

**Phasengleichgewichte in komplexen,  
chemisch reagierenden Systemen:**

**$\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Salze}$  und  
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MDEA/Piperazin}$**

Vom Fachbereich

Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Viktor Ermatchkov

aus

Sankt-Petersburg/Russland

Kaiserslautern 2006

D 386



**Phasengleichgewichte in komplexen,  
chemisch reagierenden Systemen:**

**$\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Salze und}$   
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MDEA/Piperazin}$**

Vom Fachbereich

Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Viktor Ermatchkov

aus

Sankt-Petersburg/Russland

Eingereicht am: 22. März 2006

Mündliche Prüfung am: 14. Juni 2006

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer

Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

PD Dr.-Ing. Á. Pérez-Salado Kamps

Dekan: Prof. Dr.-Ing. J. Aurich



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Dr.-Ing. G. Maurer hat die Arbeit angeregt und stets engagiert betreut und unterstützt. Dafür sei ihm an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Auch möchte ich Herrn PD Dr.-Ing. Álvaro Pérez-Salado Kamps für seine Hilfsbereitschaft und seine stets bereitwillige Unterstützung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hasse danke ich für die Übernahme des Koreferates und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Auch möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanken, besonders bei Frau Monika Reim und Herrn Berthold Mrawek. Durch ihre Hilfe und freundliche Unterstützung haben sie einen wesentlichen Anteil zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie, die durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kaiserslautern, im Juni 2006

Viktor Ermatchkov



## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes und Definitionen.....	IV
Abstract.....	XI
1 Einleitung.....	1
2 Untersuchungen am System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ oder } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ .....	3
2.1 Thermodynamische Grundlagen.....	3
2.1.1 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes.....	3
2.1.2 Modellierung kalorischer Zustandsgrößen.....	13
2.2 Grundlagen der IR-Spektroskopie.....	15
2.2.1 Quantitative Infrarotspektroskopie.....	16
2.2.2 ATR-Technik.....	18
2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Spezieskonzentrationen.....	19
2.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung.....	19
2.3.2 Messungen am System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	20
2.3.3 Messungen am System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .....	22
2.4 Untersuchungen zur Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .....	29
2.4.1 Versuchsaufbau und -durchführung.....	29
2.4.2 Zusammenhang zwischen der übertragenen Wärme und der Enthalpieänderung.....	30
2.4.3 Untersuchungen am System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .....	31
2.5 Thermodynamische Modellierung.....	32
2.5.1 System $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .....	32
2.5.2 System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .....	34
2.5.3 System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	37
2.5.4 System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	39
2.5.5 Systeme $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	44
2.5.6 Systeme $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	49
2.6 Vergleich mit weiteren Literaturangaben.....	54
2.6.1 System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .....	54
2.6.2 System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	55
2.6.3 System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	55
2.6.4 Systeme $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	58
2.6.5 Systeme $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	58

3	Untersuchungen am System CO <sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H <sub>2</sub> O.....	59
3.1	Thermodynamische Grundlagen .....	59
3.2	Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....	62
3.3	<sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen am System CO <sub>2</sub> + Piperazin + Wasser.....	64
3.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung.....	64
3.3.2	Interpretation der Spektren .....	64
3.3.3	Messergebnisse/Auswertung.....	66
3.4	Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie .....	68
3.5	Untersuchungen mithilfe der Headspace-Gaschromatographie .....	70
3.5.1	Versuchsaufbau und -durchführung.....	70
3.5.2	Kalibrierung .....	72
3.5.3	Messergebnisse .....	73
3.6	Thermodynamische Modellierung .....	76
3.6.1	Binäre Systeme CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O, MDEA + H <sub>2</sub> O und PIPH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	76
3.6.2	System CO <sub>2</sub> + MDEA + H <sub>2</sub> O .....	76
3.6.3	System CO <sub>2</sub> + Piperazin + H <sub>2</sub> O.....	82
3.6.3.1	Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildungsreaktionen .....	82
3.6.3.2	Bestimmung der Pitzer-Parameter .....	83
3.6.4	System CO <sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H <sub>2</sub> O.....	89
3.7	Vergleich mit Literaturangaben.....	91
3.7.1	System CO <sub>2</sub> + MDEA + H <sub>2</sub> O .....	91
3.7.2	System CO <sub>2</sub> + Piperazin + H <sub>2</sub> O.....	98
3.7.3	System CO <sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H <sub>2</sub> O.....	102
4	Zusammenfassung .....	104
A	Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen.....	106
A.1	Verwendete Chemikalien .....	106
A.2	IR-spektroskopische Untersuchungen bei 313 K .....	107
A.3	Dichte wässriger Natriumpyrosulfitlösungen.....	112
A.4	Experimentelle Ergebnisse für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Natriumpyrosulfitlösungen .....	113
A.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen im System Piperazin + DCl + D <sub>2</sub> O .....	114
A.6	Experimentelle Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen im System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser.....	116
A.7	Herstellung der Proben für die Headspace-Untersuchungen .....	120
A.8	Parameter der Headspace-Apparatur und des Gaschromatographen .....	121



---

A.9	Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser.....	122
A.10	Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen an den Systemen Kohlendioxid + MDEA + Wasser und Kohlendioxid + Piperazin + Wasser bei 393 K von Speyer [112] .....	130
A.11	Dichte wässriger Lösungen von MDEA und Piperazin .....	132
A.12	Dichte flüssiger Mischungen aus CO <sub>2</sub> + Piperazin + D <sub>2</sub> O .....	134
B	Ergänzungen zur Modellierung .....	138
B.1	Dampfdruck und Siededichte von reinem Wasser .....	138
B.2	Relative dielektrische Konstante von reinem Wasser .....	138
B.3	Henrysche Konstanten.....	139
B.4	Partielle molare Volumina.....	139
B.5	Die zweiten Virialkoeffizienten .....	140
C	Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von NH <sub>3</sub> und SO <sub>2</sub> .....	142
	Literaturverzeichnis.....	146

## Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes und Definitionen

### Lateinische Buchstaben

a	Aktivität
a	Koeffizienten in Gl. (68)
a	Koeffizienten in Gl. (B.7)
$a_1, \dots, a_6$	Koeffizienten in Gl. (B.1)
A	Koeffizienten in Gl. (B.6)
A	Koeffizienten in der Gleichung zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab. 3, 15 und 18)
$A_0, \dots, A_{11}$	Koeffizienten in Gl. (A.2)
$A_B$	Querschnittsfläche
$A_\varphi$	Debye-Hückel-Parameter (s. Gl. (36))
b	Koeffizienten in Gl. (68)
b	Koeffizienten in Gl. (B.7)
b	Konstante im modifizierten Debye-Hückel-Term
$b_1, \dots, b_6$	Koeffizienten in Gl. (B.2)
B	Koeffizienten in Gl. (B.6)
B	Koeffizienten in der Gleichung zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab. 3, 15 und 18)
B	zweiter Virialkoeffizient
$B_0$	magnetische Feldstärke
$B(T)$	s. Gl. (B.5)
$B_{ij}(I)$	zweiter Virialkoeffizient in Pitzers Gleichung
$B^{(0)}$ und $B^{(1)}$	s. Gl. (42) bzw. (43)
c	Koeffizienten in Gl. (B.7)
c	Lichtgeschwindigkeit
c	Molarität (mol/Liter)
$\bar{c}$	pauschale (stöchiometrische) Molarität
C	Koeffizienten in Gl. (B.6)
C	Koeffizienten in der Gleichung zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab. 3 und 15)
$C^\phi$	s. Gl. (41)
d	Koeffizienten in Gl. (B.7)
d	Schichtdicke
$d_p$	Eindringtiefe
D	Koeffizienten in Gl. (B.6)

D	Koeffizienten in der Gleichung zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab. 3 und 15)
E	Energie
E	Extinktion
E	Koeffizienten in Gl. (B.6)
E	Koeffizienten in der Gleichung zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab. 3 und 15)
f	Fugazität
f(I)	von Pitzer empirisch modifizierter Debye-Hückel-Term
F	Peakfläche
G	Gibbssche Energie
h	partielle molare Enthalpie
H	Enthalpie
$H_{i,W}$	Henrysche Konstante für die Löslichkeit des Gases i in Wasser
I	Ionenstärke
I	Kernspin
I	Strahlungsintensität
k	Proportionalitätskonstante in Gl. (90)
$k_B$	Federkonstante
$k^{(0)}$ und $k^{(1)}$	Koeffizienten in Gl. (73)
K	chemische Gleichgewichtskonstante
m	Molalität
$\bar{m}$	pauschale (stöchiometrische) Molalität
$\tilde{m}$	Masse
$\bar{m}$	pauschale Masse
M	Molmasse
$M_W^*$	relative Molmasse des Wassers geteilt durch 1000 ( $M_W^* = 0,01801528$ )
n	Brechungsindex
n	Molzahl
$\bar{n}$	pauschale (stöchiometrische) Molzahl
N	Anzahl der Messungen
$N_{ij}$	Anzahl der Kerne mit Umgebung i im Molekül j
p	Druck
$q_1, \dots, q_8$	Koeffizienten in Gl. (46)
Q	Wärme
r	Reaktion r ( $r = 1, 2, \dots$ )
$R_D$	mittlerer Trägheitsradius
t	Zeit
T	Temperatur

U	elektrische Spannung
$U_1, \dots, U_9$	Koeffizienten in Gl. (B.4) und (B.5)
v	molares Volumen
$v^+$	charakteristisches molares Volumen
V	Volumen
W	Arbeit
y	Molanteil (als Konzentrationsmaß in einer Gasphase)
z	Ladungszahl
z	Realgasfaktor

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Konstante in Gl. (37)
$\alpha$	Einfallswinkel
$\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter in Pitzers Gleichung
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta$	Differenz
$\Delta$	Fehler
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_W$	relative dielektrische Konstante von Wasser
$\phi$	osmotischer Koeffizient
$\phi_L$	scheinbare molale Enthalpie
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\Gamma$	s. Gl. (44)
$\Gamma$	Proportionalitätsfaktor in Gl. (89)
$\eta_{ij}$	Assoziationsparameter
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Dipolmoment
$\mu$	chemisches Potential
$\mu_{i,j,k}$	ternäre Wechselwirkungsparameter in Pitzers Gleichung
v	stöchiometrischer Faktor
v	Frequenz
$\bar{v}$	Wellenzahl
$\theta$	s. Gl. (B.3)
$\rho$	spezifische Dichte
$\rho'_W$	spezifische Dichte von reinem, flüssigem Wasser im Siedezustand
$\xi$	Reaktionslaufzeit

## Chemische Formeln

$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{NH}_4^+$	Ammoniumion
$\text{NH}_4\text{HSO}_3$	Ammoniumhydrogensulfit (-bisulfit)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$	Ammoniumpyrosulfit (-metabisulfit)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Ammoniumsulfit
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
$\text{HCO}_3^-$	Bicarbonation
$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonation
$\text{SO}_2$	Schwefeldioxid
$\text{HSO}_3^-$	Bisulfition
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	Pyrosulfition (Metabisulfition)
$\text{SO}_3^{2-}$	Sulfition
$\text{NaHSO}_3$	Natriumhydrogensulfit (-bisulfit)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Natriumpyrosulfit (-metabisulfit)
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Natriumsulfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Di-Schwefelsäure
$\text{H}_2\text{SO}_3$	schwefelige Säure
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
$\text{HSO}_4^-$	Bisulfation
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfation
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}^+$	Wasserstoffion
$\text{OH}^-$	Hydroxidion
$\text{D}_2\text{O}$	schweres Wasser (Deuteriumoxid)
$\text{DCl}$	deuterierte Salzsäure
$\text{H}_2\text{S}$	Schwefelwasserstoff
$\text{He}$	Helium
$\text{N}_2$	Stickstoff

## Abkürzungen

FQS	Fehlerquadratsumme
Konz.	Konzentration
LM	Lösungsmittel
MDEA	N-Methyldiethanolamin
$\text{MDEAH}^+$	protoniertes N-Methyldiethanolamin
MV	Multipositionsventil

NMR	Kernresonanz
PIPH <sub>2</sub>	Piperazin
PIPD <sub>2</sub>	Piperazin in D <sub>2</sub> O
PIPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	protoniertes Piperazin
PIPD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	protoniertes (durch Deuterium) Piperazin im D <sub>2</sub> O
PIPH <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	diprotoniertes Piperazin
PIPD <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	diprotoniertes (durch Deuterium) Piperazin im D <sub>2</sub> O
PIPHCOO <sup>-</sup>	Piperazincarbamat
PIPD <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Piperazincarbamat (im D <sub>2</sub> O)
PIPH <sub>2</sub> <sup>+</sup> COO <sup>-</sup>	protoniertes Piperazincarbamat
PIPD <sub>2</sub> <sup>+</sup> COO <sup>-</sup>	protoniertes (durch Deuterium) Piperazincarbamat im D <sub>2</sub> O
PIP(COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	Piperazindicarbamat
PV	Probenahmeventil
VP	Vakuumpumpe
WW	Wechselwirkungen

## Tiefgestellte Indizes

-	Anionen
+	Kationen
c	kritisch
dil	Verdünnung
diss	Dissipation
fl.	flüssig
G	Gas
i	Komponente i
i	Messpunkt i
id. Gas	ideales Gas
int.	integrale Größe
j	Komponente j
k	Komponente k
max	maximal
mix	Mischungsgröße
MX	starkes Elektrolyt
PB	Probenbehälter
r	Reaktion r
rein	reine Komponente
VB	Ventilbehälter
W	Wasser

## Hochgestellte Indizes

'	flüssige Phase
$\infty$	Zustand bei unendlicher Verdünnung im reinen Wasser
"	gasförmige Phase
(2)	Zustand 2 (nach dem Vermischen)
(m)	Molalitätsskala
(o)	obere Kammer
(u)	untere Kammer
$^{\circ}$	Referenzzustand
$^{\ominus}$	Standardzustand
calc	berechnete Größe
E	Exzessgröße
exp	experimentell ermittelte Größe
Ref	Referenzzustand
rein	reine Komponente
S	im Siedezustand

## Konstanten:

$m^{\circ}$	Referenzmolalität	$m^{\circ} = 1 \text{ mol/kg}$
$p^{\circ}$	Standarddruck	$p^{\circ} = 0,1 \text{ MPa}$
$T^{\circ}$	Standardtemperatur	$T^{\circ} = 298,15 \text{ K}$
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}$
$\pi$	Kreiszahl	$\pi = 3,14159265\dots$
e	Elementarladung	$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
h	Planksches Wirkungsquantum	$h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
k	Boltzman Konstante	$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$N_A$	Avogadro-Zahl	$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
R	allgemeine Gaskonstante	$R = 8,31451 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

Definitionen:

mittlere absolute Abweichung:

$$|\Delta p|_{\text{abs}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |p^{\text{calc},i} - p^{\text{exp},i}|$$

mittlere relative Abweichung:

$$|\Delta p|_{\text{rel}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{p^{\text{calc},i} - p^{\text{exp},i}}{p^{\text{exp},i}} \right|$$

Standardabweichung:

$$\Delta_s p = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^N (p_i - \bar{p})^2}$$

Dabei ist  $\bar{p}$  der arithmetische Mittelwert:

$$\bar{p} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i$$



## Abstract

Aqueous solutions of weak electrolyte gases, like sulfur dioxide, carbon dioxide, ammonia, etc., and inorganic salts appear in many processes in the chemical and oil related industries. In order to design and optimize these processes, reliable models describing thermodynamic properties (like phase equilibrium data and calorimetric data) of those complex, chemical reacting, multicomponent systems (involving many ionic species) are required. In many cases, a kinetic characterization of chemical reactions and/or mass transfer is additionally needed. Then, "true" species concentrations in thermodynamic equilibrium must be known, as deviation from equilibrium provides the driving force in a kinetically controlled process.

In the present work the vapour-liquid equilibrium of two important systems have been considered:

- the simultaneous solubility of sulfur dioxide and ammonia in aqueous salt solutions and
- the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2,2'-methyliminodiethanol (N-methyldiethanolamine; MDEA) and/or piperazine.

The first system is treated in many processes related to the chemical, power and oil industries (e.g., in coal gasification, in wet flue gas desulfurization, or in water washing processes of catalytic cracker overhead systems). In previous work, a thermodynamic model describing the phase equilibrium of the chemical reacting system  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{salt}$  (salt =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was developed ([93], [95], [96], [98]). The model was based on phase equilibrium data of the systems a)  $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ , b)  $(\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ , c)  $(\text{salt} + \text{H}_2\text{O})$ , d)  $(\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ , e)  $(\text{NH}_3 + \text{salt} + \text{H}_2\text{O})$ , and f)  $(\text{SO}_2 + \text{salt} + \text{H}_2\text{O})$  for temperatures from 313 K to 373 K. The model takes into account the formation of two sulfur containing ionic species: bisulfite and sulfite. Transmission IR-spectroscopic investigations of the system  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  reported by Scott and McCarthy indicate that in those solutions pyrosulfite ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) does not exist in significant amounts [102]. Therefore, the formation of pyrosulfite was neglected in the original development of that model. But, new results from attenuated total reflectance (ATR)-IR spectroscopic investigations presented here, reveal considerable amounts of pyrosulfite in that system. Only scarce information on the temperature dependent chemical reaction equilibrium constant for the formation of pyrosulfite in aqueous solutions is available in the literature [40]. In the present work, this chemical reaction equilibrium constant was determined for temperatures from 313 to 353 K by ATR-IR-spectroscopic and calorimetric investigations of the system  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . The thermodynamic model for the system  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{salt}$  was extended using that new chemical reaction equilibrium constant for the formation of pyrosulfite as well as the enthalpy of dilution in the systems  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2 + \text{salt} + \text{H}_2\text{O}$  as determined by Meyer [70]. This new model is able to predict both the vapour-liquid equilibrium and the enthalpy of dilution for the

quaternary systems. Predictions of the gas solubility in the system  $\text{NH}_3+\text{SO}_2+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  are in good agreement with the experimental results. Predictions of the vapour-liquid equilibrium in the system  $\text{NH}_3+\text{SO}_2+(\text{NH}_4)\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  are not so good. Predictions of the enthalpy of dilution of the quaternary aqueous systems are in good agreement with experimental results.

Aqueous MDEA solutions are widely used for the absorption of sour gases from gaseous effluents (e.g., natural gases, refinery gases and synthesis gases), especially for the selective removal of hydrogen sulfide from gases containing carbon dioxide. Process modifications attempt to improve the absorption of carbon dioxide by adding modifiers (usually primary or secondary amines) to the aqueous MDEA solution. Piperazine is a commonly used modifier. Correlating and predicting the vapour-liquid equilibrium for the simultaneous solubility of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  in aqueous solutions of MDEA and piperazine at first requires reliable information on the solubility of the single gases in water and in the aqueous solutions of the single amines. In addition, reliable information is required on the equilibrium constants of the interesting chemical reactions. In earlier investigations ([61], [83], [86], [122]), the solubility of the single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous MDEA or piperazine solutions was measured in the temperature range from 313 to 413 K, for amine molalities up to 8 mol per kilogram of water, and pressures up to about 8 MPa. In addition, the protonation constant of MDEA in aqueous solution was determined from emf-measurements (electromotive force) at temperatures from 278 to 368 K [84]. From literature no reliable data is available for three carbamate formation constants. In the present work these chemical reaction equilibrium constants were determined for temperatures from 283 to 333 K by NMR-spectroscopic investigations of the system  $\text{CO}_2+\text{piperazine}+\text{H}_2\text{O}$ . With this experimental data, a thermodynamic model for describing the phase equilibrium for the system  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{MDEA}+\text{piperazine}+\text{water}$  was developed in the previous work [86]. This model is able to predict the gas solubility in the low gas loadings region. The accuracy of this prediction could not be tested, as no sufficient experimental data are present for the comparison. Therefore, in the present work the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of MDEA and/or piperazine in the low loadings range was determined by means of Headspace gas chromatography. The model was extended using the new experimental data.

# 1 Einleitung

In der chemischen Industrie treten bei vielen Absorptionsprozessen wässrige Lösungen flüchtiger schwacher Elektrolyte (d. h. saurer und basischer Gase, z. B. Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Ammoniak) auf, die zusätzlich Salze (z. B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat) enthalten. Die anfallenden Elektrolytlösungen werden zur Rückgewinnung der beteiligten Komponenten, teilweise auch aus Umweltschutzgründen, aufgearbeitet.

Zur Auslegung der Trennverfahren sind Informationen zum Phasengleichgewicht und zum kalorischen Verhalten erforderlich. Oft ist auch die Kinetik der auftretenden chemischen Reaktionen und des Stofftransportes zu den und über die Phasengrenzflächen von maßgebender Bedeutung.

Die hier vorliegende Arbeit behandelt das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zweier in diesem Zusammenhang wichtiger Systeme:

- die simultane Löslichkeit von Ammoniak und Schwefeldioxid in wässrigen auch salzhaltigen Lösungen und
- die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von N-Methyldiethanolamin (MDEA) und/oder Piperazin (PIPH<sub>2</sub>).

Die Untersuchungen am erstgenannten System sind z. B. im Zusammenhang mit der Entfernung von Ammoniumionen aus Deponiesickerwässern wichtig. Wässrige Lösungen von MDEA werden in großem Umfang zur Absorption saurer Gase verwendet, insbesondere zur selektiven Trennung von Schwefelwasserstoff aus Gasströmen, die auch Kohlendioxid enthalten (z. B. aus Erdgas), da die Absorption von CO<sub>2</sub> kinetisch gehemmt ist. Durch die Zugabe sog. "Modifier" wird die Absorption von Kohlendioxid beschleunigt. Piperazin ist ein oft benutzter Modifier.

Die Untersuchungen an beiden Systemen bauen auf früheren Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der TU Kaiserslautern auf. So wurde in früheren Arbeiten ([93], [95], [96], [98]) ein Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes und der Enthalpieänderung im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser + (Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat) entwickelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Modell überarbeitet, da bei ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser festgestellt wurde, dass in der flüssigen Phase Pyrosulfit in beträchtlicher Menge auftreten kann und die bisherige Modellversion die Pyrosulfitbildung vernachlässigte.

Die chemische Gleichgewichtskonstante für die Pyrosulfitbildungsreaktion wurde aus IR-spektroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen am System Natriumpyrosulfit + Wasser bestimmt. Das Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes und der Enthalpieänderung im System NH<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> + (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>O wurde zur Berücksichtigung sowohl der Pyrosulfitbildungsreaktion als auch der von Meyer [70] ermittelten experimentellen Daten zur Verdünnungsenthalpie erweitert.

Zur Entwicklung thermodynamischer Modelle zur Korrelation und Vorhersage von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei der simultanen Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in wässrigen Aminlösungen werden zunächst zuverlässige Informationen zur Löslichkeit der einzelnen Gase in Wasser und in den wässrigen Aminlösungen benötigt. Außerdem sind zuverlässige Angaben zu den Gleichgewichtskonstanten der auftretenden chemischen Reaktionen erforderlich. In früheren Arbeiten ([61], [83], [86], [122]) wurde die Löslichkeit der einzelnen Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in Wasser sowie in wässrigen Lösungen der einzelnen Amine MDEA und Piperazin - jedoch ausschließlich im Bereich hoher Gasbeladungen - untersucht. Außerdem wurde die chemische Gleichgewichtskonstante für die Protonierung von MDEA aus Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK) ermittelt [84]. In der Literatur lagen keine zuverlässigen Angaben zu den Gleichgewichtskonstanten der Bildungsreaktionen der drei im System  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{Wasser}$  auftretenden Carbamate vor. In der vorliegenden Arbeit wurden daher kernresonanzspektroskopische (NMR) Untersuchungen zur Bestimmung dieser Konstanten durchgeführt. Weiterhin wurde in früheren Arbeiten ein Modell für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{H}_2\text{O}$  entwickelt [86]. Das Modell wurde mithilfe experimentell bestimmter Löslichkeiten der einzelnen Gase  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  bei Drücken im Bereich zwischen etwa 0,2 und 10 MPa parametrisiert. In solchen Zustandsbereichen ist das molare Verhältnis von saurem Gas zum Amin i. d. R. größer als eins. Diese Bereiche sind deshalb vor allem für die Beladung der Amine (Absorption der Gase) wichtig. Für die Regenerierung der Aminlösungen ist dagegen der Bereich geringer Beladungen der Amine (Desorption der Gase) wichtig. Das entwickelte thermodynamische Modell erlaubt eine Extrapolation in diesen Bereich. Die Genauigkeit der Extrapolation konnte - da keine experimentellen Daten zum Vergleich vorlagen - jedoch bisher nicht überprüft werden. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in den wässrigen Lösungen der einzelnen Amine MDEA und Piperazin im Bereich niedriger Gasbeladungen (also niedriger Partialdrücke dieses Gases) mithilfe der Headspace-Gaschromatographie untersucht und mit Vorhersagen dieses Modells verglichen. Das Modell wurde schließlich unter Berücksichtigung der neuen experimentellen Daten überarbeitet.

## 2 Untersuchungen am System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ oder } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen

#### 2.1.1 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes

Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht beim Lösen eines sauren Gases in einer wässrigen, basischen (z. B. ammoniakalischen) Lösung wird entscheidend durch die in der flüssigen Phase auftretenden chemischen Reaktionen bestimmt und unterscheidet sich deshalb wesentlich von demjenigen beim Lösen eines neutralen Gases. Die Abbildung 1 zeigt qualitativ die Gesamt- und Partialdruckverläufe als Funktion der Konzentration (Molalität) eines inerten Gases (unterbrochene Kurven) und eines sauren Gases (durchgezogene Kurven) in einer wässrigen Lösung mit konstantem, stöchiometrischem Ammoniakgehalt bei konstanter Temperatur.

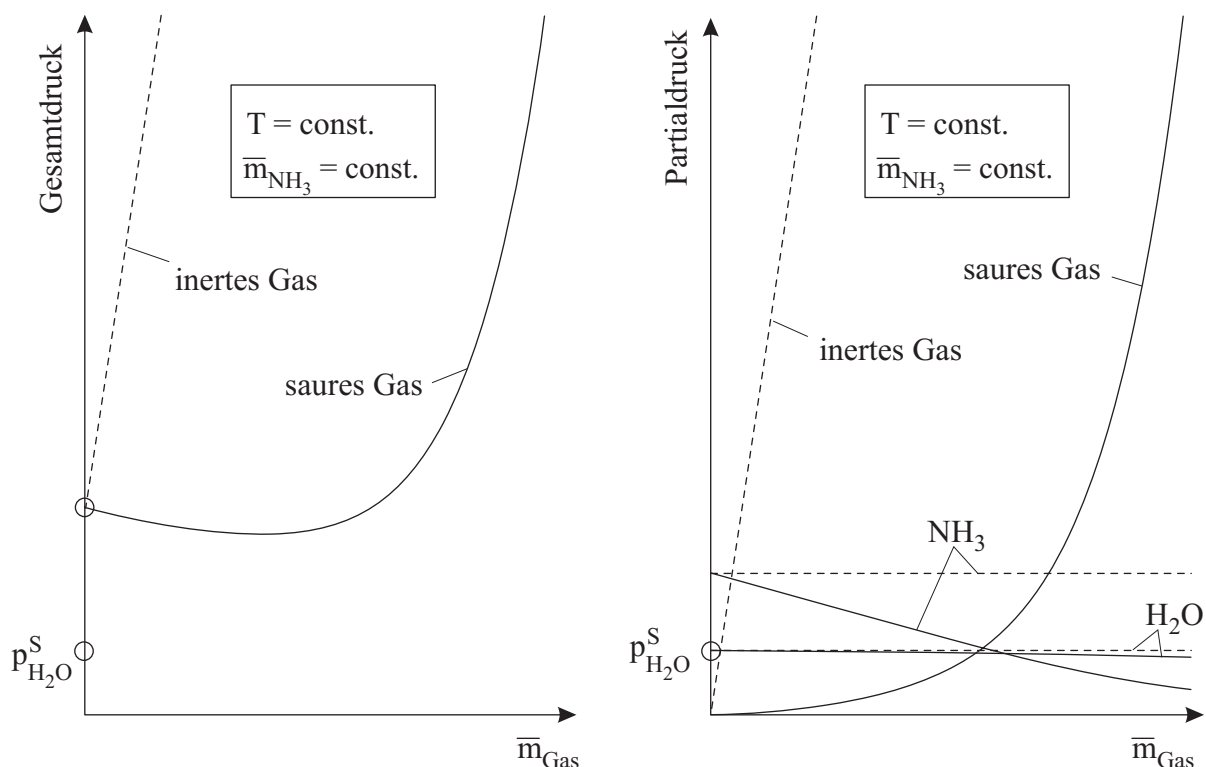


Abb. 1 Druckverläufe bei Zugabe eines inerten bzw. sauren Gases in einer wässrigen ammoniakalischen Lösung.

Bei Zugabe eines inerten Gases steigt der Gesamtdruck ausgehend vom Löslichkeitsdruck der wässrigen ammoniakalischen Lösung nahezu linear (entsprechend dem Henryschen Gesetz) an. Durch die Zugabe eines sauren Gases, z. B.  $\text{SO}_2$ , nimmt der Gesamtdruck über der Lösung zunächst ab, durchläuft ein Minimum und steigt anschließend

wieder an. Dies resultiert daraus, dass Ammoniak und Schwefeldioxid in der wässrigen Lösung in ionische, nicht flüchtige Spezies umgewandelt werden. Erst wenn Ammoniak weitgehend protoniert ist, kann Schwefeldioxid nur noch in molekularer, flüchtiger Form gelöst werden. Dann wird der Dampfdruck über der Lösung wesentlich durch die physikalische Löslichkeit von Schwefeldioxid in der wässrigen, nun salzhaltigen Lösung bestimmt.

In der Literatur sind mehrere Modelle zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser bei hohen Wassergehalten bekannt (vgl. z.B. [11], [34], [79]).

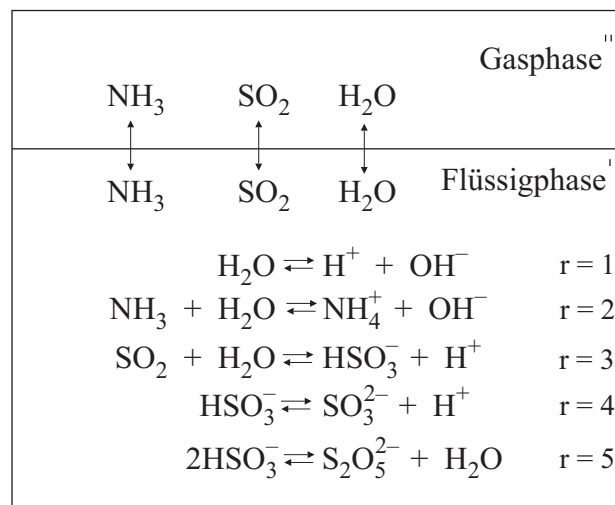


Abb. 2 Schematische Darstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser.

Die Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung des hier interessierenden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes. In früheren Arbeiten [93], [95], [96], [98] wurden in der flüssigen Phase nur 4 chemische Reaktionen berücksichtigt: die Autoprotolyse von Wasser, die Protonierung von Ammoniak, sowie die Bildung und die Dissoziation von Bisulfit. Neben diesen Reaktionen wird in der Literatur (vgl. z. B. Goldberg und Parker [40]) eine weitere Reaktion diskutiert: die Bildung von Pyrosulfit. In welchem Umfang Pyrosulfit gebildet wird, wird jedoch gegensätzlich diskutiert. Scott und McCarthy [102] haben in IR-spektroskopischen Untersuchungen bei 298,15 K keinen Hinweis auf die Existenz von Pyrosulfit gefunden. In der vorliegenden Arbeit jedoch wurde bei ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen der Systeme Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser, Natriumpyrosulfit + Wasser und Natriumhydrogensulfit + Wasser bei 313 K festgestellt, dass die Bildung von Pyrosulfit in der flüssigen Phase des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nicht vernachlässigt werden darf.

Die Abbildung 3 zeigt eine Vorhersage der Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser bei 313,15 K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$  (Einzelheiten s. Kap. 2.5.4).

