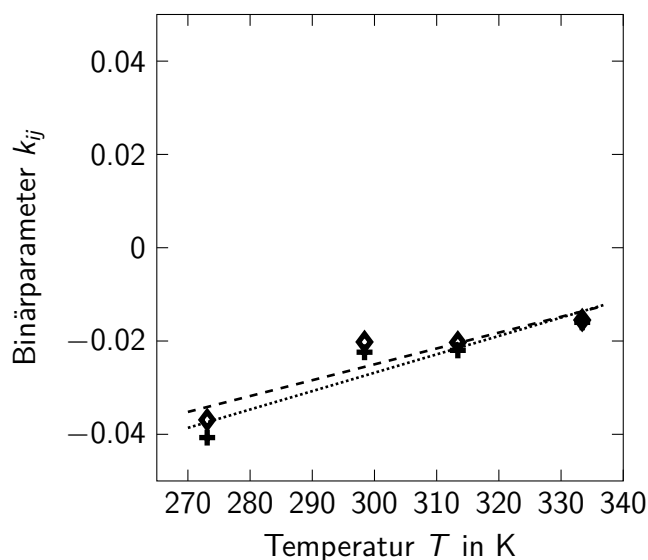


Abbildung 4.8: Binärparameter k_{ij} in Abhängigkeit der Temperatur T für das Stoffsystem CO_2 /Diglyme; eigene Daten + SRK, SRK linearer Fit, ◆ PR, --- PR linearer Fit

4.1.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es zeigt sich, dass die beiden thermischen Zustandsgleichungen nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) sowie nach Peng-Robinson (PR) bei den hier untersuchten binären Stoffsystem ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. Für die weiteren im folgenden Abschnitt behandelten ternären Systeme wird aus Gründen der Darstellung in den Abbildungen nur noch die thermische Zustandsgleichung SRK in den Diagrammen dargestellt. Die Ergebnisse für die Zustandsgleichung PR gelten analog und werden nur noch tabellarisch aufgeführt.

4.1.2 Ternäre Stoffsysteme

Bei ternären Stoffsystemen sind zur vollständigen Beschreibung des Phasengleichgewichts insgesamt drei Binärparameter k_{ij} notwendig. So müssen beispielsweise beim in dieser Arbeit untersuchten Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ die Binärparameter $k_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}$, $k_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ und $k_{\text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}}$ gefunden werden, um die thermischen Zustandsgleichungen anwenden zu können. Bei allen ternären Stoffsystemen in dieser Arbeit wurde mindestens einer, in vielen Fällen jedoch auch zwei Binärparameter in Abschnitt 4.1.1 ermittelt, bei denen die Anpassung bei binären Stoffsystemen vorgenommen wurde. Für die übrigen, noch fehlenden Binärparameter wird versucht, ebenfalls mittels Regression mit *Aspen Plus V9* bei ternären Stoffsystemen die Werte zu ermitteln. Die bereits vorliegenden Parameter werden dabei als feste Werte vorgegeben und werden nun nicht mehr angepasst. Durch dieses Vorgehen gelingt es, alle Binärparameter k_{ij} basierend auf den experimentell bestimmten Gaslöslichkeiten in physikalischen Waschmitteln zu finden.

Wie bereits erwähnt, werden im folgenden in den Abbildungen nur noch die Ergebnisse der thermischen Zustandsgleichung nach SRK dargestellt. Die vollständige Übersicht aller in dieser Arbeit ermittelten Binärparameter k_{ij} (auch für PR) sind in Tabelle 4.5 gezeigt.

Für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ ergeben sich die in Abbildung 4.9 dargestellten Verläufe für die thermische Zustandsgleichung SRK. Die experimentellen Daten werden im Allgemeinen gut wiedergegeben, speziell in Bereichen geringer Drücke entsprechen die Ergebnisse der Zustandsgleichung sehr gut den Messwerten. Zu erkennen ist auch hier wie schon in Abschnitt 3.3.2.2 der Einfluss der Komponente Wasser auf die Gaslöslichkeit von CO_2 . Je größer der Wasseranteil ist, umso schlechter lässt sich CO_2 im Waschmittel lösen und die Steigung im (p, x, y) -Diagramm wird größer, wodurch beim gleichen Partialdruck ein geringerer Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigkeit realisiert werden kann.

Im Bereich hoher Molanteile x_{CO_2} ist besonders bei der höchsten Temperatur von $T = 298.3\text{K}$ ein Überschwingen der Zustandsgleichung zu erkennen, wodurch sich bei einem Druck p zwei Zustände x_{CO_2} ergeben würden. Dies ist jedoch physikalisch

Tabelle 4.5: Parameter für den temperaturabhängigen Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR nach Gleichung (4.1)

Binärpaar	SRK		PR		T -Bereich
	a	b	a	b	
CO ₂ /Methanol	-0.0883	0.000450	-0.0610	0.000388	258.2 – 298.2 K
CO ₂ /Aceton	-0.0101		-0.0054		258.3 – 298.2 K
CO ₂ /Monoglyme	-0.0197		-0.0164		273.0 – 333.4 K
CO ₂ /Diglyme	-0.1450	0.000394	-0.1270	0.000340	273.1 – 333.3 K
CO ₂ /Wasser A	-1.7424	0.006966	-1.0800	0.004580	258.3 – 298.3 K
CO ₂ /Wasser B	1.5949	-0.004248	1.3200	-0.003440	298.4 – 333.4 K
Methanol/Wasser	-0.9294	0.003204	-0.4782	0.001576	258.3 – 298.3 K
Methanol/Aceton	-0.9109	0.003300	-0.8670	0.003160	258.3 – 298.2 K
Methanol/Monoglyme	-0.3613	0.001016	-0.3495	0.000972	273.0 – 298.4 K
Monoglyme/Wasser	1.8217	-0.005790	1.5220	-0.004910	298.4 – 333.4 K
Monoglyme/Diglyme	-0.2611	0.001009	-0.2623	0.001003	273.0 – 333.3 K
Diglyme/Wasser	0.7764	0.002820	0.5292	-0.002132	298.2 – 333.3 K

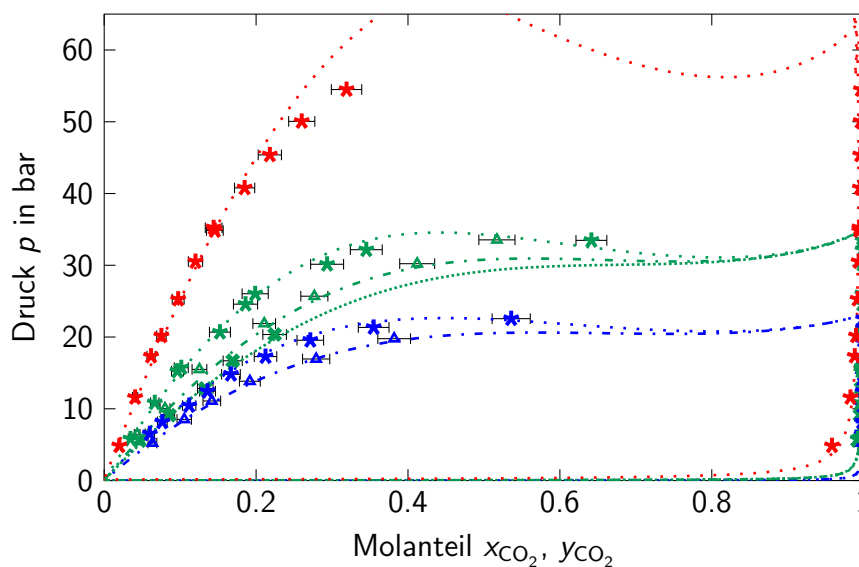


Abbildung 4.9: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser eigene Werte *Analytische Methode* mit
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$: \star $T = 273.0$ K;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$: \triangle $T = 258.3$ K, \triangle $T = 272.9$ K;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: \star $T = 258.3$ K, \star $T = 273.0$ K, \star $T = 298.3$ K
thermische Zustandsgleichung SRK: $\cdots\cdots$ $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$,
 $-\cdots-$ $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und $\cdots\cdots$ $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$

nicht sinnvoll, weswegen dieser Abschnitt der thermischen Zustandsgleichung keine verlässlichen Ergebnisse liefert und daher nicht verwendet werden sollte.

Beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Aceton}$ zeigt sich eine gute Wiedergabe der experimentell ermittelten Daten in Abbildung 4.10. Die Gaslöslichkeit und damit der erreichbare Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigkeit ist umso größer, je höher der Anteil an Aceton im Gemisch ist. Ebenso lässt sich feststellen, dass der Einfluss des Acetongehalts größer ist, je höher die Temperatur ist. So ist die Abweichung der beiden mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung SRK gewonnenen Kurven bei der größten Temperatur von $T = 298.2 \text{ K}$ am größten. Es muss jedoch konstatiert werden, dass von den acht dargestellten Datensätzen sieben gut abgebildet werden können, die Genauigkeit jedoch beim Datensatz $X_{\text{Ac}} = 0.2364/T = 298.2 \text{ K}$ nur unzureichende Ergebnisse liefert und den Molanteil x_{CO_2} deutlich überschätzt. In Bereichen kleiner Molanteile x_{CO_2} ist eine hinreichende Übereinstimmung von thermischer Zustandsgleichung und experimentellen Daten in allen Fällen gegeben.

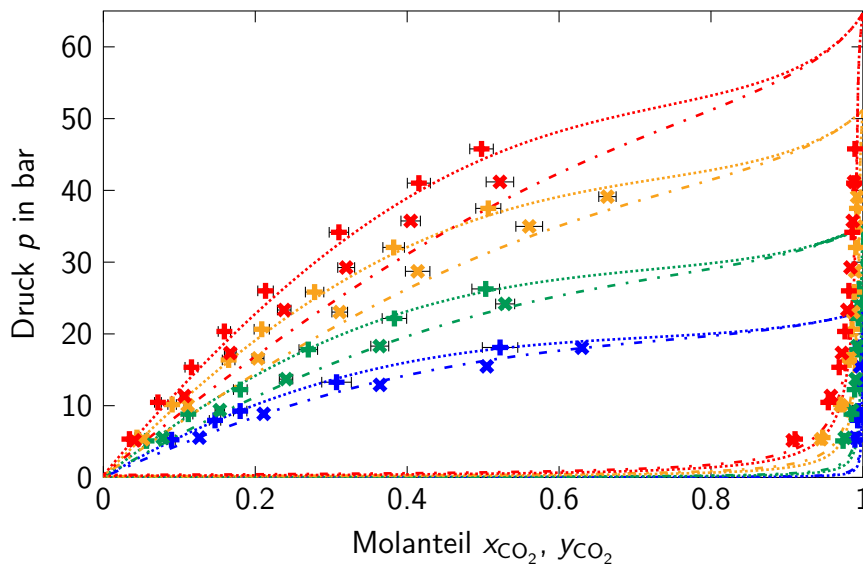


Abbildung 4.10: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Aceton}$
 eigene Werte *Analytische Methode*:
 $X_{\text{Ac}} = 0.0613$: $\color{blue}+$ $T = 258.3 \text{ K}$, $\color{green}+$ $T = 273.0 \text{ K}$, $\color{orange}+$ $T = 288.1 \text{ K}$,
 $\color{red}+$ $T = 298.2 \text{ K}$;
 $X_{\text{Ac}} = 0.2364$: $\color{blue}*$ $T = 258.3 \text{ K}$, $\color{green}*$ $T = 272.9 \text{ K}$, $\color{orange}*$ $T = 288.1 \text{ K}$,
 $\color{red}*$ $T = 298.2 \text{ K}$;
 thermische Zustandsgleichung SRK: $\cdots\cdots\cdots$ $X_{\text{Ac}} = 0.0613$ und
 $\cdots\cdots$ $X_{\text{Ac}} = 0.2364$

In Abbildung 4.11 ist das (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Monoglyme}/\text{Wasser}$ mit der thermischen Zustandsgleichung SRK und angepassten Binärparametern dargestellt. Da hier ein anderer Temperaturbereich als bei Abbildung 4.9 beschrieben wird, ist es nötig, auch den Binärparameter $k_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ neu anzupassen. Durch die Regression zweier Parameter in einem Durchlauf in Kombination mit einem schwierig zu messenden Stoffsystem und damit verbundener Ungenauigkeiten, kommt es hier zu deutlicheren Unterschieden zwischen Zustandsgleichung und experimentellen Daten. Es konnte bei

hohen Wassergehalten festgestellt werden, dass das Auftreten einer Mischungslücke und der damit verbundenen Bildung zweier Flüssigphasen beobachtet werden kann. Die Messdaten, bei denen dieses Verhalten zweifellos beobachtet werden konnte, sind in dieser Arbeit nicht als verlässliche Datenpunkte angegeben. Dennoch ist die Abbildung der Messdaten durch die thermische Zustandsgleichung wenig genau. Festgestellt werden kann jedoch, dass beim vergleichsweise hohen Wasseranteil von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ die Gaslöslichkeit deutlich schlechter als den Messungen mit geringem Wasseranteil ist.

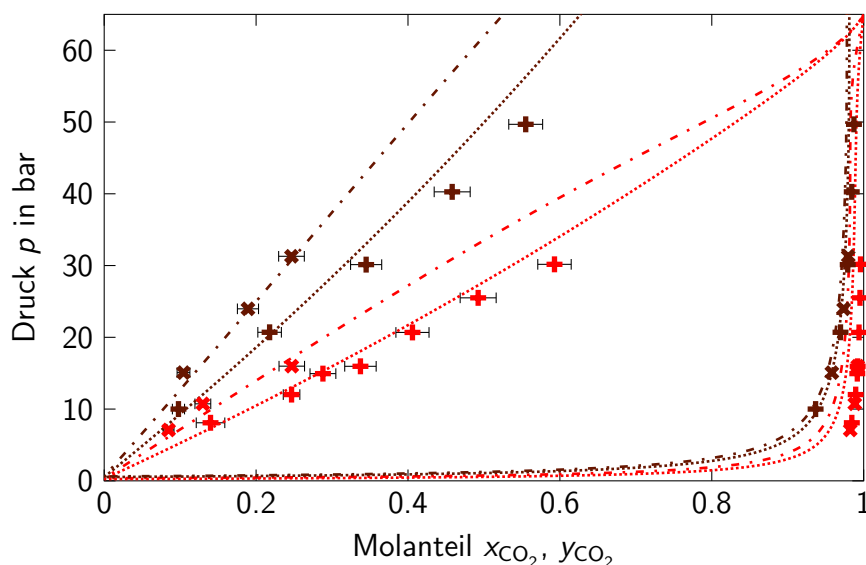


Abbildung 4.11: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Monoglyme/Wasser
eigene Werte *Analytische Methode*:

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: $\color{red}+$ $T = 298.4 \text{ K}$, $\color{black}+$ $T = 333.3 \text{ K}$;

$X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: $\color{red}\times$ $T = 298.3 \text{ K}$, $\color{black}\times$ $T = 333.4 \text{ K}$;

thermische Zustandsgleichung SRK: \cdots $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und

\cdots $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

Beim zweiten in dieser Arbeit untersuchten Ethylenglykoldimethylether, Diglyme, wurde ebenfalls der Einfluss von Wasseranteilen auf die Gaslöslichkeit von CO_2 im flüssigen Waschmittel analysiert. Der Konzentrations- und Temperaturbereich ist dabei analog zu den Messungen mit Monoglyme/Wasser als Waschmittel. Es zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten im (p, x, y) -Diagramm in Abbildung 4.12, die Messwerte können durch die angepasste thermische Zustandsgleichung gut wiedergegeben werden. Das Auftreten einer Mischungslücke konnte bei diesem Stoffsystem nicht beobachtet werden.

Werden die beiden Ethylenglykoldimethylether, Monoglyme und Diglyme, in Mischung gebracht und als Waschmittel bei der Absorption von CO_2 verwendet, so zeigt sich die Gaslöslichkeit annähernd unabhängig von der Zusammensetzung des Waschmittels in Abbildung 4.13. Es kann nicht festgestellt werden, dass durch die Zugabe von mehr Diglyme die Gaslöslichkeit von CO_2 in Monoglyme signifikant gesteigert werden kann. Mittels angepasster Binärparameter k_{ij} gelingt auch hier eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten. Es ist festzustellen, dass die Kurven aller drei Zusammensetzungen für jede der untersuchten Temperaturen praktisch aufeinander liegen und daher die gleiche Gaslöslichkeit konstatiert werden kann.

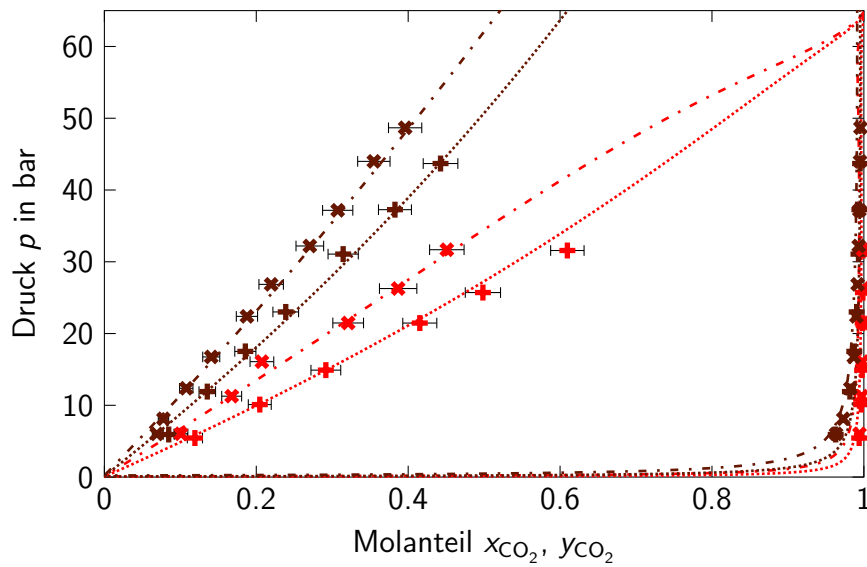


Abbildung 4.12: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Diglyme}/\text{Wasser}$
 eigene Werte *Analytische Methode*:
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$: \blacksquare $T = 298.2\text{ K}$, \blackcross $T = 333.3\text{ K}$;
 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$: $\color{red}\blacksquare$ $T = 298.3\text{ K}$, $\color{red}\blackcross$ $T = 333.3\text{ K}$;
 thermische Zustandsgleichung SRK: $\cdots\cdots$ $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und
 $\color{red}\cdots\cdots$ $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

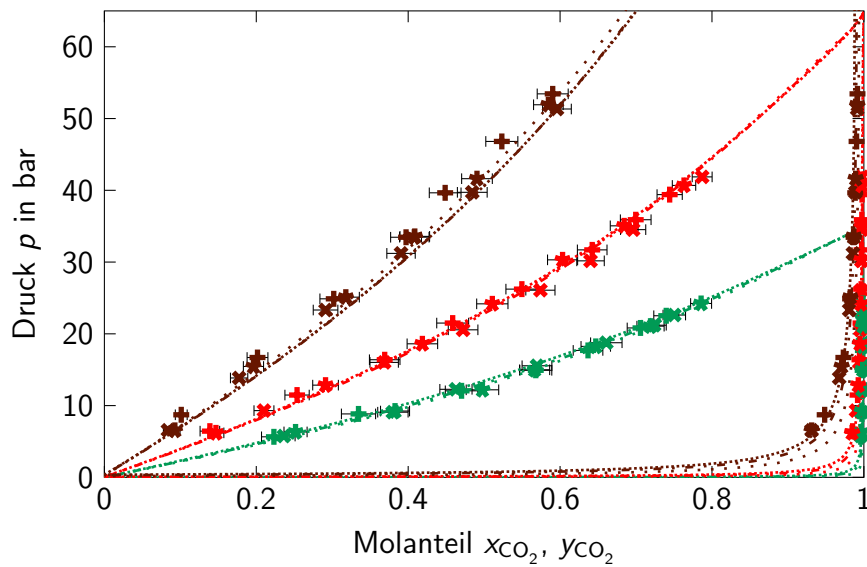


Abbildung 4.13: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Monoglyme}/\text{Diglyme}$
 eigene Werte *Analytische Methode*:
 $X_{\text{Diglyme}} = 0.33$: $\color{green}\blacksquare$ $T = 273.0\text{ K}$, $\color{green}\blacksquare$ $T = 298.3\text{ K}$, $\color{green}\blackcross$ $T = 333.3\text{ K}$;
 $X_{\text{Diglyme}} = 1.00$: $\color{red}\blacksquare$ $T = 273.0\text{ K}$, $\color{red}\blacksquare$ $T = 298.3\text{ K}$, $\color{red}\blackcross$ $T = 333.3\text{ K}$;
 $X_{\text{Diglyme}} = 3.00$: $\color{brown}\blacksquare$ $T = 272.9\text{ K}$, $\color{brown}\blacksquare$ $T = 298.3\text{ K}$, $\color{brown}\blackcross$ $T = 333.3\text{ K}$;
 thermische Zustandsgleichung SRK: $\cdots\cdots$ $X_{\text{Diglyme}} = 0.33$,
 $\color{red}\cdots\cdots$ $X_{\text{Diglyme}} = 1.00$ und $\color{brown}\cdots\cdots$ $X_{\text{Diglyme}} = 3.00$

Am letzten ternären Gemisch CO_2 /Methanol/Monoglyme ist im (p, x, y) -Diagramm in Abbildung 4.14 deutlich der Einfluss des Monoglyme-Anteils auf die Gaslöslichkeit von CO_2 zu erkennen. Je größer die Konzentration an Monoglyme im eingesetzten Waschmittel, umso mehr erfahren die Datenpunkte im Diagramm eine Verschiebung nach rechts. Durch die thermische Zustandsgleichung SRK gelingt eine zufriedenstellende Wiedergabe der Messergebnisse. Auffällig ist auch, dass in Übereinstimmung mit den betrachteten Zusammenhängen in den Abbildungen 4.1 und 4.5 mit Zunahme des Gehalts an Monoglyme bei der entstehenden Kurve eine Richtungsumkehr der Steigung eintritt. Beim Stoffsystem CO_2 /Methanol waren bei moderaten Molanteilen x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigkeit die Kurven deutlich rechts gekrümmt, bei CO_2 /Monoglyme hingegen durchweg links gekrümmt. Werden nun beide Waschmittel in Mischung eingesetzt, so ist ein zwischen den beiden Beobachtungen übergehendes Verhalten ersichtlich.

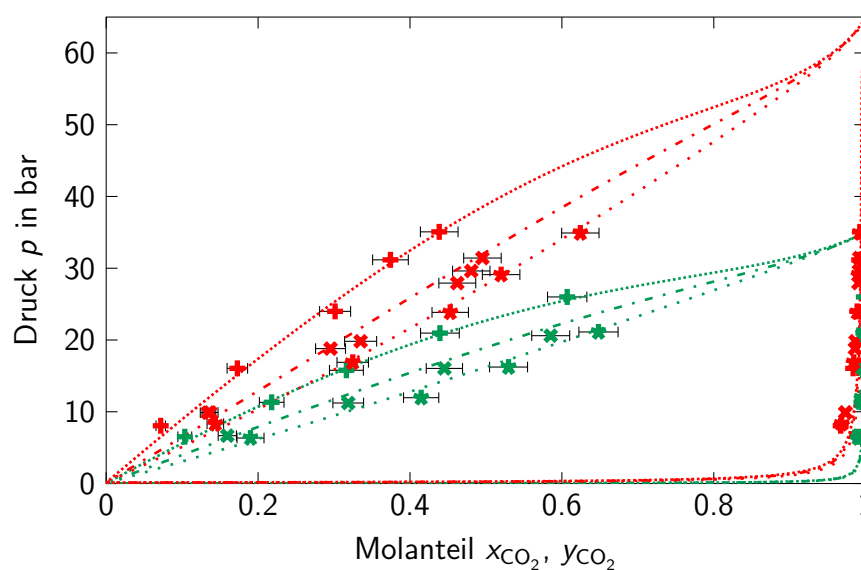


Abbildung 4.14: (p, x, y) -Diagramm für das Stoffsystem CO_2 /Methanol/Monoglyme
eigene Werte *Analytische Methode*:
 $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$: $\color{red}+$ $T = 273.1 \text{ K}$, $\color{red}*$ $T = 298.4 \text{ K}$;
 $X_{\text{Monoglyme}} = 1.00$: $\color{green}*$ $T = 273.0 \text{ K}$, $\color{green}+$ $T = 298.4 \text{ K}$;
 $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$: $\color{blue}*$ $T = 273.1 \text{ K}$, $\color{blue}+$ $T = 298.3 \text{ K}$;
thermische Zustandsgleichung SRK: $\color{red}\cdots\cdots$ $X_{\text{Monoglyme}} = 0.33$,
 $\color{green}\cdots\cdots$ $X_{\text{Monoglyme}} = 1.00$ und $\color{blue}\cdots\cdots$ $X_{\text{Monoglyme}} = 3.00$

4.2 Thermodynamische Kennwerte zur Beschreibung von Gaslöslichkeiten

Um physikalische Waschmittel untereinander für eine bestimmte Absorptionsaufgabe vergleichbar zu machen, bedarf es verschiedener Kenngrößen, mit denen Gaslöslichkeiten in physikalischen Waschmitteln beschrieben werden können. In Abschnitt 2.2.3 wurden bereits mehrere Löslichkeitskennwerte vorgestellt.

Die Schwierigkeit der Beurteilung der Qualität eines Waschmittels für die Gasabsorption rein nach Gesichtspunkten der Gaslöslichkeit sei im folgenden an einem einfachen Beispiel erläutert. Gegeben seien drei verschiedene hypothetische Waschmittel WM1, WM2 und WM3, in denen die Komponente i gelöst werden soll. Die Stoffdaten und Henry-Koeffizienten sind in Tabelle 4.6 dargestellt, sowie weitere daraus abgeleitete Löslichkeitskennwerte.

Es zeigt sich, dass durch die alleinige Angabe eines einzelnen Löslichkeitskennwertes keinerlei Aussage über die Eignung eines Waschmittels als Absorptionsmittel bei der Gasabsorption getroffen werden kann. Ist beispielsweise ein Wert auf molarer Basis als besonders vorteilhaft einzustufen (wie Waschmittel WM3 bei Henry-Koeffizient oder Löslichkeitskoeffizienten κ_{ij}), so kann es bei hinreichend großer Molmasse \bar{M} vorkommen, dass die Gaslöslichkeit bezogen auf die Masse wie beim technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} als äußerst schlecht einzuschätzen ist.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass durch die Messung von einzelnen Datenpunkten niemals ein allgemeingültiges Bild für die Auswahl eines Waschmittels gefunden werden kann. Ein wesentlicher Punkt ist daneben auch die Desorbierbarkeit des Gases bei erhöhter Temperatur und der resultierende Wärmebedarf.

Tabelle 4.6: Beispielhafte Löslichkeitskennwerte einer Komponente i in einem flüssigen Waschmittel bei einem Druck von $p = 5$ bar, Annahme Waschmittel nicht flüchtig, $\bar{M}_i = 20 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$ ¹

	WM1	WM2	WM3
Molmasse \bar{M} in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	30	90	300
Dichte ρ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	750	1600	1500
Henrykoeffizient H_{ij} in bar	100	70	30
Molanteil in der Flüssigkeit x_i	0.0500	0.0714	0.1667
Molbeladung des Waschmittels X_i	0.0526	0.0769	0.2000
Massenanteil in der Flüssigkeit w_i	0.0339	0.0168	0.0132
Massenbeladung des Waschmittels W_i	0.0351	0.0171	0.0133
technischer Löslichkeitskoeffizient λ_{ij} in $\frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$	0.3509	0.1709	0.1333
Löslichkeitskoeffizient κ_{ij} in $\frac{\text{mol}}{\text{mol bar}}$	0.0105	0.0154	0.0400
molare Konzentration c_i in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	26.3158	27.3504	20.0000

¹ markiert sind die jeweils besten Kenngrößen für die Gasabsorption

4.2.1 Molbezogene Löslichkeitskennwerte

Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Versuchsreihen wurden in den vergangenen Abschnitten bereits in Form von (p, x, y) -Diagrammen dargestellt, sowie die Binärkoeffizienten k_{ij} der thermischen Zustandsgleichungen nach SRK und PR angepasst.

Mit Gleichung (2.50) lässt sich der Henry-Koeffizient H_{ij} für die vorherrschenden Prozessbedingungen bestimmen. Möglich ist dies durch ein Ablesen der Steigung einer Tangente an den Kurvenverlauf im Ursprung. Es wird im Folgenden jedoch ein etwas genaueres Verfahren verwendet. Das Henrysche Gesetz gilt laut Definition im Zustand der unendlichen Verdünnung, also bei $x_i \rightarrow 0$. Aus diesem Grund wird nach Gleichung (2.50) das Verhältnis $\frac{p_i}{x_i}$ von Partialdruck $p_i = p y_i$ und dem Molanteil x_i über x_i aufgetragen. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der vertikalen Achse bei $x_i = 0$ ergibt dann sehr einfach den Henry-Koeffizienten H_{ij} . Dieses Verfahren ähnelt dem in GMEHLING ET AL. 2012 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten.

Da bei sehr geringen Molanteilen x_{CO_2} von CO_2 in der flüssigen Phase nur sehr wenige Messwerte zur Verfügung stehen, wird die Zustandsgleichung SRK als aus den Messergebnissen abgeleitete Referenzgleichung verwendet. In einem Bereich von bis zu $x_{\text{CO}_2} < 0.1$ wird die Linearität der Gleichung angenommen und durch eine rückwertige Verlängerung der Ausgleichsgerade bis zu $x_{\text{CO}_2} = 0$ der Henry-Koeffizient H_{ij} als Achsenabschnitt ermittelt.

Neben binären Stoffsystemen wurden in dieser Arbeit auch ternäre Systeme untersucht. Die Berechnung des Henry-Koeffizienten erfolgt hier analog, der Index j steht hier für das Waschmittelgemisch in der festgelegten Zusammensetzung. Für das Stoffsystem CO_2 /Methanol ist die Ermittlung des Henry-Koeffizienten beispielhaft in Abbildung 4.15 dargestellt.

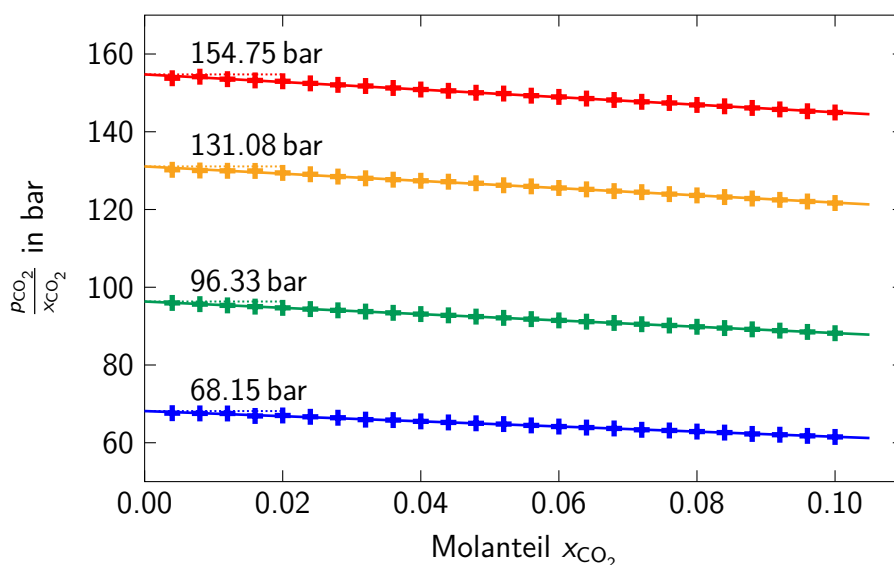


Abbildung 4.15: Auftragung von $\frac{p_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2}}$ über dem Molanteil x_{CO_2} zur Ermittlung des Henry-Koeffizienten H_{ij} für das Stoffsystem CO_2 /Methanol;
 + $T = 258.2 \text{ K}$, + $T = 272.9 \text{ K}$, + $T = 288.0 \text{ K}$, + $T = 298.2 \text{ K}$

Da der Henry-Koeffizient temperaturabhängig ist, kann dieser in einer von der Temperatur abhängigen Form angegeben werden, wobei diese oftmals als

$$\ln H_{ij} = a + \frac{b}{T} \quad (4.10)$$

ausgedrückt wird, mit T in K und H_{ij} in bar. Die Parameter a und b lassen sich durch die Auftragung von $\ln H_{ij}$ über die inverse Temperatur $1/T$ mit T in K als Steigung und Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade ermitteln. Aus der Steigung b lässt sich darüberhinaus in Analogie zum Gesetz von Clausius-Clapeyron die molare Absorptionsenthalpie $\Delta\bar{H}_{Abs_{ij}}$ berechnen mit (SATTLE & ADRIAN 2016)

$$\frac{\partial \ln H_{ij}}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{\Delta\bar{H}_{Abs_{ij}}}{R}. \quad (4.11)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme ergeben sich die in Tabelle 4.7 dargestellten Henry-Koeffizienten. Deutlich zu erkennen sind vor allem zwei Aspekte. Der Henry-Koeffizient zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, so nimmt er bei allen Messreihen bei der niedrigsten Temperatur den geringsten Wert an. Dies deutet auf eine gute Gaslöslichkeit hin. Bei höherer Temperatur kann der Henry-Koeffizient H_{ij} oftmals um mehrere Faktoren darüber liegen, was schon in Abschnitt 4.1 an einer steiler werdenden Kurve des (p, x) -Zusammenhangs sichtbar war. Als zweite wichtige Beobachtung kann festgestellt werden, dass der Henry-Koeffizient stark abhängig vom jeweiligen Stoffsystem ist. So sind die Henry-Koeffizienten für CO_2 in Methanol etwa um den Faktor 4 höher als in Aceton.

Generell lässt sich sagen, dass die molbezogene Gaslöslichkeit die besten Werte bei der Absorption von CO_2 in Aceton und in den Ethylenglykoldimethylethern Monoglyme sowie Diglyme annimmt. Deutlich schlechtere Werte bei den gegebenen Bedingungen liefert dagegen Methanol. Durch eine Zugabe von Wasser verschlechtert sich der Henry-Koeffizient im Gemisch noch weiter.

In Tabelle 4.7 sind außerdem die in der Literatur zugänglichen Henry-Koeffizienten aufgeführt. Für die in dieser Arbeit untersuchten reinen Waschmittel (Stoffsysteme Nr. 1-4) beschreibt mindestens eine Literaturquelle den Henry-Koeffizienten bei den identischen Temperaturen. Werden dagegen Waschmittelgemische eingesetzt (Stoffsysteme Nr. 5-10), so können keinerlei Daten in der Literatur gefunden werden.

Es kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit ermittelten Henry-Koeffizienten bei Methanol und Aceton weitestgehend im Rahmen der in der Literatur zugänglichen Werte liegen. Beim Stoffsystem CO_2 /Methanol sind die Henry-Koeffizienten allesamt in guter Übereinstimmung zur Vorgängerarbeit von DESCHERMEIER 2015, wobei hier eine abgewandelte Messmethode verwendet wurde. Im Vergleich zu den Messungen von CHANG ET AL. 1998, KATAYAMA ET AL. 1975, DAI ET AL. 2015 und GUI ET AL. 2011 sind die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte leicht höher und deuten auf eine leicht schlechtere Gaslöslichkeit von CO_2 in Methanol hin. Bei Aceton ist diese Tendenz jedoch umgekehrt zu finden, hier sind alle in dieser Arbeit bestimmten Werte bei vergleichbaren Temperaturen leicht niedriger und somit die Gaslöslichkeit höher.

Insgesamt lässt sich bei beiden Stoffsystemen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten festhalten. Bei den Henry-Koeffizienten von CO_2 in Monoglyme und Diglyme zeigen sich größere Abweichungen zur einzigen in der Literatur verfügbaren

Tabelle 4.7: Henry-Koeffizienten $H_{ij}(T)$ in bar für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO₂-Gaslöslichkeiten

Nr.	Stoffsystem	X_{WMM}	$H_{ij}(T)$ in bar, Temperatur T in °C				
			-15	0	15	25	60
1	Methanol diese Arbeit CHANG ET AL. 1998 KATAYAMA ET AL. 1975 DAI ET AL. 2015 DESCHERMEIER 2015 GUI ET AL. 2011		68.15	96.33	131.08	154.75	
						130.7	
						137.54	
			54.3	82.7			
			69.20	98.51	114.24	153.18	
					115.83	136.210	
2	Aceton diese Arbeit CHANG ET AL. 1998 KATAYAMA ET AL. 1975 GUI ET AL. 2011 LEI ET AL. 2012		17.67	27.74	34.41	46.28	
						50.01	
						48.43	
					51.681	62.091	
						46.3	
3	Monoglyme diese Arbeit HENNI ET AL. 2005			24.55		38.22	68.85
						55	71
4	Diglyme* diese Arbeit HENNI ET AL. 2005			20.81		39.65	70.54
						48	119
5-A	Wasser/Methanol	0.05		112.59			
5-B	Wasser/Methanol	0.10	95.74	130.30			
5-C	Wasser/Methanol	0.20	128.98	172.88		256.88	
6-A	Aceton/Methanol	0.0613	61.06	82.80	108.80	128.32	
6-B	Aceton/Methanol	0.2364	48.12	61.69	77.21	88.29	
7-A	Wasser/Monoglyme	0.20				47.54	84.28
7-B	Wasser/Monoglyme	0.56				65.98	117.70
8-A	Wasser/Diglyme	0.20				46.32	82.83
8-B	Wasser/Diglyme	0.56				64.02	106.46
9-A	Diglyme/Monoglyme	0.33		22.43		37.35	63.12
9-B	Diglyme/Monoglyme	1.00		21.76		36.73	63.30
9-C	Diglyme/Monoglyme	3.00		21.28		37.45	66.59
10-A	Monoglyme/Methanol	0.33		57.57		89.29	
10-B	Monoglyme/Methanol	1.00		39.67		62.74	
10-C	Monoglyme/Methanol	3.00		29.87		48.73	

* $H_{ij}(40\text{ °C}) = 51.47\text{ bar}$ (HENNI ET AL. 2005: $H_{ij}(40\text{ °C}) = 82\text{ bar}$)

Quelle von HENNI ET AL. 2005. Die Henry-Koeffizienten sind dort erhöht im Vergleich zu denen in dieser Arbeit ermittelten Werte. Bei HENNI ET AL. 2005 sind keinerlei experimentelle Rohdaten aufgeführt, weswegen die Verlässlichkeit dieser Messungen nicht weitergehend untersucht werden kann. Lediglich die Henry-Koeffizienten werden tabellarisch dargestellt. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse liegen jedoch allesamt im Größenordnungsbereich zu den in der Literatur angegebenen Werte.

In Tabelle 4.8 ist die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten als Funktion $\ln H_{ij}(T) = a + \frac{b}{T}$ mit $H_{ij}(T)$ in bar und T in K dargestellt. Es lässt sich festhalten, dass aufgrund der logarithmischen Form der Funktion jeweils die Parameter a oder b für alle Stoffsysteme in der gleichen Größenordnung liegen. Durch die Annahme, dass die molare Absorptionsenthalpie $\Delta \bar{H}_{Abs_{ij}}$ konstant bleibt, kann auch eine Extrapolation zu Temperaturen außerhalb des Messbereichs durchgeführt werden und damit der Henry-Koeffizient $H_{ij}(T)$ bei niedrigeren oder höheren Temperaturen bestimmt werden.

Nach Gleichung (2.59) kann die Gaslöslichkeit auch durch einen molbezogenen technischen Löslichkeitskoeffizienten κ_{ij} beschrieben werden. Nachdem sich das Henrysche Gesetz in Gleichung (2.50) schreiben lässt als

$$H_{ij} = \frac{p y_i}{x_i} = \frac{p_i}{x_i} \quad (4.12)$$

folgt

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{H_{ij} \left(1 - \frac{p_i}{H_{ij}}\right)} = \frac{1}{H_{ij} - p_i} \quad (4.13)$$

Im Zustand der unendlichen Verdünnung wird $\lim_{x_i \rightarrow 0} p_i = 0$ und somit vereinfacht sich Gleichung (4.13) zum Kehrwert des Henry-Koeffizienten H_{ij} und somit

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{H_{ij}} \quad (4.14)$$

Für den molbezogenen technischen Löslichkeitskoeffizienten κ_{ij} ergeben sich die in Tabelle 4.9 dargestellten Werte. Im Gegensatz zu den für den Henry-Koeffizienten geltenden Ausführungen gilt hier der umgekehrte Schluss. Ein hoher Wert für κ_{ij} stellt eine gute Gaslöslichkeit dar und kann interpretiert werden als Stoffmenge des Absorptivs, welches pro Mol Waschmittel und pro bar gelöst werden kann. Die für die Gaslöslichkeit besten Werte sind abermals für Aceton sowie Monoglyme und Diglyme zu finden.

4.2.2 Massenbezogene Löslichkeitskennwerte

Der technische Löslichkeitskoeffizient λ_{ij} stellt einen massenbezogenen Löslichkeitskennwert dar, da er die Stoffmenge des Absorptivs auf die Masse des Waschmittels bezieht.