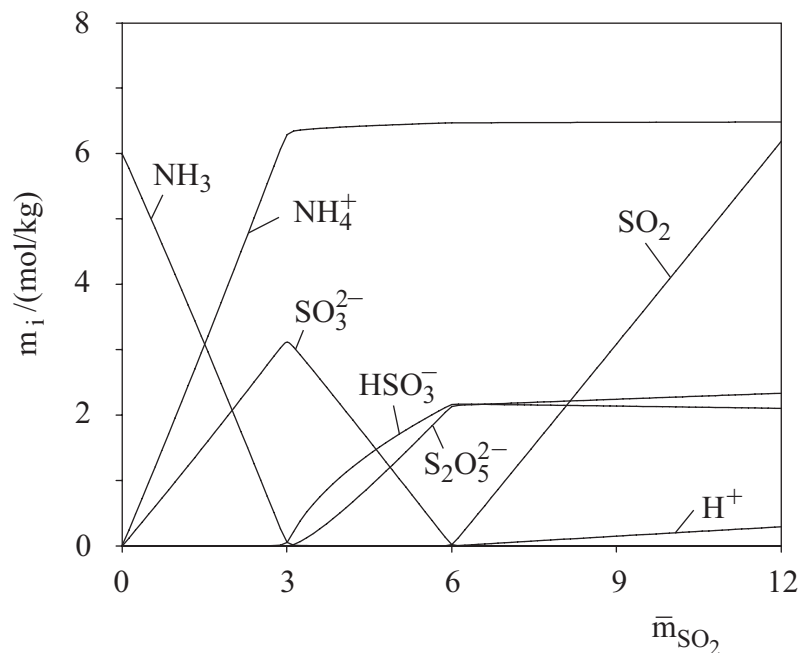


Abb. 3 Vorhersage der Spezieskonzentrationen im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser bei 313,15 K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$  (Einzelheiten s. Kap. 2.5.4).

Durch Zugabe von Schwefeldioxid wird die wässrige ammoniakalische Lösung neutralisiert. Ammoniak wird in Ammoniumionen umgewandelt. Die „wahre“ Sulfit-Molalität steigt zunächst an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums bei einer stöchiometrischen Schwefeldioxid-Molalität von etwa drei, also bei etwa der halben stöchiometrischen Ammoniak-Molalität, ab. Gleichzeitig entstehen Bisulfid und Pyrosulfid. Molekulares Schwefeldioxid liegt in der Flüssigkeit im Wesentlichen erst dann vor, wenn die stöchiometrische Molalität von Schwefeldioxid größer als die stöchiometrische Molalität von Ammoniak ist.

Enthalten die Lösungen zusätzlich starke Elektrolyte wie z. B. Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat, so entstehen durch die vollständige Dissoziation dieser Salze weitere ionische Spezies, die das chemische und physikalische Gleichgewicht stark beeinflussen können.

Für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes müssen folgende Gleichgewichtsbedingungen berücksichtigt werden:

Thermisches Gleichgewicht:

$$T' = T'' \quad (1)$$

Mechanisches Gleichgewicht:

$$p' = p'' \quad (2)$$

Stoffliches Gleichgewicht:

$$\mu'_i = \mu''_i \quad i = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{SO}_2 \quad (3)$$

Chemisches Gleichgewicht in der flüssigen Phase:

$$\sum_i v_{i,r} \cdot \mu'_i = 0 \quad r = 1, \dots, 5 \quad (4)$$

Für die weitere Formulierung der physikalischen und chemischen Gleichgewichtsbedingungen (Gln. (3) und (4)) wird das chemische Potential der Komponenten in der flüssigen Phase  $\mu'_i$  in einen Anteil im Referenzzustand und einen Anteil, der den Unterschied des chemischen Potentials der Spezies in der realen Mischung zum Referenzzustand beschreibt, aufgeteilt:

$$\mu'_i(T, p, \text{Konz.}) = \mu_i^{\text{Ref}}(T, p) + RT \cdot \ln a_i(T, p, \text{Konz.}) \quad (5)$$

Die chemischen Potentiale der gelösten Gase und Ionen werden im Sinne des Henryschen Gesetzes normiert, d. h. als Referenzzustand wird eine einmolale Lösung  $m_i = m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$  in reinem Wasser mit Wechselwirkungen wie in unendlicher Verdünnung in reinem Wasser gewählt.

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i(T, p, m_i \xrightarrow{\text{bzgl. Konz.}} m^\circ, m_i \xrightarrow{\text{bzgl. WW}} 0 \text{ im LM}) = \mu_{i,W}^\infty(T, p) \quad (6)$$

Für das Lösungsmittel Wasser wird als Referenzzustand die reine, flüssige Komponente (Normierung im Sinne des Raoult'sches Gesetzes) gewählt:

$$\mu_W^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_W(T, p)_{\text{rein, fl.}} \quad (7)$$

Die Abweichungsterme werden für Komponenten in einer flüssigen Phase mithilfe des Konzepts der Aktivität formuliert. Für die gelösten Gase und die ionischen Spezies werden in der vorliegenden Arbeit Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{(m)}$  auf der Molalitätsskala verwendet:

$$a_i = \frac{m_i}{m^\circ} \gamma_i^{(m)} \quad (8)$$

Für das chemische Potential einer Komponente in der Gasphase wird als Referenzzustand das reine ideale Gas bei der Temperatur der Mischung und beim Standarddruck  $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$  gewählt:

$$\mu_i^{\prime\prime, \text{Ref}}(T) = \mu_i(T, p^\circ)_{\text{rein, id. Gas}} \quad (9)$$

Der Unterschied im chemischen Potential einer Komponente in der realen Gasmischung zum chemischen Potential im Referenzzustand wird mit der Fugazität  $f_i^{\prime\prime}$  bzw. unter Verwendung des Fugazitätskoeffizienten  $\phi_i^{\prime\prime}$  beschrieben:

$$\mu_i^{\prime\prime}(T, p, y_j) = \mu_i^{\prime\prime, \text{Ref}}(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{f_i^{\prime\prime}(T, p, y_j)}{p^\circ} \right) \quad (10)$$

mit:



$$f_i''(T, p, y_j) = p \cdot y_i \cdot \phi_i''(T, p, y_j) \quad (11)$$

Damit folgt aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Phasen (Gl. (3)) für die gelösten Gase:

$$p \cdot y_i \cdot \phi_i'' = H_{i,W}^{(m)}(T, p) \cdot \left( \frac{m_i}{m^\circ} \right) \cdot \gamma_i^{(m)} \quad (12)$$

Die Gl. (12) wird als erweitertes Henrysches Gesetz bezeichnet.  $H_{i,W}^{(m)}(T, p)$  ist die Henrysche Konstante für die Löslichkeit der Komponente  $i$  in Wasser bei Verwendung der Molalitätskala zur Beschreibung der Konzentration der gelösten Stoffe. Sie kann in einen temperaturabhängigen und einen druckabhängigen Teil aufgespalten werden:

$$H_{i,W}^{(m)}(T, p) = H_{i,W}^{(m)}(T) \cdot \exp \left( \int_{p_W^S}^p \frac{v_{i,W}^\infty(T, p)}{RT} dp \right) \quad (13)$$

Die Henrysche Konstante  $H_{i,W}^{(m)}(T)$  kann anschaulich als Dampfdruck der Komponente  $i$  im betrachteten Lösungsmittel interpretiert werden. Ihre Definition lautet:

$$H_{i,W}^{(m)}(T) = p^\circ \cdot \exp \left( \frac{\mu_{i,W}^\infty(T, p_W^S) - \mu_i(T, p^\circ)_{\text{rein, id. Gas}}}{RT} \right) \quad (14)$$

Der Ausdruck:

$$\exp \left( \int_{p_W^S}^p \frac{v_{i,W}^\infty(T, p)}{RT} dp \right) \quad (15)$$

wird als Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird die Druckabhängigkeit des partiellen molaren Volumens in unendlicher Verdünnung  $v_{i,W}^\infty$  vernachlässigt. Damit folgt:

$$H_{i,W}^{(m)}(T, p) = H_{i,W}^{(m)}(T) \cdot \exp \left( \frac{v_{i,W}^\infty(p - p_W^S)}{RT} \right) \quad (16)$$

Für das Lösungsmittel Wasser folgt aus Gl. (3) das erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$p \cdot y_W \cdot \phi_W'' = p_W^S \cdot \phi_W^S \cdot \exp \left( \int_{p_W^S}^p \frac{v_W^{\text{rein}}(T, p)}{RT} dp \right) \cdot a_W \quad (17)$$

Der Exponentialterm

$$\exp \left( \int_{p_W^S}^p \frac{v_W^{\text{rein}}(T, p)}{RT} dp \right) \quad (18)$$

wird als Poynting-Korrektur bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird die Druckabhängigkeit des partiellen molaren Volumens  $v_W^{\text{rein}}$  vernachlässigt. Damit folgt:

$$p \cdot y_W \cdot \phi_W'' = p_W^S \cdot \phi_W^S \cdot \exp\left(\frac{v_W^{\text{rein}}(p - p_W^S)}{RT}\right) \cdot a_W \quad (19)$$

Unter Verwendung der Formulierungen für die chemischen Potentiale der Komponenten in der flüssigen Phase ergibt sich aus der Bedingung für das chemische Gleichgewicht (Gl. (4)):

$$K_r(T, p) = \exp\left[\frac{-1}{RT} \cdot \left(\sum_i v_{i,r} \cdot \mu_i^{\text{Ref}}(T, p)\right)\right] = \exp\left[\frac{-1}{RT} \cdot \Delta_r \mu^{\text{Ref}}(T, p)\right] = \prod_i a_i^{v_{i,r}} \quad (20)$$

$K_r(T, p)$  ist die chemische Gleichgewichtskonstante der betrachteten Reaktion  $r$ . Der Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften flüssiger Phasen ist häufig vernachlässigbar klein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die chemischen Gleichgewichtskonstanten als druckunabhängig betrachtet.

Für die fünf chemischen Reaktionen im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser ergibt sich dann:

$$K_1(T) = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_W} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{(m^\circ)^2 \cdot a_W} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{(m)} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^{(m)} \quad (21)$$

$$K_2(T) = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} \cdot a_W} = \frac{m_{\text{NH}_4^+} \cdot m_{\text{OH}^-}}{m_{\text{NH}_3} \cdot m^\circ \cdot a_W} \cdot \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}^{(m)} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^{(m)}}{\gamma_{\text{NH}_3}^{(m)}} \quad (22)$$

$$K_3(T) = \frac{a_{\text{HSO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SO}_2} \cdot a_W} = \frac{m_{\text{HSO}_3^-} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{SO}_2} \cdot m^\circ \cdot a_W} \cdot \frac{\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{(m)} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{(m)}}{\gamma_{\text{SO}_2}^{(m)}} \quad (23)$$

$$K_4(T) = \frac{a_{\text{SO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_3^-}} = \frac{m_{\text{SO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{HSO}_3^-} \cdot m^\circ} \cdot \frac{\gamma_{\text{SO}_3^{2-}}^{(m)} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{(m)}}{\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{(m)}} \quad (24)$$

$$K_5(T) = \frac{a_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} \cdot a_W}{a_{\text{HSO}_3^-}^2} = \frac{m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} \cdot m^\circ \cdot a_W}{m_{\text{HSO}_3^-}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}^{(m)}}{(\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{(m)})^2} \quad (25)$$

Zur Berechnung der Speziesverteilung in der flüssigen Phase (bei vorgegebenen stöchiometrischen Molalitäten  $\bar{m}_i$  bzw. Molzahlen  $\bar{n}_i$  in der flüssigen Phase und vorgegebener Temperatur) müssen neben den Bedingungen für das chemische Gleichgewicht die Stoffmengenbilanzen berücksichtigt werden.

$$n_i = \bar{n}_i + \sum_r v_{i,r} \cdot \xi_r \quad (26)$$

Dabei ist  $\xi_r$  die Reaktionslaufzahl der Reaktion  $r$ . Bezieht man die Bilanzen auf 1000 g Wasser, so gilt:

$$\bar{n}_i = \bar{m}_i \quad i = \text{NH}_3, \text{SO}_2 \quad (27)$$

und

$$n_i = \frac{m_i}{m^\circ} \cdot n_W \cdot M_W^*, \quad i \neq W, \text{ mit } M_W^* = 0,01801528 \quad (28)$$

Damit können die in den Gln. (21) bis (25) auftretenden wahren Molalitäten  $m_i$  der Komponenten in der flüssigen Phase durch die Reaktionslaufzahlen  $\xi_r$  ausgedrückt werden.

Bei der Zugabe eines Salzes ist bei der Formulierung der Mengenbilanzen dessen vollständige Dissoziation zu berücksichtigen. Dabei ist zu beachten, dass Ionen des Salzes an den chemischen Reaktionen teilnehmen können. Dies ist z. B. bei der Zugabe von Ammoniumsulfat zu einem Gemisch aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  der Fall, da zum einen Ammoniumionen an der Ammoniakprotolyse in der flüssigen Phase beteiligt sind und zum anderen Sulfationen mit Protonen reagieren können:



$$K_6(T) = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{HSO}_4^-} \cdot m^\circ} \cdot \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^{(m)} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{(m)}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}^{(m)}} \quad (29)$$

Mit den Gln. (21) bis (26) und (29) steht ein Gleichungssystem zur Verfügung, mit dem nach Vorgabe der stöchiometrischen Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Temperatur - unter Verwendung von Ansätzen für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und bekannter Gleichgewichtskonstanten - die wahre Zusammensetzung der flüssigen Phase berechnet werden kann. Die Rechnung liefert zunächst die Reaktionslaufzahlen  $\xi_1$  bis  $\xi_6$ . Aus den Reaktionslaufzahlen werden mit den Gln. (26) bis (28) die wahren Molalitäten aller Komponenten in der flüssigen Phase und mit den Gln. (12) und (19) und bekannten Henryschen Konstanten und Ansätzen für die Berechnung von Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase der Gesamtdruck und die Partialdrücke berechnet.

Die Fugazitätskoeffizienten  $\phi_W^S$  und  $\phi_i''$  werden mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialgleichung berechnet:

$$z_{\text{mix}} = 1 + \frac{p}{RT} B_{\text{mix}} \quad (30)$$

mit

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{i,j} \quad (31)$$

Für die Fugazitätskoeffizienten folgt daraus:

$$\ln \varphi_i = \left( 2 \cdot \sum_j y_j \cdot B_{i,j} - B_{\text{mix}} \right) \cdot \frac{p}{RT} \quad (32)$$

Die zweiten Virialkoeffizienten  $B_{i,j}$  der reinen Komponenten  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden mit den von Rumpf [93] angegebenen empirischen Korrelationsgleichungen berechnet,  $B_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}$  sowie die zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{i,j}$  (mit  $i \neq j$ ) werden nach der Methode von Hayden und O'Connell [47] abgeschätzt.

Die Henryschen Konstanten für die Löslichkeiten von Ammoniak und Schwefeldioxid in Wasser wurden von Bieling et al. [13] bzw. Rumpf und Maurer [95] übernommen.

Die Gleichgewichtskonstante der Protolyse von Ammoniak wurde von Pérez-Salado Kamps et al. [85] (s. auch [80]), diejenigen für die Protolyse von Schwefeldioxid und die Dissoziation des Bisulfitions von Goldberg und Parker [40] und diejenige für die Autoprotolyse von Wasser von Edwards et al. [34] übernommen (s. Tab. 3).

Die Literaturangaben für die Gleichgewichtskonstante der Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r = 5$ ) weichen zum Teil erheblich voneinander ab. Die von Goldberg und Parker [40] angegebene Gleichung für die Konstante der Pyrosulfitbildung stützt sich auf einen einzigen von Connick et al. [25] experimentell ermittelten Zahlenwert bei 298,15 K und auf einen ebenfalls von Connick et al. [25] experimentell ermittelten Zahlenwert für die Reaktionsenthalpie bei 298,15 K. In der vorliegenden Arbeit wurde die Gleichgewichtskonstante der Pyrosulfitbildungsreaktion aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen und Messungen der Verdünnungsenthalpie im System Natriumpyrosulfit + Wasser ermittelt (Kap. 2.5 und [36]).

Weitere Einzelheiten zur Berechnung der Henryschen Konstanten und der Virialkoeffizienten sind im Anhang B.3 bzw. B.5 zusammengestellt.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe in der flüssigen Phase wird ein ursprünglich von Pitzer [87] entwickelter Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie wässriger Elektrolytlösungen verwendet, der von Edwards et al. [34] um Beiträge für Wechselwirkungen zwischen geladenen und neutralen gelösten Teilchen erweitert wurde:

$$\frac{G^E}{n_W \cdot RT \cdot M_W^*} = f(I) + \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \cdot B_{ij}(I) + \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \cdot \mu_{ijk} \quad (33)$$

Die Funktion  $f(I)$  ist der von Pitzer empirisch modifizierte Debye-Hückel-Term:

$$f(I) = -A_\varphi \frac{4 \cdot I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (34)$$

$I$  ist die Ionenstärke:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{m_i}{m^\circ} \quad (35)$$

und  $b = 1,2$ .  $A_\varphi$  ist der Debye-Hückel-Parameter:

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi N_A \cdot \rho'_W \cdot m^\circ} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_W kT} \right)^{1,5} \quad (36)$$

$\rho'_W$  ist die spezifische Dichte von reinem, flüssigem Wasser im Siedezustand. Sie wurde von Saul und Wagner [100] übernommen (s. Anhang B.1). Die relative dielektrische Konstante von Wasser  $\epsilon_W$  wird mit einer von Bradley und Pitzer [17] angegebenen Korrelationsgleichung berechnet (s. Anhang B.2). Für die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $B_{ij}(I)$  gibt Pitzer einen empirischen Ansatz an:

$$B_{ij}(I) = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2}{\alpha^2 \cdot I} \beta_{ij}^{(1)} [1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I})] \quad (37)$$

Darin sind  $\beta_{ij}^{(0)}$  und  $\beta_{ij}^{(1)}$  binäre, und  $\mu_{ijk}$  ternäre, temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter. Sie werden als symmetrisch angenommen. Weiterhin werden binäre und ternäre Wechselwirkungsparameter zwischen geladenen Spezies mit gleichem Ladungsvorzeichen vernachlässigt. Der Parameter  $\alpha$  wurde von Pitzer für 1:1 und 2:1 Elektrolyte konstant gesetzt ( $\alpha = 2,0$ ).

Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{(m)}$  der gelösten Spezies  $i$  erhält man durch Differentiation der Gibbsschen Exzessenergie nach der Molzahl der Spezies  $i$ :

$$RT \ln \gamma_i^{(m)} = \mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (38)$$

zu:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{(m)} = & -A_\varphi z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] + 2 \sum_{j \neq W} \frac{m_j}{m^\circ} \cdot B_{ij}(I) \\ & - \frac{z_i^2}{\alpha^2 \cdot I^2} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2}{2} I \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \beta_{jk}^{(1)} \\ & + 3 \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \end{aligned} \quad (39)$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser wird mithilfe der Gibbs-Duhem Gleichung berechnet:

$$\begin{aligned} \ln a_W = & M_W^* \left\{ 2A_\varphi \frac{I^{1,5}}{1+b\sqrt{I}} - \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} [\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I})] \right. \\ & \left. - 2 \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \cdot \mu_{ijk} - \sum_{i \neq W} \frac{m_i}{m^\circ} \right\} \end{aligned} \quad (40)$$

Wenn ein einzelnes (chemisch nicht-reagierendes) Gas G in reinem Wasser gelöst wird, enthält das Modell nur zwei Wechselwirkungsparameter  $\beta_{G,G}^{(0)}$  und  $\mu_{G,G,G}$ . Für binäre (chemisch nicht-reagierende) Systeme Wasser + starker Elektrolyt  $\text{M}_{v_+}\text{X}_{v_-}$  ist es nicht möglich, die Wirkung von  $\mu_{M,M,X}$  und von  $\mu_{M,X,X}$  zu trennen. Deswegen werden beide ternäre Parameter üblicherweise zu einem Parameter  $C_{MX}^\phi$  zusammengefasst:

$$C_{MX}^\phi = \frac{3}{\sqrt{v_+ v_-}} [v_+ \mu_{M,M,X} + v_- \mu_{M,X,X}] \quad (41)$$

Im Allgemeinen wird einer von beiden Parametern ( $\mu_{M,M,X}$  oder  $\mu_{M,X,X}$ ) zu Null festgesetzt und  $\beta_{M,X}^{(0)}$ ,  $\beta_{M,X}^{(1)}$ , und  $C_{MX}^\phi$  (oder  $\mu_{M,M,X}$  oder  $\mu_{M,X,X}$ ) werden angegeben. In den ternären (chemisch nicht-reagierenden) Systemen Wasser + starker Elektrolyt  $\text{M}_{v_+}\text{X}_{v_-}$  + Gas G ist es nicht möglich, die Wirkung der Kationen M von der Wirkung der Anionen X auf das gelöste Gas G zu trennen. Deshalb werden die folgenden zusammengefassten Parameter verwendet:

$$B_{G,MX}^{(0)} = v_+ \cdot \beta_{G,M}^{(0)} + v_- \cdot \beta_{G,X}^{(0)} \quad (42)$$

$$B_{G,MX}^{(1)} = v_+ \cdot \beta_{G,M}^{(1)} + v_- \cdot \beta_{G,X}^{(1)} \quad (43)$$

$$\Gamma_{G,MX,MX} = v_+^2 \cdot \mu_{G,M,M} + 2 \cdot v_+ \cdot v_- \cdot \mu_{G,M,X} + v_-^2 \cdot \mu_{G,X,X} \quad (44)$$

$$\Gamma_{G,G,MX} = v_+ \cdot \mu_{G,G,M} + v_- \cdot \mu_{G,G,X} \quad (45)$$

$B_{G,MX}^{(1)}$  wird selten benötigt, um die Löslichkeit eines Gases in einer wässrigen Lösung eines starken Elektrolyts zu beschreiben. Im Allgemeinen reichen  $B_{G,MX}^{(0)}$ ,  $\Gamma_{G,MX,MX}$ ,  $\Gamma_{G,G,MX}$  für eine gute Beschreibung aus. In  $B_{G,MX}^{(0)}$  kann man willkürlich einen der beiden Parameter ( $\beta_{G,M}^{(0)}$  oder  $\beta_{G,X}^{(0)}$ ) Null setzen. In  $\Gamma_{G,MX,MX}$  kann man zwei der drei Parameter  $\mu_{G,M,M}$ ,  $\mu_{G,M,X}$  und  $\mu_{G,X,X}$  Null setzen. In  $\Gamma_{G,G,MX}$  kann man willkürlich einen der zwei Parameter  $\mu_{G,G,M}$  oder  $\mu_{G,G,X}$  Null setzen.

Die Wechselwirkungsparameter sind i. d. R. temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird in der vorliegenden Arbeit durch:

$$f(T) = q_1 + \frac{q_2}{(T/K)} + \frac{q_3}{(T/K)^2} + q_4 \ln(T/K) + q_5 (T/K) + q_6 (T/K)^2 \quad (46)$$

$$+ \frac{q_7}{(T/K)(T/K - 263)} + \frac{q_8}{(T/K)(T/K - 680)}$$

beschrieben.

### 2.1.2 Modellierung kalorischer Zustandsgrößen

Für die Enthalpieänderung beim Vermischen von zwei flüssigen Lösungen gilt:

$$\Delta_{\text{mix}} H = \sum_i n_i^{(2)} h_i^{(2)} - \sum_i n_i^{(o)} h_i^{(o)} - \sum_i n_i^{(u)} h_i^{(u)} \quad (47)$$

$n_i^{(o)}$  und  $n_i^{(u)}$  sind die Molzahlen der Komponente  $i$  in einer oberen bzw. einer unteren Kammer vor dem Vermischen (Zustand 1),  $n_i^{(2)}$  ist die Molzahl der Komponente  $i$  nach dem Vermischen (Zustand 2).  $h_i$  ist die partielle molare Enthalpie der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase.

Aus der Mengenbilanz folgt:

$$\bar{n}_i^{(2)} = \bar{n}_i^{(o)} + \bar{n}_i^{(u)} \quad (48)$$

und unter Berücksichtigung der Gl. (26) ergibt sich für die wahre Molzahl der Komponente  $i$ :

$$n_i^{(2)} = n_i^{(o)} + n_i^{(u)} + \sum_r v_{i,r} \cdot \Delta \xi_r \quad (49)$$

mit

$$\Delta \xi_r = \xi_r^{(2)} - \xi_r^{(o)} - \xi_r^{(u)} \quad (50)$$

Die partiellen molaren Enthalpien der Komponenten können unter Verwendung der im Abschnitt 2.1.1 angegebenen Beziehungen für das chemische Potential berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen den partiellen molaren Enthalpien und dem chemischen Potential einer Spezies  $i$  in der Mischung lautet:

$$h_i = -T^2 \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p, \text{Konz.}} \quad (51)$$

Mit der Gl. (5) ergibt sich daraus für die partielle molare Enthalpie einer Komponente  $i$  in der flüssigen Phase:

$$\begin{aligned} h_i(T, p, m_j) &= -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^{\text{Ref}}(T, p)}{T} + R \cdot \ln a_i(T, p, m_j) \right) \right]_{p, m_j} \\ &= h_i^{\text{Ref}} - R \cdot T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, m_j} \end{aligned} \quad (52)$$

Die partielle molare Enthalpie im Referenzzustand ist dabei folgendermaßen definiert:

Für gelöste Gase und Ionen:

$$h_i^{\text{Ref}}(T, p) = h_i(T, p, m_i \xrightarrow{\text{bzgl. Konz.}} m_i^\circ, m_i \xrightarrow{\text{bzgl. WW}} 0 \text{ im LM}) = h_{i, \text{W}}^\infty(T, p) \quad (53)$$

Für das Lösungsmittel Wasser:

$$h_{\text{W}}^{\text{Ref}}(T, p) = h_{\text{W}}(T, p)_{\text{rein, fl.}} \quad (54)$$

Der Unterschied der partiellen molaren Enthalpie einer Komponente in der realen Mischung zur partiellen molaren Enthalpie dieser Komponente im Referenzzustand wird als partielle molare Exzessenthalpie  $h_i^E$  bezeichnet:

$$h_i^E(T, p, m_j) = h_i(T, p, m_j) - h_i^{\text{Ref}}(T, p) = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, m_j} \quad (55)$$

Damit erhält man für eine gelöste Spezies i:

$$h_i^E(T, p, m_j) = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial T} \right)_{p, m_j} \quad (56)$$

und für Wasser:

$$h_W^E(T, p, m_j) = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_W}{\partial T} \right)_{p, m_j} \quad (57)$$

Der Einfluss des Druckes auf die Enthalpie einer Komponente in der flüssigen Phase ist bei mäßigen Drücken sehr gering und wird daher vernachlässigt.

Aus den Gln. (47), (49) und (55) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} H = & \sum_i n_i^{(o)} (h_i^{E,(2)} - h_i^{E,(o)}) + \sum_i n_i^{(u)} (h_i^{E,(2)} - h_i^{E,(u)}) \\ & + \sum_r \Delta \xi_r \left[ \Delta_r h^{(\text{Ref})} + \sum_i v_{i,r} h_i^{E,(2)} \right] \end{aligned} \quad (58)$$

Die molare Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_r H = \Delta_r h^{(\text{Ref})} = \sum_i v_{i,r} h_i^{(\text{Ref})} \quad (59)$$

wird mit der aus den Gln. (20) und (51) folgenden allgemeingültigen Beziehung berechnet:

$$\Delta_r H = -R \cdot \frac{d \ln K_r}{d(1/T)} \quad (60)$$

Die ersten beiden Summanden auf der rechten Seite der Gl. (58) beschreiben die Enthalpieänderung aufgrund von Realeffekten. Der dritte Summand beinhaltet den Anteil aufgrund von Wärmetönungen, die durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts verursacht werden. Die Auswertung der Gl. (58) erfolgt in zwei Schritten: Zuerst werden die wahren Molzahlen der Komponenten, d. h. das chemische Gleichgewicht, im Zustand vor und nach dem Vermischen mit den Gln. (21) bis (29) unter Vorgabe der Temperatur sowie der Mengen und der stöchiometrischen Zusammensetzungen der zu vermischenden Lösungen berechnet. Im zweiten Schritt erfolgt mit diesen „wahren“ Zusammensetzungen die Berechnung der partiellen molaren Enthalpien.



## 2.2 Grundlagen der IR-Spektroskopie

Die Spektroskopie wird häufig zur Identifizierung und Strukturaufklärung von Substanzen verwendet (vgl. z. B. Nakamoto [73]). Man spricht von verschiedenen Strahlungsarten, die sich nur hinsichtlich der Wellenlänge bzw. Frequenz unterscheiden (vgl. Abb. 4). Die Wellenlänge ( $\lambda$ ), die Frequenz ( $\nu$ ) und die Wellenzahl ( $\bar{\nu}$ ) sind mit einander verknüpft:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (61)$$

$c$  ist die Lichtgeschwindigkeit in dem betrachteten Medium.

Spektralbereich	Frequenz $\nu/s^{-1}$	Wellenzahl $\bar{\nu}/cm^{-1}$	Wellenlänge $\lambda/m$	Ursache
	$3 \cdot 10^{19}$	$10^9$	$10^{-11}$	
Röntgenstrahlung	$3 \cdot 10^{16}$	$10^6$	$10^{-8}$	Innere Elektronen
Fernes Ultraviolett	$1,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-7}$	Elektronen in Einfachbindungen
Ultraviolett				Elektronen in Mehrfachbindungen und konjugierten Systemen
	$7,5 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-7}$	Elektronenanregung
VIS	$4,3 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^{-7}$	
Nahes Infrarot	$1,5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	Elektronen in langen konjugierten Systemen und Metallkomplexen
Mittleres Infrarot				Oberschwingungen des Kerngerüsts
	$2 \cdot 10^{13}$	625	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Schwingungen des Kerngerüsts in Molekülen und Gittern
Fernes Infrarot				
	$3 \cdot 10^{11}$	10	$10^{-3}$	
Mikrowellen				Molekülrotationen
	$6 \cdot 10^9$	0,2	$5 \cdot 10^{-2}$	Elektronenspinresonanz
Radiowellen				Kernspinresonanz
	$3 \cdot 10^5$	$10^{-5}$	$10^3$	

Abb. 4 Spektralbereiche elektromagnetischer Strahlung (Günzler [42]).

Bei der in der Abbildung 4 angegebenen Zuordnung gibt es Ausnahmen, da z. B. auch reine Rotationsspektren im infraroten Bereich liegen können, wenn ein Übergang zu höheren angeregten Zuständen auftritt.

Die Energie elektromagnetischer Strahlung ist mit ihrer Frequenz verknüpft durch:

$$E = h \cdot \nu \quad (62)$$

$h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum. Bei der Absorption von Strahlung durch eine Substanz wird die Strahlungsenergie in eine andere Energieform umgewandelt. Hierbei muss die Frequenz des eingestrahnten Lichts genau der Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus entsprechen:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (63)$$

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung im infraroten Spektralbereich beruht auf der Anregung von Schwingungsbewegungen der Moleküle. Da die Moleküle Rotations- und Schwingungsbewegungen gleichzeitig ausführen, gibt es für gasförmige Stoffe ein Rotationsschwingungsspektrum (vgl. Abb. 5). Bei Flüssigkeiten beobachtet man dagegen keine einzelnen Rotationslinien, sondern eine einzige relativ breite, unstrukturierte Bande (vgl. Abb. 6). Die Intensität einer Bande wird durch die Anzahl der Moleküle, in denen der Übergang auftritt, bestimmt. Darauf beruht die quantitative Spektroskopie.

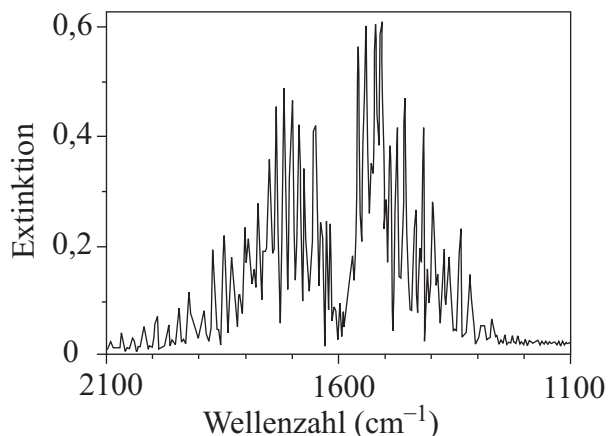


Abb. 5 Infrarotspektrum von Wasserdampf (NIST Chemistry Webbook [75]).