Tabelle 4.8: Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten in der Form $\ln H_{ij}(T) = a + \frac{b}{T}$ in bar mit $H_{ij}(T)$ in bar und T in K

Nr.	Stoffsystem	X_{WMM}	$\ln H_{ij}(T) = a + \frac{b}{T}$	
			a	b
1	Methanol		-1587.1	10.3757
2	Aceton		-1768.9	9.7418
3	Monoglyme		-1556.7	8.8880
4	Diglyme		-1847.4	9.8264
5-A	Wasser/Methanol*	0.05		4.7237
5-B	Wasser/Methanol	0.10	-1487.8	10.3269
5-C	Wasser/Methanol	0.20	-1323.0	9.9881
6-A	Aceton/Methanol	0.0613	-1433.8	9.6651
6-B	Aceton/Methanol	0.2364	-1171.2	8.4095
7-A	Wasser/Monoglyme	0.20	-1631.9	9.5078
7-B	Wasser/Monoglyme	0.56	-1639.9	9.6870
8-A	Wasser/Diglyme	0.20	-1645.6	9.1831
8-B	Wasser/Diglyme	0.56	-1444.5	9.0018
9-A	Diglyme/Monoglyme	0.33	-1559.9	8.9325
9-B	Diglyme/Monoglyme	1.00	-1610.1	9.0578
9-C	Diglyme/Monoglyme	3.00	-1716.4	9.3576
10-A	Monoglyme/Methanol	0.33	-1413.7	9.1572
10-B	Monoglyme/Methanol	1.00	-1470.4	9.1267
10-C	Monoglyme/Methanol	3.00	-1582.7	9.1921

* nur eine Messreihe

Tabelle 4.9: Technischer Löslichkeitskoeffizient $\kappa_{ij}(T)$ für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO₂-Gaslöslichkeiten

Nr.	Stoffsystem	X_{WMM}	$\kappa_{ij}(T)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{mol bar}}$, Temperatur T in °C				
			-15	0	15	25	60
1	Methanol		0.0147	0.0104	0.0076	0.0065	
2	Aceton		0.0566	0.0360	0.0291	0.0216	
3	Monoglyme			0.0407		0.0262	0.0145
4	Diglyme*			0.0481		0.0252	0.0142
5-A	Wasser/Methanol	0.05		0.0089			
5-B	Wasser/Methanol	0.10	0.0104	0.0077			
5-C	Wasser/Methanol	0.20	0.0078	0.0058		0.0039	
6-A	Aceton/Methanol	0.0613	0.0164	0.0121	0.0092	0.0078	
6-B	Aceton/Methanol	0.2364	0.0208	0.0162	0.0130	0.0113	
7-A	Wasser/Monoglyme	0.20				0.0210	0.0119
7-B	Wasser/Monoglyme	0.56				0.0152	0.0085
8-A	Wasser/Diglyme	0.20				0.0216	0.0121
8-B	Wasser/Diglyme	0.56				0.0156	0.0094
9-A	Diglyme/Monoglyme	0.33		0.0446		0.0268	0.0158
9-B	Diglyme/Monoglyme	1.00		0.0460		0.0272	0.0158
9-C	Diglyme/Monoglyme	3.00		0.0470		0.0267	0.0150
10-A	Monoglyme/Methanol	0.33		0.0174		0.0112	
10-B	Monoglyme/Methanol	1.00		0.0252		0.0159	
10-C	Monoglyme/Methanol	3.00		0.0335		0.0205	

* $\kappa_{ij}(40\text{ °C}) = 0.0194 \frac{\text{mol}}{\text{mol bar}}$

Eine Umrechnung des Henry-Koeffizienten H_{ij} in den technischen Löslichkeitskoeffizienten gelingt mit

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{\bar{M}_{WM}(H_{ij} - p_i)}. \quad (4.15)$$

Wird abermals der Grenzübergang $\lim_{x_i \rightarrow 0} p_i = 0$ angewandt, so gilt für den technischen Löslichkeitskoeffizienten

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{\bar{M}_{WM} H_{ij}}. \quad (4.16)$$

Im Falle von Waschmittelmischungen muss mittels Gleichung (2.5) die mittlere Molmasse der Mischung berechnet werden. Die Molmasse des Waschmittels hat somit deutlichen Einfluss auf den technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} .

Es lässt sich in Tabelle 4.10 feststellen, dass sich ein anderes Bild als bei der Betrachtung des molbezogenen technischen Löslichkeitskoeffizienten κ_{ij} ergibt. Während abermals das Waschmittel Aceton die höchsten Werte aufweist (z. B. $\lambda_{ij}(-15^\circ\text{C}) = 0.9744 \frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$), liegen die Werte für Monoglyme und besonders Diglyme nur noch leicht über denen von Methanol. Bei den Waschmittelmischungen ergibt sich der zu erwartende Zusammenhang, die Zugabe von Wasser verschlechtert den technischen Löslichkeitskoeffizienten zusehends. Für λ_{ij} werden die schlechtesten Werte für Methanol mit einer Wasserbeladung von $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ beobachtet.

4.2.3 Vergleich der Löslichkeitskoeffizienten

An dieser Stelle soll ein Vergleich der unterschiedlichen Löslichkeitskoeffizienten angestellt werden und durch Betrachtung massen- und molbezogener Löslichkeitskennwerte ein allgemeines Vorgehen bei der Auswahl des Waschmittels in einem absorptiven Prozess entwickelt werden. Als Entscheidungshilfe dient hierbei die Auftragung des massenbezogenen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} über dem molbezogenen Löslichkeitskoeffizienten κ_{ij} . Das Diagramm kann daraufhin in vier Quadranten eingeteilt werden. Ein solches schematisches Diagramm ist in Abbildung 4.16 gezeigt.

Aus Sicht der Wahl eines möglichst guten Waschmittels zur Absorption ist ein Waschmittel, welches im Bereich 2 liegt, den Waschmitteln in den anderen Quadranten vorzuziehen. Hier ist die Gaslöslichkeit und damit die molbezogene wie massenbezogene Gaslöslichkeit hoch und es liegen damit gute Voraussetzungen vor, den Absorptionsprozess mit diesem Waschmittel durchzuführen. In den Bereichen 1 und 3 ist jeweils der Löslichkeitskoeffizient κ_{ij} bzw. λ_{ij} vergleichsweise niedrig, was der Molmasse des Waschmittels geschuldet ist. Nicht verwendet werden sollte ein Waschmittel oder Waschmittelgemisch aus Bereich 4, da hier sowohl die molbezogene und massenbezogene Gaslöslichkeit als gering einzustufen ist.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind nun Abbildung 4.17 zusammengefasst und als Auftragung von λ_{ij} über κ_{ij} dargestellt. Für jedes Stoffsystem sowie jede

Tabelle 4.10: Technischer Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{ij}(T)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$ für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO_2 -Gaslöslichkeiten

Nr.	Stoffsystem	X_{WMM}	\bar{M}_{WM} in $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	$\lambda_{ij}(T)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$, Temperatur T in °C				
				-15	0	15	25	60
1	Methanol		32.04	0.4580	0.3240	0.2381	0.2017	
2	Aceton		58.08	0.9744	0.6207	0.5004	0.3720	
3	Monoglyme		90.12		0.4520		0.2903	0.1612
4	Diglyme*		134.17		0.3582		0.1880	0.1058
5-A	Wasser/Methanol	0.05	31.37		0.2831			
5-B	Wasser/Methanol	0.10	30.77	0.3395	0.2495			
5-C	Wasser/Methanol	0.20	29.70	0.2610	0.1947		0.1311	
6-A	Aceton/Methanol	0.0613	33.54	0.4882	0.3600	0.2740	0.2323	
6-B	Aceton/Methanol	0.2364	37.02	0.5614	0.4379	0.3499	0.3060	
7-A	Wasser/Monoglyme	0.20	78.10				0.2693	0.1519
7-B	Wasser/Monoglyme	0.56	64.24				0.2359	0.1323
8-A	Wasser/Diglyme	0.20	114.81				0.1880	0.1052
8-B	Wasser/Diglyme	0.56	92.48				0.1689	0.1016
9-A	Diglyme/Monoglyme	0.33	101.05		0.4412		0.2650	0.1568
9-B	Diglyme/Monoglyme	1.00	112.15		0.4098		0.2428	0.1409
9-C	Diglyme/Monoglyme	3.00	123.16		0.3816		0.2168	0.1219
10-A	Monoglyme/Methanol	0.33	46.45		0.3739		0.2411	
10-B	Monoglyme/Methanol	1.00	61.08		0.4127		0.2609	
10-C	Monoglyme/Methanol	3.00	75.60		0.4428		0.2714	

* $\lambda_{ij}(40^\circ\text{C}) = 0.1448 \frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$

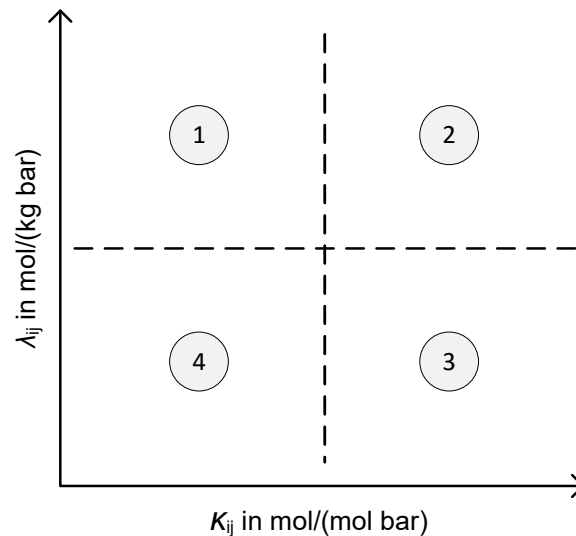


Abbildung 4.16: Schematische Auftragung eines massenbezogenen über einem molbezogenen Löslichkeitskennwert

Waschmittelzusammensetzung wurde ein anderes Symbol verwendet. Der Farbcode entspricht der bislang in dieser Arbeit verwendeten Darstellung und ist abhängig von der jeweiligen Temperatur der Versuchsreihe.

Wie bereits vorher an mehreren Stellen erläutert, ist die Gaslöslichkeit von CO_2 stark abhängig vom Temperaturniveau. Es zeigt sich, dass in Abbildung 4.17 die Messungen der höchsten untersuchten Temperatur von $T = 333.15\text{ K}$ im linken unteren Teil des Diagramms liegen und somit nur geringe mol- und massenbezogene Gaslöslichkeiten gemessen werden können. Bei dieser Temperatur bewegt man sich in der Regel auch eher im Desorptionsbereich, somit ist eine schlechte Gaslöslichkeit für die Desorbierbarkeit von Vorteil. Bei niedrigeren Temperaturen steigt die CO_2 -Gaslöslichkeit erwartungsgemäß. Im betrachteten Temperaturbereich zeigt sich, dass Methanol sowie alle Waschmittelmischungen mit Wasser im Vergleich zu den anderen Waschmitteln jeweils Werte links davon sowie darunter einnehmen.

Als besonders vielversprechendes Waschmittel erscheint Aceton, das bei allen betrachteten Temperaturen sehr hohe Werte für die beiden technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} und κ_{ij} annimmt. Monoglyme und Diglyme zeigen ebenfalls sehr gute Werte, die Ergebnisse der Mischungen befinden sich dementsprechend zwischen den reinen Waschmitteln. Auffällig ist das vergleichsweise schlechte Abschneiden von Methanol als Waschmittel bei der CO_2 -Absorption. Es muss jedoch festgehalten werden, dass wie bereits in Abschnitt 2.3.1.1 angesprochen, das verwendete Temperaturniveau bei einer Gaswäsche mit Methanol deutlich niedriger ist im Vergleich zu anderen physikalischen Waschmitteln. Bei diesem Prozess ist somit ein erhöhter Aufwand notwendig, um die benötigte Kälte bereitzustellen und auch das zu behandelnde Gas auf Absorptionsbedingungen abzukühlen. Ob dies wirtschaftlicher ist, als die Absorption/Desorption mit einem anderen physikalischen Waschmittel bei deutlich höherer Temperatur durchzuführen, muss im Einzelfall abgewogen werden.

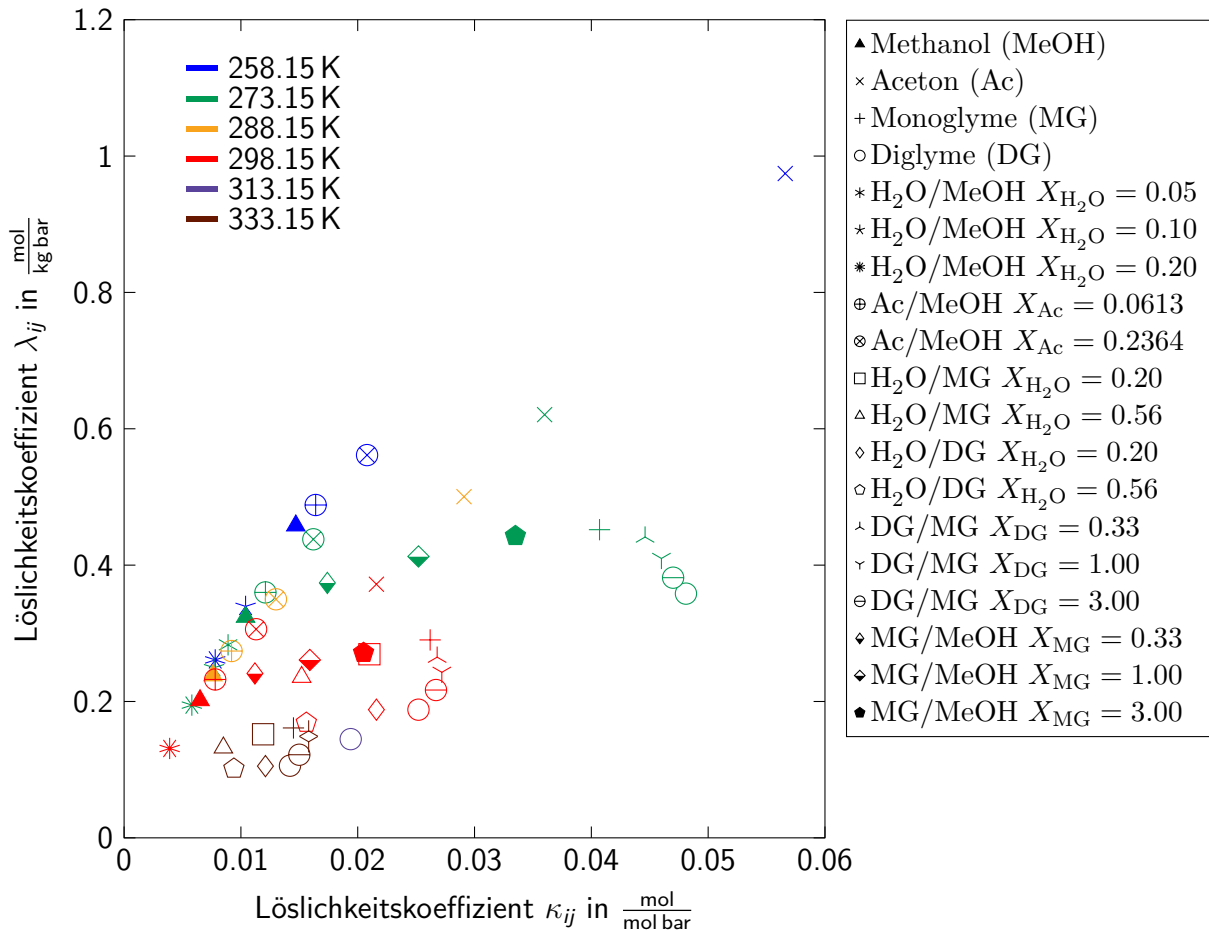


Abbildung 4.17: Diagramm zur Beurteilung der mol- und massenbezogenen Gaslöslichkeit von CO₂ in verschiedenen Waschmitteln und Waschmittelmischungen.

Sinnvoll erscheint jedoch in jedem Fall eine Beimischung von Aceton zu den Waschmitteln etablierter Absorptionsprozesse, da die Gaslöslichkeit von CO₂ im Waschmittel signifikant erhöht werden kann. Ob ein Einsatz von Aceton aus apparatetechnischer Sicht sowie aus Gesichtspunkten des Anlagenbaus möglich und sinnvoll ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

4.3 Modellprozess zur Absorption

Zum Abschluss der theoretischen Betrachtungen sollen die bislang gewonnenen Erkenntnisse mittels eines Modellprozesses zur Absorption/Desorption überprüft werden und auch eine energetische Betrachtung durchgeführt werden. Der Modellprozess wird in *Aspen HYSYS V9* entwickelt und dient zur schnellen Abschätzung der Eignung verschiedener Waschmittel zur CO₂-Gasabsorption.

Wichtiger Bewertungsaspekt eines kombinierten Absorptions- und Desorptionsprozesses ist der Energieeintrag, welcher beispielsweise mittels mechanischer Energie in Form von

Pumpen oder Verdichtern oder durch thermische Energieströme wie Wärmezufuhr oder -abfuhr bewerkstelligt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein einfacher Prozess verwendet, mit dem CO_2 aus einem vereinfacht betrachteten Rauchgasstrom bestehend aus den Komponenten CO_2 und Stickstoff N_2 mit einem Molanteil $y_{\text{CO}_2} = 0.5$ abgetrennt werden soll. In Abbildung 4.18 ist der kombinierte Absorptions-/Desorptionsprozess dargestellt. Die umlaufende Waschmittelmenge wird dahingehend variiert, dass ein Abtrenngrad für CO_2 von $\zeta_{\text{CO}_2} = 90\%$ erreicht wird.

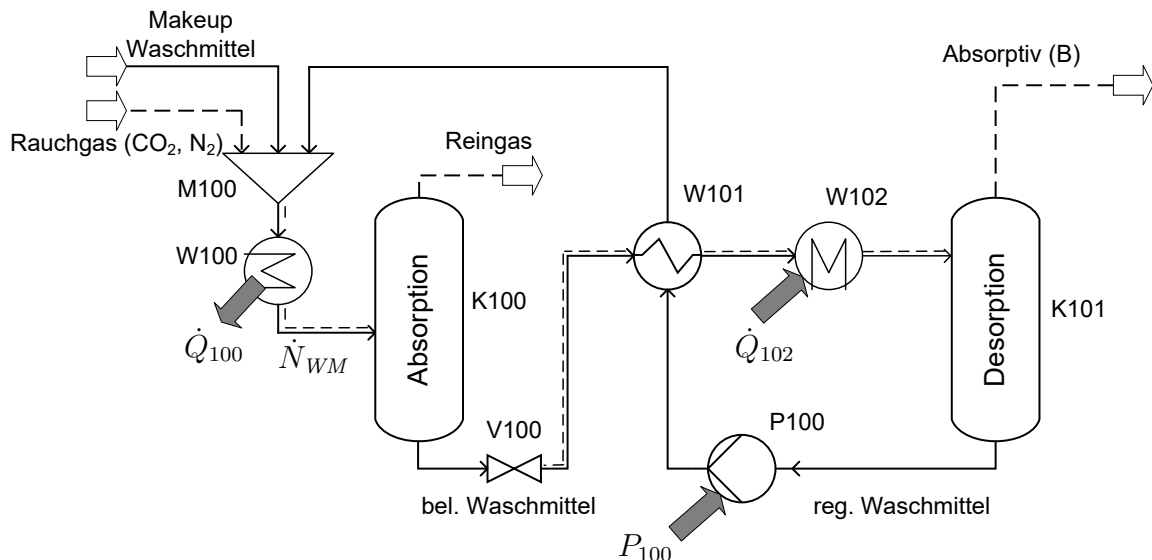


Abbildung 4.18: Modellprozess zum kombinierten Absorptions-/Desorptionsverfahren zur CO_2 -Wäsche

In einem Mixer M100 wird der Rauchgasstrom mit dem Molenstrom $\dot{N}_{\text{Rauchgas}} = 2 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$ zunächst mit dem Waschmittel vermischt und gegebenenfalls im Kreisprozess verlorenes Waschmittel durch einen Makeup-Strom ersetzt. Im Wärmeübertrager W100 wird das Gemisch auf die Absorptionstemperatur $T^{\text{Abs}} = 280 \text{ K}$ gebracht und dem einstufigen Abscheider K100 zugeführt, bei dem die Trennung in Gas- und Flüssigphase erfolgt. Der Absorptionsdruck beträgt $p^{\text{Abs}} = 30 \text{ bar}$. Im Reingas ist somit nur noch ein Molenstrom an CO_2 von $\dot{N}_{\text{CO}_2}^{\text{Reingas}} = 0.1 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$ enthalten und verlässt den Prozess zusammen mit nicht co-absorbiertem N_2 und in die Gasphase übergegangenem Waschmittel.

Als Flüssigkeit verlässt beladenes Waschmittel die Absorptionsstufe und wird in einem adiabaten Ventil V100 auf einen Druck von $p^{\text{Des}} = 2 \text{ bar}$ entspannt, wodurch es zu einer Flashverdampfung kommt und ein zweiphasiges Gemisch vorliegt. Da die Desorption bei einer erhöhten Temperatur von $T^{\text{Des}} = 297 \text{ K}$ durchgeführt wird, erfolgt in den Wärmeübertragern W101 und W102 eine Erhöhung der Temperatur auf das Desorptionsniveau. Der Wärmeübertrager W101 wird dabei als Gegenstromwärmeübertrager betrieben, welcher gegen das auf höherem Temperaturniveau liegenden regenerierten Waschmittel geführt wird. Beim Wärmeübertrager W102 erfolgt durch die Zufuhr externer Wärme eine Erhöhung auf die Desorptionstemperatur. Der Abscheider K101 trennt das entstandene Gemisch in Gas- und Flüssigphase, wobei die Gasphase in großen Teilen aus dem abgetrennten Absorptiv und damit aus CO_2 besteht. Das regenerierte Waschmittel ist somit nur noch teilbeladen und kann für den Absorptionsprozess

wiederverwendet werden. Hierfür wird das regenerierte Waschmittel mit Hilfe der Pumpe P100 auf den Absorptionsdruck $p^{Abs} = 30$ bar gebracht und als Recyclestrom zurückgeführt.

Beim Modellprozess gilt allgemein, dass keinerlei Druckverluste in den Apparaten beachtet werden. Ebenso werden alle Anlagenteile als adiabat betrachtet. Es ist festzustellen, dass in der Realität die Absorptions- wie auch die Desorptionskolonnen mehrstufig ausgeführt werden. Dies ist jedoch in dem in dieser Arbeit verwendeten Modellprozess nicht nötig, da es um eine prinzipielle Einstufung der verschiedenen Waschmittel geht und durch eine Erhöhung der Anzahl an Gleichgewichtsstufen keine weitergehende Erkenntnisse diesbezüglich gewonnen werden können.

Als Stoffdatenmethode wird Soave-Redlich-Kwong verwendet, wobei die in Tabelle 4.5 dargestellten und in dieser Arbeit gewonnenen Binärparameter k_{ij} verwendet werden. Als weitere Komponente wird Stickstoff (N_2) als Trägergas des Gasstromes verwendet. Für die Binärparameter dieser Komponente in den jeweils beteiligten Stoffen wird sich der Default-Werte bedient, welche bereits in *Aspen HYSYS V9* implementiert sind. Der Lösungsalgorithmus variiert die umlaufende Waschmittelmenge solange, bis der Abtrenngrad für CO_2 von $\zeta_{CO_2} = 90\%$ erreicht ist.

An drei Stellen werden in den Prozess Wärmeströme und Leistungen eingebracht:

- 1.) Abfuhr des Wärmestroms \dot{Q}_{100} im Wärmeübertrager W100, um das Gemisch auf Absorptionstemperatur T^{Abs} zu bringen,
- 2.) Zufuhr des Wärmestroms \dot{Q}_{102} im Wärmeübertrager W102, um die Desorptionstemperatur T^{Des} zu erreichen,
- 3.) Zufuhr der Leistung P_{100} in der Pumpe P100 zu Erreichung des Absorptionsdruckes p^{Abs} .

Analog zu der in DESCHERMEIER 2015 angewandten Methode können verschiedene Energiezahlen gewonnen werden, welche die Leistungsaufnahme des gesamten Modellprozesses beschreiben.

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Energiezahlen verwendet. Die Energiezahl EZ_1 kann als Aufsummierung der Wärme- und Leistungsströme gesehen werden, wobei dies vorzeichenrichtig durchgeführt wird und dem Prozess zugeführte Ströme positiv und dem Prozess abgeführte Ströme negativ angesetzt werden. Es wird dabei eine Gewichtung der Ströme zueinander durchgeführt, da im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass thermische Energie zu einem Viertel in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Hiermit gilt

$$EZ_1 = \frac{-\dot{Q}_{100} + \dot{Q}_{102}}{4} + P_{100}. \quad (4.17)$$

Ebenso wird mittels der Beträge der einzelnen Wärmeströme und der Leistung eine Gesamtenergiezahl EZ_2 gewonnen:

$$EZ_2 = \frac{|\dot{Q}_{100}| + |\dot{Q}_{102}|}{4} + |P_{100}|. \quad (4.18)$$

Neben der energetischen Betrachtung des Modellprozesses wird außerdem noch der Verlust an Waschmittel berechnet, wobei das Waschmittel aufgrund des Phasenübergangs in die Gasphase den Prozess im Reingas oder Absorptivstrom verlässt. Der Waschmittelverlust δ_{WM} wird berechnet als

$$\delta_{WM} = \frac{\dot{N}_{Makeup}}{\dot{N}_{WM}}, \quad (4.19)$$

was somit dem Verhältnis von Makeup-Strom zum gesamten umlaufenden Strom an Waschmittel entspricht.

Die Ergebnisse des Modellprozesses für die Abtrennung von CO_2 aus einem vereinfacht betrachteten Rauchgasstrom bestehend aus den Komponenten CO_2 und Stickstoff sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass der umlaufende Strom an Waschmittel \dot{N}_{WM} stark mit den Ergebnissen in den vorherigen Abschnitten korreliert und die dort gewonnene technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} und κ_{ij} als gutes Maß für die Gaslöslichkeit dienen. Die geringsten umlaufenden Waschmittelströme können bei den Prozessbedingungen im Modellprozess für die Waschmittel Aceton, Monoglyme und Diglyme gefunden werden, sowie bei den Mischungen aus diesen. Der geringste Molenstrom an umlaufenden Waschmittel wird beim Waschmittel Diglyme gefunden, sowie bei der Mischung mit Monoglyme bei großem Überschuss an Diglyme.

Aufgrund der im Vergleich sehr hohen Molmasse von Diglyme ergibt sich beim umlaufenden Massenstrom an Waschmittel ein anderes Bild. Hier ist der Massenstrom beim Waschmittel Aceton mit $\dot{M}_{Aceton} = 635.42 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ mit deutlichem Abstand der geringste unter allen untersuchten Waschmitteln. Auffallend sind die bei den betrachteten Prozessbedingungen vergleichsweise sehr schlechten Ergebnisse für Methanol als Waschmittel, was sich in sehr hohen Werten sowohl für den Molenstrom an Waschmittel $\dot{N}_{Methanol}$, sowie dem damit zusammenhängenden Massenstrom an Waschmittel $\dot{M}_{Methanol}$ feststellen lässt.

Durch das Vorhandensein von Wasser im Waschmittel kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung der Gasabsorption und damit einer starken Erhöhung des benötigten Waschmittelstromes \dot{N}_{WM} . Beim sehr großen Wasseranteil in Monoglyme (Stoffsystem 7-B) konnte darüberhinaus keine Lösung gefunden werden, da wie bereits bei den experimentellen Untersuchungen beobachtet, eine dreiphasige Strömung auftritt, wobei die Flüssigkeit in eine wasser- und eine monoglymreiche Phase zerfällt. Dies ist mit dem entwickelten Modellprozess nicht auswertbar und führt zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Betrachtet man den Makeup-Strom und den dadurch ermittelten Waschmittelverlust δ_{WM} , so ist offensichtlich, dass bei den Prozessbedingungen der größte Anteil an

Tabelle 4.11: Ergebnisse des Modellprozesses in *Aspen HYSYS V9* bei einem Abtrenngrad von $\zeta_{\text{CO}_2} = 90\%$

Nr.	Stoffsystem	X_{WMM}	\dot{N}_{WM} in $\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$	\dot{M}_{WM} in $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	\dot{N}_{Makeup} in $\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$	\dot{M}_{Makeup} in $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	\dot{Q}_{100} in kW	\dot{Q}_{102} in kW	\dot{P}_{100} in kW	E_{Z1} in kW	E_{Z2} in kW	δ_{WM}
1	Methanol		59.13	1894.62	0.08	2.57	21.59	20.48	2.54	2.26	13.06	0.14%
2	Aceton		10.94	635.42	0.20	11.69	4.48	5.99	0.86	1.24	3.48	1.84%
3	Monoglyme		9.60	865.12	0.06	5.39	5.49	5.58	1.04	1.06	3.81	0.62%
4	Diglyme		8.96	1201.66	0.00	0.14	7.77	6.96	1.32	1.12	5.01	0.01%
5-A	Wasser/Methanol	0.05	69.73	2187.69	0.08	2.53	26.74	25.31	2.92	2.56	15.93	0.12%
5-B	Wasser/Methanol	0.10	81.58	2509.91	0.08	2.49	32.60	30.81	3.33	2.88	19.18	0.10%
5-C	Wasser/Methanol	0.20	107.66	3197.75	0.08	2.42	45.84	43.16	4.20	3.53	26.45	0.07%
6-A	Aceton/Methanol	0.0613	47.77	1602.35	0.17	7.68	19.75	20.25	2.15	2.28	12.15	0.36%
6-B	Aceton/Methanol	0.2364	32.70	1210.64	0.22	10.37	15.71	17.23	1.64	2.02	9.87	0.66%
7-A	Wasser/Monoglyme	0.20	11.46	895.19	0.07	5.65	6.32	6.58	1.07	1.14	4.30	0.65%
7-B	Wasser/Monoglyme	0.56	nicht auswertbar									
8-A	Wasser/Diglyme	0.20	10.72	1231.13	0.01	0.39	8.15	7.49	1.36	1.19	5.27	0.14%
8-B	Wasser/Diglyme	0.56	13.93	1288.19	0.01	0.39	8.96	8.24	1.42	1.24	5.72	0.11%
9-A	Diglyme/Monoglyme	0.33	9.09	918.20	0.05	4.34	6.19	6.13	1.08	1.06	4.16	0.53%
9-B	Diglyme/Monoglyme	1.00	8.84	991.11	0.04	3.38	6.76	6.52	1.14	1.08	4.46	0.42%
9-C	Diglyme/Monoglyme	3.00	8.87	1091.82	0.02	2.09	7.31	6.84	1.23	1.11	4.76	0.26%
10-A	Monoglyme/Methanol	0.33	30.30	1407.25	0.08	3.44	13.58	13.24	1.80	1.72	8.51	0.26%
10-B	Monoglyme/Methanol	1.00	18.53	1131.98	0.08	4.12	9.23	9.23	1.41	1.40	6.02	0.41%
10-C	Monoglyme/Methanol	3.00	12.85	971.83	0.07	4.76	6.88	6.99	1.18	1.21	4.65	0.53%

Waschmittel beim Stoffsystem Aceton verloren geht. Dies ist aufgrund des niedrigen Siedepunkts und dem damit deutlich erhöhten Dampfdruck der Komponente Aceton zu erklären. Ist der Waschmittelverlust das entscheidende Auslegungskriterium, so sollte Diglyme als Waschmittel verwendet werden, da hiermit kaum Verluste zu erwarten sind.

Als letztes Kriterium sollen die Energiezahlen EZ_1 und EZ_2 analysiert werden, welche für den Modellprozess und die unterschiedlichen Waschmittel gewonnen werden konnten. Die Energiezahl EZ_1 basiert auf einer reinen Abschätzung mit Hilfe des ersten Hauptsatzes, wobei die Ströme gemäß ihres Vorzeichens gewichtet aufaddiert werden. Bei der Energiezahl EZ_2 werden hingegen die Beträge der Wärmeströme und eingebrachten Leistungen gewichtet aufaddiert. Die niedrigsten Energiezahlen ergeben sich abermals für die Waschmittel Aceton, Monoglyme und Diglyme, sowie deren Mischungen. Methanol als Waschmittel weist auch hier die höchsten Energiezahlen auf, bei einer Mischung der Waschmittel mit Wasser verschlechtert sich abermals der gesamte Prozess. Wird die Energiezahl EZ_2 als Kriterium herangezogen, so sollte Aceton als Waschmittel verwendet werden.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass Aceton aufgrund des geringen benötigten umlaufenden Waschmittelstroms und der niedrigen Energiezahlen gut für die Absorption von CO_2 aus einem Rauchgas verwendet werden kann. Sind jedoch die Waschmittelverluste bei Aceton relevant, so sollte zu einem Ethylenglykoldimethylether wie Monoglyme oder Diglyme zurückgegriffen werden. Methanol als Waschmittel ist bei den Prozessbedingungen im Modellprozess als Waschmittel bei der Gasabsorption von CO_2 aus einem Rauchgasstrom auszuschließen. Eine kritische Einordnung der gewonnenen Ergebnisse wird in Abschnitt 4.4 durchgeführt.

4.4 Kritische Betrachtung zu den theoretischen Untersuchungen

In diesem Abschnitt wurden theoretische Untersuchungen zu den in dieser Arbeit gewonnenen Löslichkeitsdaten von CO_2 in physikalischen Waschmitteln durchgeführt. In Abschnitt 4.1 gelingt zunächst die Anpassung von Binärparametern k_{ij} der thermischen Zustandsgleichungen Peng-Robinson und Soave-Redlich-Kwong. Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass mittels beider Zustandsgleichungen die ermittelten Phasengleichgewichte für alle untersuchten Stoffsysteme gut wiedergegeben werden. Sowohl für die Beschreibung des Phasengleichgewichts bei der Absorption von CO_2 in Methanol, Aceton, Monoglyme und Diglyme lässt sich festhalten, dass sowohl die Zusammensetzungen der Gasphase wie auch die der Flüssigphase gut beschrieben werden können. Für die Binärparameter k_{ij} lässt sich für die Stoffsysteme CO_2 /Methanol sowie CO_2 /Diglyme ein temperaturabhängiger Zusammenhang finden, was bei CO_2 /Aceton sowie CO_2 /Monoglyme nicht gesehen werden kann.

Für die Anpassung der Binärparameter k_{ij} an ternäre Stoffsysteme werden zunächst die Binärparameter der Messungen der binären Stoffsysteme als gültig eingesetzt, die weiteren Binärparameter ergeben sich dann durch jeweilige Anpassung an die Messwerte der ternären Stoffsysteme. Sind somit beispielsweise beim Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{Aceton}$ bereits zwei Binärparameter bekannt (in diesem Fall $k_{\text{CO}_2, \text{MeOH}}$ und $k_{\text{CO}_2, \text{Ac}}$), so ist lediglich der letzte verbleibende Binärparameter $k_{\text{MeOH}, \text{Ac}}$ mit Hilfe der Regressionsmethode in *Aspen Plus V9* anzupassen. Dies gelingt hinreichend genau. Wird jedoch das Stoffsystem $\text{CO}_2/\text{Methanol}/\text{H}_2\text{O}$ betrachtet, so müssen bei der Regression zwei freie Binärparameter ($k_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$ und $k_{\text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}}$) angepasst werden, da hierfür keine Messungen der binären Stoffsysteme durchgeführt wurden. Somit stehen der Regression zwei freie Parameter zur Verfügung, was zu mathematisch korrekten Ergebnissen führen kann, welche jedoch thermodynamisch wenig sinnvoll sind. Es ist daher von großer Bedeutung, die ermittelten Parameter speziell von ternären Stoffsystemen kritisch zu hinterfragen und gegebenenfalls weitere Messungen binärer Stoffsysteme anzustreben. Diese können dann als verlässlichere Datenbasis für die Beschreibung von Mehrkomponentensystemen dienen.

Die Ergebnisse der Binärparameter k_{ij} dienen als Grundlage für die Berechnung weiterer thermodynamischer Kenngrößen für die Beschreibung von Gaslöslichkeiten. Als molbezogener Löslichkeitskennwert wird der Henry-Koeffizient H_{ij} herangezogen, welcher durch Auftragung des Terms $\frac{p_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2}}$ über dem Molanteil x_{CO_2} von CO_2 in der Flüssigkeit ermittelt werden kann und durch den Achsenabschnitt der y-Achse abgelesen wird. Ohne weiteren Beweis wird im Bereich $x_{\text{CO}_2} < 0.1$ lineares Verhalten angenommen. Dies erscheint legitim, betrachtet man die bereits vorgestellten (p, x, y) -Diagramme in den vorherigen Abschnitten. Durch Anwendung von Gleichung (4.11) kann ein temperaturabhängiger Zusammenhang für den Henry-Koeffizienten gefunden werden. Aus dem Henry-Koeffizienten kann der eingeführte technische Löslichkeitskoeffizient κ_{ij} ermittelt werden, welcher die molbezogene Gaslöslichkeit pro mol Waschmittel und bar Partialdruck wiedergibt. Dies erfolgt in Analogie zum technischen Löslichkeitskoeffizienten λ_{ij} , welcher die Löslichkeit bezogen auf die Masse an Waschmittel angibt. Generell kann festgestellt werden, dass mittels des beschriebenen Vorgehens belastbare Werte für die molbezogene wie auch massenbezogene Gaslöslichkeit ermittelt werden können. Ein Vergleich mit den wenigen bereits in der Literatur vorliegenden Daten zeugt von einer hinreichend guten Genauigkeit der angewandten Methode.

In dieser Arbeit wird in Abbildung 4.17 eine Gesamtübersicht der Ergebnisse in der Auftragung von λ_{ij} über κ_{ij} gezeigt. Dieses Diagramm kann gut zur Beurteilung der Eignung eines Waschmittels für die CO_2 -Gasabsorption verwendet werden und dient zur ersten Abschätzung der Eignung aus thermodynamischer Sicht. Stellt man beispielsweise fest, dass ein neuartiges Waschmittel oder eine spezielle Waschmittelkombination im eher unteren linken Teil des Diagramms einzuordnen ist, so ist seine Eignung als Waschmittel als eher fraglich einzustufen. Benötigt wird für eine Eintragung in das gezeigte Diagramm lediglich ein Henry-Koeffizient H_{ij} der Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit, wofür beispielsweise die in Abschnitt 3 gezeigte Phasengleichgewichtsapparatur eingesetzt werden kann.

Um auch den Energiebedarf bei einem kombinierten Absorptions-/Desorptionsprozess zu untersuchen, kann mit dem einfachen Modellprozess in Abschnitt 4.3 eine energetische Betrachtung durchgeführt werden. Der hier angewandte Modellprozess zeigt für alle verwendeten Waschmittel die gleichen Prozessbedingungen, weswegen die benötigten Energiezahlen sowie der umlaufende Waschmittelstrom \dot{N}_{WM} wie auch etwaige Waschmittelverluste δ_{WM} gut miteinander verglichen werden können. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass der verwendete Modellprozess nicht die optimale Prozessführung für jedes der untersuchten Waschmittel dargestellt. Generell gilt bei einer verfahrenstechnischen Prozessentwicklung, dass die verfahrenstechnische Aufgabe ein zugeschnittenes Prozessdesign bedingt. Übertragen auf die Absorption von CO_2 bedeutet dies, dass durch ein anderes Waschmittel auch ein anderer optimaler Prozess entwickelt werden muss. In dieser Arbeit wurde jedoch ein einfacher Ansatz gewählt, mit dem die Waschmittel vergleichbar gemacht werden können.

5 Zusammenfassung

Zum Abschluss dieser Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung der Zielsetzung, der verwendeten Methoden und der experimentellen wie auch theoretischen Ergebnisse gegeben werden. Aufgrund umweltpolitischer und umweltethischer Sicht ist es geboten, die Emissionen von CO_2 zu reduzieren. Aber auch bei der Reinigung von Gasströmen kommen oftmals Absorptionsverfahren zum Einsatz. Wichtig für die Auslegung dieser Prozesse ist die Kenntnis thermodynamischer Stoffdaten, welche die Gaslöslichkeit in der flüssigen Phase wiedergeben und damit die Gaslöslichkeit in einem bestimmten Waschmittel für die selektive Aufnahme eines Gases beschreiben.

Nach einer theoretischen Einführung in die thermodynamischen Grundlagen der Phasengleichgewichte sowie der Messung von Gaslöslichkeiten wird die bei DESCHERMEIER 2015 entwickelte und in Betrieb genommene Phasengleichgewichtsapparatur für die Messung von Gaslöslichkeiten in physikalischen Waschmitteln und Waschmittelmischungen verwendet und zwei unterschiedliche Messmethoden angewandt. Es ergeben sich im Rahmen einer umfangreichen Messunsicherheitsbetrachtung gut verwertbare Ergebnisse, womit theoretische Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten von CO_2 in physikalischen Waschmitteln durchgeführt werden.

Mittels eines Modellprozesses und eines vorgestellten Diagramms ist eine Methode zur schnellen Bestimmung der Eignung eines Waschmittels für die Absorption gezeigt worden. Prinzipiell genügt für ein erstes Screening bereits die Festlegung der gewünschten Absorptionstemperatur sowie die Ermittlung eines Henry-Koeffizienten. Besonders nach dem Aufbau einer Datenbank unterschiedlicher Waschmittel kann somit schnell eine Einstufung eines neuartigen Waschmittels durchgeführt werden.

Als Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten Analysen und Berechnungen zeigt sich, dass vor allem Aceton und die eingesetzten Glymes als sehr gute Waschmittel bei der Absorption von CO_2 dienen, wohingegen Methanol eher schlechte Ergebnisse liefert. Die Mischungen der Waschmittel untereinander, sowie die Zugabe von Wasser führt zu erwarteten Ergebnissen. Das schlechte Abschneiden von Methanol als Waschmittel bei der Absorption von CO_2 ist auf den ersten Blick verwunderlich, da es vielfach als Waschmittel für Absorptionsprozesse verwendet wird. Es sei jedoch angemerkt, dass wie in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben, Absorptionsprozesse mit Methanol häufig bei sehr kalten Temperaturen von $T = -40^\circ\text{C}$ oder tiefer durchgeführt werden, was zu einer deutlichen Steigerung der Gaslöslichkeit führt. Letztendlich ist zu vermuten, dass aufgrund mehrerer Faktoren wie Preis, Verfügbarkeit, Werkstoffverträglichkeit und auch im Vergleich geringe Kosten für die Erzeugung der kalten Prozessbedingungen die Vorteile von Methanol als Waschmittel gegenüber den anderen Waschmitteln überwiegen, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Wünschenswert ist die Erprobung der vorgestellten Methoden und Analysensysteme auf weitere Anwendungen im Bereich anderer Phasengleichgewichtsmessungen. Prinzipiell sind alle Verfahren denkbar, die unter einem gewissen Überdruck durchgeführt werden und analytisch beprobt werden können. Gelingt dies nicht, so ist die Anwendung synthetischer Verfahren denkbar. Möglich ist daneben auch der Einsatz der Apparatur für verschiedene extraktive Verfahren.

A Messergebnisse

Im folgenden sind alle erhaltenen Messergebnisse tabellarisch dargestellt. Innerhalb eines Stoffsystems sind die einzelnen Ergebnisse fortlaufend nummeriert.

A.1 Methanol

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Methanol dargestellt.