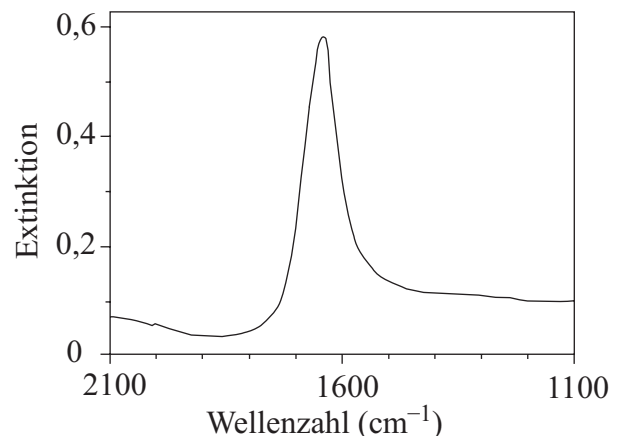


Abb. 6 Infrarotspektrum von flüssigem Wasser (Smith [110]).

### 2.2.1 Quantitative Infrarotspektroskopie

Bei Absorptionsuntersuchungen im infraroten Bereich wird die Abschwächung der Strahlung beim Durchtritt durch eine Probe gemessen. Die Absorption von monochromatischem Licht wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$\log_{10} \left( \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right) = -\varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (64)$$

$I_0$  und  $I$  sind die einfallenden bzw. die von der Probe durchgelassenen Strahlungsintensitäten.  $c$  ist die Konzentration (in mol/Liter, bei flüssigen Lösungen auch als Molarität bezeichnet) und  $d$  ist die Schichtdicke der Probe.  $\varepsilon$  ist der sog. Extinktionskoeffizient. Der Ausdruck

$$E = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (65)$$

wird als Extinktion bezeichnet. Damit erhält man aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (66)$$

Die Extinktion ist also ein der Konzentration der absorbierenden Spezies direkt proportionales Maß. Der Extinktionskoeffizient und die Schichtdicke (oder deren Produkt) werden aus Kalibriermessungen ermittelt. Damit kann man aus Messwerten der Extinktion die Konzentration der absorbierenden Spezies bestimmen.

Für die Extinktion in Gl. (66) kann die Extinktion bei einer bestimmten Wellenzahl (z. B. im Bandenmaximum) oder die sog. integrale Extinktion (das ist die Fläche unterhalb einer Bande) eingesetzt werden.

$$E^{\text{int}} = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \varepsilon^{\text{int}} \cdot c \cdot d \quad (67)$$

Die integrale Extinktion eines Peaks wird üblicherweise durch numerische Integration berechnet.

Bei einer Überlagerung von benachbarten Banden können die Extinktionswerte nicht mehr aus dem gemessenen Spektrum direkt abgelesen werden. Eine Möglichkeit, überlagerte Banden rechnerisch aufzulösen, ist die Zerlegung des gesamten Spektrums in einzelne Banden. Hierzu wird häufig die Gauss-Lorentz-Produktfunktion verwendet:

$$E_i(\bar{\nu}) = \frac{E_{\text{max},i}}{1 + a_i^2 \cdot (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\text{max},i})^2} \exp[-b_i^2 \cdot (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\text{max},i})^2] \quad (68)$$

$E_{\text{max},i}$  und  $\bar{\nu}_{\text{max},i}$  sind die Extinktion bzw. die Wellenzahl im Bandenmaximum. Die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  beschreiben die Form der Bande  $i$ . Das gesamte Spektrum ergibt sich durch Addition (d. h. durch Überlagerung) der einzelnen Banden ( $i = 1, \dots, N$ ):

$$E^{\text{calc}}(\bar{\nu}) = \sum_{i=1}^N E_i(\bar{\nu}) \quad (69)$$

Die unbekanntenen Koeffizienten dieser Gleichung werden durch Minimierung folgender Fehlerquadratsumme bestimmt:

$$\text{FQS} = \sum_i (E^{\text{exp}}(\bar{\nu}) - E^{\text{calc}}(\bar{\nu}))^2 \quad (70)$$

Die Summation erfolgt über den gesamten experimentellen Wellenzahlbereich.

### 2.2.2 ATR-Technik

Die üblicherweise eingesetzte Transmissionsspektroskopie kann für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt werden, da die Lösungen aufgrund ihres hohen Wasseranteils zuviel Strahlung absorbieren. Aus diesem Grund wird die sog. ATR (Attenuated Total Reflectance, d. h. "abgeschwächte Totalreflexion") - Methode eingesetzt. Diese Methode macht sich physikalische Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze. Trifft die infrarote Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex  $n_1$  (ATR-Kristall) auf die Grenzfläche zum optisch dünneren Medium (Versuchslösung)  $n_2 < n_1$ , dann wird der Strahl, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt, in das Medium mit dem hohen Brechungsindex  $n_1$  reflektiert (vgl. Abb. 7). Ein Teil des Lichtstrahles dringt hierbei einige  $\mu\text{m}$  in das Medium mit dem niedrigeren Brechungsindex  $n_2$  ein. Wenn die Strahlung dort teilweise absorbiert wird, dann ist die Intensität des reflektierten Strahls geringer als die Intensität des eintretenden Strahls.

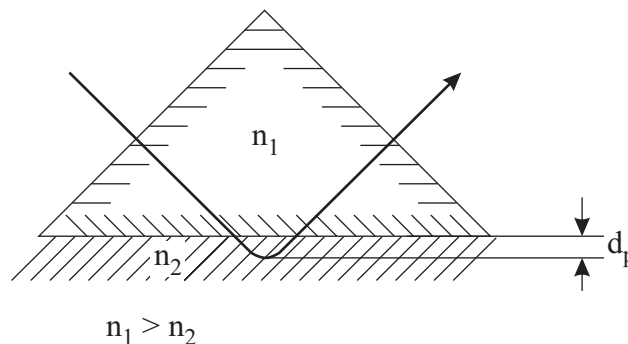


Abb. 7 Verlauf des Lichtweges bei der Totalreflexion (Harrick [44]).

Die mit der ATR-Technik aufgenommenen Spektren zeigen qualitativ ähnliche Verläufe wie Transmissionsspektren. Jedoch ist die Eindringtiefe  $d_p$  proportional zur Wellenlänge  $\lambda$ :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(\sin^2 \alpha - (n_2/n_1)^2)}} \quad (71)$$

Hierin bedeutet  $\alpha$  der Einfallswinkel. Die Eindringtiefe nimmt also mit der Wellenlänge der Strahlung zu und ist damit im infraroten Bereich größer als im Bereich des sichtbaren Lichts.

## 2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Spezieskonzentrationen

### 2.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine Versuchsanlage verwendet, die von Maurer, Rumpf und Lichtfers (Lichtfers [65], Lichtfers und Rumpf [64]) aufgebaut und erprobt wurde. Die Abbildung 8 zeigt ein Schema der Anlage.

In einem thermostatisierten, zu Beginn evakuierten Behälter (Kolben-Zylinder-Einheit) wird zunächst Wasser oder eine salzhaltige, wässrige Lösung vorgelegt. Anschließend werden die Gase Ammoniak und Schwefeldioxid aus druckfesten Behältern bis zur gewünschten Konzentration eingewogen. Die Lösung wird zunächst in einem thermostatisierten Kreislauf ohne ATR-Zelle umgepumpt, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Bei den hier interessierenden Lösungen dauert dieser Prozess einige Minuten, sicherheitshalber wurden jedoch Versuchszeiten von (2-3) Stunden eingestellt. Nachdem die ATR-Zelle evakuiert wurde, wird das Gemisch durch Umschalten von Dreiwegeventilen durch die im Infrarotspektrometer befindliche Zelle geleitet. Im Gleichgewicht wird dann das Infrarotspektrum aufgenommen. Darüber hinaus werden die Temperatur und die Dichte der Lösung gemessen. Anschließend werden die Dreiwegeventile wieder umgeschaltet und die ATR-Zelle mit Wasser gespült. Für die Untersuchungen wurde eine Golden-Gate-Einfachreflexionsmesszelle mit einem Diamanten als Reflexionselement (Fa. Graseby Specac, Orpington, Kent, England) verwendet. Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (Fa. Nicolet, Madison, USA, Typ Impact 400, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Die Lösungen wurden mit einer magnetgekuppelten Zahnradpumpe (Fa. Ismatec, Wertheim-Mondfeld, Typ MC-Z) umgepumpt. Die Temperatur in der ATR-Zelle wurde mit einem Thermoelement gemessen, dessen Signal auch zur Temperaturregelung (der ATR-Zelle) verwendet wird. Die Dichte der Lösung wurde mit einem Biegeschwinger (Fa. Paar, Graz, Österreich, Typ DMA 602 HP) bestimmt. Die Temperatur im Biegeschwinger wurde mit einem kalibrierten Thermoelement in Verbindung mit einem Multimeter (Fa. Prema, Mainz) gemessen.

Zur Herstellung der Versuchslösungen wird in die untere, zuvor evakuierte Kammer des Zylinders entionisiertes und entgastes Wasser bzw. eine mit solchem Wasser hergestellte salzhaltige Lösung aus einer Vorratsbürette gefüllt. Die Bestimmung der eingewogenen Mengen erfolgt durch Differenzwägung der Bürette vor und nach dem Befüllen, wobei die in den Zuleitungen verbleibende Lösung berücksichtigt wird.

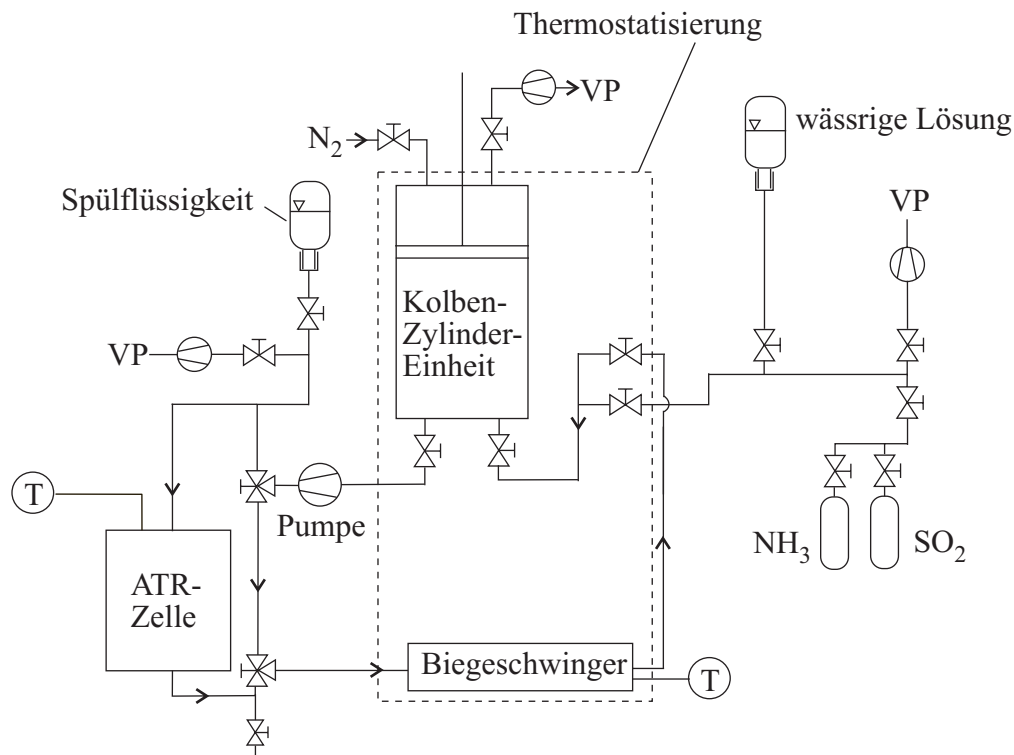


Abb. 8 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Ermittlung der Spezieskonzentrationen mithilfe der Infrarotspektroskopie (Lichtfers [65]).

Die Zugabe der Gase Ammoniak und Schwefeldioxid erfolgt aus druckfesten Behältern, die über eine Kapillarleitung an das Befüllsystem angeschlossen werden. Vor der Befüllung wird das gesamte Zuleitungssystem evakuiert. Nach Beendigung des Befüllvorgangs wird das Gas, das sich noch in den Befüllleitungen befindet, im Wägekondensator ausgefroren, indem dieser in flüssigen Stickstoff getaucht wird. Aus der Differenzwägung wird die der Versuchslösung zugegebene Menge des Gases bestimmt. Anschließend wird die obere Kammer der Kolben-Zylinder-Einheit mit Stickstoff soweit pressostatisiert, dass sich in der unteren Kammer eine einphasige Flüssigkeit bildet.

### 2.3.2 Messungen am System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Für das System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser wurden zwei Messreihen mit stöchiometrischen Ammoniakmolalitäten von 3,8 und 6 mol/kg und Schwefeldioxidmolalitäten bis zu 3,8 mol/kg bei 313 K aufgenommen. Die Abbildung 9 zeigt den Einfluss einer Zugabe von Schwefeldioxid auf das IR-Spektrum der wässrigen ammoniakalischen Lösung mit einer konstanten stöchiometrischen Ammoniakmolalität von 3,8 mol/kg. Wenn das molare Verhältnis von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{NH}_3$  niedriger als etwa 0,5 ist ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 0,5$ ), wird Schwefeldioxid fast vollständig in Sulfid ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) und Ammoniak teilweise in Ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ) umgewandelt. Bei höheren molaren Verhältnissen von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{NH}_3$  ( $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$ ) wird Schwefeldioxid nicht nur in Form von Sulfid ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), sondern auch in Form von Bisulfid ( $\text{HSO}_3^-$ ) und Pyrosulfid ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) gelöst.

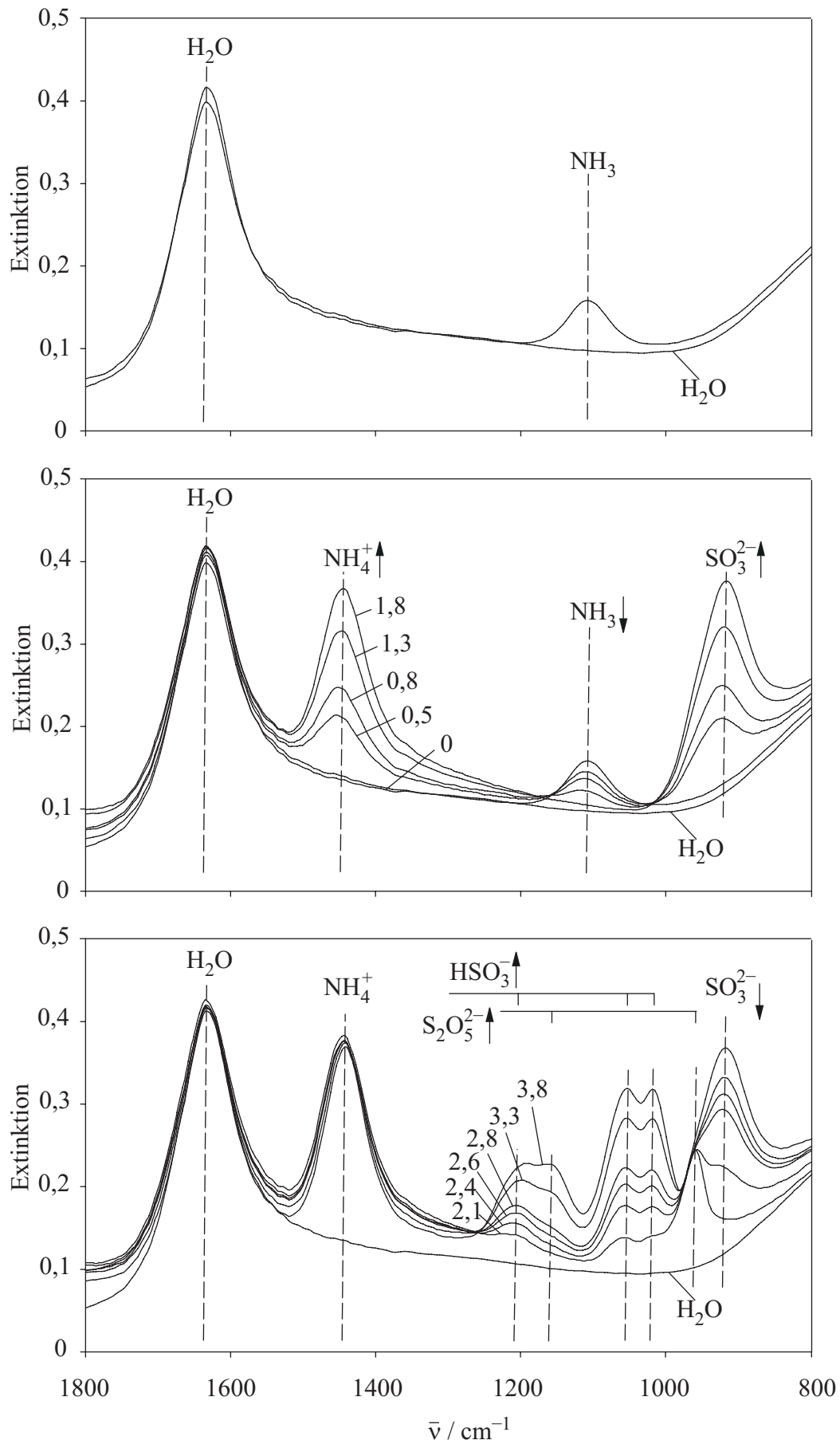


Abb. 9 IR-spektroskopische Untersuchungen am System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313 K:  
 $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 3,8 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 0 - 3,8 \text{ mol/kg}$ .

Der obere Teil der Abbildung 9 zeigt ein Spektrum von reinem Wasser und ein Spektrum einer wässrigen ammoniakalischen Lösung ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 3,8 \text{ mol/kg}$ ). Der Peak bei  $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1105 \text{ cm}^{-1}$  wird molekularem Ammoniak zugeordnet (vgl. Nakamoto [73] und Anhang A.2, Abb. A1). Die durch das Wasser verursachte Absorption ( $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1635 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Nakamoto [73]) verringert sich, wenn Wasser durch Ammoniak verdünnt wird. Der mittlere Teil der Abbildung 9 zeigt einige Spektren von wässrigen Lösungen, die 3,8 Mol Ammoniak sowie bis zu etwa 1,8 Mol Schwefeldioxid pro Kilogramm Wasser enthielten. Ammoniak wird teilweise in Ammoniumionen umgewandelt, und Schwefeldioxid wird fast vollständig in Sulfiten umgewandelt, d. h. die Absorption, die durch molekulares Ammoniak verursacht wird, nimmt mit zunehmender Schwefeldioxidkonzentration ab, wobei die Absorptionen, die durch Ammoniumionen ( $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1440 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Nakamoto [73] und Anhang A.2, Abb. A4) und durch Sulfiten ( $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 930 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Davis und Chatterjee [30] und Anhang A.2, Abb. A3) verursacht wurden, ansteigen. Für Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) ( $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1150$  und  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Davis und Chatterjee [30] und Anhang A.2, Abb. A2), Bisulfit ( $\text{HSO}_3^-$ ) und Pyrosulfit ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) ( $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1015$ ,  $1060$  und  $1210 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 965$  und  $1155 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Davis und Chatterjee [30], Ermatchkov et al. [36] und Kap. 2.3.3) wurde keine Absorption detektiert. Der untere Teil der Abbildung 9 zeigt einige Spektren, die für wässrige ammoniakalische Lösungen ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 3,8 \text{ mol/kg}$ ) mit stöchiometrischen Schwefeldioxidmolalitäten von  $2,1 \text{ mol/kg}$  bis zu  $3,8 \text{ mol/kg}$  aufgenommen wurden. In diesem Bereich ist Ammoniak praktisch vollständig in Ammoniumionen umgewandelt (die Absorption durch Ammoniumionen bleibt konstant bei Zunahme der Konzentration von Schwefeldioxid). Außerdem werden mit steigender stöchiometrischer Schwefeldioxidkonzentration Schwefeldioxid und Sulfit zu Bisulfit und Pyrosulfit umgewandelt.

Prinzipiell könnten aus Kalibrierungsmessungen an den Systemen  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  die Spektren, die für das System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aufgenommen wurden, quantitativ ausgewertet werden. Damit würde man die „wahren“ Konzentrationen der Spezies  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , und  $\text{H}_2\text{O}$  ermitteln. Wegen der von der wässrigen Schwefeldioxidlösungen verursachten starken Korrosion, die eine Undichtigkeit der ATR-Zelle zur Folge hatte (insbesondere wurde die Hartlötstelle des Diamantkristalls korrodiert), war es jedoch unmöglich, genügend experimentelle Informationen zu sammeln, um eine solche quantitative Auswertung zuverlässig durchführen zu können.

### 2.3.3 Messungen am System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Die experimentellen Untersuchungen am System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  erfolgten bei  $313,05 \text{ K}$ . In der Abbildung 10 sind einige der aufgenommenen Spektren dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum von reinem Wasser eingetragen. Im Wellenzahlbereich von  $800$  bis zu  $1800 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man fünf Peaks, die von gelöstem Natriumpyrosulfit hervorgerufen



werden (vgl. Davis und Chatterjee [30]). Entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz sind die Flächen unter den Banden einer bestimmten Spezies („Peakflächen“) zur Molarität dieser Spezies proportional. Bei geringen Salz-Konzentrationen wurden nur drei Peaks detektiert ( $\bar{\nu}_{\max} \approx 1015, 1060$  und  $1210 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese werden Bisulfit zugeordnet. Die anderen zwei Peaks ( $\bar{\nu}_{\max} \approx 965$  und  $1155 \text{ cm}^{-1}$ ) werden Pyrosulfit zugeordnet.

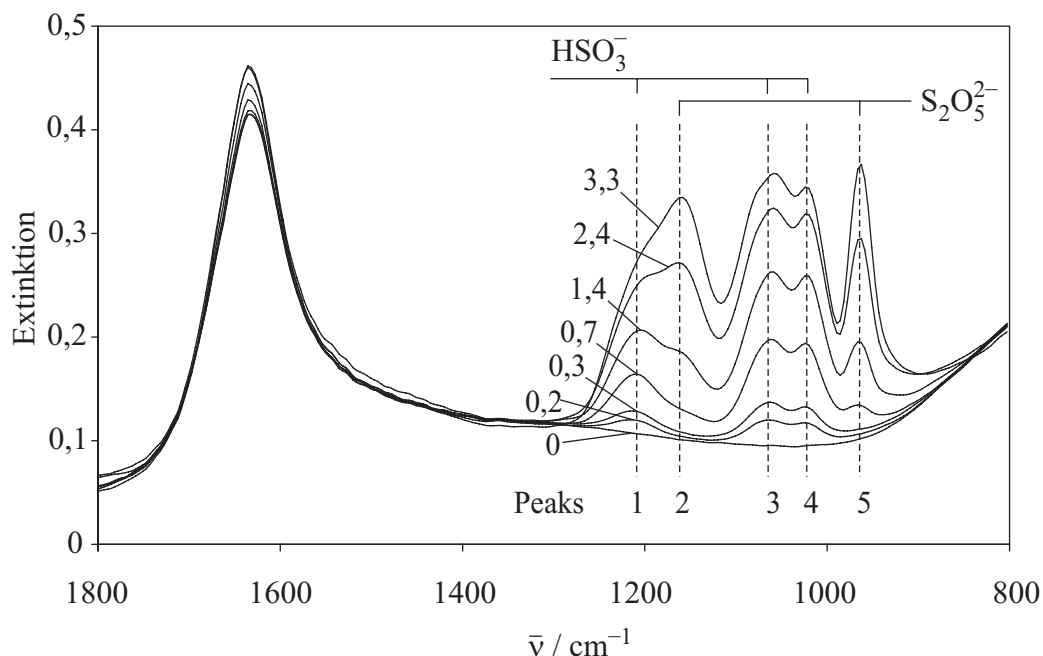


Abb. 10 IR-spektroskopische Untersuchungen am System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313,05 K.

Die Konzentrationen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  in wässrigen Natriumpyrosulfitlösungen sind so gering, dass für diese Spezies keine Absorption detektiert wurde. Außerdem folgt aus Modellvorhersagen, dass die Konzentrationen von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  sehr klein sind. Deshalb kann die wässrige Lösung des Natriumpyrosulfits, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, als wässrige Lösung der Ionen Natrium, Bisulfit und Pyrosulfit behandelt werden.

Einige ATR-Infrarotspektren wurden auch für das System  $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313,05 K aufgenommen (s. Anhang A.2, Abb. A6). Diese Spektren zeigen das gleiche qualitative Verhalten (d. h. Absorptionen bei den oben erwähnten Wellenzahlen) wie die Spektren im System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Da jedoch Natriumbisulfit (im Gegensatz zu Natriumpyrosulfit) nur in wässriger Lösung, in der die Salzkonzentration nur ungefähr bekannt ist, kommerziell erhältlich ist, wurden für die quantitativen Auswertungen nur Infrarotspektren des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  benutzt.

Die in einem Spektrum bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}$  detektierte Extinktion  $E(\bar{\nu})$  resultiert aus der Überlagerung der einzelnen Extinktionen, die durch Wasser,  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  verursacht werden:

$$E(\bar{\nu}) = \sum_i E_i(\bar{\nu}) \quad (72)$$

Jedes Absorptionsband (d. h. jeder Peak) wird durch eine Gauss-Lorentz-Produktfunktion beschrieben (Gl. (68)). Die Parameter  $E_{\text{max}}$  (die Absorption im Peakmaximum),  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  (die Wellenzahl im Peakmaximum), a und b (die Parameter, die die Form des Absorptionsbandes beschreiben) wurden bestimmt, indem der Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Extinktionen minimiert wurde. Zu Beginn wurde das Spektrum von reinem Wasser ausgewertet. Im Wellenzahlbereich von  $800 \text{ cm}^{-1}$  bis zu  $1800 \text{ cm}^{-1}$  waren dazu fünf Gauss-Lorentz-Produktfunktionen notwendig (Abb. 11). Die 10 Parameter a und b für Wasser (5 Parameter-Paare) wurden für die Auswertung der Spektren der salzhaltigen wässrigen Lösungen übernommen.

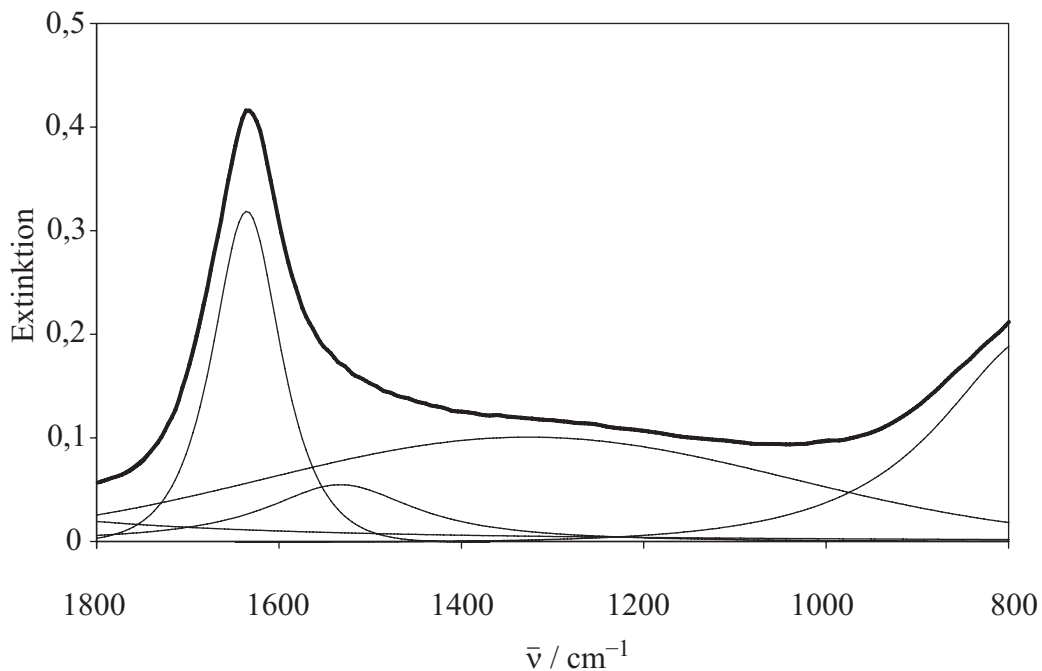


Abb. 11 Zerlegung des Spektrums von reinem Wasser bei 313,05 K.

Die 10 weiteren Parameter a und b für  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  wurden in den Vorauswertungen der Spektren der wässrigen Lösungen von Natriumpyrosulfit bei hoher Salzkonzentration ( $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = 1,4\text{--}3,3 \text{ mol/kg}$ ) bestimmt, da sie nicht von der Salzkonzentration abhängen. Die restlichen unbekannt Parameter des Gauss-Lorentz-Produktfunktion  $E_{\text{max}}$  und  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  der 10 Absorptionsbanden (für Wasser,  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) wurden bei jeder Salzkonzentration an die Spektren angepasst. Die Abbildung 12 zeigt ein Spektrum des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313,05 K für  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = 2,443 \text{ mol/kg}$  („fette“ Kurve) im Vergleich zur Korrelation. Die dünn eingetragenen Kurven geben die berechneten Beiträge der verschiedenen Banden sowie die Summe dieser Beiträge wieder.

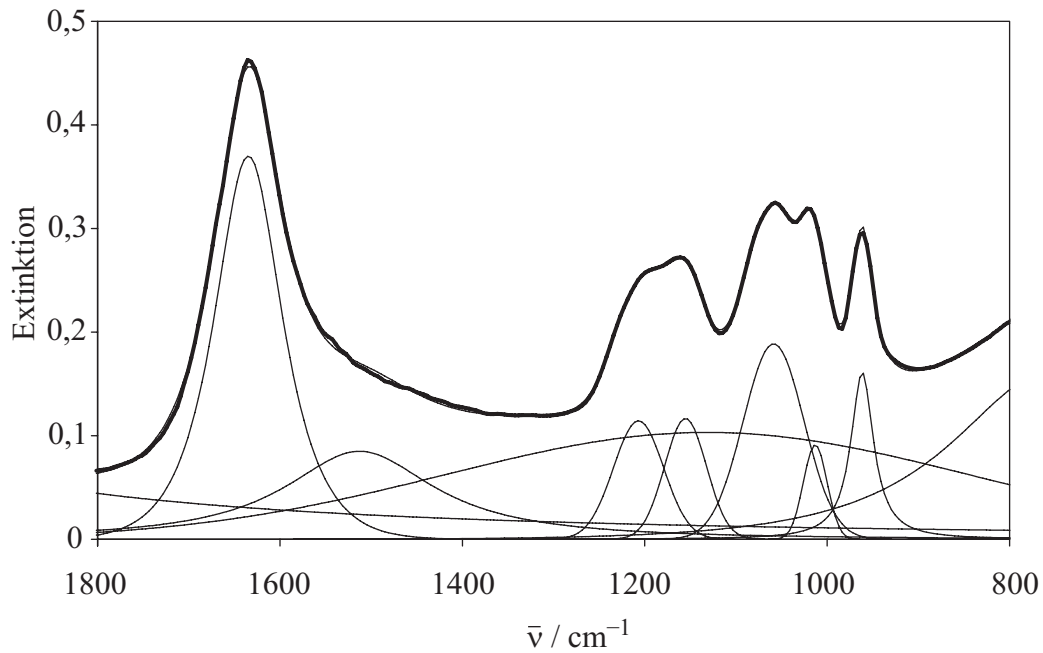


Abb. 12 Zerlegung des Spektrums im System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313,05 K mit  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = 2,443 \text{ mol/kg}$ .