Tabelle A.1: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol nach der *Analytischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	258.24	4.65	0.0736	0.0042	0.9264	0.9916	0.0084	0.1091
2	258.23	6.43	0.1120	0.0064	0.8880	0.9939	0.0061	0.1732
3	258.19	8.24	0.1551	0.0084	0.8449	0.9952	0.0048	0.2522
4	258.20	10.44	0.1996	0.0098	0.8004	0.9963	0.0037	0.3425
5	258.17	13.03	0.2632	0.0119	0.7368	0.9970	0.0030	0.4907
6	258.20	14.30	0.3014	0.0172	0.6986	0.9973	0.0027	0.5926
7	258.20	17.33	0.3981	0.0160	0.6019	0.9977	0.0023	0.9085
8	258.19	18.39	0.4656	0.0215	0.5344	0.9979	0.0021	1.1968
9	258.23	20.18	0.5718	0.0165	0.4282	0.9981	0.0019	1.8342
10	258.24	21.21	0.6824	0.0158	0.3177	0.9982	0.0018	2.9504
11	258.25	22.08	0.8230	0.0109	0.1770	0.9982	0.0018	6.3868
12	272.90	4.38	0.0459	0.0027	0.9541	0.9911	0.0089	0.0661
13	272.90	7.33	0.0803	0.0045	0.9197	0.9947	0.0053	0.1199
14	272.94	10.13	0.1159	0.0063	0.8841	0.9961	0.0039	0.1801
15	272.91	13.03	0.1623	0.0084	0.8377	0.9970	0.0030	0.2661
16	272.90	16.01	0.2081	0.0115	0.7919	0.9976	0.0024	0.3610
17	272.86	19.63	0.2738	0.0123	0.7262	0.9980	0.0020	0.5179
18	272.90	23.70	0.3497	0.0161	0.6503	0.9994	0.0006	0.7387
19	272.92	27.02	0.4587	0.0158	0.5413	0.9995	0.0005	1.1640
20	272.92	29.85	0.5597	0.0171	0.4403	0.9995	0.0005	1.7461
21	272.85	32.05	0.7196	0.0174	0.2804	0.9996	0.0004	3.5251

Tabelle A.1: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol nach der *Analytischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
22	272.90	32.72	0.8024	0.0101	0.1976	0.9996	0.0004	5.5778
23	288.08	4.72	0.0341	0.0021	0.9659	0.9970	0.0030	0.0485
24	288.03	7.91	0.0587	0.0034	0.9413	0.9982	0.0018	0.0857
25	288.02	11.19	0.0921	0.0051	0.9080	0.9987	0.0013	0.1393
26	288.00	14.60	0.1236	0.0066	0.8764	0.9990	0.0010	0.1937
27	287.99	18.65	0.1656	0.0085	0.8344	0.9992	0.0008	0.2726
28	288.00	19.21	0.1637	0.0086	0.8363	0.9993	0.0007	0.2689
29	288.04	24.90	0.2359	0.0110	0.7641	0.9994	0.0006	0.4241
30	288.05	30.43	0.3046	0.0131	0.6955	0.9968	0.0032	0.6016
31	288.07	36.05	0.4052	0.0150	0.5949	0.9973	0.0027	0.9356
32	288.12	41.46	0.5317	0.0235	0.4684	0.9976	0.0024	1.5592
33	288.13	45.97	0.7407	0.0159	0.2594	0.9979	0.0021	3.9222
34	298.17	5.08	0.0291	0.0017	0.9710	0.9808	0.0192	0.0412
35	298.20	10.91	0.0662	0.0038	0.9339	0.9910	0.0090	0.0974
36	298.22	16.66	0.1187	0.0067	0.8813	0.9941	0.0059	0.1850
37	298.19	22.29	0.1604	0.0083	0.8396	0.9956	0.0044	0.2624
38	298.22	28.38	0.2088	0.0102	0.7912	0.9940	0.0060	0.3625
39	298.18	34.31	0.2721	0.0121	0.7279	0.9950	0.0050	0.5135
40	298.21	40.19	0.3494	0.0140	0.6506	0.9958	0.0042	0.7377
41	298.23	46.81	0.4496	0.0159	0.5504	0.9964	0.0036	1.1220
42	298.19	52.38	0.5623	0.0151	0.4377	0.9968	0.0032	1.7646
43	298.22	55.47	0.6580	0.0178	0.3420	0.9969	0.0031	2.6428
44	298.22	57.34	0.7494	0.0117	0.2506	0.9971	0.0029	4.1076

Tabelle A.2: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol nach der *Synthetischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}
1	259.00	1.44	0.0210	0.0060	0.9790
2	258.52	4.73	0.0781	0.0088	0.9219
3	273.22	1.70	0.0182	0.0058	0.9818
4	273.07	5.20	0.0594	0.0089	0.9406
5	273.02	7.67	0.0907	0.0125	0.9093

Tabelle A.2: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol nach der *Synthetischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}
6	288.05	2.23	0.0200	0.0093	0.9800
7	288.15	4.10	0.0266	0.0127	0.9734
8	288.19	6.83	0.0414	0.0149	0.9586
9	288.18	8.22	0.0497	0.0165	0.9503
10	288.15	9.85	0.0602	0.0177	0.9398
11	298.31	1.88	0.0112	0.0054	0.9888
12	298.34	3.79	0.0236	0.0073	0.9764
13	298.36	6.90	0.0444	0.0102	0.9556

A.2 Methanol/Wasser

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Methanol/Wasser dargestellt.

Tabelle A.3: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–5: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$, Messungen 6–18: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und Messungen 19–49: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{MeOH}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	273.09	5.57	0.0465	0.0039	0.9086	0.0449	0.9919	0.0071	0.0011	0.0684
2	273.03	9.11	0.0858	0.0069	0.8712	0.0430	0.9950	0.0043	0.0007	0.1316
3	273.03	12.83	0.1331	0.0102	0.8261	0.0408	0.9965	0.0031	0.0005	0.2152
4	272.98	16.69	0.1692	0.0126	0.7917	0.0391	0.9973	0.0023	0.0004	0.2856
5	272.99	20.35	0.2244	0.0155	0.7391	0.0365	0.9978	0.0019	0.0003	0.4057
6	258.32	5.23	0.0635	0.0058	0.8517	0.0847	0.9969	0.0027	0.0004	0.0970
7	258.33	8.52	0.1054	0.0095	0.8136	0.0810	0.9981	0.0017	0.0002	0.1686
8	258.28	11.09	0.1417	0.0116	0.7806	0.0777	0.9985	0.0013	0.0002	0.2362
9	258.32	13.84	0.1918	0.0137	0.7351	0.0731	0.9988	0.0010	0.0001	0.3394
10	258.28	16.94	0.2791	0.0179	0.6557	0.0652	0.9990	0.0008	0.0001	0.5536
11	258.37	19.77	0.3818	0.0215	0.5617	0.0565	0.9992	0.0007	0.0001	0.8837
12	272.99	6.45	0.0434	0.0037	0.8704	0.0863	0.9930	0.0061	0.0009	0.0648
13	272.94	10.04	0.0801	0.0065	0.8370	0.0829	0.9955	0.0039	0.0006	0.1245
14	272.97	15.49	0.1254	0.0097	0.7957	0.0789	0.9971	0.0025	0.0004	0.2051

Tabelle A.3: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–5: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$, Messungen 6–18: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und Messungen 19–49: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$
(Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{MeOH}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
15	272.92	21.88	0.2107	0.0149	0.7182	0.0712	0.9979	0.0018	0.0003	0.3817
16	272.95	25.69	0.2767	0.0178	0.6579	0.0653	0.9982	0.0015	0.0002	0.5472
17	272.91	30.22	0.4121	0.0230	0.5348	0.0531	0.9985	0.0013	0.0002	1.0023
18	272.95	33.54	0.5171	0.0238	0.4392	0.0436	0.9987	0.0012	0.0002	1.5317
19	258.32	6.53	0.0601	0.0062	0.7832	0.1566	0.9975	0.0022	0.0003	0.0948
20	258.28	8.18	0.0765	0.0064	0.7696	0.1539	0.9980	0.0017	0.0002	0.1228
21	258.32	10.46	0.1119	0.0088	0.7402	0.1480	0.9984	0.0014	0.0002	0.1866
22	258.33	12.44	0.1361	0.0104	0.7199	0.1439	0.9987	0.0012	0.0002	0.2335
23	258.32	14.81	0.1669	0.0123	0.6942	0.1388	0.9989	0.0010	0.0001	0.2968
24	258.27	17.28	0.2124	0.0148	0.6563	0.1313	0.9991	0.0008	0.0001	0.3996
25	258.27	19.55	0.2714	0.0175	0.6081	0.1205	0.9992	0.0007	0.0001	0.5516
26	258.28	21.34	0.3548	0.0202	0.5385	0.1067	0.9992	0.0007	0.0001	0.8143
27	258.32	22.56	0.5359	0.0251	0.3873	0.0767	0.9993	0.0006	0.0001	1.7100
28	273.01	5.81	0.0346	0.0030	0.8045	0.1610	0.9922	0.0067	0.0010	0.0530
29	273.02	10.85	0.0666	0.0055	0.7778	0.1556	0.9958	0.0036	0.0006	0.1058
30	273.01	15.25	0.0965	0.0078	0.7524	0.1512	0.9970	0.0026	0.0004	0.1582
31	272.96	15.73	0.1015	0.0092	0.7487	0.1498	0.9971	0.0025	0.0004	0.1673
32	273.00	20.68	0.1524	0.0138	0.7063	0.1413	0.9978	0.0019	0.0003	0.2663
33	272.98	24.58	0.1861	0.0159	0.6783	0.1355	0.9982	0.0016	0.0002	0.3388
34	272.99	26.03	0.1988	0.0172	0.6686	0.1326	0.9983	0.0015	0.0002	0.3674
35	272.96	30.14	0.2935	0.0217	0.5888	0.1177	0.9985	0.0013	0.0002	0.6155
36	272.97	32.17	0.3451	0.0210	0.5458	0.1091	0.9986	0.0012	0.0002	0.7808
37	272.95	33.47	0.6415	0.0203	0.2994	0.0591	0.9987	0.0012	0.0002	2.6493
38	298.35	4.85	0.0199	0.0017	0.8149	0.1652	0.9583	0.0351	0.0066	0.0301
39	298.33	11.59	0.0407	0.0035	0.7976	0.1617	0.9826	0.0147	0.0028	0.0629
40	298.37	17.34	0.0617	0.0054	0.7802	0.1581	0.9883	0.0098	0.0019	0.0975
41	298.33	20.17	0.0753	0.0062	0.7688	0.1558	0.9900	0.0084	0.0016	0.1208
42	298.35	25.28	0.0974	0.0078	0.7504	0.1521	0.9920	0.0067	0.0013	0.1601
43	298.32	30.52	0.1202	0.0094	0.7315	0.1483	0.9934	0.0056	0.0010	0.2025
44	298.37	34.84	0.1457	0.0110	0.7099	0.1443	0.9942	0.0049	0.0009	0.2531
45	298.35	35.23	0.1441	0.0110	0.7116	0.1442	0.9943	0.0048	0.0009	0.2498
46	298.34	40.78	0.1849	0.0133	0.6774	0.1377	0.9950	0.0042	0.0008	0.3365

Tabelle A.3: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–5: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$, Messungen 6–18: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und Messungen 19–49: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$
(Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{MeOH}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
47	298.38	45.38	0.2181	0.0153	0.6498	0.1321	0.9955	0.0038	0.0007	0.4138
48	298.39	50.05	0.2601	0.0172	0.6149	0.1250	0.9960	0.0034	0.0006	0.5214
49	298.35	54.49	0.3191	0.0200	0.5659	0.1150	0.9963	0.0031	0.0006	0.6951

Tabelle A.4: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–5: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$, Messungen 6–14: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und Messungen 15–29: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
1	258.14	1.91	0.0216	0.0059	0.8153	0.1631
2	258.32	4.12	0.0464	0.0078	0.7947	0.1589
3	258.35	5.82	0.0661	0.0097	0.7782	0.1556
4	258.35	7.66	0.0884	0.0113	0.7596	0.1519
5	258.33	9.38	0.1103	0.0128	0.7414	0.1483
6	273.07	2.13	0.0184	0.0084	0.8178	0.1637
7	273.07	4.23	0.0345	0.0112	0.8045	0.1611
8	273.05	5.90	0.0474	0.0132	0.7937	0.1589
9	273.04	7.91	0.0635	0.0146	0.7803	0.1562
10	273.06	9.75	0.0786	0.0164	0.7677	0.1537
11	298.27	4.41	0.0208	0.0082	0.8146	0.1646
12	298.28	7.22	0.0339	0.0112	0.8036	0.1624
13	298.24	8.53	0.0403	0.0133	0.7983	0.1614
14	298.28	10.40	0.0493	0.0150	0.7908	0.1598
15	273.04	1.85	0.0217	0.0087	0.9323	0.0460
16	273.01	3.83	0.0419	0.0116	0.9130	0.0451
17	273.04	5.84	0.0636	0.0134	0.8924	0.0440
18	273.04	7.72	0.0841	0.0147	0.8728	0.0431
19	273.07	10.17	0.1120	0.0168	0.8462	0.0418
20	258.27	1.94	0.0275	0.0061	0.8841	0.0884
21	258.33	3.99	0.0562	0.0079	0.8580	0.0858
22	258.33	5.41	0.0770	0.0102	0.8391	0.0839
23	258.34	7.61	0.1105	0.0118	0.8087	0.0808

Tabelle A.4: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–5: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05$, Messungen 6–14: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10$ und Messungen 15–29: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$
(Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
24	258.33	9.77	0.1385	0.0134	0.7832	0.0783
25	273.06	1.95	0.0157	0.0086	0.8952	0.0891
26	273.03	3.65	0.0317	0.0116	0.8807	0.0876
27	273.03	5.60	0.0510	0.0135	0.8632	0.0859
28	273.04	7.99	0.0754	0.0158	0.8409	0.0837
29	273.00	10.18	0.0986	0.0173	0.8198	0.0816

A.3 Aceton

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Aceton dargestellt.

Tabelle A.5: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Aceton nach der *Analytischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{Ac}	y_{CO_2}	y_{Ac}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	258.26	4.96	0.2202	0.0136	0.7798	0.9918	0.0082	0.2140
2	258.25	7.87	0.4042	0.0191	0.5958	0.9948	0.0052	0.5141
3	258.27	10.17	0.5154	0.0183	0.4846	0.9960	0.0040	0.8059
4	258.33	12.65	0.6340	0.0147	0.3660	0.9968	0.0032	1.3126
5	258.26	15.18	0.7339	0.0127	0.2661	0.9973	0.0027	2.0899
6	258.28	17.49	0.7968	0.0102	0.2033	0.9977	0.0023	2.9699
7	258.30	20.64	0.9113	0.0094	0.0888	0.9980	0.0020	7.7763
8	273.02	6.53	0.2048	0.0153	0.7952	0.9857	0.0143	0.1952
9	272.94	10.07	0.3246	0.0157	0.6754	0.9908	0.0092	0.3642
10	273.00	13.55	0.4372	0.0227	0.5629	0.9931	0.0069	0.5885
11	273.02	17.35	0.5720	0.0155	0.4280	0.9946	0.0054	1.0127
12	272.94	20.91	0.6802	0.0150	0.3198	0.9956	0.0044	1.6117
13	272.94	24.42	0.7527	0.0118	0.2473	0.9962	0.0038	2.3063
14	272.96	27.04	0.8035	0.0136	0.1966	0.9966	0.0034	3.0969
15	272.99	31.39	0.9251	0.0044	0.0749	0.9970	0.0030	9.3590
16	288.12	6.94	0.1459	0.0080	0.8542	0.9717	0.0283	0.1294

Tabelle A.5: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Aceton nach der *Analytischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{Ac}	y_{CO_2}	y_{Ac}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
17	288.10	10.16	0.2342	0.0122	0.7658	0.9807	0.0193	0.2317
18	288.14	14.02	0.3355	0.0163	0.6645	0.9860	0.0140	0.3826
19	288.10	18.02	0.4423	0.0155	0.5577	0.9891	0.0109	0.6010
20	288.11	21.93	0.5279	0.0161	0.4721	0.9910	0.0090	0.8473
21	288.11	25.68	0.6187	0.0162	0.3813	0.9923	0.0077	1.2295
22	288.08	29.50	0.6973	0.0144	0.3027	0.9933	0.0067	1.7455
23	288.10	32.78	0.7702	0.0124	0.2298	0.9940	0.0060	2.5397
24	288.12	36.46	0.8227	0.0091	0.1774	0.9946	0.0054	3.5141
25	298.26	6.04	0.1066	0.0060	0.8934	0.9488	0.0512	0.0904
26	298.29	10.55	0.2099	0.0104	0.7902	0.9707	0.0293	0.2013
27	298.25	14.94	0.2962	0.0141	0.7039	0.9793	0.0207	0.3189
28	298.28	19.55	0.3609	0.0149	0.6391	0.9842	0.0158	0.4279
29	298.26	24.16	0.4369	0.0156	0.5631	0.9872	0.0128	0.5879
30	298.24	28.55	0.5159	0.0161	0.4841	0.9892	0.0108	0.8075
31	298.21	34.81	0.6659	0.0144	0.3341	0.9911	0.0089	1.5103
32	298.16	39.70	0.7196	0.0135	0.2805	0.9923	0.0077	1.9439
33	298.29	44.23	0.7850	0.0107	0.2150	0.9930	0.0070	2.7667
34	298.22	54.95	0.9259	0.0043	0.0742	0.9944	0.0056	9.4555

Tabelle A.6: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Aceton nach der *Synthetischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{Aceton}
1	258.48	2.28	0.1106	0.0094	0.8894
2	258.39	4.14	0.1989	0.0135	0.8011
3	258.38	5.77	0.2730	0.0167	0.7270
4	258.36	7.12	0.3337	0.0197	0.6663
5	258.34	8.26	0.3831	0.0226	0.6169
6	272.98	2.06	0.0755	0.0150	0.9245
7	273.02	4.05	0.1395	0.0193	0.8605
8	273.04	5.90	0.1971	0.0217	0.8029
9	273.02	7.73	0.2536	0.0266	0.7464
10	273.07	9.86	0.3181	0.0290	0.6819

Tabelle A.6: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Aceton nach der *Synthetischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{Aceton}
11	288.34	2.44	0.0713	0.0211	0.9287
12	288.20	4.59	0.1152	0.0285	0.8848
13	288.19	6.73	0.1645	0.0329	0.8355
14	288.18	8.34	0.2015	0.0361	0.7985
15	288.18	10.32	0.2463	0.0381	0.7537
16	298.22	2.56	0.0633	0.0214	0.9367
17	298.33	4.41	0.0922	0.0296	0.9078
18	298.35	6.82	0.1375	0.0346	0.8625
19	298.35	8.80	0.1672	0.0383	0.8328
20	298.35	10.75	0.2120	0.0408	0.7880

A.4 Methanol/Aceton

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Methanol/Aceton dargestellt.

Tabelle A.7: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–25: $X_{\text{Ac}} = 0.0613$ und Messungen 26–50: $X_{\text{Ac}} = 0.2364$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	x_{Ac}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	y_{Ac}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	258.27	5.25	0.0897	0.0049	0.8587	0.0517	0.9895	0.0027	0.0078	0.1294
2	258.25	7.95	0.1470	0.0075	0.8053	0.0477	0.9931	0.0018	0.0051	0.2264
3	258.20	9.25	0.1801	0.0088	0.7746	0.0454	0.9941	0.0015	0.0044	0.2887
4	258.25	13.27	0.3070	0.0195	0.6517	0.0414	0.9959	0.0011	0.0031	0.5802
5	258.30	18.11	0.5223	0.0233	0.4469	0.0309	0.9970	0.0008	0.0023	1.4265
6	273.00	5.09	0.0568	0.0032	0.8909	0.0523	0.9740	0.0077	0.0183	0.0792
7	272.98	8.82	0.1118	0.0060	0.8403	0.0480	0.9850	0.0044	0.0106	0.1656
8	272.94	12.24	0.1803	0.0090	0.7759	0.0439	0.9892	0.0032	0.0076	0.2895
9	272.96	17.82	0.2698	0.0122	0.6922	0.0380	0.9926	0.0022	0.0052	0.4869
10	272.95	22.15	0.3832	0.0161	0.5845	0.0323	0.9940	0.0018	0.0042	0.8185
11	272.92	26.27	0.5034	0.0182	0.4660	0.0306	0.9950	0.0015	0.0035	1.3260
12	288.15	5.55	0.0442	0.0025	0.9058	0.0500	0.9470	0.0176	0.0355	0.0609

Tabelle A.7: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–25: $X_{Ac} = 0.0613$ und Messungen 26–50: $X_{Ac} = 0.2364$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MeOH}	x_{Ac}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	y_{Ac}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
13	288.09	10.16	0.0905	0.0056	0.8657	0.0439	0.9711	0.0096	0.0193	0.1315
14	288.12	16.37	0.1649	0.0083	0.7948	0.0403	0.9820	0.0059	0.0120	0.2610
15	288.11	20.65	0.2085	0.0100	0.7547	0.0369	0.9858	0.0047	0.0095	0.3486
16	288.14	25.83	0.2781	0.0121	0.6869	0.0351	0.9886	0.0038	0.0076	0.5090
17	288.12	32.05	0.3822	0.0142	0.5882	0.0296	0.9908	0.0030	0.0061	0.8179
18	288.12	37.49	0.5068	0.0165	0.4636	0.0297	0.9922	0.0026	0.0052	1.3454
19	298.19	5.34	0.0343	0.0020	0.9164	0.0493	0.9107	0.0316	0.0577	0.0468
20	298.16	10.46	0.0718	0.0045	0.8856	0.0426	0.9545	0.0161	0.0294	0.1024
21	298.24	15.35	0.1160	0.0085	0.8424	0.0416	0.9689	0.0110	0.0201	0.1736
22	298.23	20.34	0.1593	0.0081	0.8017	0.0391	0.9765	0.0083	0.0152	0.2508
23	298.27	26.00	0.2135	0.0102	0.7504	0.0361	0.9816	0.0065	0.0119	0.3595
24	298.26	34.16	0.3101	0.0128	0.6519	0.0380	0.9860	0.0050	0.0090	0.5910
25	298.21	41.01	0.4154	0.0152	0.5506	0.0340	0.9884	0.0041	0.0075	0.9320
26	298.18	45.78	0.4979	0.0155	0.4747	0.0274	0.9896	0.0037	0.0067	1.3043
27	258.24	5.55	0.1264	0.0054	0.7126	0.1611	0.9901	0.0026	0.0073	0.1728
28	258.27	8.86	0.2111	0.0081	0.6396	0.1493	0.9938	0.0016	0.0046	0.3186
29	258.24	12.90	0.3642	0.0134	0.5159	0.1199	0.9957	0.0011	0.0032	0.6823
30	258.26	15.48	0.5048	0.0216	0.3915	0.1038	0.9964	0.0009	0.0026	1.1962
31	258.28	18.07	0.6301	0.0115	0.2875	0.0824	0.9969	0.0008	0.0023	1.9811
32	272.93	5.51	0.0782	0.0035	0.7540	0.1679	0.9761	0.0071	0.0168	0.1015
33	272.97	9.38	0.1533	0.0062	0.6933	0.1535	0.9859	0.0042	0.0099	0.2167
34	272.92	13.70	0.2405	0.0088	0.6179	0.1417	0.9904	0.0028	0.0068	0.3776
35	272.91	18.30	0.3639	0.0118	0.5202	0.1160	0.9928	0.0021	0.0051	0.6843
36	272.88	24.18	0.5290	0.0125	0.3718	0.0992	0.9946	0.0016	0.0038	1.3173
37	288.07	5.33	0.0523	0.0024	0.7763	0.1714	0.9450	0.0182	0.0368	0.0661
38	288.04	10.05	0.1110	0.0048	0.7323	0.1568	0.9709	0.0096	0.0195	0.1500
39	288.04	16.59	0.2036	0.0078	0.6538	0.1426	0.9824	0.0058	0.0118	0.3065
40	288.05	23.04	0.3112	0.0103	0.5650	0.1238	0.9873	0.0042	0.0085	0.5415
41	288.08	28.72	0.4138	0.0161	0.4707	0.1155	0.9898	0.0034	0.0068	0.8358
42	288.07	34.98	0.5607	0.0176	0.3466	0.0928	0.9916	0.0028	0.0056	1.4960
43	288.09	39.13	0.6637	0.0114	0.2617	0.0746	0.9925	0.0025	0.0050	2.2968
44	298.21	5.17	0.0409	0.0019	0.7862	0.1729	0.9077	0.0326	0.0596	0.0511
45	298.26	11.35	0.1067	0.0056	0.7261	0.1672	0.9579	0.0149	0.0272	0.1424

Tabelle A.7: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–25: $X_{Ac} = 0.0613$ und Messungen 26–50: $X_{Ac} = 0.2364$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MeOH}	x_{Ac}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	y_{Ac}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
46	298.24	17.34	0.1671	0.0077	0.6741	0.1589	0.9724	0.0097	0.0178	0.2386
47	298.19	23.33	0.2381	0.0089	0.6171	0.1448	0.9796	0.0072	0.0132	0.3718
48	298.18	29.25	0.3197	0.0111	0.5476	0.1328	0.9837	0.0058	0.0105	0.5570
49	298.18	35.74	0.4046	0.0128	0.4681	0.1273	0.9867	0.0047	0.0086	0.7952
50	298.25	41.18	0.5221	0.0181	0.3760	0.1019	0.9884	0.0041	0.0075	1.2790

Tabelle A.8: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–20: $X_{Ac} = 0.0613$ und Messungen 21–40: $X_{Ac} = 0.2364$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MeOH}	x_{Ac}
1	258.32	2.09	0.0399	0.0067	0.9046	0.0555
2	258.34	4.18	0.0795	0.0095	0.8673	0.0532
3	258.35	5.95	0.1147	0.0116	0.8342	0.0511
4	258.37	7.96	0.1559	0.0134	0.7953	0.0488
5	258.35	9.53	0.1836	0.0151	0.7692	0.0472
6	272.97	2.18	0.0306	0.0091	0.9134	0.0560
7	273.02	4.21	0.0559	0.0119	0.8896	0.0545
8	273.04	6.31	0.0833	0.0137	0.8637	0.0529
9	273.04	8.56	0.1133	0.0165	0.8355	0.0512
10	273.05	10.49	0.1398	0.0184	0.8105	0.0497
11	288.18	2.12	0.0242	0.0127	0.9195	0.0564
12	288.17	4.22	0.0419	0.0172	0.9028	0.0553
13	288.18	6.51	0.0621	0.0202	0.8837	0.0542
14	288.17	8.37	0.0796	0.0224	0.8672	0.0532
15	288.18	10.47	0.0997	0.0241	0.8483	0.0520
16	298.21	2.19	0.0202	0.0131	0.9232	0.0566
17	298.31	4.77	0.0377	0.0178	0.9068	0.0556
18	298.33	7.14	0.0551	0.0210	0.8903	0.0546
19	298.33	8.97	0.0693	0.0235	0.8770	0.0538
20	298.34	12.21	0.0946	0.0253	0.8531	0.0523
21	258.31	2.06	0.0455	0.0072	0.7720	0.1825
22	258.29	4.07	0.0906	0.0102	0.7355	0.1739

Tabelle A.8: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Aceton nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–20: $X_{Ac} = 0.0613$ und Messungen 21–40: $X_{Ac} = 0.2364$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MeOH}	x_{Ac}
23	258.33	6.02	0.1356	0.0125	0.6991	0.1653
24	258.35	7.83	0.1803	0.0145	0.6630	0.1568
25	258.34	9.27	0.2175	0.0163	0.6329	0.1496
26	272.98	2.23	0.0365	0.0101	0.7792	0.1842
27	273.02	4.21	0.0663	0.0134	0.7551	0.1785
28	273.01	6.20	0.0974	0.0153	0.7300	0.1726
29	273.05	8.34	0.1313	0.0184	0.7026	0.1661
30	273.02	10.04	0.1597	0.0205	0.6796	0.1607
31	288.08	2.70	0.0353	0.0137	0.7803	0.1845
32	288.15	4.69	0.0557	0.0186	0.7637	0.1806
33	288.16	6.11	0.0711	0.0220	0.7513	0.1776
34	288.19	8.86	0.1026	0.0243	0.7258	0.1716
35	288.19	10.86	0.1259	0.0260	0.7069	0.1671
36	298.22	2.13	0.0235	0.0141	0.7898	0.1867
37	298.32	4.61	0.0434	0.0191	0.7737	0.1829
38	298.34	6.28	0.0581	0.0227	0.7618	0.1801
39	298.34	8.15	0.0751	0.0254	0.7481	0.1769
40	298.34	10.46	0.0966	0.0274	0.7307	0.1728

A.5 Monoglyme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Monoglyme dargestellt.

Tabelle A.9: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme nach der *Analytischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MG}	y_{CO_2}	y_{MG}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
1	273.04	6.17	0.2366	0.0163	0.7634	0.9963	0.0037	0.1514
2	273.03	8.37	0.3293	0.0198	0.6707	0.9972	0.0028	0.2398
3	273.06	10.78	0.4469	0.0225	0.5531	0.9979	0.0021	0.3946
4	273.04	14.14	0.4853	0.0229	0.5147	0.9984	0.0016	0.4605
5	273.03	15.94	0.5289	0.0270	0.4712	0.9985	0.0015	0.5481

Tabelle A.9: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme nach der *Analytischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	y_{CO_2}	y_{MG}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
6	273.04	20.37	0.6191	0.0236	0.3810	0.9989	0.0011	0.7935
7	273.03	25.03	0.7565	0.0168	0.2435	0.9991	0.0009	1.5172
8	298.38	5.20	0.1113	0.0090	0.8887	0.9820	0.0180	0.0612
9	298.36	8.38	0.1813	0.0134	0.8188	0.9888	0.0112	0.1081
10	298.36	10.08	0.2277	0.0182	0.7723	0.9907	0.0093	0.1440
11	298.31	10.74	0.2535	0.0171	0.7466	0.9913	0.0087	0.1658
12	298.36	12.48	0.2475	0.0169	0.7525	0.9925	0.0075	0.1606
13	298.40	12.52	0.2713	0.0181	0.7288	0.9925	0.0075	0.1818
14	298.40	14.05	0.2757	0.0183	0.7244	0.9933	0.0067	0.1859
15	298.35	15.25	0.2946	0.0198	0.7054	0.9939	0.0061	0.2040
16	298.33	15.38	0.3939	0.0216	0.6061	0.9939	0.0061	0.3174
17	298.38	17.52	0.3771	0.0215	0.6230	0.9946	0.0054	0.2956
18	298.41	19.69	0.4522	0.0226	0.5478	0.9952	0.0048	0.4031
19	298.28	20.12	0.4637	0.0226	0.5364	0.9954	0.0046	0.4222
20	298.36	22.99	0.5135	0.0235	0.4865	0.9959	0.0041	0.5155
21	298.35	24.64	0.5225	0.0229	0.4776	0.9962	0.0038	0.5343
22	298.39	26.78	0.5776	0.0232	0.4225	0.9965	0.0035	0.6676
23	298.27	29.49	0.6193	0.0213	0.3807	0.9968	0.0032	0.7944
24	298.37	30.91	0.6432	0.0226	0.3569	0.9970	0.0030	0.8801
25	298.39	34.58	0.6718	0.0228	0.3282	0.9973	0.0027	0.9996
26	298.38	38.82	0.7199	0.0183	0.2802	0.9976	0.0024	1.2547
27	298.36	44.25	0.7978	0.0145	0.2022	0.9979	0.0021	1.9268
28	333.34	6.13	0.0720	0.0060	0.9280	0.9296	0.0704	0.0379
29	333.39	11.02	0.1264	0.0100	0.8736	0.9608	0.0392	0.0707
30	333.32	15.26	0.1733	0.0130	0.8267	0.9717	0.0283	0.1024
31	333.38	20.13	0.2260	0.0160	0.7740	0.9785	0.0215	0.1426
32	333.32	25.76	0.2979	0.0190	0.7021	0.9833	0.0167	0.2072
33	333.38	30.23	0.3591	0.0208	0.6410	0.9857	0.0143	0.2736
34	333.37	36.36	0.4185	0.0219	0.5815	0.9881	0.0119	0.3515
35	333.33	40.03	0.4653	0.0224	0.5348	0.9892	0.0108	0.4249
36	333.38	44.38	0.5318	0.0234	0.4682	0.9903	0.0097	0.5547
37	333.39	44.45	0.5599	0.0223	0.4402	0.9903	0.0097	0.6211
38	333.34	51.04	0.6041	0.0219	0.3959	0.9915	0.0085	0.7452
39	333.39	55.69	0.6300	0.0213	0.3700	0.9922	0.0078	0.8315

Tabelle A.10: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme nach der *Synthetischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}
1	272.94	1.49	0.0764	0.0369	0.9236
2	273.05	3.47	0.1543	0.0308	0.8457
3	273.05	5.35	0.2254	0.0247	0.7746
4	273.05	7.68	0.3043	0.0187	0.6957
5	272.99	9.96	0.3791	0.0129	0.6209
6	298.41	1.71	0.0415	0.0129	0.9585
7	298.44	4.39	0.1088	0.0187	0.8912
8	298.44	6.07	0.1509	0.0247	0.8491
9	298.45	7.97	0.1961	0.0308	0.8039
10	298.45	9.77	0.2375	0.0369	0.7625
11	333.45	2.91	0.0313	0.0134	0.9687
12	333.43	4.99	0.0598	0.0200	0.9402
13	333.43	7.49	0.0934	0.0262	0.9066
14	333.42	10.07	0.1274	0.0323	0.8726

A.6 Monoglyme/Wasser

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Monoglyme/Wasser dargestellt.

Tabelle A.11: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–12: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 13–18: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{MG}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	298.37	8.09	0.1400	0.0188	0.7162	0.1438	0.9844	0.0116	0.0040	0.0918
2	298.37	12.02	0.2467	0.0109	0.6273	0.1259	0.9895	0.0078	0.0027	0.1847
3	298.35	14.94	0.2880	0.0170	0.5933	0.1187	0.9916	0.0063	0.0021	0.2279
4	298.40	15.96	0.3374	0.0207	0.5518	0.1108	0.9921	0.0059	0.0020	0.2870
5	298.36	20.68	0.4059	0.0218	0.4948	0.0993	0.9939	0.0045	0.0016	0.3852
6	298.34	25.50	0.4924	0.0237	0.4227	0.0849	0.9951	0.0037	0.0013	0.5470
7	298.38	30.17	0.5929	0.0220	0.3390	0.0681	0.9958	0.0031	0.0011	0.8210
8	333.33	10.00	0.0978	0.0080	0.7514	0.1508	0.9367	0.0431	0.0201	0.0611

Tabelle A.11: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–12: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 13–18: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{MG}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
9	333.31	20.70	0.2178	0.0155	0.6514	0.1307	0.9695	0.0208	0.0097	0.1570
10	333.38	30.13	0.3449	0.0205	0.5456	0.1095	0.9790	0.0143	0.0067	0.2968
11	333.33	40.27	0.4582	0.0237	0.4512	0.0906	0.9843	0.0107	0.0050	0.4767
12	333.38	49.68	0.5550	0.0223	0.3706	0.0744	0.9872	0.0087	0.0041	0.7032
13	298.31	7.09	0.0848	0.0071	0.5859	0.3293	0.9823	0.0132	0.0045	0.0635
14	298.33	10.73	0.1299	0.0104	0.5570	0.3131	0.9883	0.0087	0.0030	0.1024
15	298.28	15.98	0.2470	0.0168	0.4820	0.2710	0.9922	0.0058	0.0020	0.2249
16	333.32	15.08	0.1044	0.0084	0.5736	0.3220	0.9581	0.0286	0.0133	0.0799
17	333.34	23.97	0.1893	0.0139	0.5192	0.2915	0.9736	0.0180	0.0084	0.1600
18	333.39	31.29	0.2466	0.0169	0.4825	0.2709	0.9797	0.0138	0.0064	0.2244

Tabelle A.12: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–11: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 12–23: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
1	298.24	1.85	0.0267	0.0220	0.8109	0.1624
2	298.29	3.76	0.0582	0.0302	0.7846	0.1571
3	298.37	6.26	0.0984	0.0356	0.7512	0.1504
4	298.35	8.15	0.1180	0.0401	0.7348	0.1472
5	298.36	9.84	0.1438	0.0436	0.7134	0.1429
6	333.22	3.05	0.0195	0.0218	0.8166	0.1640
7	333.34	5.18	0.0429	0.0303	0.7971	0.1600
8	333.37	6.48	0.0575	0.0368	0.7849	0.1576
9	333.39	8.72	0.0819	0.0417	0.7646	0.1535
10	333.39	10.16	0.0975	0.0459	0.7516	0.1509
11	333.40	11.19	0.1082	0.0497	0.7426	0.1491
12	298.38	2.16	0.0232	0.0180	0.6253	0.3515
13	298.42	4.69	0.0547	0.0246	0.6051	0.3402
14	298.42	6.27	0.0749	0.0294	0.5922	0.3329
15	298.39	8.11	0.0984	0.0330	0.5771	0.3244
16	298.41	9.97	0.1198	0.0359	0.5634	0.3167

Tabelle A.12: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–11: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 12–23: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
17	333.25	2.56	0.0111	0.0172	0.6333	0.3556
18	333.35	4.46	0.0253	0.0240	0.6242	0.3505
19	333.39	6.77	0.0428	0.0288	0.6130	0.3442
20	333.37	9.41	0.0632	0.0325	0.5999	0.3369
21	333.40	12.07	0.0830	0.0355	0.5872	0.3298
22	333.41	12.73	0.0882	0.0384	0.5839	0.3279
23	333.41	15.02	0.1057	0.0418	0.5727	0.3216

A.7 Diglyme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Diglyme dargestellt.

Tabelle A.13: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme nach der *Analytischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	y_{CO_2}	y_{DG}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	273.04	6.46	0.2743	0.0208	0.7258	1.0000	0.0000	0.1240
2	273.04	10.23	0.4125	0.0234	0.5876	1.0000	0.0000	0.2303
3	273.05	13.27	0.5211	0.0246	0.4789	1.0000	0.0000	0.3569
4	273.06	17.00	0.6315	0.0257	0.3685	1.0000	0.0000	0.5621
5	273.09	19.23	0.6895	0.0205	0.3105	1.0000	0.0000	0.7284
6	273.07	22.66	0.7722	0.0168	0.2278	1.0000	0.0000	1.1119
7	298.42	6.92	0.1705	0.0130	0.8295	0.9997	0.0003	0.0674
8	298.37	11.64	0.2562	0.0178	0.7438	0.9998	0.0002	0.1130
9	298.45	17.05	0.3658	0.0223	0.6343	0.9999	0.0001	0.1892
10	298.35	22.10	0.4403	0.0226	0.5597	0.9999	0.0001	0.2580
11	298.35	23.26	0.4916	0.0235	0.5084	0.9999	0.0001	0.3172
12	298.33	29.10	0.5944	0.0221	0.4056	0.9999	0.0001	0.4807
13	298.39	36.29	0.7011	0.0194	0.2989	0.9999	0.0001	0.7694
14	313.42	7.08	0.1317	0.0105	0.8683	0.9992	0.0008	0.0498
15	313.42	12.33	0.2152	0.0155	0.7848	0.9995	0.0005	0.0899
16	313.41	17.41	0.3009	0.0195	0.6991	0.9997	0.0003	0.1412

Tabelle A.13: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme nach der *Analytischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	y_{CO_2}	y_{DG}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
17	313.43	26.06	0.4298	0.0225	0.5702	0.9998	0.0002	0.2472
18	313.42	31.18	0.4864	0.0229	0.5136	0.9998	0.0002	0.3106
19	313.41	37.74	0.5725	0.0224	0.4275	0.9998	0.0002	0.4393
20	313.43	42.85	0.6276	0.0215	0.3724	0.9999	0.0001	0.5528
21	313.38	48.10	0.6930	0.0195	0.3070	0.9999	0.0001	0.7404
22	333.30	7.45	0.1114	0.0092	0.8886	0.9975	0.0025	0.0411
23	333.34	15.10	0.1927	0.0144	0.8074	0.9987	0.0013	0.0783
24	333.37	23.53	0.2827	0.0187	0.7173	0.9992	0.0008	0.1293
25	333.35	30.33	0.3552	0.0211	0.6449	0.9994	0.0006	0.1807
26	333.34	38.14	0.4532	0.0227	0.5468	0.9995	0.0005	0.2719
27	333.36	44.64	0.5117	0.0229	0.4883	0.9996	0.0004	0.3437
28	333.34	53.78	0.5884	0.0222	0.4116	0.9996	0.0004	0.4689

Tabelle A.14: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme nach der *Synthetischen Methode*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}
1	273.01	2.48	0.1355	0.0299	0.8645
2	273.04	4.01	0.1972	0.0420	0.8028
3	273.06	4.93	0.2309	0.0512	0.7691
4	272.99	7.42	0.3217	0.0553	0.6783
5	273.04	9.79	0.3953	0.0626	0.6047
6	298.31	1.91	0.0598	0.0282	0.9402
7	298.40	3.94	0.1090	0.0385	0.8910
8	298.40	5.25	0.1404	0.0464	0.8596
9	298.40	7.56	0.1932	0.0516	0.8068
10	298.40	8.76	0.2193	0.0564	0.7807
11	313.41	2.52	0.0621	0.0314	0.9379
12	313.46	4.61	0.0997	0.0439	0.9003
13	313.47	6.94	0.1432	0.0524	0.8568
14	313.46	8.78	0.1769	0.0593	0.8231
15	313.47	10.57	0.2080	0.0649	0.7920
16	333.25	2.39	0.0432	0.0288	0.9568

Tabelle A.14: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme nach der *Synthetischen Methode (Fortsetzung)*

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}
17	333.36	4.08	0.0652	0.0405	0.9348
18	333.38	5.88	0.0895	0.0490	0.9105
19	333.38	7.81	0.1163	0.0558	0.8837
20	333.38	10.17	0.1480	0.0612	0.8520

A.8 Diglyme/Wasser

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Diglyme/Wasser dargestellt.