Die integrale Extinktion eines Peaks wurde durch numerische Integration der Gauss-Lorentz-Produktfunktion berechnet. Die integrale Extinktion bzw. Peakfläche (oder die Summe von Peakflächen), die von einer bestimmten Spezies verursacht wurde, ist proportional zur Molarität  $c_i$  dieser Spezies (Gl. (67)). Es ist üblich, einen kleinen Korrekturterm einzuführen:

$$E_i^{(\text{int})} = k_i^{(0)} + k_i^{(1)} \cdot c_i \quad (73)$$

Während die Banden des Bisulfits und des Pyrosulfits bei  $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1210 \text{ cm}^{-1}$  (Peak 1) bzw.  $1155 \text{ cm}^{-1}$  (Peak 2) stark überlagert sind, sind die Banden bei  $\bar{\nu}_{\text{max}} \approx 1015 \text{ cm}^{-1}$  (Peak 3),  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (Peak 4) des Bisulfits und bei  $965 \text{ cm}^{-1}$  (Peak 5) des Pyrosulfits relativ gut getrennt. Aus diesem Grund wurden nur die Peaks 3, 4 und 5 in der weiteren Auswertung betrachtet. Damit folgt aus Gl. (73):

$$E^{(\text{int}, \text{HSO}_3^-)} = E_3^{(\text{int})} + E_4^{(\text{int})} = k_{3,4}^{(0)} + k_{3,4}^{(1)} \cdot c_{\text{HSO}_3^-} \quad (74)$$

$$E^{(\text{int}, \text{S}_2\text{O}_5^{2-})} = E_5^{(\text{int})} = k_5^{(0)} + k_5^{(1)} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} \quad (75)$$

Insgesamt wurden 17 wässrige Lösungen von Natriumpyrosulfit mit unterschiedlichen stöchiometrischen Salzmolalitäten untersucht (s. Tab. 1). Die stöchiometrische Molarität  $\bar{c}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$  wurde aus der stöchiometrischen Molalität  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$ , der Molmasse des Salzes  $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$  und der spezifischen Dichte  $\rho$  der wässrigen Salzlösung berechnet:

$$\bar{c}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = \frac{\rho \cdot \bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}}{1 + \bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}} \quad (76)$$

Aus der Massenbilanz für jede der 17 untersuchten wässrigen Salzlösungen folgt:

$$\bar{c}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} = c_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} + \frac{1}{2} c_{\text{HSO}_3^-} \quad (77)$$

Damit erhält man 51 Gleichungen mit 38 Unbekannten (d. h. die Konstanten  $k_{3,4}^{(0)}$ ,  $k_{3,4}^{(1)}$ ,  $k_5^{(0)}$  und  $k_5^{(1)}$  sowie die Molarität von Bisulfit und Pyrosulfit für die 17 Lösungen). In einem Minimierungsverfahren wurden diese Unbekannten ermittelt. Die Ergebnisse für den Zusammenhang zwischen den Molaritäten von  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  bzw.  $\text{HSO}_3^-$  und der integralen Extinktion sind in der Abbildung 13 aufgetragen. Mithilfe der Dichte  $\rho$  der wässrigen Salzlösung wurden die Molalitäten von Bisulfit  $m_{\text{HSO}_3^-}$  und Pyrosulfit  $m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}$  berechnet:

$$m_j = \frac{c_j}{\rho - \sum_i c_i M_i} \quad (i, j = \text{HSO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, \text{Na}^+) \quad (78)$$

mit

$$c_{\text{Na}^+} = 2 \bar{c}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} \quad (79)$$

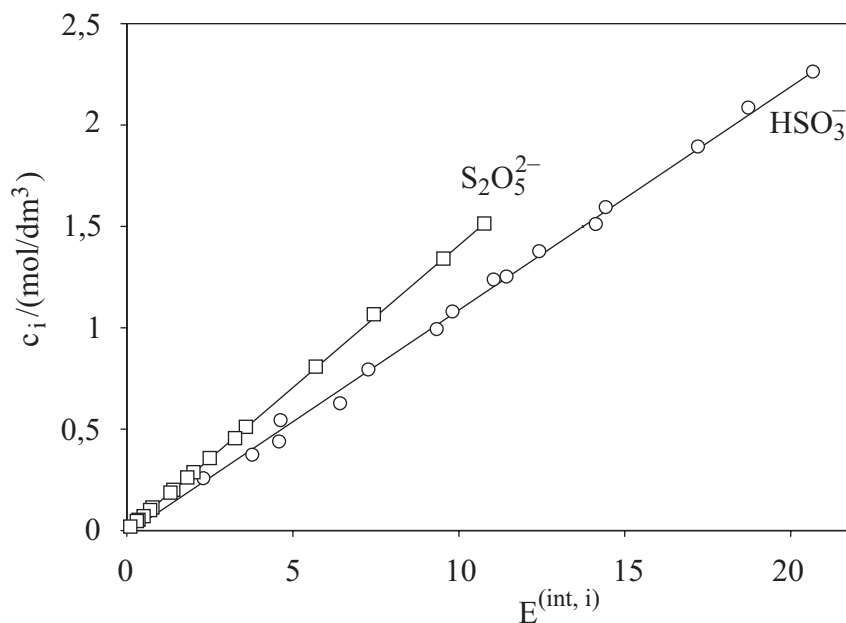


Abb. 13 Kalibrierfunktionen.

Diese Molalitäten - einschließlich der geschätzten Fehler - sind in der Tabelle 1 angegeben und in der Abbildung 14 aufgetragen. Es ist schwierig, den experimentellen Fehler der Speziesverteilung abzuschätzen. Jedoch ist es möglich, die Unsicherheit bei der Auswertung zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass der absolute Fehler der Spezieskonzentrationen bei hohen Salzkonzentrationen dem Gesamtfehler auch bei sehr kleiner Salzkonzentration entspricht. Der Fehler wird abgeschätzt, indem man die Auswertung der IR-Spektren für die höchste Salzkonzentration mit unterschiedlichen Zahlen für  $a$  und  $b$  der Gauss-Lorentz-Produktfunktionen wiederholt, und annimmt, dass die daraus

resultierende maximale Abweichung in den Konzentrationen von  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  repräsentativ für die experimentelle Unsicherheit ist. Die unterschiedlichen Paare von (a und b) wurden aus den einzelnen Anpassungen der Spektren der Lösungen mit Salzkonzentrationen von 1,4 mol/kg bis zu 3,3 mol/kg übernommen. Die resultierende Unsicherheit ist  $|\Delta m_{\text{HSO}_3^-}| < 0,06$  mol/kg bzw.  $|\Delta m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}| < 0,03$  mol/kg. Wie aus der Tabelle 1 zu erkennen ist, unterscheiden sich die ermittelten Konzentrationen von  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  bei den niedrigen Salzkonzentrationen nur wenig von der geschätzten experimentellen Unsicherheit.

Tab. 1 Ergebnisse der ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen und der Dichtemessungen wässriger Lösungen des Systems Natriumpyrosulfit + Wasser bei 313,05 K (geschätzte experimentelle Fehler:  $|\Delta m_{\text{HSO}_3^-}| < 0,06$  mol/kg,  $|\Delta m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}| < 0,03$  mol/kg,  $\Delta \rho = \pm 0,0001$  g/cm<sup>3</sup>).

$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$	$m_{\text{HSO}_3^-}$	$m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}$	$\rho$
mol/kg	mol/kg	mol/kg	g/cm <sup>3</sup>
0,1499	0,27	0,02	1,0137
0,2356	0,38	0,04	1,0250
0,2966	0,46	0,07	1,0326
0,3325	0,56	0,05	1,0373
0,4249	0,65	0,10	1,0490
0,5270	0,83	0,12	1,0618
0,7135	1,05	0,19	1,0840
0,7793	1,15	0,21	1,0921
0,9336	1,34	0,28	1,1098
0,9690	1,35	0,30	1,1146
1,121	1,51	0,38	1,1317
1,312	1,68	0,49	1,1521
1,428	1,79	0,56	1,1638
1,979	2,20	0,92	1,2199
2,443	2,51	1,25	1,2639
2,954	2,84	1,61	1,3068
3,324	3,08	1,87	1,3360

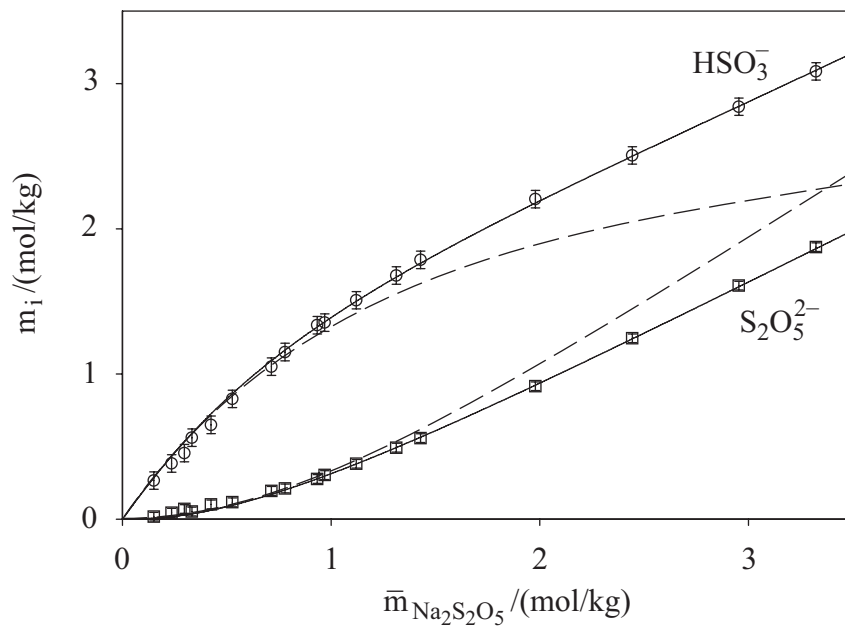


Abb. 14 Speziesverteilung im System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313,05 K:  
 (O, □) Messwerte, vorliegende Arbeit  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit (s. Kap. 2.5)  
 (---) Vorhersage mit der Gleichgewichtskonstanten von Goldberg und Parker [40], wenn alle Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Systemen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  führen zum Ergebnis, dass Pyrosulfit in diesen Lösungen in nicht zu vernachlässigbarer Menge auftritt. Demnach muss die Pyrosulfitbildung bei der Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme berücksichtigt werden.

## 2.4 Untersuchungen zur Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

### 2.4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung von Verdünnungsenthalpien wurden mit einem Wärmeflusskalorimeter nach Calvet (Fa. Setaram, Lyon, Frankreich, Typ MS 80 II) durchgeführt. In der Abbildung 15 A ist das Kalorimeter schematisch dargestellt.

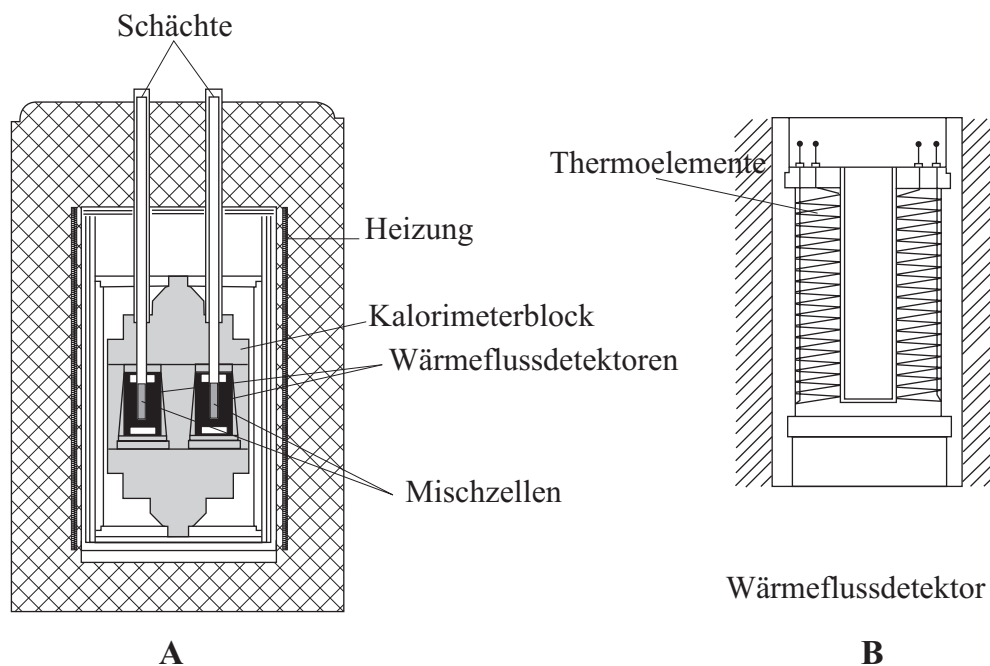


Abb. 15 Schematische Darstellung des Kalorimeters.

Der Kalorimeterblock sitzt in einem Thermostaten, der nach außen wärmeisoliert ist. Der Thermostat besteht aus konzentrischen Aluminiumschichten, deren äußerste mit einem elektrischen Heizelement versehen ist. Die Vielzahl der Schichten puffert von außen kommende thermische Störungen ab. Die Verteilung wird durch die abgestufte Form der oberen und unteren Randzonen des kalorimetrischen Blocks (aus Kupfer) unterstützt. Das Kernstück des Kalorimeters ist der Wärmeflussdetektor, der in der Abbildung 15 B vergrößert gezeigt ist. Er besteht aus einer dünnen, zylindrischen Zelle, die durch einen Block von Thermoelementen (die vom Metall elektrisch isoliert sind) mit dem Kupferblock verbunden ist. Der Einfluss äußerer Störungen, z. B. Temperaturschwankungen im Kupferblock auf das Messsignal, wird weitgehend eliminiert, indem mit einer Referenzzelle gearbeitet wird. Mess- und Referenzzelle sind symmetrisch im Kalorimeter angeordnet.

Ein durch das Vermischen zweier Flüssigkeiten in der Mischzelle hervorgerufener kalorischer Effekt führt (ausgehend vom thermischen Gleichgewicht zwischen Zelle und Kalorimeterblock) zu einer Temperaturänderung in der Zelle. Dadurch resultiert ein Wärmestrom über die Thermoelemente zwischen Zelle und Kalorimeterblock. Die dadurch

hervorgerufene Thermospannung ist proportional sowohl dem Wärmestrom als auch der Temperaturdifferenz zwischen Zelle und Kalorimeterblock.

$$U(t) \sim \dot{Q}(t) \sim \Delta T(t) \quad (80)$$

Die Thermospannung wird von einem angeschlossenen Rechner aufgezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem zeitlichen Integral der Thermospannung und der Wärme wird in Kalibrierversuchen bestimmt, bei denen auf elektrischem Wege eine bekannte Wärme in der Zelle freigesetzt wird (vgl. Hasse [45]).

Für die experimentellen Untersuchungen wurden die von Hasse [45] entwickelten und von Weyrich [119] modifizierten Mischzellen verwendet. In einer Mischzelle befinden sich zwei Kammern, die durch eine Teflonfolie getrennt sind. Die untere Kammer wird mit einer Injektionsspritze befüllt. Die obere Kammer wird zuerst evakuiert und mit der zu verdünnenden Salzlösung befüllt. Um den Mischungsvorgang der Flüssigkeiten in den beiden Kammern einzuleiten, wird mit einem Stanzwerkzeug die Teflonmembran zerschnitten. Der Mischungsvorgang in der Zelle läuft aufgrund unterschiedlicher Dichten von selbst ab. Zum Ausgleich von Volumenänderungen, die durch Dichteänderungen beim Vermischen, durch die Bewegung des Stanzwerkzeugs und durch die Aufheizung der Zellen von Umgebungstemperatur auf die Kalorimetertemperatur nach Einsetzen der Mischzellen in das Kalorimeter auftreten können, ist in jeder Mischzelle ein elastischer Metallfaltenbalg eingebaut. Im Experiment wird der Balg innen mit einem konstanten Druck beaufschlagt. Damit wird auch die Bildung einer Gasphase verhindert.

#### 2.4.2 Zusammenhang zwischen der übertragenen Wärme und der Enthalpieänderung

Die Enthalpieänderung beim Verdünnen bzw. Vermischen wurde aus der gemessenen Wärme berechnet. Hierbei müssen zwei Korrekturen berücksichtigt werden. Eine Korrektur berücksichtigt die Arbeit, die bei der Bewegung des Stanzwerkzeugs zugeführt wird ( $W_{\text{diss}}$ ). Die damit eingebrachte Energie wird in einem sich an das Experiment anschließenden, gesonderten Versuch ermittelt ( $W_{\text{diss}} = -Q_{\text{diss}}$ ). Die zweite Korrektur berücksichtigt die Arbeit, die von der Änderung des Volumens ( $V$ ) der Flüssigkeiten beim Vermischen verursacht wird. Dieser Term wird unter Annahme einer isothermen Zustandsänderung abgeschätzt. Damit erhält man:

$$\Delta_{\text{dil}}H = Q_{\text{dil}} - Q_{\text{diss}} + \int V dp \quad (81)$$

Das Integral in Gl. (81) wurde aus der Dichte der Lösungen (s. Anhang A.3), der Federkonstanten ( $k_B = 41,1 \text{ N/cm}$ ) und der wirksamen Querschnittsfläche des Balges ( $A_B = 1,96 \text{ cm}^2$ ) berechnet [99, 119]:



$$\int V dp = \frac{k_B}{2 A_B^2} \left[ \left( \frac{\tilde{m}^{(o)} + \tilde{m}^{(u)}}{\rho^{(2)}} \right)^2 - \left( \frac{\tilde{m}^{(o)}}{\rho^{(o)}} + \frac{\tilde{m}^{(u)}}{\rho^{(u)}} \right)^2 \right] \quad (82)$$

### 2.4.3 Untersuchungen am System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Die Untersuchungen am System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  erfolgten bei Temperaturen zwischen 313 und 353 K mit Lösungen, deren Salzgehalt vor dem Verdünnen bis zu 3,3 molal betrug. In der Tabelle A4 (im Anhang A.4) und in der Abbildung 16 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt.

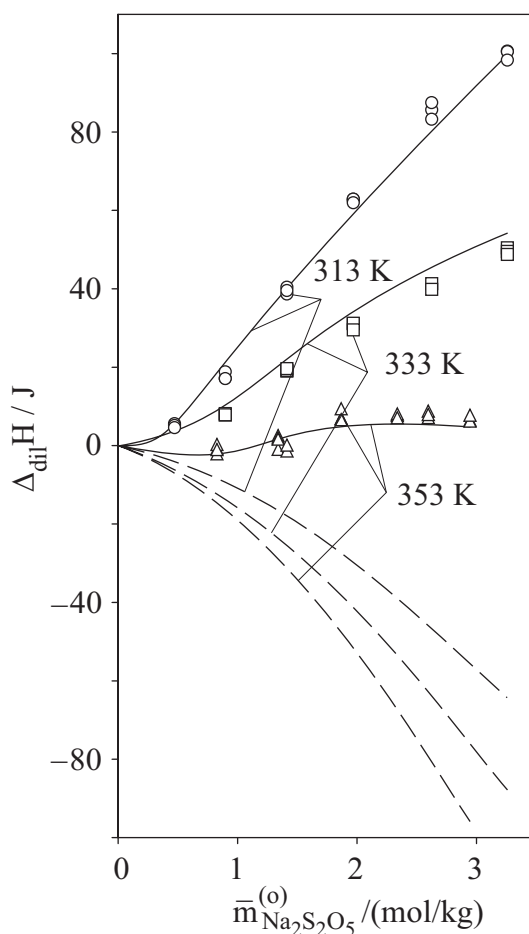


Abb. 16 Verdünnungsenthalpie im System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ :  
 (○, □, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit (s. Kap. 2.5)  
 (---) Vorhersage mit der Gleichgewichtskonstanten von Goldberg und Parker [40], wenn alle Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz vernachlässigt werden.

Der absolute Messfehler der Enthalpieänderung beim Verdünnen wird zu 2 % der Wärmetönung (dies entspricht der Unsicherheit bei der Kalibrierung) und zusätzlich 1 Joule (aus der Arbeit beim Durchstoßen der Folie) abgeschätzt.

## 2.5 Thermodynamische Modellierung

Ausgangspunkt für die Arbeiten zur Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften ist das in früheren Arbeiten ([93], [95], [96], [98]) entwickelte Modell für das System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Modell wurde in der vorliegenden Arbeit zur Berücksichtigung der Pyrosulfitbildung erweitert.

### 2.5.1 System $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Im quaternären System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird Schwefeldioxid (teilweise) zu Sulfit, Hydrogensulfit und Pyrosulfit umgewandelt. Das thermodynamische Modell für das quaternäre System muss deshalb auch in der Lage sein, die Eigenschaften des binären Systems Natriumsulfit + Wasser zu beschreiben. Für dieses System liegen Ergebnisse isopiesterischer Untersuchungen von Morgan [72] und kalorimetrischer Untersuchungen (scheinbare molale Enthalpie  $\phi_L$ ) von Vanderzee und Noll [117] bei 298,15 K vor. Die scheinbare molale Enthalpie ist dabei wie folgt definiert:

$$\phi_L = \frac{H^E}{\bar{n}_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} \quad (83)$$

Bei den kalorimetrischen Untersuchungen wurde durch die Zugabe von Natronlauge ( $\bar{m}_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ mol/kg}$ ) die Bildung von Hydrogensulfit verhindert. Der osmotische Koeffizient wurde aus isopiesterischen Daten von Morgan [72] unter Verwendung einer Gleichung zur Beschreibung der Wasseraktivitäten im System  $\text{NaCl} + \text{Wasser}$  nach Archer und Carter [3] berechnet.

Zur Wiedergabe dieser experimentellen Ergebnisse wurde angenommen, dass sowohl die Bildung von Hydrogensulfit als auch von Pyrosulfit in diesem System vernachlässigt werden darf. Damit sind im Pitzer-Ansatz für die Gibbsche Exzessenthalpie nur Parameter für Wechselwirkungen zwischen Natriumionen einerseits und Sulfitionen andererseits zu bestimmen. Zur Wiedergabe der experimentellen Angaben wurden drei Parameter ( $\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(0)}$ ,  $\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(1)}$ ,  $\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}$ ) benötigt.

Der Einfluss der Temperatur auf diese Parameter wurde durch die Gl. (46) beschrieben, in der jedoch nur  $q_1$  und  $q_2$  berücksichtigt wurden. Diese Parameter sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2 Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(0)}$	0,7112	-191,19
$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(1)}$	2,4756	-375,87
$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}}$	-0,03227	9,603

In den Abbildungen 17 und 18 sind die Ergebnisse der Korrelation im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dargestellt. Die mittlere absolute Abweichung (bzw. die absolute Standardabweichung) zwischen den experimentellen und den berechneten Daten beträgt 0,0011 (0,0015) für den osmotischen Koeffizienten und 0,02 kJ/mol (0,026 kJ/mol) für die scheinbare molale Enthalpie.

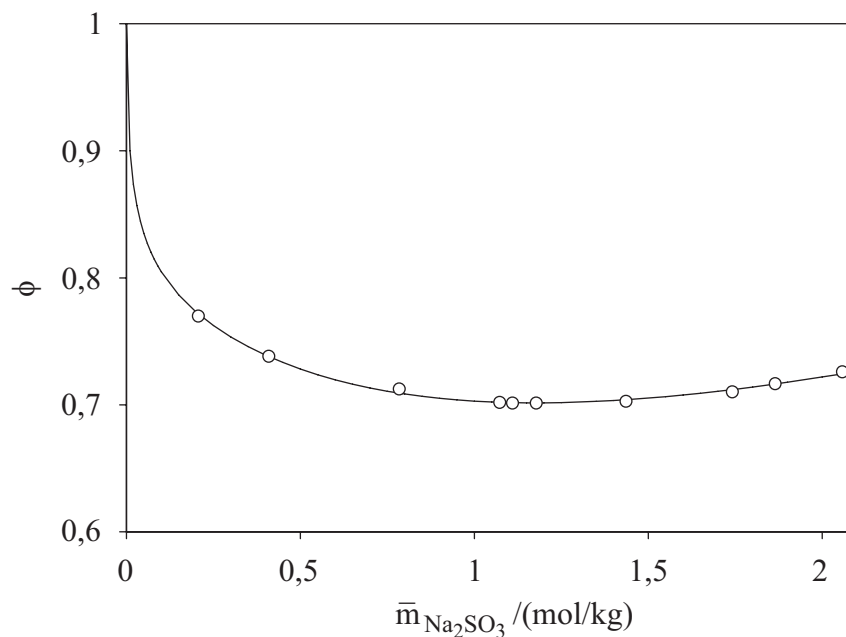


Abb. 17 Osmotischer Koeffizient  $\phi$  im System  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bei 298,15 K:  
 (○) Messwerte, Morgan [72]  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

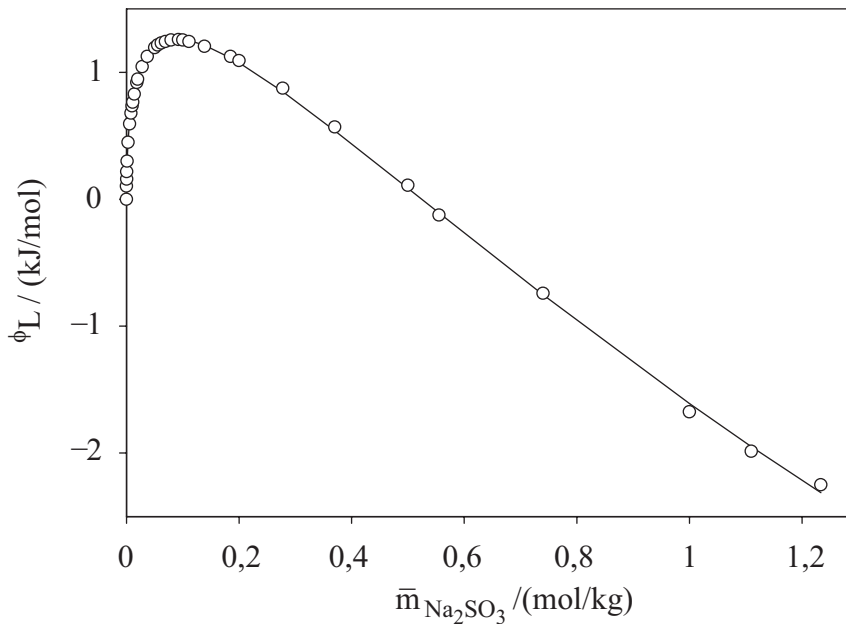


Abb. 18 Scheinbare molale Enthalpie  $\phi_L$  im System  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bei 298,15 K:  
 (○) Messwerte, Vanderzee und Noll [117]  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

## 2.5.2 System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Auch dieses System bildet ein „Untersystem“ des oben erwähnten quaternären Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften muss die Bildung von Bisulfit (aus Pyrosulfit) berücksichtigt werden. Die chemische Gleichgewichtskonstante für die Pyrosulfitbildungsreaktion sowie die Wechselwirkungsparameter zwischen Natrium und Pyrosulfit bzw. Bisulfit wurden gleichzeitig an die neuen Ergebnisse der experimentellen (IR-spektroskopischen und kalorimetrischen) Untersuchungen angepasst. In einem Optimierungsverfahren wurde der Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Daten für die Konzentration von Pyrosulfit und Bisulfit, sowie für die Verdünnungsenthalpie minimiert. Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstanten  $K_r(T)$  der chemischen Reaktionen ( $r = 1, 3, 4$ ) ist aus der Literatur bekannt (s. Tab. 3). Wegen des kleinen Temperaturbereichs, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, wurde die Gleichgewichtskonstante der Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r = 5$ ) mit konstanten Zahlenwerten für die Reaktionsenthalpie und -entropie angesetzt. Die beiden Parameter  $\beta_{\text{Na}^+, \text{HSO}_3^-}^{(0)}$  und  $\beta_{\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}}^{(0)}$  waren ausreichend, um die experimentellen Ergebnisse innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit zu beschreiben. Die chemische Gleichgewichtskonstante der Pyrosulfitbildungsreaktion und beide Pitzer-Parameter sind in den Tabellen 3 bzw. 4 angegeben.

Tab. 3 Gleichgewichtskonstanten für die chemischen Reaktionen im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ oder } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

$$\ln K_r = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) + \frac{E}{(T/K)^2}$$

Reaktion r	A	B	C	$10^2 \cdot D$	$10^{-5} \cdot E$	T/K
1 [34]	140,932	-13445,9	-22,4773	-	-	273–498
2 [85]	-686,514	33110,5	110,7182	-14,5962	-20,33789	273–616
3 [40]	554,977	-16700,5	-93,6745	10,2231	-	278–393
4 [40]	-358,577	5477,29	65,3084	-16,2367	-	278–393
5 [diese Arbeit]	-10,226	2123,6	-	-	-	313–353
6 [88]	14,0321	-2825,2	-	-	-	~298

Tab. 4 Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}}^{(0)}$	0,1236	-40,55
$\beta_{\text{Na}^+, \text{HSO}_3^-}^{(0)}$	-0,04625	3,875

In der Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Korrelation für die Speziesverteilung in der flüssigen Phase des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich zu den experimentellen (IR-spektroskopischen) Ergebnissen dargestellt. Die mittlere absolute Abweichung (bzw. die absolute Standardabweichung) zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Molalitäten von Pyrosulfit bzw. Bisulfit beträgt 0,014 (0,019) bzw. 0,026 (0,036) mol/kg. Diese Abweichungen sind geringer als der experimentelle Fehler (s. Tab. 1). Die Abbildung 16 zeigt die experimentellen Ergebnisse für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen der wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  mit reinem Wasser im Vergleich zur Korrelation. Die mittlere absolute Abweichung (bzw. die absolute Standardabweichung) beträgt 2,5 (3,1); 3,5 (3,8) und 1,9 (2,3) J bei 313,15; 333,15 bzw. 353,15 K.

Die molare Gibbsche Reaktionsenergie kann aus den chemischen Gleichgewichtskonstanten berechnet werden:

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K_r \quad (84)$$

Standardzustandsgrößen (bei  $T^\circ = 298,15 \text{ K}$  und  $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ ) für die Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r = 5$ ) sind in der Tabelle 5 angegeben. Zur Abschätzung des Fehlers von  $\Delta_r G^\circ$  wurde  $\ln K_{5,i}(313,05 \text{ K})$  für jeden Messpunkt  $i$  (als natürlicher Logarithmus des Produktes der Aktivitäten von Pyrosulfit und Wasser, geteilt durch die Aktivität von Bisulfit im Quadrat) für stöchiometrische Pyrosulfitmolalitäten über  $0,8 \text{ mol/kg}$  berechnet. Die Aktivitäten wurden aus den experimentell ermittelten Konzentrationen von Pyrosulfit und Bisulfit und den mit dem Modell berechneten Aktivitätskoeffizienten berechnet. Die Standardabweichung der so berechneten Zahlenwerte für  $\ln K_{5,i}(313,05 \text{ K})$  von der aus Tabelle 3 folgenden Zahl für  $\ln K_5(313,05 \text{ K})$  beträgt  $0,13$  (bzw. für  $\Delta_r G^\circ$   $0,33 \text{ kJ/mol}$ ). Es wird angenommen, dass diese Standardabweichung der experimentellen Unsicherheit von  $\Delta_r G^\circ$  entspricht.

Zur Abschätzung des Fehlers der molaren Reaktionsenthalpie ( $\Delta_r H^\circ$ ) wurde die chemische Gleichgewichtskonstante der Pyrosulfitbildung durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\ln K_5 = \ln K_5(T^* = 313,05 \text{ K}) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right] \quad (85)$$

$\Delta_r H^\circ$  wurde variiert, um einige typische experimentelle Ergebnisse für die Verdünnungsenthalpie  $\Delta_{\text{dil}} H$  wiederzugeben. Die dabei erhaltene Spannbreite von  $\pm 0,5 \text{ kJ/mol}$  wird als Unsicherheit des Zahlenwertes der molaren Reaktionsenthalpie betrachtet.

Tab. 5 Standardzustandseigenschaften für die Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r = 5$ ).