Tabelle A.15: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–13: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 14–29: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{DG}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	298.23	5.44	0.1192	0.0100	0.7346	0.1462	0.9938	0.0004	0.0059	0.0519
2	298.27	10.10	0.2046	0.0151	0.6634	0.1320	0.9966	0.0002	0.0032	0.0985
3	298.21	14.90	0.2916	0.0196	0.5909	0.1176	0.9977	0.0001	0.0021	0.1577
4	298.27	21.46	0.4153	0.0224	0.4877	0.0971	0.9984	0.0001	0.0015	0.2720
5	298.20	25.71	0.4984	0.0232	0.4183	0.0832	0.9987	0.0001	0.0012	0.3807
6	298.26	31.57	0.6096	0.0220	0.3256	0.0648	0.9989	0.0001	0.0010	0.5981
7	333.32	5.93	0.0847	0.0073	0.7630	0.1523	0.9629	0.0032	0.0339	0.0355
8	333.29	11.91	0.1355	0.0109	0.7207	0.1438	0.9816	0.0016	0.0169	0.0601
9	333.33	17.51	0.1856	0.0139	0.6789	0.1355	0.9874	0.0011	0.0115	0.0873
10	333.30	23.01	0.2388	0.0169	0.6346	0.1266	0.9905	0.0008	0.0087	0.1202
11	333.35	31.07	0.3144	0.0199	0.5715	0.1141	0.9929	0.0006	0.0065	0.1758
12	333.31	37.26	0.3826	0.0217	0.5147	0.1027	0.9941	0.0005	0.0054	0.2375
13	333.35	43.69	0.4426	0.0228	0.4647	0.0927	0.9950	0.0004	0.0046	0.3043
14	298.33	6.03	0.1009	0.0090	0.5765	0.3226	0.9943	0.0004	0.0053	0.0534
15	298.29	11.27	0.1676	0.0131	0.5338	0.2987	0.9970	0.0002	0.0028	0.0958
16	298.33	16.08	0.2074	0.0156	0.5082	0.2844	0.9979	0.0001	0.0020	0.1245
17	298.29	21.47	0.3210	0.0202	0.4354	0.2436	0.9984	0.0001	0.0015	0.2250
18	298.35	26.27	0.3868	0.0246	0.3932	0.2200	0.9987	0.0001	0.0012	0.3001

Tabelle A.15: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme/Wasser nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–13: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 14–29: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	y_{CO_2}	y_{DG}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
19	298.29	31.68	0.4509	0.0227	0.3521	0.1970	0.9989	0.0001	0.0010	0.3907
21	333.33	6.01	0.0690	0.0059	0.5968	0.3342	0.9634	0.0032	0.0335	0.0353
20	333.32	8.12	0.0778	0.0068	0.5914	0.3308	0.9729	0.0023	0.0248	0.0401
22	333.29	12.37	0.1078	0.0088	0.5719	0.3203	0.9822	0.0015	0.0162	0.0575
23	333.35	16.74	0.1407	0.0112	0.5508	0.3085	0.9868	0.0011	0.0120	0.0780
24	333.30	22.39	0.1877	0.0140	0.5207	0.2916	0.9902	0.0008	0.0090	0.1099
25	333.35	26.85	0.2196	0.0161	0.5003	0.2802	0.9918	0.0007	0.0075	0.1339
26	333.30	32.20	0.2705	0.0182	0.4676	0.2619	0.9932	0.0006	0.0062	0.1765
27	333.35	37.17	0.3072	0.0199	0.4441	0.2487	0.9941	0.0005	0.0054	0.2110
28	333.30	43.99	0.3548	0.0213	0.4136	0.2316	0.9950	0.0004	0.0046	0.2617
29	333.37	48.67	0.3960	0.0219	0.3872	0.2168	0.9955	0.0004	0.0041	0.3120

Tabelle A.16: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 11–20: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
1	298.17	2.19	0.0576	0.0268	0.7863	0.1561
2	298.33	4.25	0.0963	0.0370	0.7540	0.1497
3	298.34	6.22	0.1349	0.0440	0.7218	0.1433
4	298.34	8.34	0.1765	0.0492	0.6871	0.1364
5	298.34	10.13	0.2096	0.0534	0.6595	0.1309
6	333.19	1.54	0.0155	0.0257	0.8213	0.1632
7	333.29	3.31	0.0354	0.0355	0.8047	0.1599
8	333.31	5.73	0.0635	0.0424	0.7812	0.1553
9	333.31	7.93	0.0894	0.0480	0.7596	0.1510
10	333.31	9.79	0.1109	0.0527	0.7416	0.1474
11	298.11	2.63	0.0457	0.0240	0.6114	0.3430
12	298.25	4.32	0.0690	0.0335	0.5964	0.3346
13	298.28	5.92	0.0907	0.0404	0.5825	0.3268
14	298.29	7.84	0.1182	0.0456	0.5649	0.3169
15	298.30	10.00	0.1495	0.0496	0.5448	0.3056
16	333.23	1.81	0.0174	0.0213	0.6295	0.3531

Tabelle A.16: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Diglyme/Wasser nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.20$ und Messungen 11–20: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{DG}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
17	333.29	3.88	0.0332	0.0295	0.6194	0.3474
18	333.30	5.92	0.0502	0.0355	0.6085	0.3413
19	333.32	8.03	0.0687	0.0402	0.5966	0.3347
20	333.31	10.13	0.0866	0.0442	0.5852	0.3283

A.9 Monoglyme/Diglyme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Monoglyme/Diglyme dargestellt.

Tabelle A.17: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Diglyme nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–22: $X_{\text{DG}} = 0.33$, Messungen 23–42: $X_{\text{DG}} = 1.00$ und Messungen 43–63: $X_{\text{DG}} = 3.00$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MG}	x_{DG}	y_{CO_2}	y_{MG}	y_{DG}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
1	273.03	5.65	0.2232	0.0163	0.5783	0.1985	0.9959	0.0041	0.0001	0.1247
2	272.95	8.84	0.3346	0.0225	0.4983	0.1671	0.9974	0.0026	0.0000	0.2187
3	272.98	12.06	0.4703	0.0214	0.3946	0.1351	0.9981	0.0019	0.0000	0.3855
4	272.92	14.92	0.5680	0.0211	0.3239	0.1082	0.9984	0.0015	0.0000	0.5719
5	272.96	17.69	0.6368	0.0195	0.2721	0.0912	0.9987	0.0013	0.0000	0.7624
6	272.91	20.82	0.7059	0.0175	0.2192	0.0750	0.9989	0.0011	0.0000	1.0419
7	272.98	22.52	0.7398	0.0164	0.1940	0.0662	0.9990	0.0010	0.0000	1.2349
8	298.26	6.44	0.1389	0.0129	0.6339	0.2272	0.9852	0.0145	0.0003	0.0698
9	298.30	11.47	0.2537	0.0160	0.5633	0.1829	0.9917	0.0081	0.0002	0.1483
10	298.23	16.39	0.3691	0.0201	0.4778	0.1532	0.9942	0.0057	0.0001	0.2554
11	298.30	21.50	0.4586	0.0210	0.4069	0.1345	0.9956	0.0043	0.0001	0.3689
12	298.25	26.23	0.5497	0.0210	0.3391	0.1113	0.9964	0.0036	0.0001	0.5318
13	298.30	31.70	0.6423	0.0195	0.2702	0.0875	0.9970	0.0029	0.0001	0.7832
14	298.24	35.90	0.6996	0.0202	0.2266	0.0738	0.9973	0.0026	0.0001	1.0154
15	298.33	39.40	0.7443	0.0166	0.1915	0.0642	0.9976	0.0024	0.0001	1.2661
16	333.31	8.72	0.1012	0.0078	0.6857	0.2131	0.9484	0.0495	0.0022	0.0493
17	333.36	16.70	0.2016	0.0137	0.6110	0.1874	0.9730	0.0259	0.0011	0.1106

Tabelle A.17: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Diglyme nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–22: $X_{DG} = 0.33$, Messungen 23–42: $X_{DG} = 1.00$ und Messungen 43–63: $X_{DG} = 3.00$
(Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MG}	x_{DG}	y_{CO_2}	y_{MG}	y_{DG}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
18	333.36	24.88	0.3020	0.0182	0.5313	0.1668	0.9819	0.0174	0.0008	0.1892
19	333.32	33.46	0.3972	0.0203	0.4555	0.1472	0.9865	0.0129	0.0006	0.2875
20	333.36	39.65	0.4487	0.0209	0.4159	0.1354	0.9886	0.0109	0.0005	0.3549
21	333.33	46.81	0.5233	0.0211	0.3586	0.1181	0.9904	0.0092	0.0004	0.4782
22	333.36	53.44	0.5903	0.0204	0.3094	0.1005	0.9916	0.0081	0.0004	0.6280
23	273.02	5.76	0.2363	0.0148	0.3983	0.3655	0.9959	0.0040	0.0000	0.1224
24	272.96	9.08	0.3799	0.0200	0.3256	0.2946	0.9974	0.0025	0.0000	0.2428
25	273.01	12.27	0.4629	0.0212	0.2808	0.2564	0.9981	0.0019	0.0000	0.3412
26	272.95	15.55	0.5696	0.0196	0.2257	0.2047	0.9985	0.0015	0.0000	0.5244
27	273.00	18.76	0.6609	0.0207	0.1774	0.1617	0.9988	0.0012	0.0000	0.7719
28	272.95	21.20	0.7238	0.0160	0.1452	0.1310	0.9989	0.0011	0.0000	1.0389
29	272.98	22.62	0.7504	0.0148	0.1313	0.1183	0.9990	0.0010	0.0000	1.1920
30	298.35	9.30	0.2101	0.0131	0.4064	0.3835	0.9897	0.0101	0.0002	0.1050
31	298.31	16.02	0.3684	0.0187	0.3245	0.3071	0.9940	0.0058	0.0001	0.2301
32	298.36	20.56	0.4723	0.0195	0.2733	0.2544	0.9953	0.0046	0.0001	0.3537
33	298.30	26.08	0.5741	0.0192	0.2184	0.2075	0.9963	0.0036	0.0001	0.5317
34	298.35	30.17	0.6401	0.0181	0.1849	0.1750	0.9968	0.0031	0.0001	0.7018
35	298.30	34.52	0.6962	0.0166	0.1558	0.1481	0.9972	0.0027	0.0001	0.9035
36	298.37	41.87	0.7871	0.0131	0.1087	0.1041	0.9977	0.0022	0.0001	1.4577
37	333.36	6.56	0.0837	0.0060	0.4758	0.4406	0.9312	0.0659	0.0029	0.0361
38	333.33	13.85	0.1774	0.0114	0.4318	0.3908	0.9675	0.0312	0.0014	0.0855
39	333.37	23.32	0.2912	0.0162	0.3699	0.3390	0.9807	0.0185	0.0008	0.1626
40	333.32	31.21	0.3906	0.0187	0.3177	0.2917	0.9856	0.0138	0.0006	0.2537
41	333.35	39.72	0.4844	0.0196	0.2683	0.2473	0.9887	0.0109	0.0005	0.3717
42	333.32	51.33	0.5959	0.0189	0.2088	0.1954	0.9912	0.0084	0.0004	0.5824
43	272.97	6.33	0.2517	0.0152	0.2047	0.5435	0.9963	0.0036	0.0000	0.1212
44	272.92	9.24	0.3827	0.0191	0.1671	0.4502	0.9975	0.0025	0.0000	0.2232
45	272.97	12.20	0.4978	0.0214	0.1380	0.3642	0.9981	0.0019	0.0000	0.3574
46	272.92	14.99	0.5665	0.0198	0.1173	0.3162	0.9984	0.0015	0.0000	0.4704
47	272.96	18.25	0.6470	0.0194	0.0948	0.2582	0.9987	0.0013	0.0000	0.6593
48	272.93	21.07	0.7191	0.0179	0.0765	0.2044	0.9989	0.0011	0.0000	0.9222
49	272.95	24.23	0.7857	0.0138	0.0584	0.1559	0.9990	0.0009	0.0000	1.3208

Tabelle A.17: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Diglyme nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–22: $X_{DG} = 0.33$, Messungen 23–42: $X_{DG} = 1.00$ und Messungen 43–63: $X_{DG} = 3.00$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MG}	x_{DG}	y_{CO_2}	y_{MG}	y_{DG}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
50	298.38	6.20	0.1469	0.0104	0.2167	0.6364	0.9845	0.0151	0.0003	0.0616
51	298.30	12.85	0.2912	0.0169	0.1900	0.5188	0.9926	0.0073	0.0002	0.1478
52	298.35	18.61	0.4187	0.0201	0.1564	0.4249	0.9949	0.0050	0.0001	0.2592
53	298.28	24.18	0.5108	0.0206	0.1316	0.3576	0.9961	0.0039	0.0001	0.3757
54	298.34	30.31	0.6033	0.0198	0.1048	0.2919	0.9968	0.0031	0.0001	0.5462
55	298.31	35.05	0.6844	0.0183	0.0832	0.2324	0.9973	0.0027	0.0001	0.7787
56	298.31	40.68	0.7632	0.0154	0.0620	0.1749	0.9976	0.0023	0.0001	1.1561
57	333.29	6.55	0.0928	0.0068	0.2472	0.6601	0.9313	0.0658	0.0029	0.0368
58	333.34	15.45	0.1963	0.0133	0.2183	0.5855	0.9708	0.0279	0.0012	0.0879
59	333.29	25.11	0.3179	0.0178	0.1865	0.4956	0.9821	0.0172	0.0008	0.1680
60	333.34	33.47	0.4081	0.0194	0.1600	0.4320	0.9865	0.0129	0.0006	0.2481
61	333.36	33.58	0.4087	0.0195	0.1586	0.4327	0.9866	0.0129	0.0006	0.2486
62	333.29	41.62	0.4906	0.0202	0.1369	0.3725	0.9892	0.0103	0.0005	0.3465
63	333.28	51.92	0.5846	0.0195	0.1105	0.3050	0.9913	0.0083	0.0004	0.5057

Tabelle A.18: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Diglyme nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–15: $X_{DG} = 0.33$, Messungen 16–29: $X_{DG} = 1.00$ und Messungen 30–44: $X_{DG} = 3.00$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MG}	x_{DG}
1	273.03	1.52	0.0829	0.0225	0.6880	0.2291
2	273.02	3.09	0.1424	0.0301	0.6433	0.2142
3	273.03	5.03	0.2181	0.0341	0.5866	0.1953
4	273.06	7.78	0.3150	0.0386	0.5138	0.1711
5	273.01	9.82	0.3816	0.0430	0.4639	0.1545
6	298.32	2.01	0.0599	0.0251	0.7052	0.2348
7	298.33	3.89	0.0991	0.0344	0.6759	0.2251
8	298.33	5.88	0.1428	0.0406	0.6431	0.2141
9	298.34	7.97	0.1880	0.0450	0.6092	0.2028
10	298.34	9.99	0.2282	0.0483	0.5790	0.1928
11	333.19	2.36	0.0402	0.0267	0.7200	0.2398
12	333.28	4.62	0.0641	0.0371	0.7021	0.2338

Tabelle A.18: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Monoglyme/Diglyme nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–15: $X_{DG} = 0.33$, Messungen 16–29: $X_{DG} = 1.00$ und Messungen 30–44: $X_{DG} = 3.00$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MG}	x_{DG}
13	333.29	6.24	0.0847	0.0449	0.6867	0.2287
14	333.30	8.35	0.1120	0.0508	0.6662	0.2219
15	333.30	9.91	0.1320	0.0559	0.6511	0.2168
16	273.05	1.43	0.0808	0.0255	0.4596	0.4596
17	273.01	2.87	0.1355	0.0346	0.4323	0.4323
18	273.03	5.13	0.2225	0.0391	0.3888	0.3887
19	273.06	6.94	0.2858	0.0457	0.3571	0.3571
20	273.01	9.03	0.3569	0.0492	0.3216	0.3216
21	298.24	2.21	0.0682	0.0264	0.4659	0.4658
22	298.31	3.63	0.1000	0.0370	0.4500	0.4500
23	298.32	6.08	0.1555	0.0432	0.4223	0.4222
24	298.32	7.82	0.1947	0.0482	0.4027	0.4026
25	298.33	9.75	0.2356	0.0518	0.3822	0.3822
26	333.30	2.00	0.0367	0.0288	0.4816	0.4816
27	333.37	4.44	0.0668	0.0397	0.4666	0.4666
28	333.39	6.85	0.0988	0.0475	0.4506	0.4506
29	333.38	9.43	0.1321	0.0535	0.4339	0.4339
30	273.06	1.61	0.0911	0.0275	0.2272	0.6817
31	273.02	3.41	0.1610	0.0368	0.2097	0.6293
32	273.02	5.45	0.2398	0.0420	0.1900	0.5701
33	273.03	7.44	0.3098	0.0492	0.1726	0.5177
34	273.02	9.32	0.3720	0.0537	0.1570	0.4710
35	298.33	2.71	0.0857	0.0319	0.2286	0.6857
36	298.32	4.18	0.1189	0.0457	0.2203	0.6608
37	298.33	5.81	0.1533	0.0554	0.2117	0.6350
38	298.34	8.05	0.2014	0.0621	0.1997	0.5989
39	298.34	10.07	0.2437	0.0674	0.1891	0.5672
40	333.17	2.14	0.0435	0.0330	0.2391	0.7174
41	333.28	4.77	0.0719	0.0460	0.2320	0.6961
42	333.29	6.55	0.0943	0.0559	0.2264	0.6793
43	333.30	8.02	0.1123	0.0642	0.2219	0.6658
44	333.30	9.92	0.1362	0.0710	0.2160	0.6479

A.10 Methanol/Monoglyme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Stoffsystems CO₂/Methanol/Monoglyme dargestellt.

Tabelle A.19: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Monoglyme nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{MG} = 0.33$, Messungen 11–21: $X_{MG} = 1.00$ und Messungen 22–30: $X_{MG} = 3.00$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{CO_2}}$	x_{MeOH}	x_{MG}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	y_{MG}	W_{CO_2} in $\frac{kg}{kg}$
1	273.05	6.52	0.1035	0.0091	0.6600	0.2366	0.9904	0.0060	0.0036	0.1073
2	273.04	11.32	0.2179	0.0162	0.5810	0.2011	0.9945	0.0035	0.0020	0.2610
3	273.06	15.78	0.3163	0.0223	0.5020	0.1817	0.9960	0.0025	0.0015	0.4289
4	273.07	20.96	0.4394	0.0255	0.4061	0.1546	0.9970	0.0019	0.0011	0.7177
5	273.05	26.00	0.6070	0.0259	0.2808	0.1123	0.9976	0.0015	0.0009	1.3974
6	298.41	8.05	0.0718	0.0062	0.6883	0.2399	0.9671	0.0212	0.0117	0.0724
7	298.39	16.05	0.1727	0.0135	0.6195	0.2078	0.9835	0.0106	0.0058	0.1970
8	298.43	23.99	0.3014	0.0204	0.5268	0.1718	0.9890	0.0071	0.0039	0.4099
9	298.36	31.17	0.3743	0.0235	0.4568	0.1689	0.9915	0.0055	0.0030	0.5517
10	298.41	35.07	0.4385	0.0248	0.4099	0.1516	0.9925	0.0049	0.0027	0.7202
11	273.04	6.67	0.1595	0.0120	0.4063	0.4342	0.9907	0.0059	0.0035	0.1346
12	273.04	11.22	0.3187	0.0202	0.3412	0.3402	0.9944	0.0035	0.0021	0.3372
13	273.02	16.04	0.4453	0.0239	0.2758	0.2790	0.9961	0.0024	0.0014	0.5767
14	273.05	20.60	0.5853	0.0250	0.1979	0.2167	0.9970	0.0019	0.0011	0.9957
15	298.40	9.87	0.1341	0.0102	0.4342	0.4318	0.9732	0.0173	0.0095	0.1117
16	298.35	9.90	0.1368	0.0105	0.4291	0.4341	0.9734	0.0172	0.0095	0.1139
17	298.43	18.80	0.2954	0.0197	0.3563	0.3484	0.9859	0.0091	0.0050	0.3037
18	298.39	19.82	0.3350	0.0211	0.3400	0.3251	0.9867	0.0086	0.0047	0.3668
19	298.39	27.93	0.4623	0.0243	0.2656	0.2721	0.9905	0.0061	0.0034	0.6160
20	298.29	29.62	0.4807	0.0246	0.2553	0.2640	0.9911	0.0057	0.0032	0.6617
21	298.43	31.42	0.4954	0.0247	0.2441	0.2605	0.9916	0.0054	0.0030	0.6966
22	273.05	6.34	0.1900	0.0178	0.2052	0.6049	0.9902	0.0062	0.0037	0.1369
23	273.05	11.96	0.4147	0.0232	0.1507	0.4346	0.9948	0.0033	0.0019	0.4148
24	273.06	16.23	0.5298	0.0250	0.1137	0.3565	0.9962	0.0024	0.0014	0.6518
25	273.07	21.12	0.6482	0.0258	0.0824	0.2694	0.9970	0.0019	0.0011	1.0598
26	298.31	8.32	0.1437	0.0109	0.2184	0.6379	0.9684	0.0204	0.0112	0.0981
27	298.28	16.89	0.3246	0.0207	0.1704	0.5051	0.9844	0.0100	0.0055	0.2802
28	298.33	23.85	0.4530	0.0240	0.1356	0.4114	0.9890	0.0071	0.0039	0.4813
29	298.43	29.11	0.5200	0.0247	0.1160	0.3640	0.9909	0.0059	0.0032	0.6266

Tabelle A.19: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Monoglyme nach der *Analytischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{\text{MG}} = 0.33$, Messungen 11–21: $X_{\text{MG}} = 1.00$ und Messungen 22–30: $X_{\text{MG}} = 3.00$
(Fortsetzung)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	x_{MG}	y_{CO_2}	y_{MeOH}	y_{MG}	W_{CO_2} in $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$
30	298.36	34.91	0.6243	0.0246	0.0869	0.2888	0.9924	0.0049	0.0027	0.9536

Tabelle A.20: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Monoglyme nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{\text{MG}} = 0.33$, Messungen 11–15: $X_{\text{MG}} = 0.50$, Messungen 16–24: $X_{\text{MG}} = 1.00$ und Messungen 25–33: $X_{\text{MG}} = 3.00$

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	x_{MG}
1	272.84	2.33	0.0491	0.0125	0.7133	0.2376
2	273.04	4.33	0.0862	0.0167	0.6855	0.2283
3	273.08	6.15	0.1173	0.0193	0.6621	0.2205
4	273.06	7.19	0.1403	0.0213	0.6449	0.2148
5	273.07	8.75	0.1709	0.0235	0.6220	0.2072
6	298.25	2.24	0.0293	0.0137	0.7279	0.2427
7	298.33	4.31	0.0505	0.0186	0.7120	0.2374
8	298.36	6.89	0.0788	0.0218	0.6909	0.2304
9	298.36	8.63	0.0986	0.0242	0.6760	0.2254
10	298.35	10.13	0.1156	0.0261	0.6632	0.2212
11	298.13	1.67	0.0172	0.0126	0.6551	0.3276
12	298.29	3.91	0.0445	0.0170	0.6369	0.3185
13	298.34	5.95	0.0701	0.0200	0.6199	0.3100
14	298.35	8.21	0.0987	0.0237	0.6008	0.3005
15	298.33	9.69	0.1175	0.0265	0.5883	0.2942
16	272.87	2.28	0.0645	0.0155	0.4678	0.4677
17	273.07	4.13	0.1132	0.0207	0.4434	0.4434
18	273.09	5.53	0.1497	0.0241	0.4252	0.4251
19	273.04	7.60	0.2033	0.0284	0.3983	0.3983
20	298.21	2.33	0.0360	0.0146	0.4820	0.4820
21	298.31	3.91	0.0595	0.0201	0.4702	0.4703
22	298.35	6.12	0.0921	0.0237	0.4539	0.4540
23	298.38	8.93	0.1337	0.0279	0.4331	0.4332
24	298.35	10.60	0.1583	0.0312	0.4208	0.4209

Tabelle A.20: Ergebnisse für das Stoffsystem CO₂/Methanol/Monoglyme nach der *Synthetischen Methode*; Messungen 1–10: $X_{\text{MG}} = 0.33$, Messungen 11–15: $X_{\text{MG}} = 0.50$, Messungen 16–24: $X_{\text{MG}} = 1.00$ und Messungen 25–33: $X_{\text{MG}} = 3.00$ (**Fortsetzung**)

Nr.	T in K	p in bar	x_{CO_2}	$u_{x_{\text{CO}_2}}$	x_{MeOH}	x_{MG}
25	272.84	2.11	0.0843	0.0195	0.2293	0.6864
26	273.05	3.90	0.1443	0.0261	0.2143	0.6415
27	273.11	6.11	0.2131	0.0323	0.1970	0.5899
28	273.13	8.05	0.2740	0.0359	0.1818	0.5442
29	298.15	1.56	0.0302	0.0178	0.2424	0.7274
30	298.30	3.85	0.0744	0.0238	0.2314	0.6942
31	298.33	5.64	0.1089	0.0281	0.2227	0.6683
32	298.35	8.01	0.1536	0.0334	0.2116	0.6348
33	298.34	9.74	0.1858	0.0375	0.2035	0.6107

Tabellenverzeichnis

3.1	Molmengen der Reinstoffe in der Gas- und Flüssigphase	42
3.2	Koeffizienten a , b , c und d der Korrelationsgleichung	44
3.3	Koeffizienten der erweiterten Antoine-Gleichung nach ASPENTECH 2016	45
3.4	Zusammensetzung der Waschmittelmischungen	56
3.5	Verwendete Chemikalien, Stoffdaten aus Gestis-Stoffdatenbank [DGUV 2017]	56
3.6	Durchgeführte Versuchsreihen zur Messung von CO ₂ -Gaslöslichkeiten	57
3.7	Einstellungen des Gaschromatographen bei der <i>Analytischen Methode</i> , Stoffsysteme siehe Tabelle 3.6	58
3.8	Farbschema für die graphische Darstellung der Messergebnisse	59
4.1	Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO ₂ /Methanol	93
4.2	Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO ₂ /Aceton	96
4.3	Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme	98
4.4	Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR beim Stoffsystem CO ₂ /Diglyme	100
4.5	Parameter für den temperaturabhängigen Binärparameter k_{ij} für die Zustandsgleichungen SRK und PR nach Gleichung (4.1)	103
4.6	Beispielhafte Löslichkeitskennwerte einer Komponente i in einem flüssigen Waschmittel	108
4.7	Henry-Koeffizienten $H_{ij}(T)$ in bar für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO ₂ -Gaslöslichkeiten	111
4.8	Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten in der Form $\ln H_{ij}(T) = a + \frac{b}{T}$ in bar mit $H_{ij}(T)$ in bar und T in K	113
4.9	Technischer Löslichkeitskoeffizient $\kappa_{ij}(T)$ für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO ₂ -Gaslöslichkeiten	114
4.10	Technischer Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{ij}(T)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$ für die durchgeführten Versuchsreihen zur Messung von CO ₂ -Gaslöslichkeiten	116
4.11	Ergebnisse des Modellprozesses in <i>Aspen HYSYS V9</i> bei einem Abtrenngrad von $\zeta_{\text{CO}_2} = 90\%$	122
A.1	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol nach der <i>Analytischen Methode</i>	129
A.2	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol nach der <i>Synthetischen Methode</i>	130

A.3	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Wasser nach der <i>Analytischen Methode</i>	131
A.4	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Wasser nach der <i>Synthetischen Methode</i>	133
A.5	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Aceton nach der <i>Analytischen Methode</i>	134
A.6	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Aceton nach der <i>Synthetischen Methode</i>	135
A.7	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Aceton nach der <i>Analytischen Methode</i>	136
A.8	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Aceton nach der <i>Synthetischen Methode</i>	138
A.9	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme nach der <i>Analytischen Methode</i>	139
A.10	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme nach der <i>Synthetischen Methode</i>	141
A.11	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme/Wasser nach der <i>Analytischen Methode</i>	141
A.12	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme/Wasser nach der <i>Synthetischen Methode</i>	142
A.13	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Diglyme nach der <i>Analytischen Methode</i>	143
A.14	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Diglyme nach der <i>Synthetischen Methode</i>	144
A.15	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Diglyme/Wasser nach der <i>Analytischen Methode</i>	145
A.16	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Diglyme/Wasser nach der <i>Synthetischen Methode</i>	146
A.17	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme/Diglyme nach der <i>Analytischen Methode</i>	147
A.18	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Monoglyme/Diglyme nach der <i>Synthetischen Methode</i>	149
A.19	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Monoglyme nach der <i>Analytischen Methode</i>	151
A.20	Ergebnisse für das Stoffsystem CO ₂ /Methanol/Monoglyme nach der <i>Synthetischen Methode</i>	152

Literatur

APPL 2012

APPL, M.: *Ammonia, 2. Production Processes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, S. 139–210.

ARBEITSGEMEINSCHAFT DRUCKBEHÄLTER (AD) 2007

ARBEITSGEMEINSCHAFT DRUCKBEHÄLTER (AD): *AD 2000-Regelwerk: Berechnung von Druckbehältern*. 10., Aufl. Handbuch Technische Regeln. Berlin: Carl Heymanns Verlag KG, Beuth Verlag GmbH, 2007.

ASPENTECH 2016

ASPENTECH: *Aspen Plus V9 Help*. Bedford, MA 01730, 2016.

BAEHR & KABELAC 2016

BAEHR, H. D. ; KABELAC, S.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. 16., aktualisierte Auflage. Berlin und Heidelberg: Springer Vieweg, 2016.

BAERNS ET AL. 2013

BAERNS, M. ; BEHR, A. ; BREHM, A. ; GMEHLING, J. ; HOFMANN, H. ; ONKEN, U. ; RENKEN, A. ; HINRICHSSEN, K.-O. ; PALKOVITS, R.: *Technische Chemie*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2013.

BAI & YEH 1997

BAI, H. ; YEH, A. C.: *Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.6 (1997), S. 2490–2493.

BELL 1999

BELL, S.: *Good Practice Guide No. 11 - The Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement*. Hrsg. von NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. 1999.

BEZANEHTAK ET AL. 2002

BEZANEHTAK, K. ; COMBES, G. B. ; DEGHANI, F. ; FOSTER, N. R. ; TOMASKO, D. L.: *Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures*. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47.2 (2002), S. 161–168.

BOLL ET AL. 2012

BOLL, W. ; HOCHGESAND, G. ; HIGMAN, C. ; SUPP, E. ; KALTEIER, P. ; MÜLLER, W.-D. ; KRIEBEL, M. ; SCHLICHTING, H. ; TANZ, H.: *Gas Production, 3. Gas Treating. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

BRODERICK & BHATTACHARYYA 2016

BRODERICK, E. M. ; BHATTACHARYYA, A.: *Mixtures of physical absorption solvents and ionic liquids for gas separation*. Patent US 9,321,005 B2. 2016.

BRUNNER ET AL. 1987

BRUNNER, E. ; HÜLTENSCHMIDT, W. ; SCHLICHTHÄRLE, G.: *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)*. The Journal of Chemical Thermodynamics 19.3 (1987), S. 273–291.

BUDWILL & SEIDEL 2017

BUDWILL, D. ; SEIDEL, A.: *Berechnungen zur Qualitätssicherung (Kalibrierung)*. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/bbz/bbz_addin.vlu/Page/vsc/de/ch/16/bbz/bbz_addin_kali2.vscml.html (besucht am 30.09.2017).

CARROLL 1991

CARROLL, J. J.: *What is Henry's Law?*: Chemical Engineering Progress 87.9 (1991), S. 48–52.

CHANG ET AL. 1998

CHANG, C. J. ; CHIU, K.-L. ; DAY, C.-Y.: *A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide*. The Journal of Supercritical Fluids 12.3 (1998), S. 223–237.

CHANG ET AL. 1997

CHANG, C. J. ; DAY, C.-Y. ; KO, C.-M. ; CHIU, K.-L.: *Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures*. Fluid Phase Equilibria 131.1-2 (1997), S. 243–258.

CHANG & ROUSSEAU 1985

CHANG, T. ; ROUSSEAU, R. W.: *Solubilities of carbon dioxide in methanol and methanol-water at high pressures: Experimental data and modeling*. Fluid Phase Equilibria 23.2-3 (1985), S. 243–258.

CHIU ET AL. 2008

CHIU, H.-Y.; LEE, M.-J.; LIN, H.-m.: *Vapor–Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone*. Journal of Chemical & Engineering Data 53.10 (2008), S. 2393–2402.

CLEVER & BATTINO 2010

CLEVER, H. L.; BATTINO, R.: *Solubility of Gases in Liquids. The experimental determination of solubilities*. Hrsg. von G. T. HEFTER; R. P. T. TOMKINS. Wiley series in solution chemistry. Chichester, West Sussex, England und Hoboken, NJ: J. Wiley & Sons, 2010, S. 99–150.

DAI ET AL. 2015

DAI, C.; WEI, W.; LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B.: *Absorption of CO₂ with methanol and ionic liquid mixture at low temperatures*. Fluid Phase Equilibria 391 (2015), S. 9–17.

DAY ET AL. 1996

DAY, C.-Y.; CHANG, C. J.; CHEN, C.-Y.: *Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures*. Journal of Chemical & Engineering Data 41.4 (1996), S. 839–843.

DESCHERMEIER 2015

DESCHERMEIER, R.: *Methodik zur Suche und Weiterentwicklung physikalischer Waschmittel*. Diss. München, 2015.

DGUV 2017

DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG E.V.: *GESTIS-Stoffdatenbank*. Berlin. URL: www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (besucht am 03.07.2017).

DEUTSCHER BUNDESTAG 2002

DEUTSCHER BUNDESTAG: *Gesetz zu dem Protokoll von Kyoto vom 11. Dezember 1997 zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (Kyoto-Protokoll)*. 2002.

DOHRN ET AL. 2012

DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPPER, S.: *Experimental methods for phase equilibria at high pressures*. Annual review of chemical and biomolecular engineering 3 (2012), S. 343–367.

ECKERT & KLAMT 2002

ECKERT, F.; KLAMT, A.: *Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach*. AIChE Journal 48.2 (2002), S. 369–385.

ESCHENBACHER 2015

ESCHENBACHER, A.: *Messung der CO₂-Gaslöslichkeit in physikalischen Waschmitteln und Überarbeitung des LabVIEW Datenerfassungsprogramms*. Forschungspraktikum (unveröffentlicht). München, 2015.

FONSECA 2010

FONSECA, J. M. S.: *Design, development and testing of new experimental equipment for the measurement of multiphase equilibrium: Ph. D. thesis*. Kgs. Lyngby: CERE - Centre for Energy Resources Engineering, DTU Chemical Engineering, 2010.

FONSECA ET AL. 2011

FONSECA, J. M.; DOHRN, R.; PEPPER, S.: *High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008)*. Fluid Phase Equilibria 300.1-2 (2011), S. 1–69.

GMEHLING & KOLBE 1992

GMEHLING, J.; KOLBE, B.: *Thermodynamik*. 2., überarb. Aufl. Weinheim: VCH, 1992.

GMEHLING ET AL. 2012

GMEHLING, J.; KOLBE, B.; KLEIBER, M.; RAREY, J. R.: *Chemical thermodynamics for process simulation*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl., 2012.

GUI ET AL. 2011

GUI, X.; TANG, Z.; FEI, W.: *Solubility of CO₂ in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15) K*. Journal of Chemical & Engineering Data 56.5 (2011), S. 2420–2429.

GUILBOT ET AL. 2000

GUILBOT, P.; VALTZ, A.; LEGENDRE, H.; RICHON, D.: *Rapid on-line sampler-injector: A reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis*. Analisis 28.5 (2000), S. 426–431.

HAMILTON 2017

HAMILTON: *Spritzen der Serie 700*. URL: www.duratec.de/Produkte/Hamilton/Katalog/serie700.pdf (besucht am 07.09.2017).

HENNI ET AL. 2005

HENNI, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A.: *Solubilities of Carbon Dioxide in Polyethylene Glycol Ethers*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 83.2 (2005), S. 358–361.

HERBERT 1956

HERBERT, W.: *Das Rectisol Verfahren zur Reinigung von Druckgasen*. Erdöl und Kohle 9 (1956), S. 77–81.

HEROLD & HIRSCHHAUSEN 2010

HEROLD, J. ; HIRSCHHAUSEN, C. von: *Hohe Unsicherheiten bei der CO₂-Abscheidung: eine Energiebrücke ins Nichts?*: DIW Wochenbericht 77.36 (2010), S. 2–7.

HUANG & RÜTHER 2009

HUANG, J. ; RÜTHER, T.: *Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview*. Australian Journal of Chemistry 62.4 (2009), S. 298–308.

JASTORFF ET AL. 2003

JASTORFF, B. ; STÖRMANN, R. ; RANKE, J. ; MÖLTER, K. ; STOCK, F. ; OBERHEITMANN, B. ; HOFFMANN, W. ; HOFFMANN, J. ; NÜCHTER, M. ; ONDRUSCHKA, B. ; FILSER, J.: *How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation*. Green Chemistry 5.2 (2003), S. 136–142.

KARADAS ET AL. 2010

KARADAS, F. ; ATILHAN, M. ; APARICIO, S.: *Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening*. Energy & Fuels 24.11 (2010), S. 5817–5828.

KATAYAMA ET AL. 1975

KATAYAMA, T. ; OHGAKI, K. ; MAEKAWA, GORO, MOTOJIRO ; NAGANO, T.: *Isothermal vapor-liquid equilibria of acetone-carbon dioxide and methanol-carbon dioxide systems at high pressures*. J. Chem. Eng. Japan 8.2 (1975), S. 89–92.

KODAMA ET AL. 2011

KODAMA, D. ; KANAKUBO, M. ; KOKUBO, M. ; HASHIMOTO, S. ; NANJO, H. ; KATO, M.: *Density, viscosity, and solubility of carbon dioxide in glymes*. Fluid Phase Equilibria 302.1-2 (2011), S. 103–108.

KOHL & NIELSEN 1997

KOHL, A. L. ; NIELSEN, R. B.: *Gas purification*. 5. ed. Chemical engineering. Houston Texas: Gulf Publ, 1997.

KONTOGEORGIS & FOLAS 2010

KONTOGEORGIS, G. M. ; FOLAS, G. K.: *Thermodynamic models for industrial applications: From classical and advanced mixing rules to association theories*. Chichester: Wiley, 2010.

KOSSMANN 2015

KOSSMANN, A. T.: *Prozessuntersuchungen zum Einfluss von Stripppkomponenten in Absorptions-Desorptions-Prozessen zur Abtrennung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen*. Diss. München: Universitätsbibliothek der TU München, 2015.

KUCKSHINRICHS & HAKE 2015

KUCKSHINRICHS, W.; HAKE, J.-F.: *Carbon capture, storage and use: Technical, economic, environmental and societal perspectives*. Cham: Springer, 2015.

LEI ET AL. 2012

LEI, Z.; QI, X.; ZHU, J.; LI, Q.; CHEN, B.: *Solubility of CO₂ in Acetone, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, and Their Mixtures*. *Journal of Chemical & Engineering Data* 57.12 (2012), S. 3458–3466.

LEI ET AL. 2010

LEI, Z.; YUAN, J.; ZHU, J.: *Solubility of CO₂ in Propanone, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, and Their Mixtures*. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.10 (2010), S. 4190–4194.

LETICA 2015

LETICA, J.: *Bestimmung von CO₂-Gaslöslichkeiten in physikalischen Waschmitteln mit Hilfe einer Phasengleichgewichtsapparatur*. Forschungspraktikum (unveröffentlicht). München, 2015.

LUCKAS & KRISSMANN 2001

LUCKAS, M.; KRISSMANN, J.: *Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2001.

LURGI GMBH 2008

LURGI GMBH: *The Rectisol® Process: Lurgi's leading technology for purification and conditioning of synthesis gas*. Frankfurt am Main, 2008.

MERSMANN ET AL. 2005

MERSMANN, A.; KIND, M.; STICHLMAIR, J.: *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. 2., wesentlich erw. und aktualisierte Aufl. *Chemische Technik Verfahrenstechnik*. Berlin: Springer, 2005.

MILLER ET AL. 2011

MILLER, M. B.; CHEN, D.-L.; LUEBKE, D. R.; JOHNSON, J. K.; ENICK, R. M.: *Critical Assessment of CO₂ Solubility in Volatile Solvents at 298.15 K*. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56.4 (2011), S. 1565–1572.

NIST 2017

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, Hrsg.: *NIST Literature Report*. 2017. URL: <http://trc.nist.gov/thermolit/> (besucht am 28.09.2017).

PALOMAR ET AL. 2011

PALOMAR, J. ; GONZALEZ-MIQUEL, M. ; POLO, A. ; RODRIGUEZ, F.: *Understanding the Physical Absorption of CO₂ in Ionic Liquids Using the COSMO-RS Method*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.6 (2011), S. 3452–3463.

PENG & ROBINSON 1976

PENG, D.-Y. ; ROBINSON, D. B.: *A New Two-Constant Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (1976), S. 59–64.

PERRY & GREEN 2008

PERRY, R. H. ; GREEN, D. W.: *Perry's chemical engineers' handbook*. 8. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2008.

PFENNIG 2004

PFENNIG, A.: *Thermodynamik der Gemische*. Engineering online library. Berlin: Springer, 2004.

POLI 2014

POLI, M.: *Bestimmung von Phasengleichgewichten*. Bachelor's Thesis (unveröffentlicht). München, 2014.

POLING ET AL. 2001

POLING, B. E. ; PRAUSNITZ, J. M. ; O'CONNELL, J. P.: *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ ET AL. 1999

PRAUSNITZ, J. M. ; AZEVEDO, E. G. d. ; LICHTENTHALER, R. N.: *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd ed. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall PTR, 1999.

REDLICH & KWONG 1948

REDLICH, O. ; KWONG, J. N. S.: *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*. *Chemical Reviews* 44.1 (1948), S. 233–244.

SACHSENHAUSER 2015

SACHSENHAUSER, T.: *Einsatz von COSMO-RS zur Berechnung thermodynamischer Größen in der Prozesstechnik*. Diss. München: Universitätsbibliothek der TU München, 2015.

SATTTLER & ADRIAN 2016

SATTTLER, K. ; ADRIAN, T.: *Thermische Trennverfahren: Aufgaben und Auslegungsbeispiele*. Zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

SATTTLER & FEINDT 1995

SATTTLER, K. ; FEINDT, H. J.: *Thermal separation processes: Principles and design*. Weinheim und New York: VCH, 1995.

SIMA ET AL. 2012

SIMA, S. ; FERIOIU, V. ; GEANĂ, D.: *New high pressure vapor-liquid equilibrium data and density predictions for carbon dioxide+ethyl acetate system*. Fluid Phase Equilibria 325 (2012), S. 45–52.

SINN 2017

SINN, H.-W.: *Buffering volatility: A study on the limits of Germany's energy revolution*. European Economic Review (2017).

SOAVE 1972

SOAVE, G.: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science 27.6 (1972), S. 1197–1203.

STANG ET AL. 2013

STANG, J. H. G. ; LØVSETH, S. W. ; STØRSET, S. Ø. ; MALVIK, B. ; REKSTAD, H.: *Accurate Measurements of CO₂ Rich Mixture Phase Equilibria Relevant for CCS Transport and Conditioning*. Energy Procedia 37 (2013), S. 2897–2903.

STEPHAN ET AL. 2010

STEPHAN, P. ; SCHABER, K. ; STEPHAN, K. ; MAYINGER, F.: *Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 15., neu bearb. Aufl. Grundlagen und technische Anwendungen; Bd. 2. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer, 2010.

STEPHAN ET AL. 2013

STEPHAN, P. ; SCHABER, K. ; STEPHAN, K. ; MAYINGER, F.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*. 19., ergänzte Aufl. 2013. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2013.

SWEENEY ET AL. 1988

SWEENEY, C. W. ; RITTER, T. J. ; MCGINLEY, E. B.: *A Strategy for screening physical solvents*. Chemical Engineering 95.9 (1988), S. 119–125.

SWENY & VALENTINE 1970

SWENY, J. W. ; VALENTINE, J. P.: *Physical Solvent Stars in Gas Treatment/Purification*. Chemical Engineering (1970).

VAN DER WAALS 1873

VAN DER WAALS, J. D.: *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand*. Sijthoff, 1873.

VDI 2013

VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN, Hrsg.: *VDI-Wärmeatlas*. 11., bearb. und erw. Aufl. VDI-Buch. Berlin: Springer Vieweg, 2013.

WEBER ET AL. 1984

WEBER, W. ; ZECK, S. ; KNAPP, H.: *Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: Apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ and CH₃OH*. Fluid Phase Equilibria 18.3 (1984), S. 253–278.

WESTMAN ET AL. 2016

WESTMAN, S. F. ; STANG, H. J. G. ; LØVSETH, S. W. ; AUSTEGARD, A. ; SNUSTAD, I. ; ERTESVÅG, I. S.: *Vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide and oxygen (CO₂ + O₂) system at the temperatures 218, 233, 253, 273, 288 and 298 K and pressures up to 14 MPa*. Fluid Phase Equilibria 421 (2016), S. 67–87.

YOU ET AL. 2008

YOU, J. K. ; PARK, H. ; YANG, S. H. ; HONG, W. H. ; SHIN, W. ; KANG, J. K. ; YI, K. B. ; KIM, J.-N.: *Influence of additives including amine and hydroxyl groups on aqueous ammonia absorbent for CO₂ capture*. The journal of physical chemistry. B 112.14 (2008), S. 4323–4328.