Literaturquelle	$\Delta_r G^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r H^\circ$ kJ/mol
vorliegende Arbeit	$7,69 \pm 0,33$	$-17,7 \pm 0,5$
Goldberg and Parker [40]	$8,53 \pm 0,80$	$-4,6 \pm 4,0$

Chemische Gleichgewichtskonstanten werden häufig mithilfe eines Extrapolationsverfahrens bestimmt.

$$K_5 = \lim_{\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} \rightarrow 0} \left[ \frac{m_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} \cdot m^\circ}{m_{\text{HSO}_3^-}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}^{(m)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{(\gamma_{\text{HSO}_3^-}^{(m)})^2} \right] \quad (86)$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Pyrosulfit kann daher aus den Ergebnissen der ATR-infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Speziesverteilung bei  $T = 313,05 \text{ K}$  bestimmt werden. Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies sowie der Aktivität von Wasser wird üblicherweise lediglich der modifizierte Debye-

Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein solches Verfahren nicht zuverlässig ist, wenn zwei- oder mehrfach geladene Spezies an der Reaktion beteiligt sind (vgl. z. B. [23, 24, 27, 37]). Deswegen wurde diese Methode in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

### 2.5.3 System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Wird (wenig)  $\text{SO}_2$  in reinem Wasser gelöst, reagiert es in der Flüssigkeit entsprechend den Reaktionen  $r = 1, 3, 4, 5$ . In konzentrierten Lösungen liegt Schwefeldioxid jedoch überwiegend in molekularer Form vor. Daher werden bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Wasser von Rumpf und Maurer [95] und für die Verdünnungsenthalpie von Meyer [70] die Wechselwirkungsparameter zwischen Schwefeldioxid und den Ionen sowie zwischen den Ionen untereinander vernachlässigt und nur die Wechselwirkungsparameter zwischen  $\text{SO}_2$ -Molekülen ( $\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)}$  und  $\mu_{\text{SO}_2, \text{SO}_2, \text{SO}_2}$ ) berücksichtigt (vgl. Rumpf und Maurer [95]). In einem Optimierungsverfahren wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS) diese Wechselwirkungsparameter bestimmt. Die FQS berücksichtigt den Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Werten sowohl für den Gesamtdruck als auch für die Verdünnungsenthalpie:

$$\text{FQS} = \sum_i \left( \frac{p^{\text{calc},i} - p^{\text{exp},i}}{p^{\text{exp},i}} \right)^2 + \sum_j \left( \frac{\Delta H^{\text{calc},j} - \Delta H^{\text{exp},j}}{100 \text{ J}} \right)^2 \quad (87)$$

$\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)}$  war ausreichend, um die experimentellen Ergebnisse zuverlässig zu beschreiben (s. Tab. 6).

Tab. 6 Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 4 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$	$q_3$
$\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)}$	0,10922	-140,72	30216

Die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Wasser [95] sind in der Abbildung 19 mit den Korrelationsergebnissen der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven) sowie mit Korrelationsergebnissen von Rumpf und Maurer [95] (unterbrochene Kurven) verglichen. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Gesamtdrücken beträgt 0,009 MPa (1,8 %) {0,008 MPa (1,6 %) für die Korrelation von Rumpf und Maurer}. Rumpf und Maurer haben die Henrysche Konstante von  $\text{SO}_2$  in Wasser ( $H_{\text{SO}_2, \text{W}}^{(m)}(T)$ ) und  $\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)}$  an den experimentellen Gesamtdruck gleichzeitig angepasst, deshalb erzielten sie eine etwas bessere Korrelation.

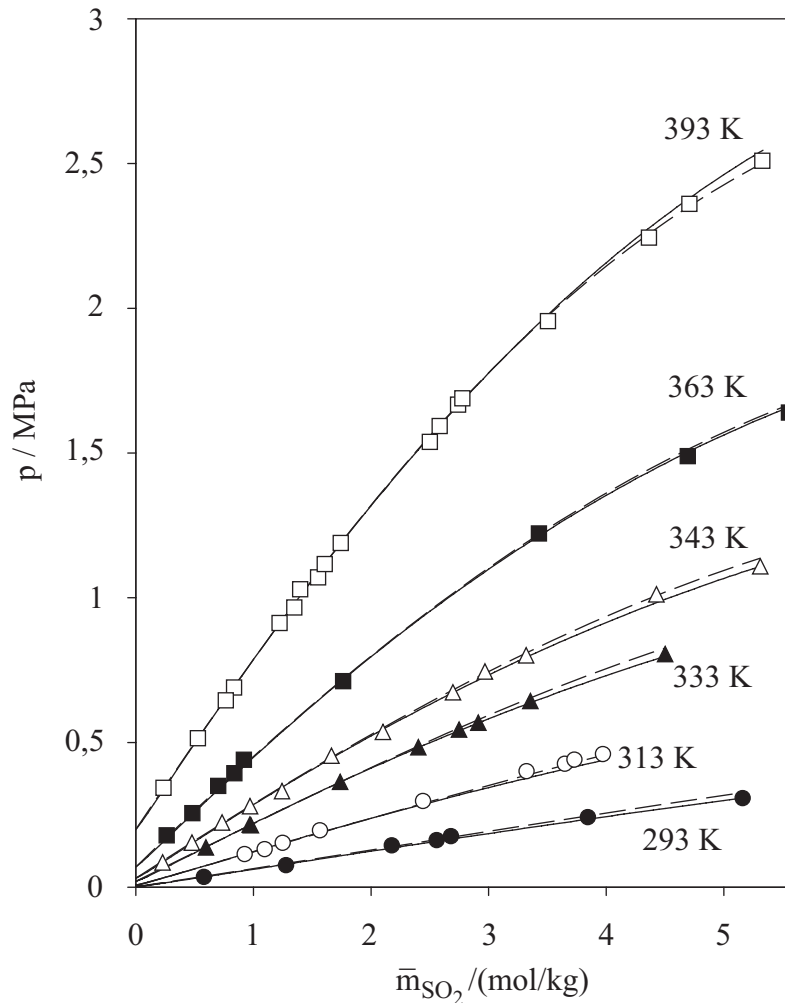


Abb. 19 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ :  
 (●, ○, ▲, △, ■, □) Messwerte, Rumpf und Maurer [95]  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit  
 (---) Korrelation, Rumpf und Maurer [95].

Die Abbildung 20 zeigt die Korrelationsergebnisse (durchgezogene Kurven) für die Verdünnungsenthalpie der wässrigen Lösungen von Schwefeldioxid in reinem Wasser im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen von Meyer [70]. Die Berechnung erfolgt mit Mittelwerten für die Massen in der oberen und der unteren Kammer. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Korrelation für die Enthalpieänderung beträgt 1,5 J (3,7 %). Außerdem sind in der Abbildung 20 Vorhersagen mit dem Modell von Rumpf und Maurer [95] eingetragen (unterbrochene Kurve). Rumpf und Maurer [95] haben die Wechselwirkungsparameter nur an Gaslöslichkeitsdaten angepasst. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen den experimentellen und vorhergesagten Enthalpieänderungen beträgt 7,8 J (15,8 %). Die Qualität der Korrelation des überarbeiteten Modells für den Gesamtdruck bleibt im Vergleich zur Korrelation des Modells von Rumpf und Maurer [95] unverändert, bei der Wiedergabe der Enthalpieänderungen beim Verdünnen wird die Abweichung um einen Faktor von ca. 5 verringert.



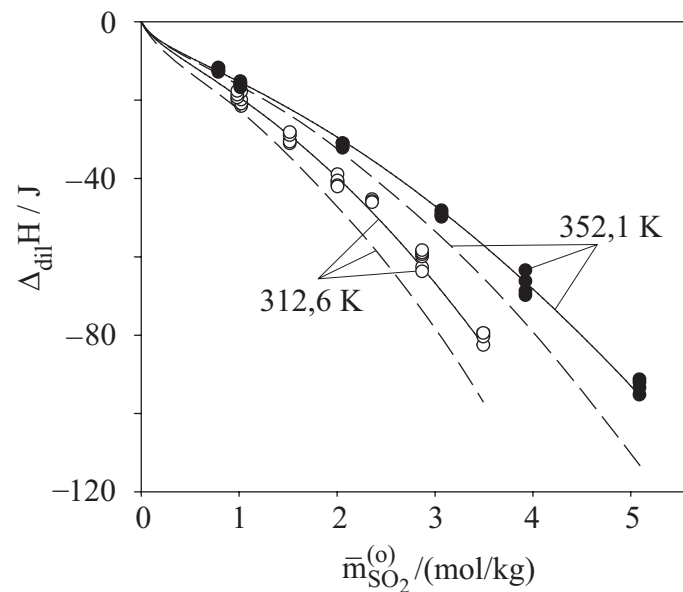


Abb. 20 Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von  $\text{SO}_2$ :  
 (●, ○) Messwerte, Meyer [70]  
 (---) Vorhersage, Rumpf und Maurer [95]  
 (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

#### 2.5.4 System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 3 zeigt eine Vorhersage der Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase des Systems Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser bei 313,15 K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ . Bei der Berechnung der Aktivitäten aller Spezies wurde lediglich der modifizierte Debye-Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt. Je nach Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3}$ ) können drei Bereiche unterschieden werden. Im ersten Bereich  $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 0,5$  kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung von Ammoniak und Ammoniumsulfid ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ) angesehen werden. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und aus dem System  $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Im zweiten Bereich  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$  kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung der Salze Ammoniumsulfid ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ), Ammoniumbisulfid ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ) und Ammoniumpyrosulfid ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) angesehen werden. Die Eigenschaften können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  sowie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Wenn schließlich mehr Schwefeldioxid als Ammoniak vorhanden ist ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \geq 1$ ), kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  und den starken Elektrolyten Ammoniumbisulfid ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ), Ammoniumpyrosulfid ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), schwefelige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und Dischwefelsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) angesehen werden. Da die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Spezies relativ

gering ist, wurden alle Wechselwirkungsparameter zwischen  $\text{H}^+$ -Ionen einerseits und allen anderen gelösten Spezies andererseits vernachlässigt. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und aus den ternären Systemen  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Die Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wurden im vorhergehenden Abschnitt bestimmt (vgl. Tab. 6). Die Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wurden von Rumpf et al. [99] übernommen (s. Tab. 7).

Tab. 7 Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3, 5 - 8$ ) [99].

Parameter	$q_1$	$q_2$	$q_4$
$\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}$	$-1,979 \cdot 10^{-2}$	9,864	-
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}$	$5,539 \cdot 10^{-3}$	-0,1789	$-8,61 \cdot 10^{-4}$

Die Wechselwirkungsparameter für die binären Untersysteme  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  sowie für die ternären Untersysteme  $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  sind unbekannt. Diese Wechselwirkungsparameter wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS) bestimmt. Die FQS berücksichtigt den Unterschied zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten für die Partialdrücke von Ammoniak und von Schwefeldioxid sowie für den Gesamtdruck und für die Verdünnungsenthalpie.

$$\begin{aligned} \text{FQS} = & \sum_k \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^{\text{calc},k} - p_{\text{NH}_3}^{\text{exp},k}}{p_{\text{NH}_3}^{\text{exp},k}} \right)^2 + \sum_l \left( \frac{p_{\text{SO}_2}^{\text{calc},l} - p_{\text{SO}_2}^{\text{exp},l}}{p_{\text{SO}_2}^{\text{exp},l}} \right)^2 \\ & + \sum_i \left( \frac{p^{\text{calc},i} - p^{\text{exp},i}}{p^{\text{exp},i}} \right)^2 + 3 \cdot \sum_j \left( \frac{\Delta H^{\text{calc},j} - \Delta H^{\text{exp},j}}{100 \text{ J}} \right)^2 \end{aligned} \quad (88)$$

Folgende experimentelle Daten wurden für die Anpassung ausgewählt:

- Gesamtdruck (bis 2,2 MPa) über wässrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$  ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 3,2 - 6,1 \text{ mol/kg}$ ) und  $\text{SO}_2$  ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} \leq 10,5 \text{ mol/kg}$ ) bei Temperaturen zwischen 313 und 373 K von Rumpf et al. [98],
- Gesamt- und Partialdrücke über wässrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$  ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 3,2 - 12,4 \text{ mol/kg}$ ) und  $\text{SO}_2$  ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 2,4 - 11,3 \text{ mol/kg}$ ) bei Temperaturen zwischen 308 und 363 K von Johnstone [55],

- c) Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von  $\text{NH}_3$  ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 2,7 - 7,0 \text{ mol/kg}$ ) und  $\text{SO}_2$  ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 0,9 - 7,9 \text{ mol/kg}$ ) mit reinem Wasser bei 313 und 353 K von Meyer [70].

Es wurden 7 binäre und 3 ternäre Wechselwirkungsparameter angepasst. Bei 8 Parametern wurde ein Einfluss der Temperatur berücksichtigt. Die Wechselwirkungsparameter sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tab. 8 Wechselwirkungsparameter für das System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(0)}$	0,24296	-29,456
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_3^{2-}}^{(1)}$	-0,15112	-759,02
$\mu_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_4^+, \text{SO}_3^{2-}}$	$-2,9697 \cdot 10^{-3}$	-
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{HSO}_3^-}^{(0)}$	$1,6255 \cdot 10^{-2}$	-3,5719
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{HSO}_3^-}^{(1)}$	1,2230	-545,10
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}}^{(0)}$	0,33500	-69,820
$\beta_{\text{NH}_3, \text{SO}_3^{2-}}^{(0)}$	$3,0403 \cdot 10^{-2}$	28,816
$\beta_{\text{SO}_2, \text{HSO}_3^-}^{(0)}$	$2,2057 \cdot 10^{-2}$	-
$\mu_{\text{SO}_2, \text{NH}_4^+, \text{HSO}_3^-}$	$2,5908 \cdot 10^{-3}$	-1,2046
$\mu_{\text{SO}_2, \text{SO}_2, \text{HSO}_3^-}$	$9,3098 \cdot 10^{-3}$	-3,1034

Die experimentellen Ergebnisse von Rumpf et al. [98] für den Gesamtdruck über wässrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  sind in der Abbildung 21 mit den Ergebnissen der Korrelation der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven) sowie mit den Ergebnissen einer von Rumpf et al. [98] angegebenen Korrelation (unterbrochene Kurven) verglichen. Die mittlere relative Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Gesamtdrücken beträgt bei Verwendung der neuen Korrelation 2,6 % (2,8 % für die Korrelation von Rumpf et al. [98]).

Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen Ergebnissen von Johnstone [55] für den Gesamtdruck und für die Partialdrücke von Ammoniak, Schwefeldioxid und Wasser und den Ergebnissen der neuen Korrelation beträgt 3,8 %, 24,7 %, 17,9 % bzw. 4 % (4,6 %, 22,4 %, 19,1 % bzw. 5,2 % für die Korrelation von Rumpf et al. [98]).

Die Abbildung 22 zeigt die Korrelationsergebnisse (durchgezogene Kurven) für die Enthalpieänderung, wenn wässrige Lösungen von Schwefeldioxid und Ammoniak mit reinem

Wasser verdünnt werden, im Vergleich zu den Messwerten von Meyer [70]. Die Berechnungen wurden mit Mittelwerten für die Massen in der oberen und der unteren Kammer berechnet. Die mittlere absolute Abweichung zwischen den Messwerten und den Korrelationsergebnissen für die Enthalpieänderung beträgt 4,3 J. Außerdem sind in der Abbildung 22 Vorhersagen mit dem Modell von Rumpf et al. [98] (unterbrochene Kurven) eingetragen. In diesem Modell wurden Wechselwirkungsparameter nur an Gaslöslichkeitsdaten angepasst. Die mittlere absolute Abweichung dieser Vorhersagen von den Messwerten beträgt 91,5 J. Die Qualität der Korrelation des überarbeiteten Modells für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bleibt im Vergleich zur Korrelation des Modells von Rumpf et al. [98] unverändert, bei der Wiedergabe der Enthalpieänderungen beim Verdünnen wird die Abweichung um einen Faktor von ca. 20 verringert.

Der Verlauf der Enthalpieänderung beim Verdünnen des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Wechselwirkungen zwischen Reaktionsenthalpie und Exzessenthalpie verursacht und ist im Anhang C an einem Beispiel diskutiert.

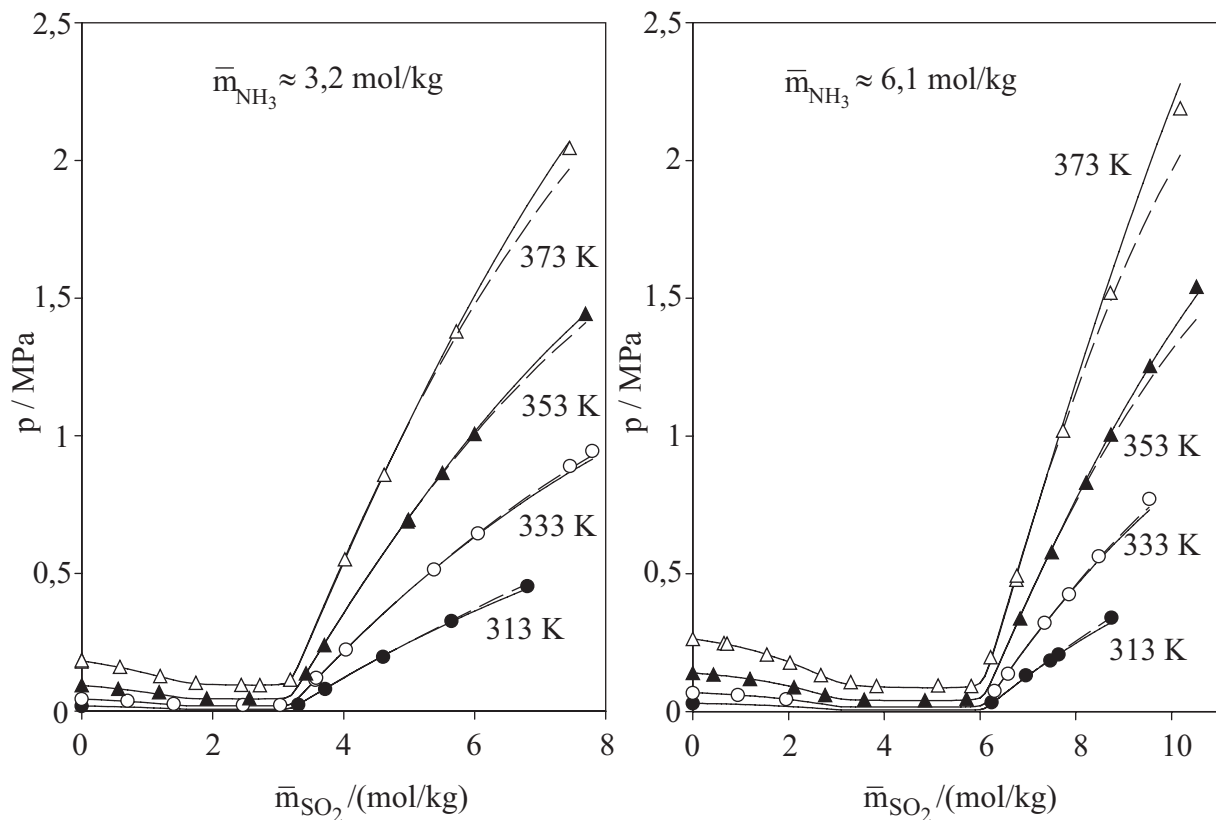


Abb. 21 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ :

- (●, ○, ▲, Δ) Messwerte, Rumpf et al. [98]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit
- (---) Korrelation, Rumpf et al. [98].

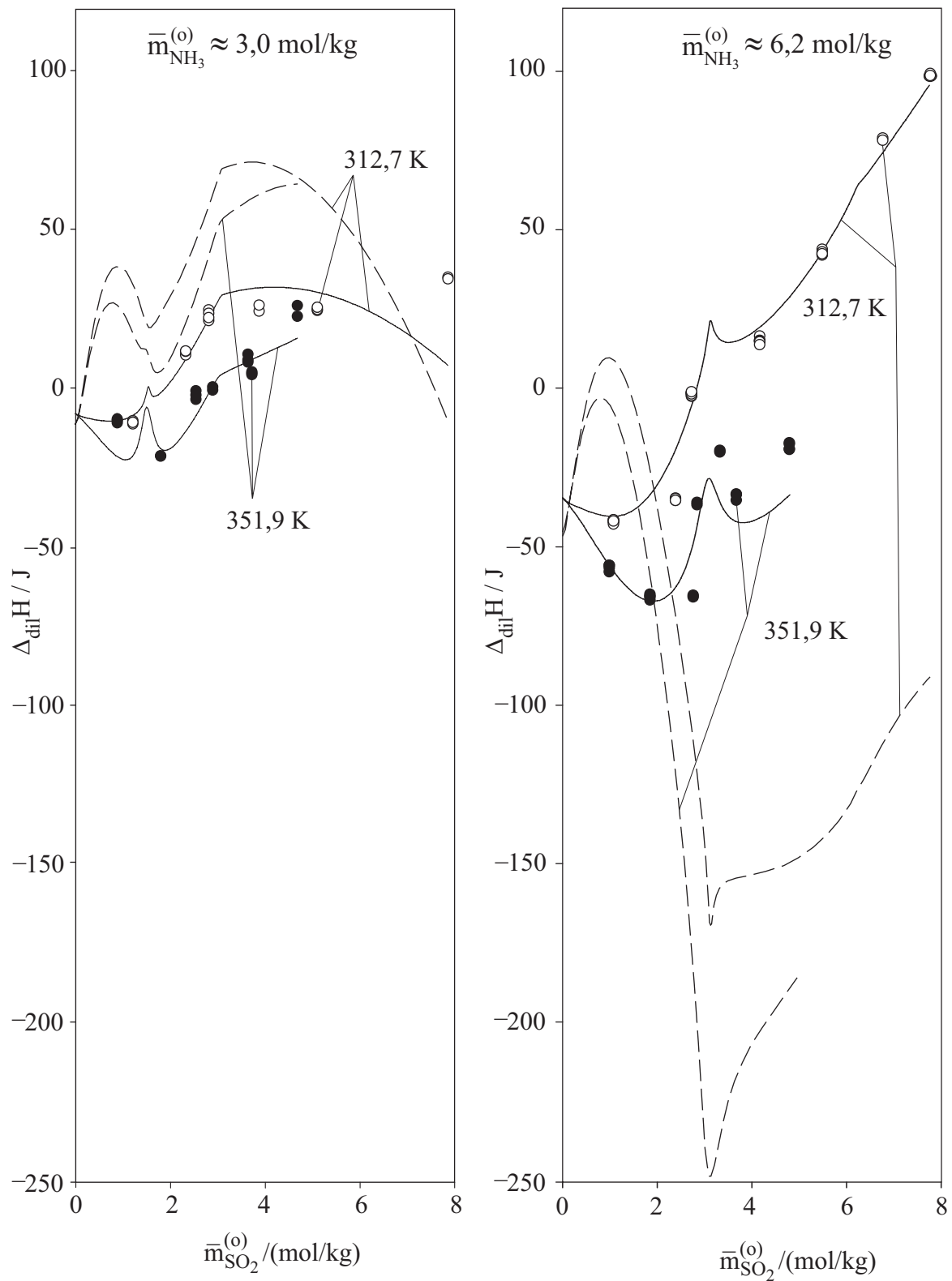


Abb. 22 Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$ :

- (●, ○) Messwerte, Meyer [70]
- (---) Vorhersage, Rumpf et al. [98]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

### 2.5.5 Systeme $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 23 zeigt eine Vorhersage der Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase der Systeme Schwefeldioxid + Ammoniumsulfat + Wasser ( $\bar{m}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol/kg}$ ) (links) bzw. Schwefeldioxid + Natriumsulfat + Wasser ( $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol/kg}$ ) (rechts) bei 353,15 K. Bei der Berechnung der Aktivitäten aller Spezies wurde lediglich der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt. Die flüssige Mischung  $\text{SO}_2 + \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{M} = \text{NH}_4$  oder  $\text{Na}$  kann als eine wässrige Lösung des Gases  $\text{SO}_2$  und der acht starken Elektrolyte  $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{MY}$ ,  $\text{H}_2\text{X}$  und  $\text{HY}$ , mit  $\text{X} = \text{S}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_4$  und  $\text{Y} = \text{HSO}_4$  und  $\text{HSO}_3$  angesehen werden.

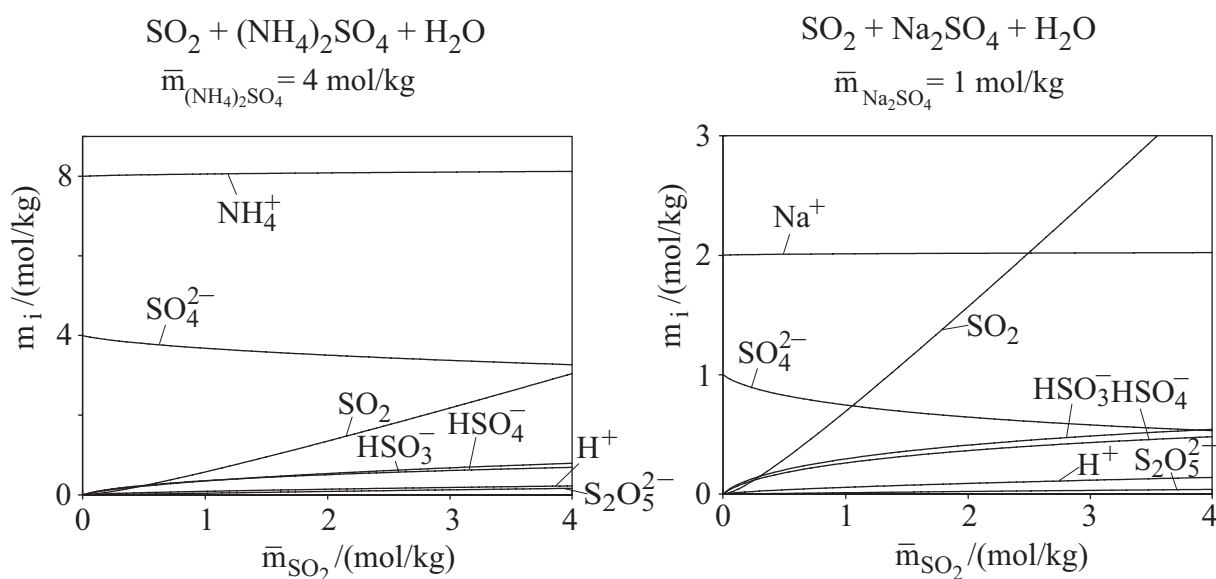


Abb. 23 Vorhersage der Spezieskonzentrationen in den Systemen  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bei 353,15 K.

Die thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Mischungen  $\text{SO}_2 + \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  werden mit Wechselwirkungsparametern beschrieben, die auch in den binären Untersystemen  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , starker Elektrolyt ( $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{MY}$ ,  $\text{H}_2\text{X}$  oder  $\text{HY}$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{starker Elektrolyt}$  ( $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{MY}$ ,  $\text{H}_2\text{X}$  oder  $\text{HY}$ ) +  $\text{H}_2\text{O}$  auftreten. Die Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wurden in den vorhergehenden Abschnitten bestimmt (s. Tab. 6 bzw. 4). Die Wechselwirkungsparameter für das System  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wurden von Rumpf et al. [99] übernommen (s. Tab. 9). Die Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wurden im vorhergehenden Abschnitt bestimmt (s. Tab. 8). Die Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wurden von Rogers und Pitzer [91] bzw. von Pitzer et al. [88] übernommen (s. Tab. 10).

Tab. 9 Wechselwirkungsparameter für das System  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3, 6 - 8$ ) [99].

Parameter	$q_1$	$q_2$	$q_4$	$q_5$
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}$	17,79712	-589,017	-2,979609	$4,005157 \cdot 10^{-3}$
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(1)}$	766,00035	-23129,6	-130,631	0,189579
$\mu_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}}$	-0,0444421	3,39601	0,00578395	-

Tab. 10 Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (s. Gl. (46),  $q_3 = 0$ ) [91] bzw. [88].

Parameter	$q_1 \cdot 10^2$	$q_2$	$q_4$	$q_5 \cdot 10^5$	$q_6 \cdot 10^5$	$q_7$	$q_8$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}$	8150,44	-2317,94	-14,3441	3002,99	-1,03611	-175,393	-
$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(1)}$	100277,3	-23268,1	-188,769	57655,2	-32,355	-54,1712	997859
$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	-2,2233	5,33128	-	1,2123	-	21,4355	-
$\beta_{\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}$	-32,806	98,607	-	-	-	-	-
$\mu_{\text{H}^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	5,971	-14,878	-	-	-	-	-
$\beta_{\text{H}^+, \text{HSO}_4^-}^{(0)}$	5,584	46,04	-	-	-	-	-
$\beta_{\text{H}^+, \text{HSO}_4^-}^{(1)}$	-65,758	336,514	-	-	-	-	-

Da die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Spezies relativ gering ist, wurden die Parameter  $\beta_{ij}^{(0)}$ ,  $\beta_{ij}^{(1)}$ ,  $\mu_{ijk}$  für Wechselwirkungen zwischen  $\text{H}^+$  und allen anderen gelösten Spezies - mit Ausnahme der Parameter, die in der Tabelle 10 angegeben sind - vernachlässigt. Eine Parameterstudie ergab, dass von den verbleibenden Parametern 8 Parameter wichtig sind. Diese 8 Parameter sind in der Tabelle 11 angegeben. Sie wurden gleichzeitig an die Messwerte für die Systeme  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  angepasst (Gesamtdruck zum Lösen von  $\text{SO}_2$  in wässrigen Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von Rumpf und Maurer [96] und die Enthalpieänderung beim Verdünnen der wässrigen Lösungen von  $\text{SO}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit wässrigen Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von Meyer [70]). In einem Optimierungsverfahren wurde der Unterschied (Fehlerquadratsumme s. Gl. (87)) zwischen den experimentellen und berechneten Werten für den Gesamtdruck sowie für die Verdünnungsenthalpie minimiert.

Tab. 11 Weitere Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{HSO}_4^-}^{(0)}$	0,0075	-
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{HSO}_4^-}^{(1)}$	-6,5899	2735,1
$\beta_{\text{SO}_2, \text{HSO}_4^-}^{(0)}$	0,45514	-138,14
$\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}$	0,026315	-
$\beta_{\text{Na}^+, \text{HSO}_4^-}^{(0)}$	0,034705	-14,839
$\beta_{\text{Na}^+, \text{HSO}_4^-}^{(1)}$	-6,2847	2706,5
$\beta_{\text{SO}_2, \text{Na}^+}^{(0)}$	-0,041477	27,466
$\mu_{\text{SO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	-0,068316	24,363

Die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in den wässrigen Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [96] sind in den Abbildungen 24 und 25 mit den Rechenwerten der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven), sowie mit Rechenwerten von Rumpf und Maurer [96] (unterbrochene Kurven) verglichen. Die mittlere relative Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Gesamtdrücken beträgt 2,3 % bzw. 3,4 % (2,4 % bzw. 3,2 % für die Korrelation von Rumpf und Maurer [96]).



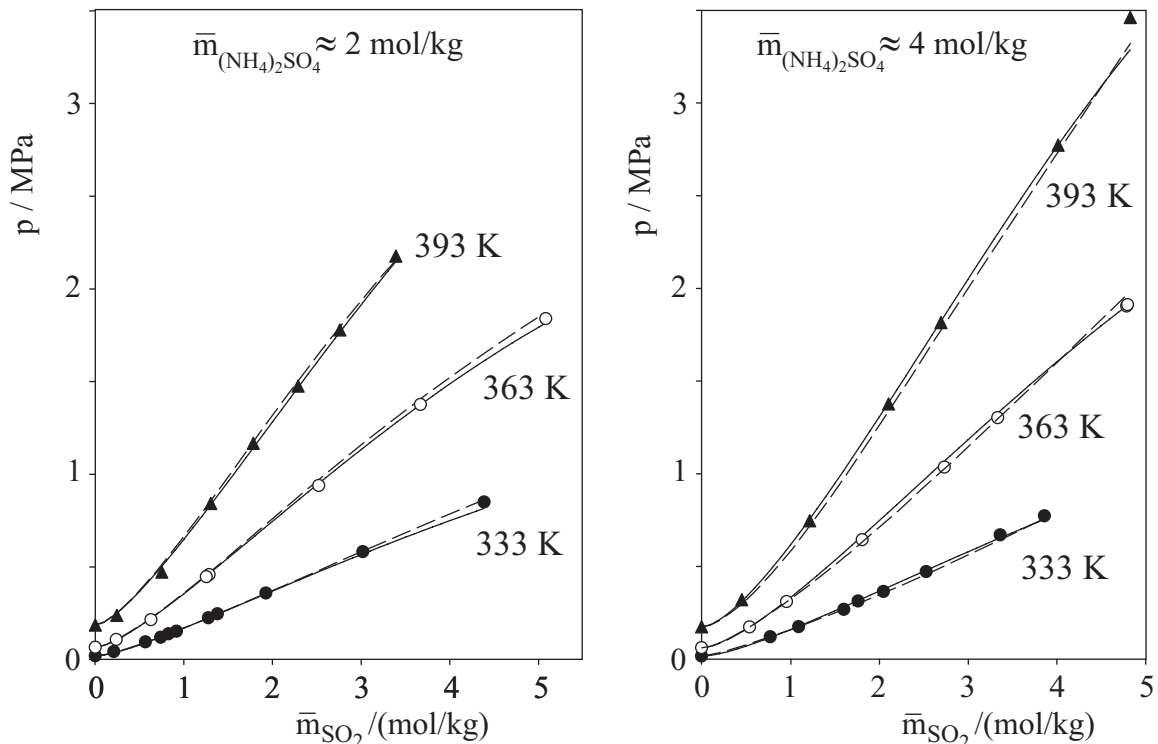


Abb. 24 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :

- (●, ○, ▲) Messwerte, Rumpf und Maurer [96]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit
- (---) Korrelation, Rumpf und Maurer [96].

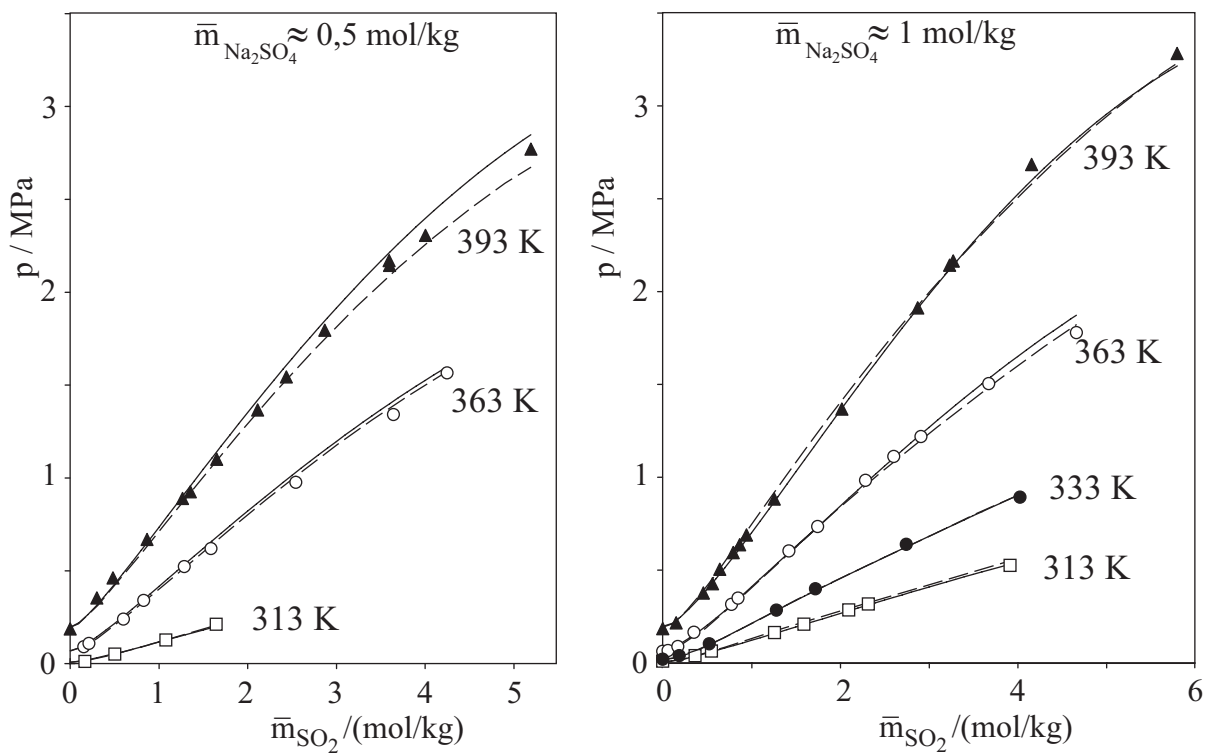


Abb. 25 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :

- (●, ○, ▲, □) Messwerte, Rumpf und Maurer [96]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit
- (---) Korrelation, Rumpf und Maurer [96].

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen einen entsprechenden Vergleich für die Verdünnungsenthalpie in den Systemen  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Berechnungen erfolgten mit Mittelwerten für die Massen in der oberen und der unteren Kammer. Die mittlere absolute Abweichung der Rechenwerte von den Messwerten beträgt 1,2 J ( $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 2,6 J ( $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ). Außerdem zeigen die Abbildungen 26 und 27 auch die Vorhersagen des Modells von Rumpf und Maurer [96] (unterbrochene Kurven). Bei diesem Modell wurden Wechselwirkungsparameter nur an Gaslöslichkeitsdaten angepasst. Die mittlere absolute Abweichung zwischen der Vorhersage und den Messwerten beträgt 32 J bzw. 35 J. Die Qualität der Korrelation des überarbeiteten Modells für den Gesamtdruck bleibt im Vergleich zur Korrelation des Modells von Rumpf und Maurer [96] unverändert, bei der Wiedergabe der Enthalpieänderungen beim Verdünnen wird die Abweichung um einen Faktor von ca. 25 ( $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 15 ( $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) verringert.

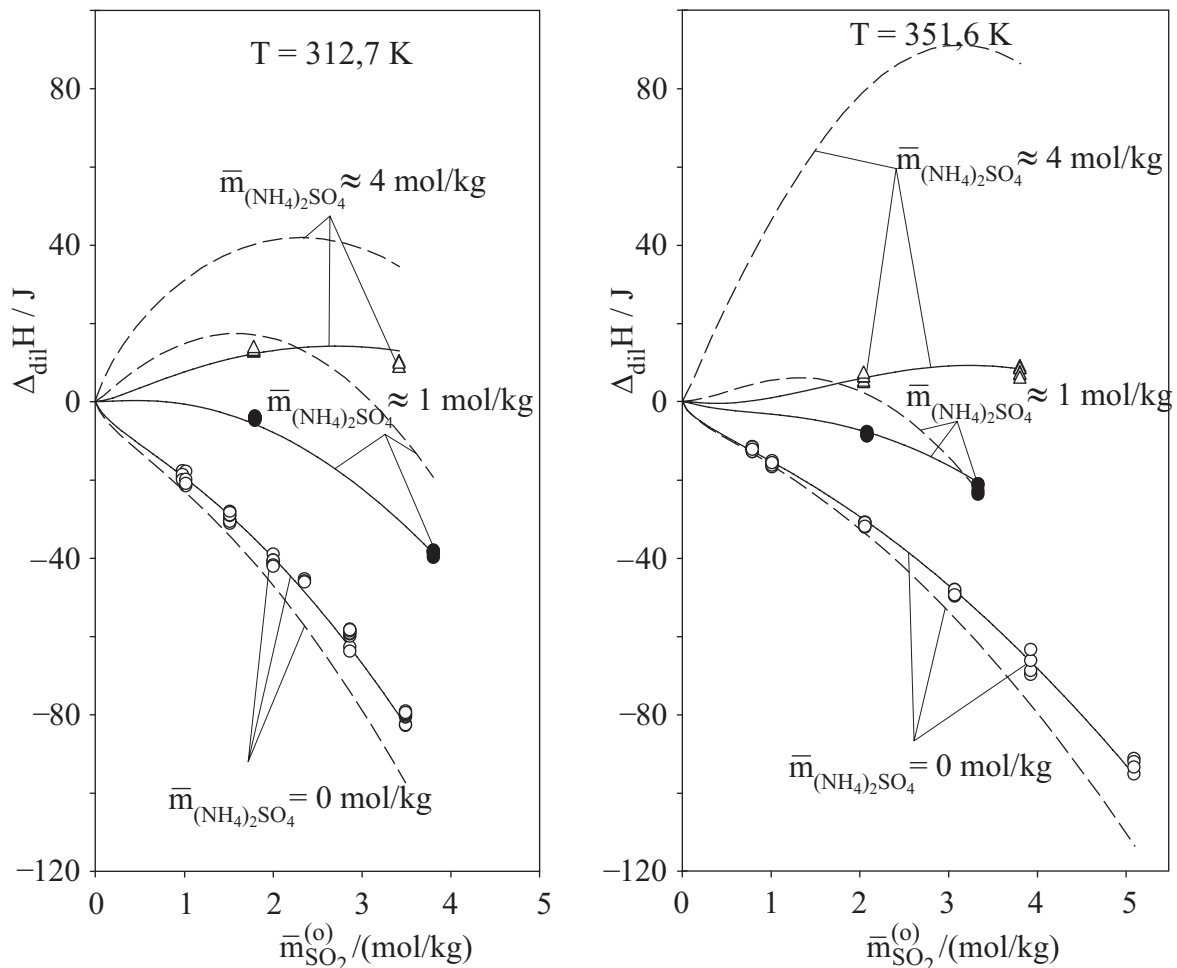


Abb. 26 Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von  $\text{SO}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

- (○, ●, Δ) Messwerte, Meyer [70]
- (---) Vorhersage, Rumpf und Maurer [95], [96]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

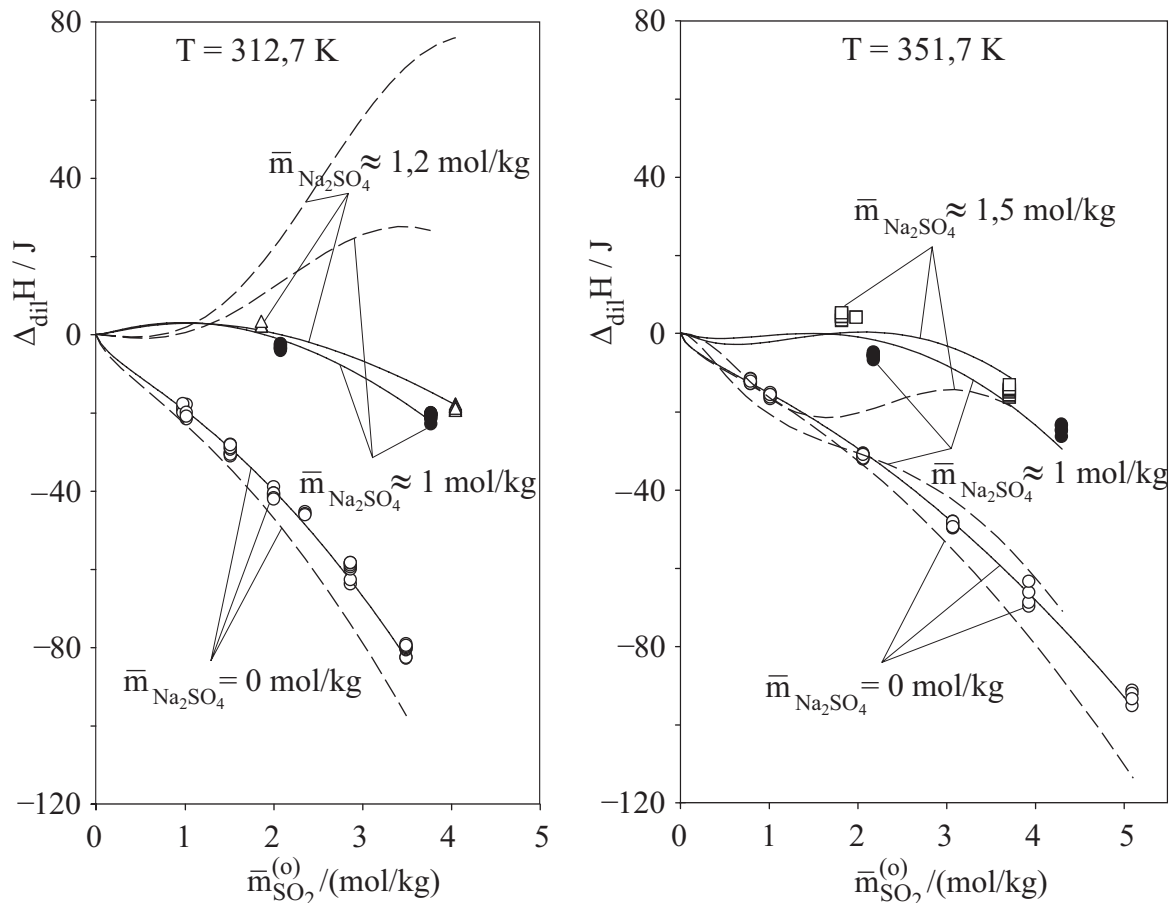


Abb. 27 Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

- (○, ●, △, □) Messwerte, Meyer [70]
- (---) Vorhersage, Rumpf und Maurer [95], [96]
- (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

### 2.5.6 Systeme $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 28 zeigt Vorhersagen für die Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase der Systeme  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\bar{m}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ ) (links) bzw.  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ ) (rechts) bei 353,15 K. Bei der Berechnung wurde für die Bestimmung der Aktivitäten aller Spezies lediglich der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt.

Je nach Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3}$ ) können drei Bereiche unterschieden werden. Im ersten Bereich  $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 0,5$  kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung von Ammoniak,  $\text{M}_2\text{SO}_3$  und  $\text{M}_2\text{SO}_4$ , mit  $\text{M} = \text{NH}_4$  für das System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , und mit  $\text{M} = \text{Na}$  und  $\text{NH}_4$  für das System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  angesehen werden. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und aus den ternären Systemen

$\text{NH}_3 + \text{M}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3 + \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Im zweiten Bereich  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$  kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung von  $\text{M}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MHSO}_3$  und  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$  angesehen werden. Die Eigenschaften können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $\text{M}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Wenn schließlich mehr Schwefeldioxid als Ammoniak vorhanden ist ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \geq 1$ ), kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  und den starken Elektrolyten  $\text{M}_2\text{X}$ ,  $\text{MY}$ ,  $\text{H}_2\text{X}$  und  $\text{HY}$ , mit  $\text{X} = \text{S}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_4$  und  $\text{Y} = \text{HSO}_4$  und  $\text{HSO}_3$  angesehen werden. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems können in diesem Bereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MY} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HY} + \text{H}_2\text{O}$  und aus den ternären Systemen  $\text{SO}_2 + \text{M}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{MY} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{HY} + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden.

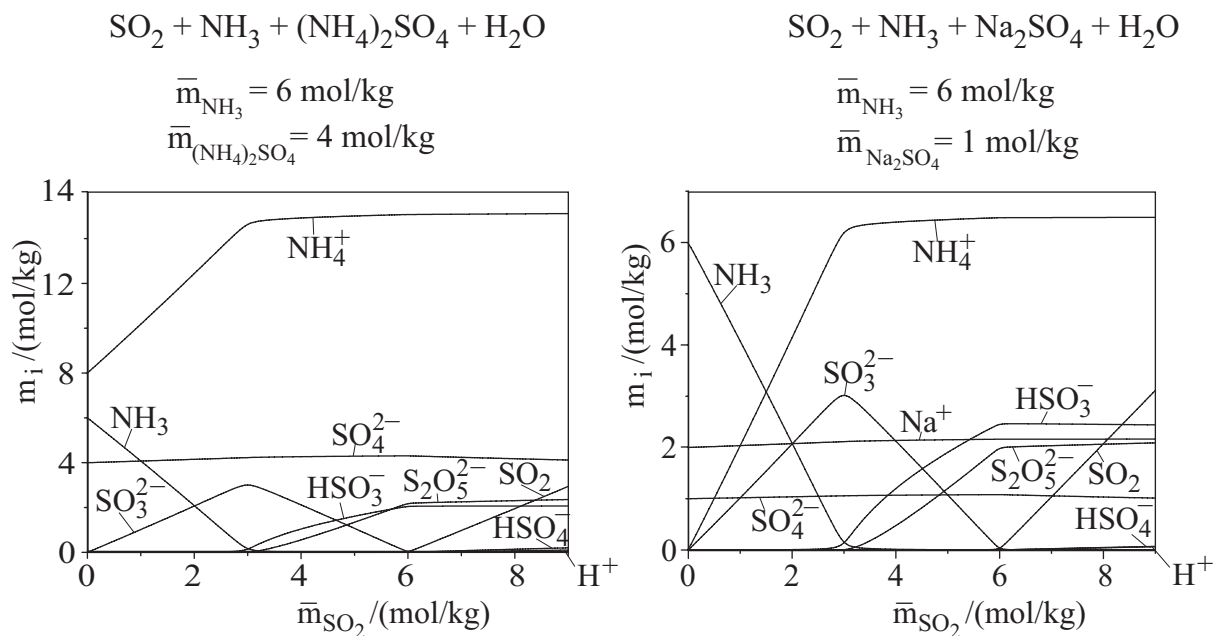


Abb. 28 Vorhersage der Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase der Systeme  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bei 353,15 K.

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Wechselwirkungsparameter für die binären Systeme  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MY} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  sowie für die ternären Untersysteme  $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{M}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{MY} + \text{H}_2\text{O}$  festgelegt (vgl. Tab. 2, 4, 6-11). Die Wechselwirkungsparameter für die Systeme  $\text{NH}_3 + \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wurden von Weyrich et al. [120] übernommen. Diese Parameter sind in der Tabelle 12 angegeben. Da die Konzentration von  $\text{H}^+$ -Spezies relativ gering ist, wurden die Wechselwirkungsparameter zwischen  $\text{H}^+$  und allen anderen gelösten Spezies - mit Ausnahme der Parameter, die in der Tabelle 10 angegeben sind (für das System  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) - vernachlässigt.

Tab. 12 Parameter für Wechselwirkungen zwischen  $\text{NH}_3$  und Ionen des Salzes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3, 4, 7, 8$ ) [120].

Parameter	$q_1$	$q_2$	$q_5$	$q_6$
$\beta_{\text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}$	0,368567	-	$-1,15032 \cdot 10^{-3}$	$1,26271 \cdot 10^{-6}$
$\beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+}^{(0)}$	0,147156	-	$-5,41021 \cdot 10^{-4}$	$5,3314 \cdot 10^{-7}$
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}}$	$4,57574 \cdot 10^{-5}$	-0,282522	-	-
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+}$	$4,15668 \cdot 10^{-4}$	-0,189817	-	-
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}}$	$-5,54426 \cdot 10^{-4}$	-0,397404	-	-
$\mu_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	$6,30686 \cdot 10^{-6}$	-0,2443	-	-

Mit dem Parametersatz aus den Tabellen 2, 4, 6-12 kann sowohl das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bei der simultanen Lösung von Schwefeldioxid und Ammoniak in wässrigen Lösungen der einzelnen Elektrolyte Ammoniumsulfat und Natriumsulfat als auch die Enthalpieänderung beim Verdünnen solcher Lösungen mit wässrigen Lösungen der einzelnen Salze vorhergesagt werden.

Die Abbildung 29 zeigt einen Vergleich solcher Vorhersagen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht mit den Messwerten von Meyer [70]. Die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten sind deutlich größer als bei den ternären Systemen  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abb. 21) sowie  $\text{SO}_2 + \text{M}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abb. 24 und 25). Die mittlere relative Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten und dem vorhergesagten Gesamtdruck beträgt in den Systemen  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  18 % bzw. 6,7 %\*.

Die schlechtere Wiedergabe der experimentell bestimmten Gesamtdrucke im System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  dürfte - insbesondere bei höheren  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen - darauf zurückzuführen sein, dass die Ionenstärke in diesen flüssigen Lösungen sehr hoch ist (bis zu etwa 20 molal), während sie im System mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (anstelle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) und bei den zur Ermittlung von Wechselwirkungsparametern betrachteten Phasengleichgewichten (bei der Löslichkeit der einzelnen Gase ( $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$ ) in den wässrigen Lösungen der einzelnen Salze ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), sowie bei der simultanen Löslichkeit von  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  in Wasser) maximal nur etwa 12 molal betrug.

In der Abbildung 29 ist zusätzlich der Druckbereich angegeben, bei dem das Modell eine zweite flüssige ( $\text{SO}_2$ -reiche) Phase vorhersagt. Dieser Druck wurde auf drei verschiedenen Wegen abgeschätzt. Der Druck (a) folgt aus der Annahme, dass die zweite

\* Für die Berechnung dieser Mittelwerte wurden die Messungen, bei denen der gemessene Gesamtdruck kleiner als 0,1 MPa war, nicht berücksichtigt, da dort der Messfehler relativ groß ist (bis zu 10 %).

flüssige Phase aus reinem  $\text{SO}_2$  besteht (d. h. es handelt sich um den Gesamtdruck über der Lösung, bei dem der Partialdruck von Schwefeldioxid gleich dem Dampfdruck von reinem Schwefeldioxid ist). Der Druck (b) wurde mithilfe von Verteilungskoeffizienten (vgl. Xia [121]), die auf experimentellen Untersuchungen von Van Berkum und Diepen [116] zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  basieren, berechnet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass beide flüssige Phasen weder Salz noch Ammoniak enthalten, d. h. aus Schwefeldioxid und Wasser bestehen. Der Druck (c) wurde unter Annahme, dass eine wässrige Lösung von  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Salz} + \text{H}_2\text{O}$  mit einer schwefeldioxidreichen und noch wasserhaltigen Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, berechnet. Aus der Dokumentation von Meyer [70] ist nicht ersichtlich, ob bei den Experimenten am System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bei höheren  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen eine zweite flüssige Phase aufgetreten ist.

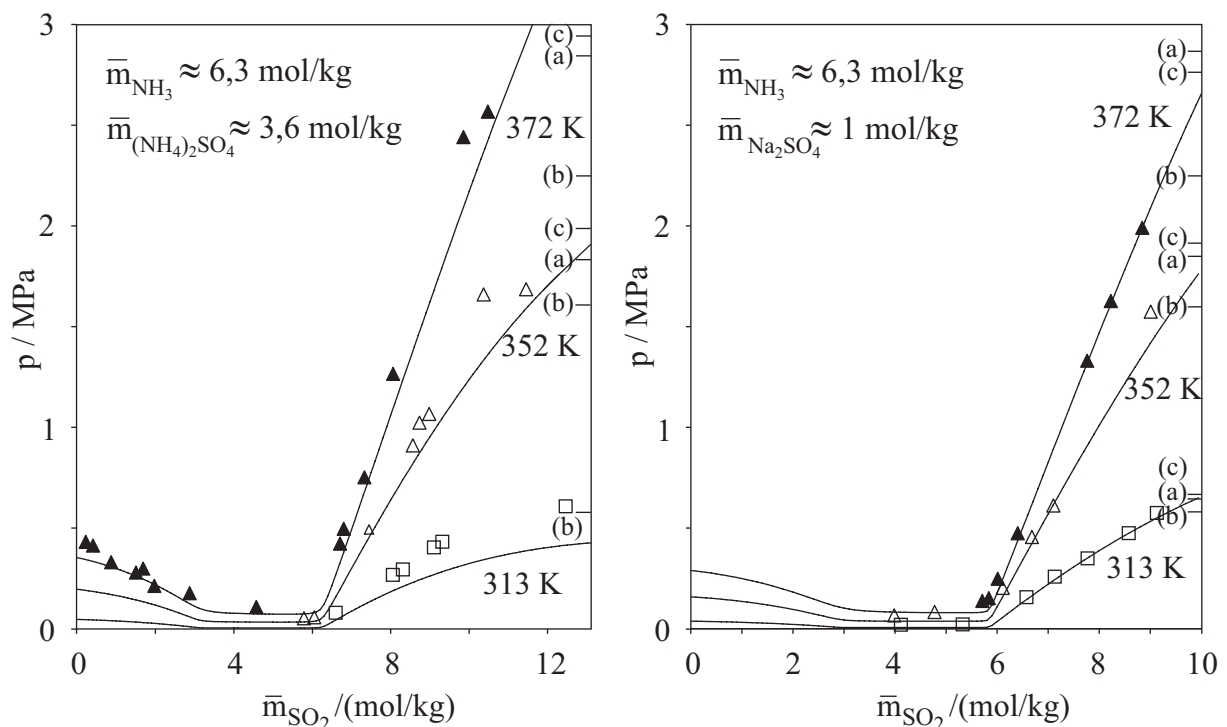


Abb. 29 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (links) bzw.  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (rechts):

(□, △, ▲) Messwerte, Meyer [70]

(—) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

Die Balken (a), (b) und (c) kennzeichnen den Druck, bei dem eine zweite flüssige  $\text{SO}_2$ -reiche Phase vom Modell vorhergesagt wird (Einzelheiten s. Text).

Die Abbildungen 30 (für  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) und 31 (für das gleiche System, jedoch mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anstelle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) zeigen die Vorhersageergebnisse für die Verdünnungsenthalpie im Vergleich zu den Messwerten von Meyer [70]. Die mittlere absolute Abweichung zwischen experimentell bestimmten und vorhergesagten Zahlenwerten für die Verdünnungsenthalpie beträgt für  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  14 J und 39 J für  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Abweichungen haben etwa die gleiche Größenordnung

wie die Verdünnungsenthalpie selbst und insbesondere beim Vergleich der Ergebnisse für das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltige System treten relative Abweichungen von über 100 % auf. Allerdings ist die Verdünnungsenthalpie (z. B. im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie) klein, so dass die Auswirkungen beim Einsatz des Modells zur Auslegung von Absorptions-/Desorptionsanlagen sehr gering sein dürften.

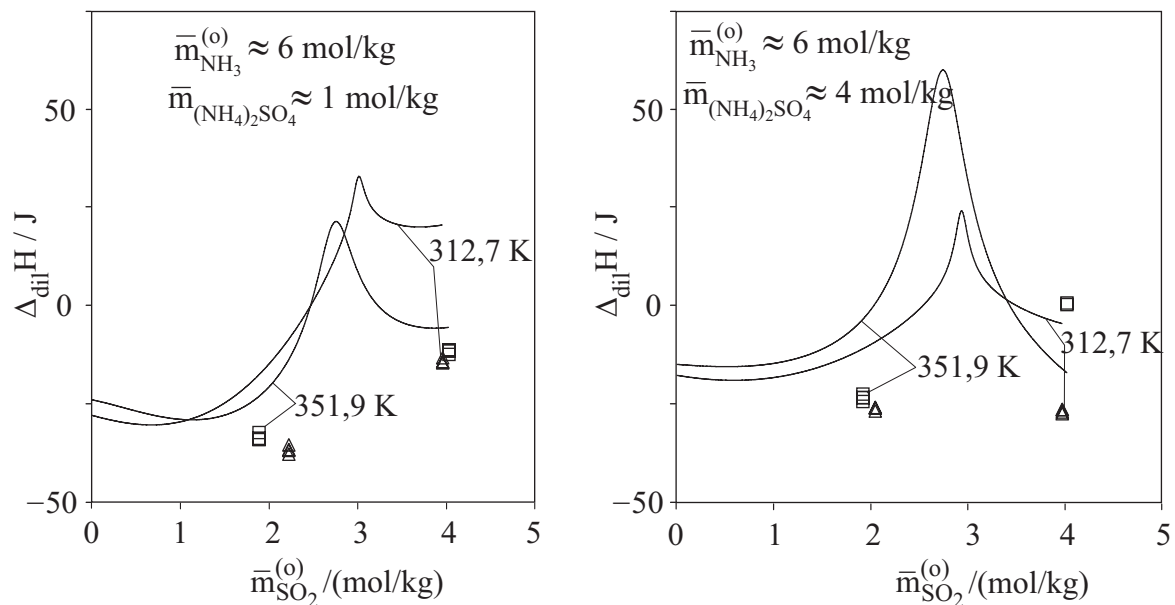


Abb. 30 Enthalpieänderung beim Verdünnen im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :  
 (□, Δ) Messwerte, Meyer [70]  
 (—) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

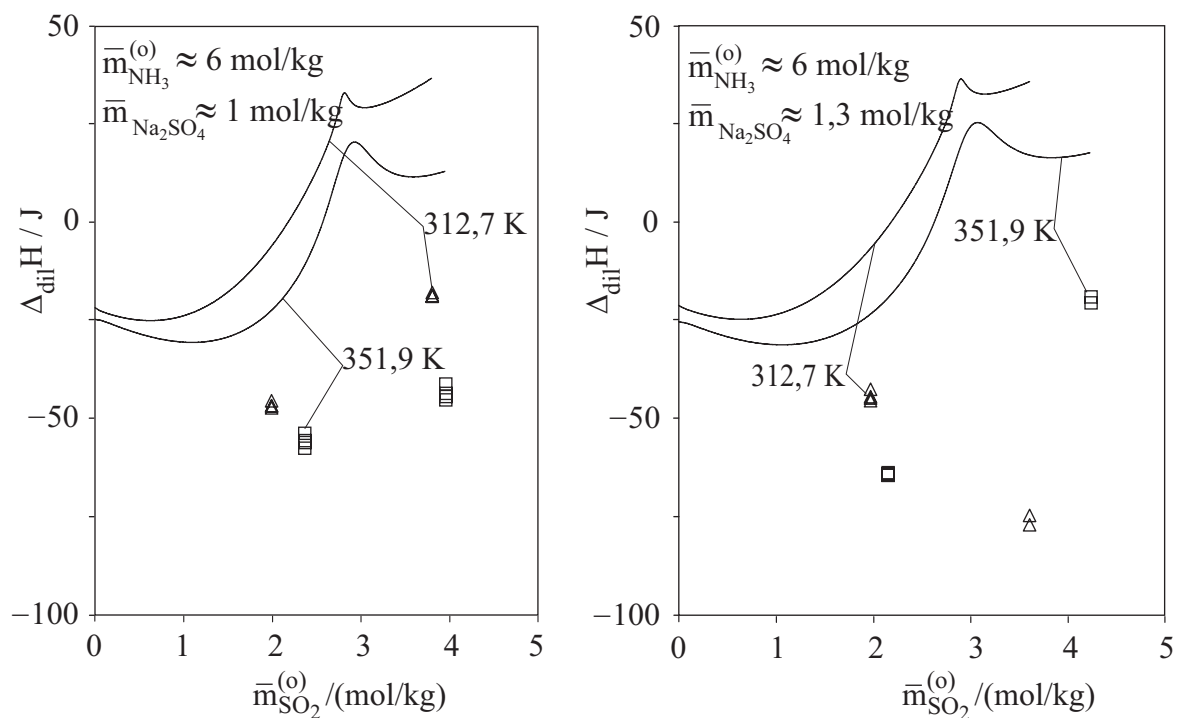


Abb. 31 Enthalpieänderung beim Verdünnen im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :  
 (□, Δ) Messwerte, Meyer [70]  
 (—) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

## 2.6 Vergleich mit weiteren Literaturangaben

Außer den Daten von Meyer [70] wurden in der Literatur keine experimentellen Angaben über die Enthalpieänderung beim Verdünnen der hier untersuchten flüssigen Mischungen ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) gefunden. Deshalb muss ein Vergleich zwischen Vorhersagen des Modells und Messwerten auf die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in Wasser bzw. in den salzhaltigen wässrigen Lösungen beschränkt bleiben.

### 2.6.1 System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Zustandsgrößen der Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r=5$ ) im Standardzustand sind in der Tabelle 5 mit den von Goldberg und Parker [40] empfohlenen Werten verglichen. Diese basieren auf wenigen experimentellen Daten von Connick et al. [25], Bourne et al. [16], Hayon et al. [48], Arkhipova und Chistyakova [4], und Golding [41]. Der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Zahlenwert für die molare Gibbs'sche Reaktionsenergie im Standardzustand stimmt mit dem von Goldberg und Parker [40] empfohlenen Wert im Rahmen der angegebenen Genauigkeiten gut überein, während der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Zahlenwert für die molare Reaktionsenthalpie um einen Faktor von etwa 4 größer als der von Goldberg und Parker [40] empfohlene Wert ist.

Die Abbildungen 14 und 16 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen für die Speziesverteilung und die Verdünnungsenthalpie im System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und den Ergebnissen einer Vorhersage, die mit der Gleichgewichtskonstanten nach Goldberg und Parker [40] berechnet wurden. Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde für diese Vorhersage lediglich der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Term berücksichtigt, d. h. alle Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz wurden zu Null gesetzt. Die Speziesverteilung bis zu einer Konzentration von Natriumpyrosulfit von etwa 1 mol/kg wird relativ gut vorhergesagt. Allerdings wird mit steigender Konzentration die Vorhersage deutlich schlechter. Dies ist vor allem auf die steigende Ionenstärke zurückzuführen. Die Abweichungen der Vorhersagen für die Verdünnungsenthalpie des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  von den experimentell ermittelten Werten sind sehr groß. Die relative Abweichung zwischen den experimentell ermittelten Daten für die Verdünnungsenthalpie und den Vorhersagen beträgt bis 100 J. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte molare Reaktionsenthalpie für die Pyrosulfitbildungsreaktion im Standardzustand ist deshalb deutlich größer als diejenige, die von Goldberg und Parker [40] empfohlen wurde.



### 2.6.2 System $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Die Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser wurde experimentell von mehreren Autoren untersucht. Alle Autoren berichten über Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen und/oder bei Drücken in der Nähe oder kleiner als Umgebungsdruck. In der Tabelle 13 werden einige Literaturdaten mit Vorhersagen des Modells der vorliegenden Arbeit sowie mit Vorhersagen des Modells von Rumpf und Maurer [95] verglichen. Wie erwartet, sagen beide Modelle die Löslichkeitsdaten mit etwa gleicher Qualität voraus.

### 2.6.3 System $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Die Literaturdaten für die simultane Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in Wasser werden in der Tabelle 14 mit Rechenwerten (Vorhersagen) verglichen. Die meisten Untersuchungen erfolgten im Bereich  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$  (vgl. Abb. 3). Deshalb sind sowohl die Partialdrücke als auch der Gesamtdruck niedrig. Die absoluten mittleren (relativen mittleren) Abweichungen der Rechenwerte von den Messwerten betragen für den Gesamtdruck 2,9 kPa (15,2 %) und für die Partialdrücke von Ammoniak, Schwefeldioxid und Wasser 1,2 kPa (303 %) bzw. 2,4 kPa (75 %) bzw. 3,1 kPa (21 %). Kein bemerkenswerter Unterschied wird zwischen den Vorhersagen des überarbeiteten Modells und dem Modell von Rumpf et al. [98] festgestellt.

Die Daten von Terres und Hahn [114] und von Newall [74] können nicht ausgewertet werden, da die stöchiometrischen Gaskonzentrationen als Molaritäten angegeben werden, aber weder die Temperatur, bei der die Lösungen hergestellt wurden, noch die Dichte jener Lösungen dokumentiert wurde. Die experimentellen Angaben von Jackson und Solbett [53] sowie von Berdyanskaya et al. [9] werden hier nicht betrachtet, da die wässrigen Lösungen von Ammoniak und Schwefeldioxid, die von diesen Autoren untersucht wurden, beträchtliche Mengen an Ammoniumsulfat enthielten (vgl. Kap. 2.6.5).

Tab. 13 System  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ : Vergleich von Literaturangaben für den Gesamt- und/oder Partialdruck und Rechenwerten.

Literatur	experimentelle Angaben					mittlere relative Abweichung					
	N*	T K	$\bar{m}_{\text{SO}_2}$ mol/kg	p kPa	P <sub>SO<sub>2</sub></sub> kPa	Modell der vorliegenden Arbeit			Rumpf und Maurer [95]		
						$ \Delta p _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{SO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{W}} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{SO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{W}} _{\text{rel}}$ %
Beuschlein, Simenson [10]	53	296–386	0,08–1,16		6,5–192	4,7			4,9		
Bunsen [19]	21	273–293	1,62–3,07		101	4,5			3,0		
Byerley et al. [20]	2	298–323	0,59–1,29		101	3,2	3,3				
Conrad, Beuschlein [26]	6	298	0,57–1,31		40–97	3,5			2,7		
Douabul, Riley [33]	6	279–303	1,26–3,35		101	11,9			14,1		
Hudson [52]	42	283–363	0,14–2,43	102–129	50–103	0,9	1,4	13,5	1,2	1,2	13,6
Johnstone, Leppla [56]	16	298–323	0,0025–0,033		0,027–1,4	4,1			5,2		
Lavrova, Tudorovskaya [62]	3	313–363	0,28–0,86	109–171	7,3–70	1,4	1,5	4,9	2,0	1,7	5,0
Maass, Maass [68]	29	283–300	0,70–4,69	32–341		3,1					
Morgan, Maass [71]	38	273–298	0,013–2,59		0,23–108	4,7			5,5		
Rabe, Harris [89]	43	303–353	0,1–0,7		5,2–101	3,1			3,2		
Siddiqi et al. [106]	31	298–333	0,009–0,012		≤ 0,76	2,2			6,3		
Siddiqi et al. [107]	52	290–295	0,0028–0,021		≤ 0,53	7,7			6,6		
Smith, Parkhurst [111]	8	278–333	0,13–2,34		23–148	2,9			2,8		
Tokunaga [115]	4	283–313	0,9–2,44	102–109	~101,5	2,4	3,9	13,1	2,1	3,6	13,2
Vosolsobe et al. [118]	35	293–333	0,017–0,32		1,6–16,8	10,9			13,1		

\*N = Anzahl der Messwerte

Tab. 14 System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ : Vergleich zwischen experimentellen Angaben für den Gesamt- und/oder Partialdruck und den Rechenwerten mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell (bzw. mit dem Modell von Rumpf et al. [98] - Zahlen in Klammern).

Literatur	experimentelle Angaben							
	$N^*$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\bar{m}_{\text{NH}_3}}{\text{mol/kg}}$	$\frac{\bar{m}_{\text{SO}_2}}{\text{mol/kg}}$	$\frac{p}{\text{kPa}}$	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{\text{kPa}}$	$\frac{p_{\text{SO}_2}}{\text{kPa}}$	
Sedov [103]	24	303–323	12,3–14,7	12,2–12,7			0,12–5,7	
Shokin et al. [105]	38	293–371	9,1–19,2	8,2–18,7	$\leq 89,5$	$\leq 0,5$	$\leq 22$	
Szarawara [113]	103	303–368	6–12,9	3,7–11,9	2,4–82,8	$\leq 10,4$	$\leq 16,3$	
Zipprrian [125]	31	304–343	0,02–2,6	$\leq 1,95$	4,4–30,6	$\leq 0,04$	$\leq 0,01$	
Literatur	mittlere relative/absolute Abweichung							
	$ \Delta p _{\text{rel}}$	$ \Delta p_{\text{NH}_3} _{\text{rel}}$	$ \Delta p_{\text{SO}_2} _{\text{rel}}$	$ \Delta p_{\text{W}} _{\text{rel}}$	$ \Delta p _{\text{abs}}$	$ \Delta p_{\text{NH}_3} _{\text{abs}}$	$ \Delta p_{\text{SO}_2} _{\text{abs}}$	$ \Delta p_{\text{W}} _{\text{abs}}$
Sedov [103]							34,3 (69,9) %	0,62 (1,13) kPa
Shokin et al. [105]	15,2 (32,7) %	43 (31) %			75 (106) %		21 (17) %	
	2,1 (3,2) kPa	0,12 (0,08) kPa			2,4 (2,6) kPa		3,1 (1,5) kPa	
Szarawara [113]	14,6 (9,3) %	303 (195) %			34,8 (36) %		8,4 (5,3) %	
	2,9 (1,9) kPa	1,2 (0,3) kPa			1,2 (1,2) kPa		1,3 (1,1) kPa	
Zipprrian [125]	1,8 (1,5) %	25 (40) %			174 (322) %		1,8 (1,5) %	
	0,2 (0,2) kPa	0,003 (0,004) kPa			0,009 (0,02) kPa		0,2 (0,2) kPa	

\* N = Anzahl der Messwerte

#### 2.6.4 Systeme $\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

In der Literatur gibt es nur wenige experimentelle Angaben zur Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in wässrigen Ammoniumsulfat- oder Natriumsulfatlösungen. Fox [38] untersuchte die Löslichkeit von Schwefeldioxid in den wässrigen Lösungen unterschiedlicher Salze einschließlich Ammonium- und Natriumsulfat (bei 298,15 und 308,15 K). Diese Daten können nicht ausgewertet werden, da die angegebenen stöchiometrischen Gaskonzentrationen nicht ohne zusätzliche Angaben in Molalitäten umgerechnet werden können. Deshalb muss der Vergleich mit Literaturdaten auf die experimentellen Daten für die Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen Natriumsulfatlösungen von Hudson [52] (23 Messpunkte bei  $T = 293 - 323$  K,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \leq 1,4$  mol/kg,  $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 0,7-1,7$  mol/kg und mit einem konstanten Partialdruck von Schwefeldioxid von 101,325 kPa) beschränkt werden. Die mittlere (maximale) relative Abweichung zwischen den experimentell bestimmten Partialdrücken von Schwefeldioxid und den Ergebnissen des neuen Modells beträgt 2,8 % (8,2 %), 2,3 % (3,4 %), 1,8 % (2,6 %) und 1,4 % (2,4 %) bei 293,15, 303,15, 313,15 bzw. 323,15 K. Diese Abweichungen liegen - außer bei einem einzelnen Datenpunkt - innerhalb des geschätzten experimentellen Fehlers. Die Abweichungen zu den Modellvorhersagen von Rumpf und Maurer [96] betragen 16 % (53 %), 7,6 % (39 %), 7 % (24,4 %) bzw. 5 % (10,5 %). Die Berücksichtigung der Pyrosulfitbildung und die Anpassung der Modellparameter an neue experimentelle Daten zur Verdünnungsenthalpie resultiert demnach in einer genaueren Vorhersage der Löslichkeit von  $\text{SO}_2$ .

#### 2.6.5 Systeme $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Außer den Daten von Meyer [70] (s. Kap. 2.5.6) gibt es in der Literatur kaum Angaben zur simultanen Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in wässrigen Ammoniumsulfat- oder Natriumsulfatlösungen. Berdyanskaya et al. [9] untersuchten die simultane Löslichkeit von Schwefeldioxid und Ammoniak in wässrigen Ammoniumsulfatlösungen (bei  $T = 313,15, 353,15$  und  $363,15$  K). Diese Daten können nicht ausgewertet werden, da keine genauen Angaben über die stöchiometrische Salzkonzentration dokumentiert sind. Jackson und Solbett [53] dokumentierten die Partialdrücke von  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  im System  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , die sie aus einer persönlichen Mitteilung von H. C. Millett übernommen haben. Die Messungen wurden im Bereich  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$  durchgeführt. Deshalb sind die Gesamt- und Partialdrücke niedrig. Die relativen mittleren Abweichungen zwischen den experimentellen und den vorhergesagten Partialdrücken von Ammoniak und Schwefeldioxid betragen 31 % bzw. 55 %, während die absoluten mittleren Abweichungen nur 2 Pa bzw. 55,9 Pa betragen.

### 3 Untersuchungen am System CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O

In früheren Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der TU Kaiserslautern ([61], [83], [86], [122]) wurde die Löslichkeit der einzelnen Gase CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S in Wasser sowie in wässrigen Lösungen der einzelnen Amine N-Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin (PIPH<sub>2</sub>) - jedoch ausschließlich im Bereich hoher Gasbeladungen - untersucht. Weiterhin wurde ein Modell [86] für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O entwickelt. Das Modell wurde mithilfe experimentell bestimmter Löslichkeiten der einzelnen Gase CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S in wässrigen bis zu 8 molalen Aminlösungen bei Temperaturen zwischen 313 und 413 K, und bei Drücken im Bereich zwischen 0,2 und 10 MPa parametrisiert. In solchen Zustandsbereichen ist das stöchiometrische Molverhältnis von saurem Gas zum Amin i. d. R. größer als eins. Dieser Bereich ist deshalb vor allem für die Beladung der Amine bei der Absorption der Gase wichtig. Für die Regenerierung der Aminlösungen, d. h. für die Desorption des Gases ist dagegen der Bereich geringer Beladungen der Amine wichtig. Das in früheren Arbeiten entwickelte thermodynamische Modell erlaubt eine Extrapolation in diesen Bereich. Die Genauigkeit der Extrapolation konnte - da keine experimentellen Daten zum Vergleich vorliegen - jedoch bisher nicht überprüft werden. Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in den wässrigen Lösungen der einzelnen Amine MDEA und Piperazin im Bereich niedriger Gasbeladungen (also niedriger Partialdrücke dieses Gases) untersucht und mit Vorhersagen dieses Modells verglichen.

#### 3.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Abbildung 32 zeigt eine schematische Darstellung eines thermodynamischen Modells zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes des Systems CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O. MDEA und Piperazin werden als nicht flüchtige Komponenten behandelt. In der flüssigen Phase werden neun chemische Reaktionen berücksichtigt: die Autoprotolyse von Wasser, die Bildung und die Dissoziation von Bicarbonat, die Protonierung von MDEA, die einfache und zweifache Protonierung von Piperazin und die Bildung von drei unterschiedlichen Carbamatspezies: Piperazincarbonat, Piperazindicarbonat und das protonierte Piperazincarbonat. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen in der flüssigen Phase wird der G<sup>E</sup>-Ansatz nach Pitzer verwendet. Die Wechselwirkungen in der Gasphase werden mit der nach dem zweiten Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung beschrieben.

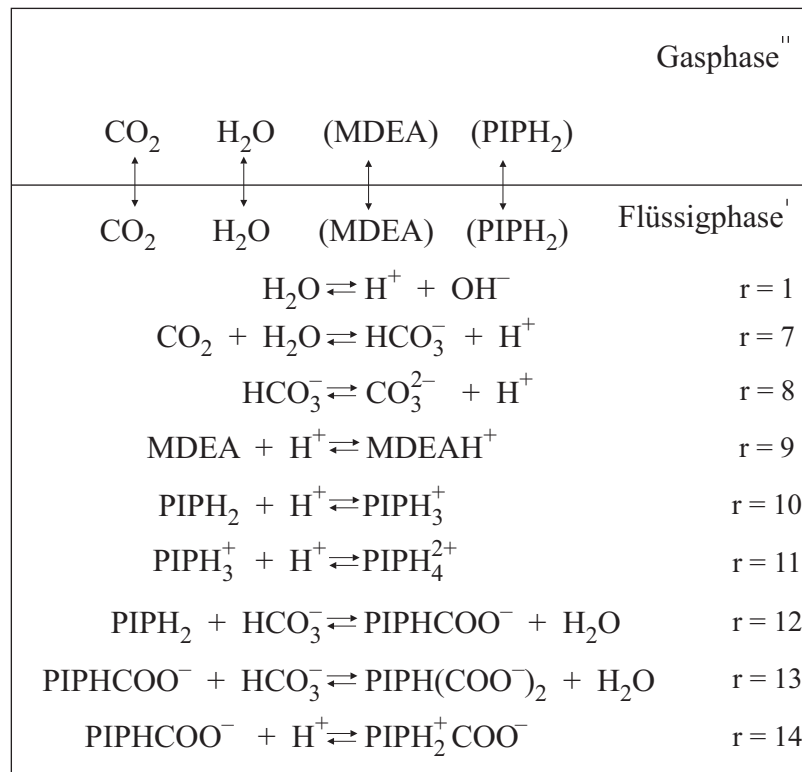


Abb. 32 Schematische Darstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser.

Die zweiten Virialkoeffizienten  $B_{i,i}$  der reinen Komponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden mit den von Rumpf [93] angegebenen empirischen Korrelationsgleichungen berechnet, der zweite gemischte Virialkoeffizient  $B_{i,j}$  (mit  $i \neq j$ ) wird mit der Methode von Hayden und O'Connell [47] abgeschätzt.

Die Henrysche Konstante für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser ( $H_{\text{CO}_2, \text{W}}^{(m)}(T)$ ) wurde von Rumpf und Maurer [94] übernommen.

Die Gleichgewichtskonstante der Protolyse von MDEA wurde von Pérez-Salado Kamps und Maurer [84], diejenigen für die Bildung und die Dissoziation des Bicarbonations von Patterson et al. [78] bzw. [77], diejenige für die Autoprotolyse von Wasser von Edwards et al. [34] und diejenigen für die einfache und zweifache Protolyse von PIPH<sub>2</sub> von Hetzer et al. [49] übernommen. Sie sind in der Tabelle 15 zusammengestellt. Für die chemischen Gleichgewichtskonstanten der drei Carbamatbildungsreaktionen liegen in der Literatur keine zuverlässigen Angaben vor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden deshalb NMR-spektroskopische Messungen zur Bestimmung von Speziesverteilungen im System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser durchgeführt. Daraus wurden die Gleichgewichtskonstanten dieser drei Reaktionen bestimmt (s. auch [35]).

Tab. 15 Gleichgewichtskonstanten für die chemischen Reaktionen  
im System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$\ln K_r = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) + \frac{E}{(T/K)^2}$$

Reaktion r	A	B	C	$10^2 \cdot D$	$10^{-5} \cdot E$	T/K
1 [34]	140,932	-13445,9	-22,4773	-	-	273–498
7 [78]	-1203,01	68359,6	188,44	-20,6424	-47,1291	273–673
8 [77]	175,36	-7230,6	-30,6509	1,31478	-3,72805	273–523
9 [84]	79,474	819,7	-10,9756	-	-	278–422
10 [49]	14,119	3814,4	-	-1,5096	-	273–323
11 [49]	10,113	2192,3	-	-1,7396	-	273–323

Weitere Einzelheiten zur Berechnung der Henryschen Konstanten und Virialkoeffizienten sind in den Anhängen B.3 und B.5 zusammengestellt.

### 3.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Atomkerne besitzen einen Drehimpuls. Dieser Drehimpuls ist gequantelt und mit einem magnetischen Moment verknüpft. Die Drehimpulsquantenzahl wird als Kernspin  $I$  bezeichnet. Atomkerne mit gerader Massen- und Ladungszahl haben einen Kernspin  $I = 0$ , und folglich kein magnetisches Moment, d. h. das Kohlenstoff-Isotop  $^{12}\text{C}$  und das Sauerstoff-Isotop  $^{16}\text{O}$  sind NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Die für Untersuchungen mit der NMR-Spektroskopie wichtigsten Kerne sind  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  (Kernspin  $I = \frac{1}{2}$ ). Wenn man  $^1\text{H}$  Wasserstoffkerne in ein Magnetfeld legt, ordnen sich diese in Richtung oder in Gegenrichtung des Magnetfeldes und führen in diesem festen Winkel eine Kreisbewegung durch (s. Abb. 33). Es gibt demnach zwei unterschiedliche Energieniveaus. Beim Übergang vom höheren zum tieferen Energieniveau wird entsprechend der Gl. (63) Energie in Form elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\nu$  abgegeben:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (63)$$

In einem Kernresonanzexperiment werden die Übergänge zwischen diesen Energieniveaus induziert, indem die Kerne mit elektromagnetischer Strahlung dieser sog. Resonanzfrequenz bestrahlt werden. Bei einem vorgegebenen Kern ist die Resonanzfrequenz  $\nu$  der angelegten magnetischen Feldstärke  $B_0$  proportional:

$$\nu = \frac{\Gamma}{h} \cdot B_0 \quad (89)$$

$\Gamma$  ist ein Proportionalitätsfaktor. Wenn die magnetische Feldstärke z. B.  $B_0 = 2,35 \text{ T}$  beträgt, dann beträgt die Resonanzfrequenz des  $^1\text{H}$ -Kernes 100 MHz.

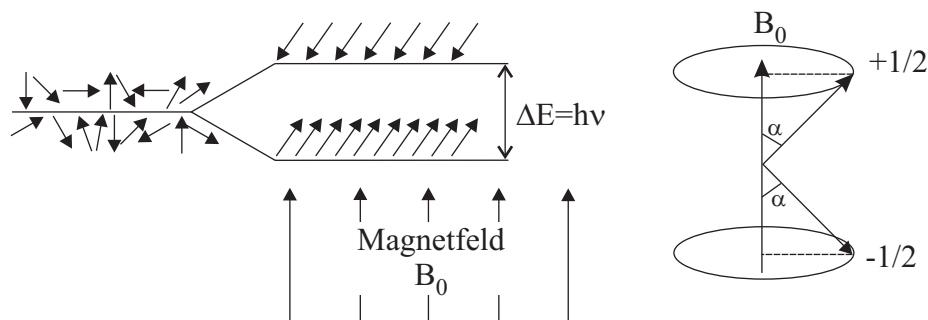


Abb. 33 Schema des Übergangs zwischen Energieniveaus.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist für jede Kernsorte nur ein Kernresonanz-Signal zu erwarten. Die Resonanzfrequenz eines Kernes wird jedoch von seiner Umgebung beeinflusst. Die Kerne sind in Molekülen immer von Elektronen und anderen Atomen umgeben. Die Kerne sind dadurch von ihrer Umgebung abgeschirmt. Die Folge ist, dass in Molekülen das am Kernort wirkende Magnetfeld stets kleiner als das von außen angelegte Feld ist. Dieser Effekt ist zwar klein, aber messbar und wird als „chemische Verschiebung“ bezeichnet.



Für die Aufnahme eines Spektrums wird bei einer konstanten Feldstärke  $B_0$  des Magneten die Frequenz des Senders variiert. Erfüllt die Senderfrequenz für eine bestimmte Kernsorte die Bedingung der Gl. (89), wird der Kern zu Resonanzschwingungen angeregt. Dabei wird der energiereichere Kernspinquantenzustand verstärkt besetzt. Der Übergang in den Ausgangszustand erfolgt dann mit Emission elektromagnetischer Wellen der Resonanzfrequenz, die von dem Detektor erfasst werden. Die Peakfläche ist hierbei proportional der Anzahl der vorhandenen Kerne.

Die Abbildung 34 zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von 1,1-Dimethylethanol. Im Molekül sind 10 H-Kerne, 9 davon - die in den Methylgruppen - haben die gleiche Umgebung und ein Kern - der in der OH-Gruppe - hat eine andere Umgebung. Im Spektrum erkennt man zwei Peaks, die von den Protonen in der Methylgruppe bzw. vom Proton in der OH-Gruppe verursacht werden. Der erste Peak ist um 130 Hz von der Resonanzfrequenz von 100 MHz verschoben. Das Verhältnis  $\Delta\nu/\nu$  wird als  $\delta$  bezeichnet und beträgt 1,3 ppm. Der zweite Peak liegt bei  $\Delta\nu = 400$  Hz bzw.  $\delta = 4$  ppm. Die Peakflächen sind proportional der Anzahl der Kerne mit gleicher Umgebung. Die Proportionalitätskonstante ist hierbei unabhängig von der Umgebung des Kernes, d.h. die erste Peakfläche ist neun Mal größer als die zweite.

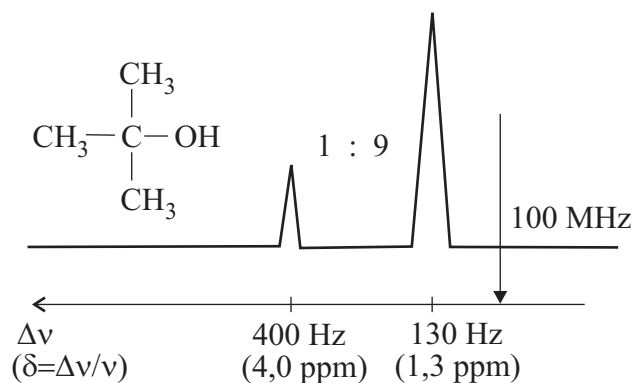


Abb. 34  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von 1,1-Dimethylethanol (Kemp [60]).

### 3.3 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen am System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser

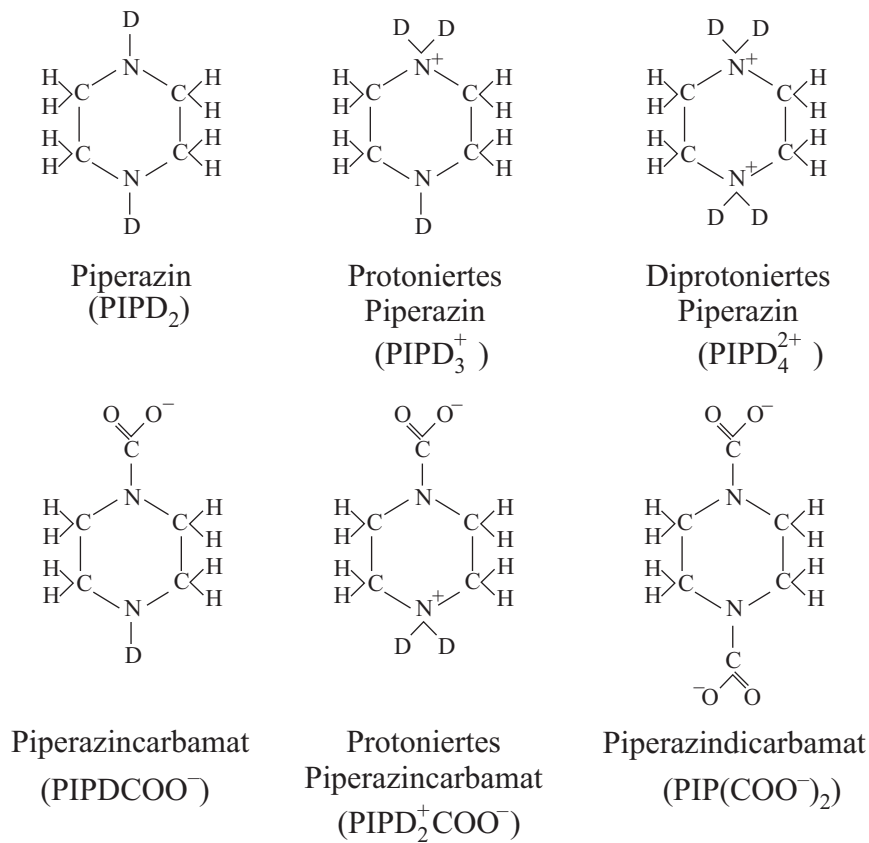
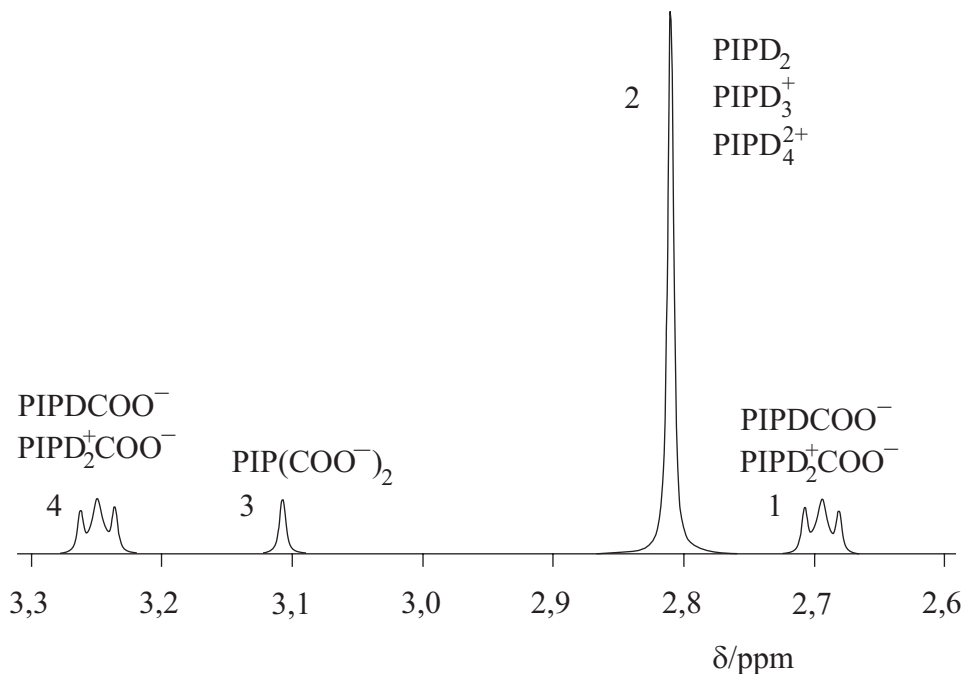
Im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O kann keine verwertbare Proton-NMR-Spektroskopie durchgeführt werden, da die Wasserstoffkerne im H<sub>2</sub>O ein sehr großes Signal in der Mitte des Spektrums liefern. Deswegen wurde anstelle von H<sub>2</sub>O als Lösungsmittel (wie üblich) schweres Wasser (D<sub>2</sub>O) benutzt. Dabei wird angenommen, dass sich D<sub>2</sub>O chemisch und physikalisch wie H<sub>2</sub>O verhält.

#### 3.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Piperazin wurde in reinem Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O) gelöst. Die stöchiometrische Molalität von Piperazin wurde gravimetrisch mit einem relativen Fehler von ±0,01 % (für die höhere Konzentration  $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} \geq 0,5 \text{ mol/kg}$ ) und ±0,1 % (für die niedrigere Konzentration  $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} < 0,5 \text{ mol/kg}$ ) bestimmt. Kohlendioxid wurde volumetrisch mittels einer hochpräzisen Gaspresse (Fa. Ruska Instrument Corporation, Houston, USA, Modell 2241) eingefüllt. Die Masse des eingefüllten Kohlendioxids wurde (mit Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes) aus den experimentellen Ergebnissen für Temperatur und Druck ( $T \approx 293 \text{ K}$ ,  $p \approx 0,1 \text{ MPa}$ ) berechnet. Der relative Fehler für die stöchiometrische Molalität von Kohlendioxid beträgt maximal ±0,3 %. Die flüssige Lösung wurde in zuvor evakuierte NMR-Pyrexröhrchen umgefüllt. Die befüllten NMR-Röhrchen wurden zugeschmolzen. Die Proben wurden in einem Wasserbad 24 Stunden thermostatisiert, bevor sie in das NMR-Spektrometer (Fa. Bruker, Rheinstetten, Typ DPX 400) eingebracht wurden. Die Messzelle des NMR-Spektrometers hatte die Temperatur des Wasserbades. Diese Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von ±0,1 K geregelt.

#### 3.3.2 Interpretation der Spektren

Die Abbildung 35 zeigt die Strukturformeln der im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O auftretenden Piperazinspezies. In schwerem Wasser werden die Protonen (d. h. die Wasserstoffatome) in den NH-Amingruppen der Piperazinspezies durch Deuteriumatome ersetzt und verursachen einen einzelnen Peak in der Wasserregion ( $\delta \approx 5 \text{ ppm}$ , vgl. z. B. Chamberlain [22]).

Abb. 35 Strukturformeln der Piperazinspezies im System  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{D}_2\text{O}$ .Abb. 36  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Systems  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{D}_2\text{O}$  bei 298,15 K ( $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,5 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,8 \text{ mol/kg}$ ).

Die Abbildung 36 zeigt ein typisches <sup>1</sup>H-Spektrum einer wässrigen (D<sub>2</sub>O) kohlendioxidhaltigen Lösung von Piperazin, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommen wurde. Alle Peaks in der Abbildung 36 werden von Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen verursacht. Peaks 1 und 4 werden Protonen zugeordnet, die in CH<sub>2</sub>-Gruppen im Piperazincarbamat (PIPDCOO<sup>-</sup>) sowie im protonierten Piperazincarbamat (PIPD<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) gebunden sind. Der Peak 2 wird Protonen zugeordnet, die in CH<sub>2</sub>-Gruppen im molekularen Piperazin (PIPD<sub>2</sub>), im protonierten Piperazin (PIPD<sub>3</sub><sup>+</sup>) und im zweifach protonierten Piperazin (PIPD<sub>4</sub><sup>2+</sup>) gebunden sind. Der Peak 3 wird Protonen zugeordnet, die in CH<sub>2</sub>-Gruppen im Piperazindicarbamat gebunden sind (PIP(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>).

Diese Aufteilung resultiert aus der Annahme, dass die Protonierung (durch Deuterium) keinen Einfluss auf die Umgebung der CH<sub>2</sub>-Gruppen hat. Diese Annahmen wurden durch einige eigene Messungen im System PIPH<sub>2</sub> + DCl + D<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen Molverhältnissen von Piperazin zu DCl bestätigt (s. Anhang A.5). Wie erwartet, trat für das molekulare und das einfach und zweifach protonierte Piperazin lediglich ein Peak bei  $\delta \approx 2,8$  ppm auf.

### 3.3.3 Messergebnisse/Auswertung

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden im Temperaturbereich von 283 bis 333 K durchgeführt. Die Konzentration von Piperazin lag zwischen 0,1 und 1,5 mol/kg. Die Beladung mit CO<sub>2</sub> (d. h. das Verhältnis der Molalität von CO<sub>2</sub> zur Molalität von PIPH<sub>2</sub>) betrug bis zu eins. Bei konstant gehaltener Temperatur und Piperazinkonzentration wurde die Kohlendioxidkonzentration variiert. Insgesamt wurden 121 Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang A.6 zusammengestellt.

Die Peakfläche  $F_i$  ist proportional der Anzahl der Kerne mit der Umgebung  $i$  (vgl. z. B. Chamberlain [22]):

$$F_i = k \sum_j N_{ij} n_j \quad (90)$$

$N_{ij}$  ist die Anzahl der Kerne mit Umgebung  $i$  im Molekül  $j$ .  $n_j$  ist die Anzahl der Moleküle  $j$  oder deren Molzahl. Die Proportionalitätskonstante  $k$  ist unabhängig von der Umgebung des Kernes, d. h. für jede Peakfläche im Spektrum gilt dieselbe Proportionalitätskonstante.

Im System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser ergibt sich daraus:

$$F_1 = 4 k (n_{\text{PIPDCOO}^-} + n_{\text{PIPD}_2^+\text{COO}^-}) \quad (91)$$

$$F_2 = 8 k (n_{\text{PIPD}_2} + n_{\text{PIPD}_3^+} + n_{\text{PIPD}_4^{2+}}) \quad (92)$$

$$F_3 = 8 k n_{\text{PIP}(\text{COO}^-)_2} \quad (93)$$

$$F_4 = 4 k (n_{\text{PIPDCOO}^-} + n_{\text{PIPD}_2^+\text{COO}^-}) \quad (94)$$

Die Proportionalitätskonstante  $k$  folgt aus der Massenbilanz für Piperazin. Sie wurde für jedes einzelne Spektrum ermittelt:

$$k = \frac{(F_1 + F_2 + F_3 + F_4)}{8 \bar{n}_{\text{PIPH}_2}} \quad (95)$$

Aus den Gln. (91) bis (95) werden die Molzahlen der Piperazinspezies berechnet. Die Summe der Molzahlen von Piperazincarbat und protoniertem Piperazincarbat wurde aus der Summe der Flächen der Peaks  $F_1$  und  $F_4$  berechnet:

$$F_1 + F_4 = 8 k (n_{\text{PIPDCOO}^-} + n_{\text{PIPD}_2^+\text{COO}^-}) \quad (96)$$

Um den experimentellen Fehler abzuschätzen, wurde die mittlere relative Abweichung in der Summe der Molzahlen von Piperazincarbat und protoniertem Piperazincarbat aus den Gln. (91), (94) und (96) berechnet. Der Fehler beträgt  $(2 \pm 1,9) \%$ . Wurde eine Messung mehrmals wiederholt, war der Unterschied (in den berechneten Molzahlen) nie größer als 1 %. Die Abbildung 37 zeigt als typisches Beispiel die experimentell bestimmten Molzahlen von Piperazin, einfach und zweifach protoniertem Piperazin bzw. protoniertem und nicht protoniertem Piperazincarbat bzw. Piperazindicarbat im System  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{D}_2\text{O}$  bei 298 K.

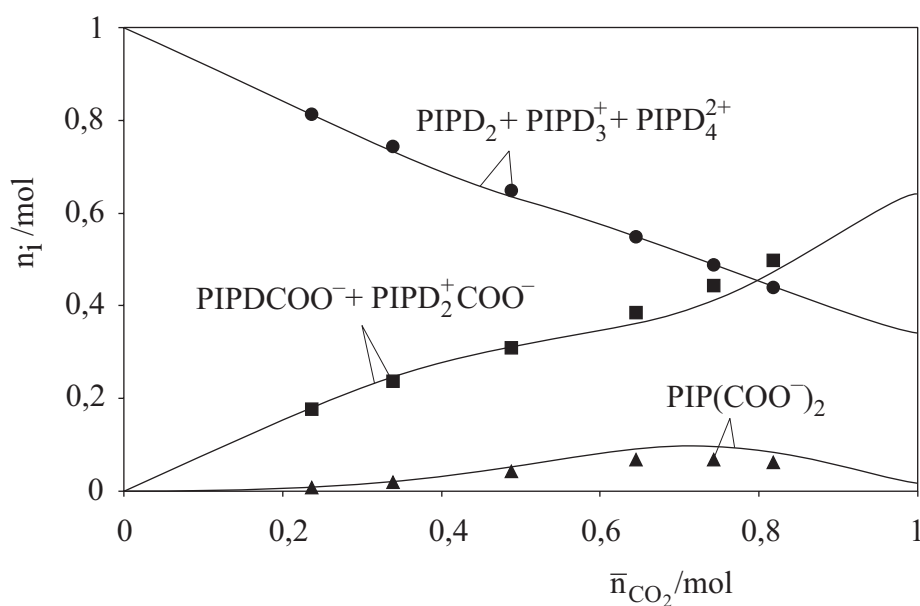


Abb. 37 Speziesverteilung im System  $\text{CO}_2 + \text{PIPH}_2 + \text{D}_2\text{O}$  bei 298,15 K ( $\bar{n}_{\text{PIPH}_2} = 1 \text{ mol}$ ,  $\tilde{m}_{\text{D}_2\text{O}} = 1 \text{ kg}$ ).

### 3.4 Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie

Ein gaschromatographisches Messsystem, wie es schematisch in der Abbildung 38 dargestellt ist, besteht im Wesentlichen aus einer Trägergasversorgung, einem Probenaufgabesystem, einem Säulenofen, einer Trennsäule, einem Detektor und einer Einheit zur Signalauswertung [101].

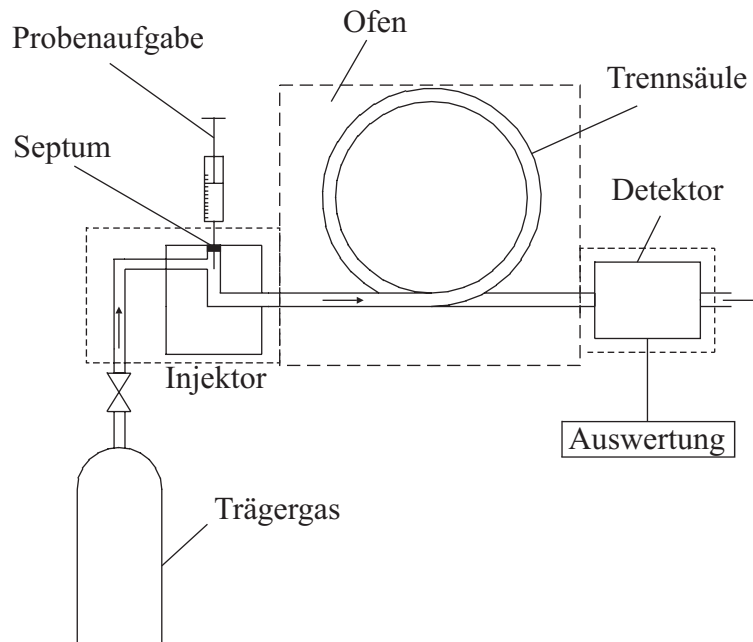


Abb. 38 Schema eines Gaschromatographen.

Im Probenaufgabeteil des Systems - in der Abbildung 38 als Beispiel eine Mikroliter-spritze und eine mit selbstdichtendem Septum versehene Einspritzstelle - wird die Probe, ein in der Regel aus mehreren Komponenten bestehendes Gemisch, in den Trärgasstrom eingebracht. Falls die Probe flüssig ist, wird sie im Probenaufgabeteil (Injektor) verdampft. Das inerte Trärgas, meist Helium oder Stickstoff, transportiert die gasförmige Probe durch die Trennsäule und den Detektor. In der Trennsäule, die im Säulenofen thermostatisiert wird, befindet sich die stationäre Phase des chromatographischen Systems, meist eine Flüssigkeit, die auf porösen Trägermaterialien oder der Säulenwand aufgetragen ist. Durch Verteilungsvorgänge zwischen der stationären Phase und dem Trärgas wird die Probe während des Transports durch die Säule aufgetrennt. Der gasförmige „Probenpropf“, der in die Säule eintritt, verlässt die Säule als eine Folge von „Banden“. Im Idealfall repräsentiert eine Bande eine reine Komponente im Trärgasstrom. Je größer die Affinität einer Komponente der Probe zur ortsfesten stationären Phase ist, umso später verlässt sie die Säule. Der Detektor des Systems erzeugt, wenn er unter konstanten Bedingungen von reinem Trärgas durchströmt wird, ein konstantes Signal („Nullsignal“). Wenn eine im Trärgas vorhandene Komponente durch den Detektor strömt, dann ändert sich das Signal, es entsteht ein „Peak“. Das über der Zeit aufgetragene Detektorsignal bezeichnet man als

Chromatogramm. Die Zeit zwischen Probenaufgabe und Detektion eines Peaks bezeichnet man als Retentionszeit. Anhand seiner Retentionszeit kann ein Peak einer Probenkomponente zugeordnet werden. Die Fläche unter dem Peak einer Komponente ist ein Maß für die detektierte Masse der Komponente.

Bei der Headspace-Gaschromatographie wird eine Probe aus dem Gasraum über einer Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung gaschromatographisch analysiert. Die Probe befindet sich in einem abgeschlossenen, thermostatisierten Behälter, in dem eine flüssige Phase mit einer Gasphase im Gleichgewicht steht. Über ein Probenahmesystem, z. B. eine Probenschleife oder eine gasdichte Spritze, wird ein definiertes Volumen der Gasphase, das „Probenvolumen“, in den Trägergasstrom des Chromatographen eingebracht.

### 3.5 Untersuchungen mithilfe der Headspace-Gaschromatographie

#### 3.5.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Partialdruck von Kohlendioxid über einer Aminlösung wurde mit einer von Asprien et al. [6] entwickelten Headspace-Apparatur, die einen Gaschromatographen der Fa. Agilent, Böblingen, Typ 6890 verwendet, gemessen. Die Abbildung 39 zeigt den Aufbau der Anlage. Das Probenahmesystem (die Headspace-Apparatur) besteht aus einem auf die Temperatur  $T_{PB}$  thermostatisierbaren Probenbehälter mit acht Probengefäßen und einem auf  $T_{VB}$  thermostatisierbaren Ventilbehälter, der ein Multipositionsventil MV (Fa. Valco Instruments Co. Inc. (Vici), Houston, USA, Typ 2CSD16MWE-HC), ein Probenahmeventil PV (Fa. Valco Instruments Co. Inc. (Vici), Houston, USA, Typ ZVIC6WEHC) und eine Probenschleife enthält. Um zu verhindern, dass beim Befüllen der Probenschleife Komponenten in den Kapillarleitungen kondensieren, ist die Temperatur  $T_{VB}$  stets höher als  $T_{PB}$ .

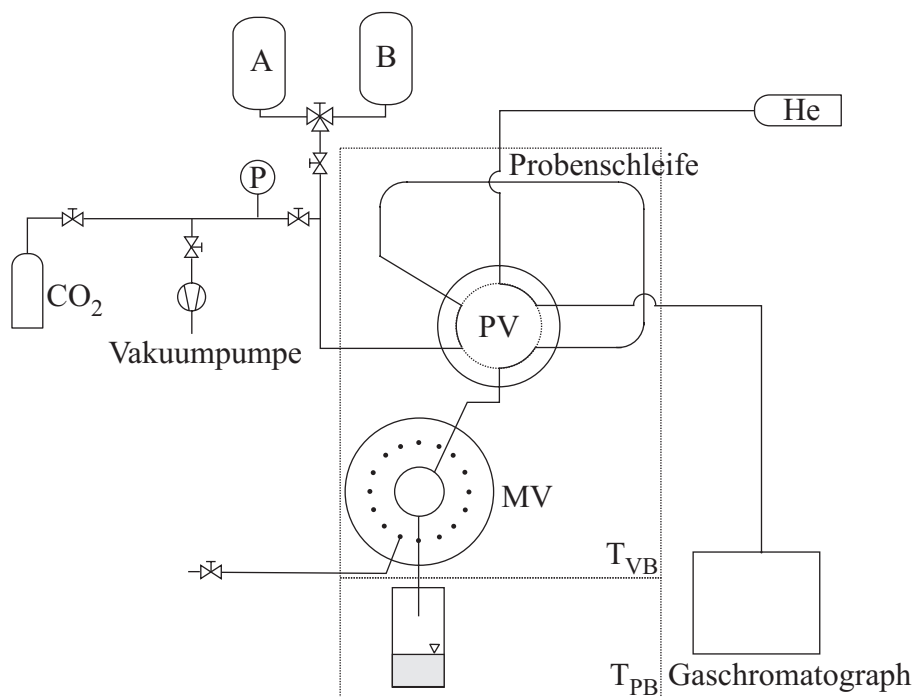


Abb. 39: Schema der Headspace-Gaschromatographieanlage.

In die Probengefäße wird zunächst eine wässrige, kohlendioxidhaltige Aminlösung vorgelegt (Herstellung der Proben s. Anhang A.7). Eine durch ein Ventil verschlossene Leitung verbindet über ein Multipositionsventil und eine Probenschleife die Gasphase eines Probengefäßes mit einem Pufferbehälter A, der mit Stickstoff gefüllt ist. Der Druck in diesem Pufferbehälter ist konstant und liegt ca. 0,05 bis 0,1 MPa über dem Druck im Probengefäß. Über das Probenahmeventil und das Multipositionsventil wird das Probengefäß mit dem Pufferbehälter verbunden und so mit dem konstanten Druck beaufschlagt.



Anschließend wird das Gasprobenvolumen aus dem Dampfraum durch die Probenschleife in den Pufferbehälter B expandiert. Dieser Behälter ist ebenfalls mit Stickstoff mit einem konstanten Druck gefüllt. Wird die Druckdifferenz zwischen den beiden Pufferbehältern hinreichend groß gewählt, so ist eine vollständige Befüllung der Probenschleife gewährleistet. Anschließend wird durch Umschalten des Probenventils der Trägergasstrom durch die Probenschleife geführt und die Probe über die Transferleitung zum Gaschromatographen gefördert. Die Parameter für den Betrieb der Headspace-Apparatur und des Gaschromatographen sind im Anhang A.8 zusammengestellt. Die Abbildung 40 zeigt ein typisches Chromatogramm einer analysierten Gasprobe. Der erste Peak nach einer Retentionszeit von 3,7 min wird von Stickstoff, der zweite, eine Minute später, von Kohlendioxid, und der dritte (nach 9,4 min) von Wasser verursacht.

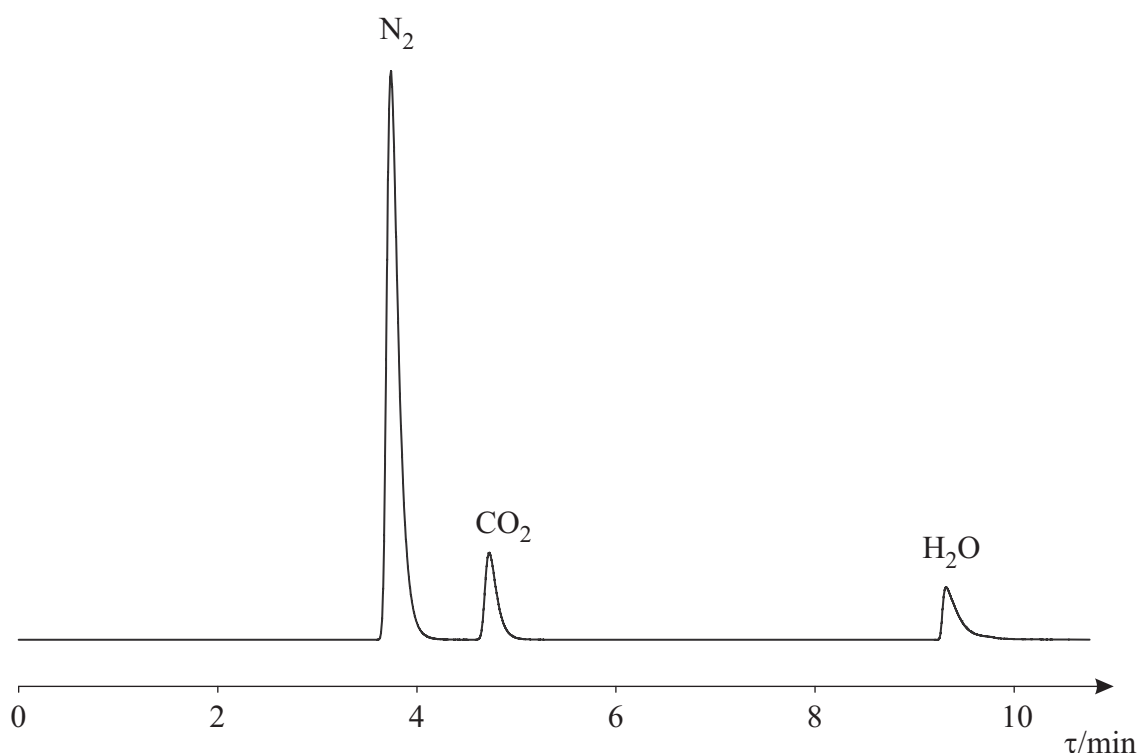


Abb. 40 Typisches Gaschromatogramm für das System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Wasser}$  bei 353,15 K  $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 3,96 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{CO}_2} = 0,47 \text{ mol/kg}$ .

Die bei der Analyse ermittelten Flächen sind proportional zur Masse des am Detektor vorbeigeströmten Stoffs  $i$ . Sowohl die Temperatur als auch das Volumen der Probenschleife waren bei den Untersuchungen konstant. Im Gültigkeitsbereich des idealen Gasgesetzes ist damit die von einer Komponente  $i$  verursachte Fläche proportional zum Partialdruck dieser Komponente.

Der Zusammenhang zwischen Peakfläche und Partialdruck muss durch eine Kalibrierung ermittelt werden.

### 3.5.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen dem Kohlendioxidpartialdruck und der Peakfläche wurde reines Kohlendioxid in ein zuvor evakuiertes Probengefäß der Headspace-Anlage gefüllt. Der Druck des eingefüllten Kohlendioxids wurde mit einem absoluten elektronischen Druckaufnehmer (Fa. Schäfer Datametrics, Langen, Typ 590A-1000T-2Q1-V1X-4D) mit einer Ablesegenauigkeit von ca. 0,02 kPa gemessen. Bei der folgenden Messung waren alle Parameter der Headspace-Gaschromatographieanlage, sowie des Gaschromatographen gleich denen bei der Bestimmung der Kohlendioxidpartialdrücke im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bei der jeweiligen Temperatur. Der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von CO<sub>2</sub> und der Peakfläche ist linear (vgl. Abb. 41). Da bei Drücken kleiner als 7 kPa der relative Messfehler groß ist, wurden für die Eichkurve nur Punkte bei höheren Drücken verwendet. Der vom Druckaufnehmer verursachte systematische Fehler liegt bei ca. 0,05 kPa bei 10 kPa bzw. bei ca. 0,15 kPa bei 60 kPa. Der maximale statistische Fehler, also die maximale Abweichung der Messwerte von der Kalibriergeraden beträgt 2 % bei 60 kPa (also 1,2 kPa).

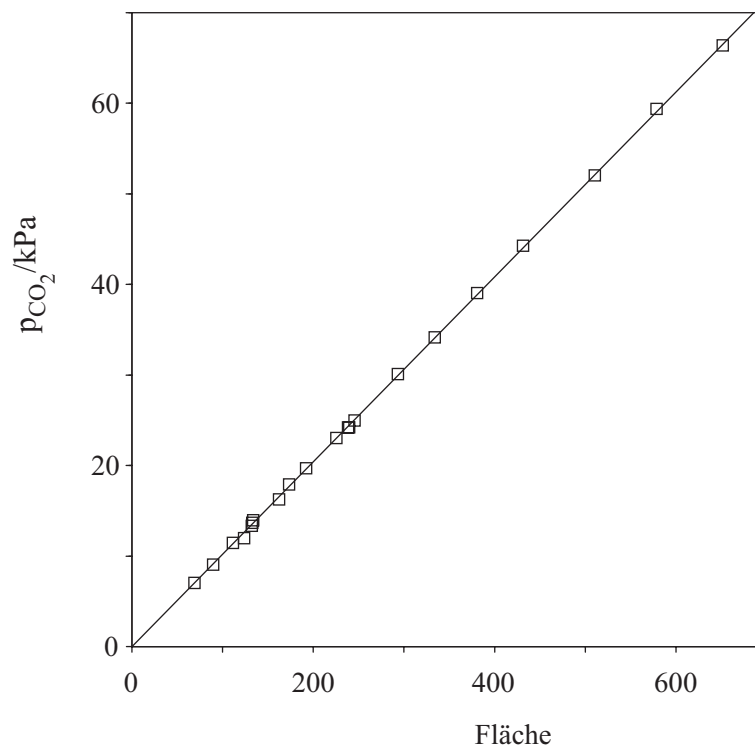


Abb. 41 Kalibrierung der Headspaceanlage für Kohlendioxid bei 353,15 K.

### 3.5.3 Messergebnisse

In der Tabelle 16 sind die Angaben zu den am System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  durchgeführten Messreihen zusammengestellt. Die Ergebnisse für den Partialdruck von  $\text{CO}_2$  über den wässrigen Lösungen von MDEA bzw. Piperazin und deren Mischungen sind im Anhang A.9 angegeben. Die Konzentration von  $\text{CO}_2$  wurde so gewählt, dass der Partialdruck von Kohlendioxid im Bereich von 0,1 bis 60 kPa lag. Für jede Zusammensetzung wurde der Partialdruck 4 bis 8 mal gemessen. Es wurden pro Messreihe mindestens 9 Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  untersucht. Der aus dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnete Messfehler im Partialdruck von Kohlendioxid beträgt 1 %. Der Fehler in der Kalibrierung beträgt 1,4 %. Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt 2,6 % (maximal bis zu 5 %). Deswegen wird als Maß für den Messfehler für diesen Partialdruck die Reproduzierbarkeit der Messwerte angenommen.

In der Abbildung 42 ist der Partialdruck von  $\text{CO}_2$  über wässrigen Lösungen von MDEA ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 8 \text{ mol/kg}$ ) bei 313,15 und 353,15 K über der Beladung ( $\bar{m}_{\text{CO}_2} / \bar{m}_{\text{MDEA}}$ ) aufgetragen.

Neben den Messergebnissen enthält die Abbildung Vorhersagen des Modells von Pérez-Salado Kamps et al. [83] und Messwerte dieser Autoren. Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [83] durch Subtraktion der mit dem Modell [83] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt, wobei die Wasserpartialdrücke stets sehr klein gegenüber dem Gesamtdruck sind. In diesem Modell wurden lediglich die Löslichkeitsdaten im Hochdruckbereich korreliert. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen gemessenen und korrelierten Gesamtdrücken (im sog. Hochdruckbereich, d. h. bei  $p_{\text{Ges.}} \geq 0,1 \text{ MPa}$ ) im System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$  beträgt 68 kPa (3,3 %). Im Niederdruckbereich, d. h. bei  $p_{\text{CO}_2} \leq 0,1 \text{ MPa}$ , beträgt die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen und den mit dem Modell von Pérez-Salado Kamps et al. [83] vorhergesagten Partialdrücken von Kohlendioxid in diesem System 2,8 kPa (18 %).

Tab. 16 Überblick über die Messreihen am System CO<sub>2</sub> + MDEA + PIPH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

T K	$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	Anz. Messungen
313	2,0	0	12
	4,1	0	14
	7,7	0	13
	0	1,1	11
	0	2,3	9
	2,2	1,1	10
	2,2	2,1	10
	4,3	1,0	10
	4,0	2,0	10
	8,2	1,0	10
	8,3	2,1	10
353	1,9	0	10
	4,1	0	10
	8,1	0	10
	0	2,1	9
	0	4,1	9
	2,2	2,1	10

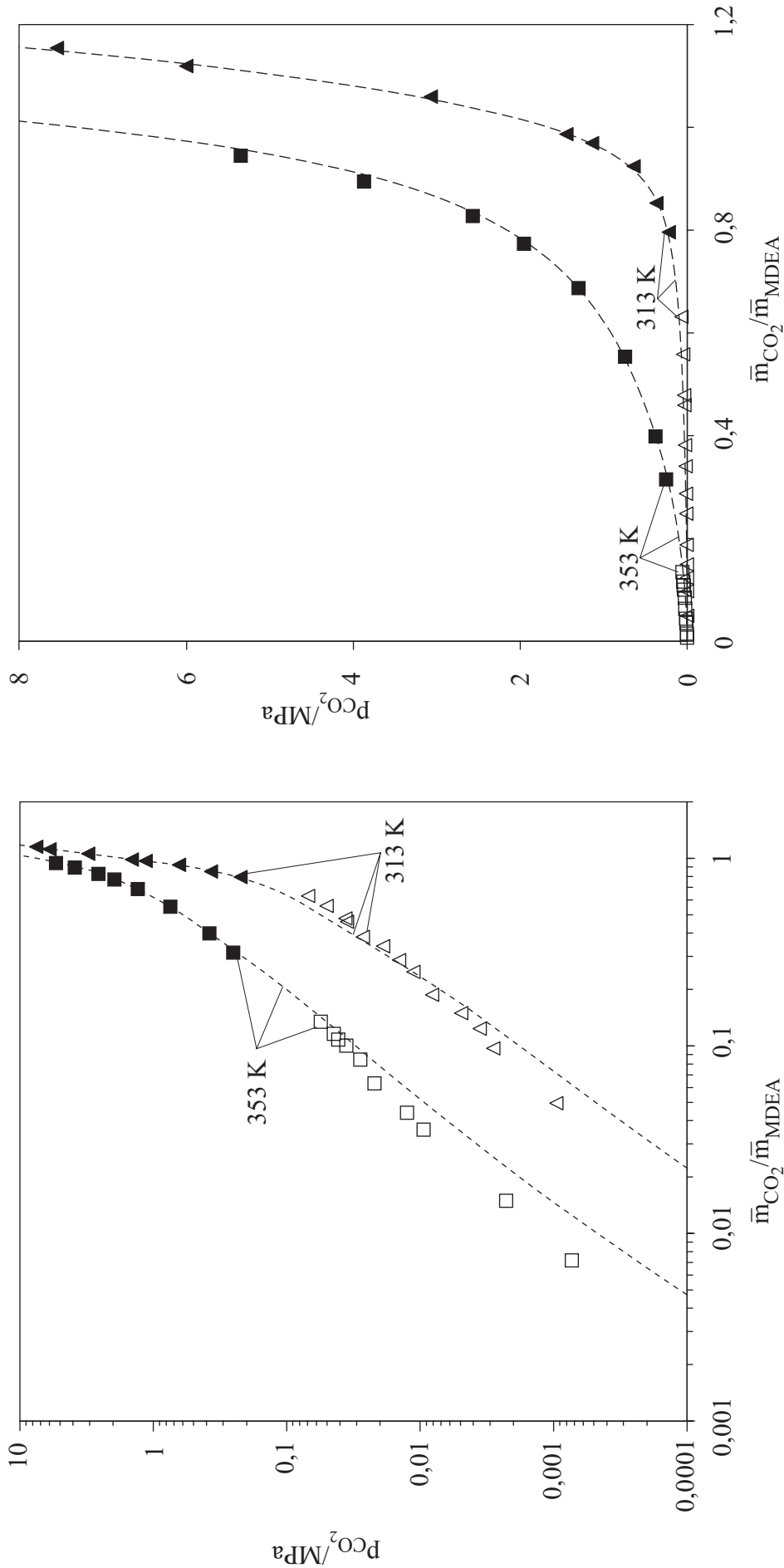


Abb. 42 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{MDEA} \approx 8$  mol/kg): (□, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit;

(■, ▲) Messwerte\*, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (-----) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [83].

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [83] durch Subtraktion der mit dem Modell [83] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt, wobei die Wasserpartialdrücke stets sehr klein gegenüber dem Gesamtdruck sind.

### 3.6 Thermodynamische Modellierung

#### 3.6.1 Binäre Systeme $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , $\text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Wird eine der einzelnen Komponenten  $\text{CO}_2$ , MDEA oder Piperazin in reinem Wasser gelöst, können chemische Reaktionen - mit Ausnahme hochverdünnter Lösungen - vernachlässigt werden. Deswegen können auch die Wechselwirkungsparameter zwischen den neutralen Komponenten und den daraus entstehenden Ionen sowie zwischen den entsprechenden Ionen untereinander vernachlässigt werden. Lediglich Wechselwirkungsparameter zwischen den neutralen Komponenten sind in diesen Systemen von Bedeutung. Jedoch wurde in einer Parameterstudie festgestellt, dass im hier interessierenden Konzentrationsbereich alle Wechselwirkungsparameter vernachlässigt werden dürfen (s. Rumpf und Maurer [94], Kuranov et al. [61], Pérez-Salado Kamps et al. [83]).

#### 3.6.2 System $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 43 zeigt eine Vorhersage der Spezieskonzentrationen in der flüssigen Phase des Systems Kohlendioxid + MDEA + Wasser mit  $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4 \text{ mol/kg}$  bei 353,15 K. Bei der Berechnung der Aktivitäten aller Spezies wurde lediglich der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt.

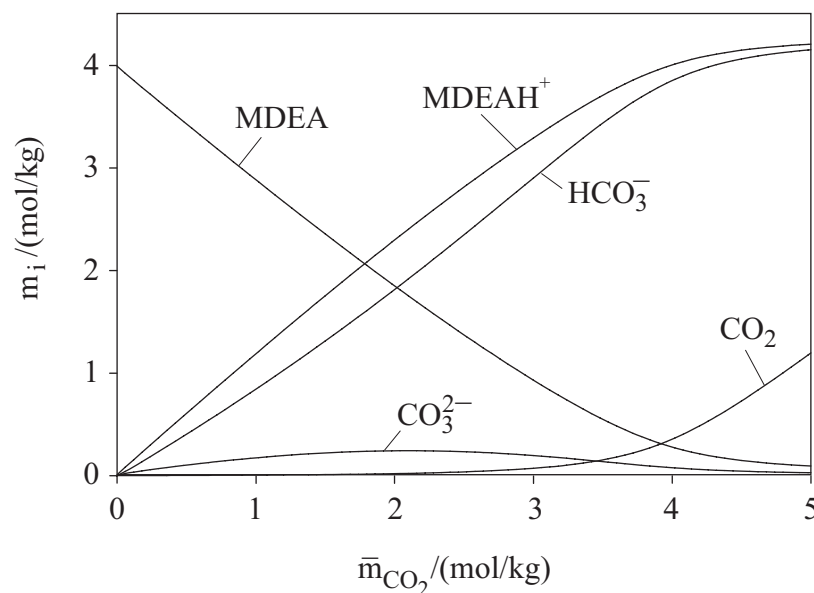


Abb. 43 Abschätzung der Spezieskonzentrationen im System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Wasser}$   $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4 \text{ mol/kg}$  bei 353,15 K.

Die flüssige Mischung kann als eine wässrige Lösung von  $\text{CO}_2$ , MDEA und den zwei Salzen  $\text{MDEAHHCO}_3$  und  $(\text{MDEAH})_2\text{CO}_3$  angesehen werden. Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in wässrigen Lösungen von MDEA kann mit Wechselwirkungsparametern aus den binären

Untersystemen  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MDEAHHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{MDEAH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und aus den ternären Untersystemen  $\text{CO}_2 + \text{MDEAHHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2 + (\text{MDEAH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Jedoch sind die Wechselwirkungsparameter für die binären Untersysteme  $\text{MDEAHHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{MDEAH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , sowie für die ternären Untersysteme  $\text{CO}_2 + \text{MDEAHHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2 + (\text{MDEAH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  nicht bekannt. Diese Wechselwirkungsparameter wurden gleichzeitig an folgende experimentelle Daten angepasst:

- a) Löslichkeit von Kohlendioxid (Gesamtdrucke) in wässriger Lösung von MDEA ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 2$  und  $4$  mol/kg) bei Temperaturen zwischen  $313$  und  $413$  K im Bereich hoher Gasbeladung von Kuranov et al. [61],
- b) Löslichkeit von Kohlendioxid (Gesamtdrucke) in wässriger Lösung von MDEA ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 4$  und  $8$  mol/kg) bei  $313$ ,  $353$  und  $393$  K im Bereich hoher Gasbeladung von Pérez-Salado Kamps et al. [83],
- c) Löslichkeit von Kohlendioxid (Partialdrücke) in wässriger Lösung von MDEA ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 2$ ,  $4$  und  $8$  mol/kg) bei  $313$  und  $353$  K im Bereich niedriger Gasbeladung aus der vorliegenden Arbeit,
- d) Löslichkeit von Kohlendioxid (Partialdrücke) in wässriger Lösung von MDEA ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 2$ ,  $4$  und  $8$  mol/kg) bei  $393$  K im Bereich niedriger Gasbeladung von Speyer [112] (s. Anhang A.10).

In einem Optimierungsverfahren wurde der Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Werten für den Gesamt-, sowie für den Partialdruck von Kohlendioxid minimiert. Die experimentellen Daten werden im Rahmen der Messgenauigkeit mit elf (teilweise temperaturabhängigen) Parametern beschrieben. Die Parameter sind in der Tabelle 17 angegeben.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Fortranprogramme für die Berechnung der Speziesverteilungen, des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes sowie für die Anpassung der Pitzer-Parameter im System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{H}_2\text{O}$  von Pérez-Salado Kamps [82] entwickelt wurden.

Tab. 17 Wechselwirkungsparameter für das System CO<sub>2</sub> + MDEA + Wasser  
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{CO}_2, \text{MDEAH}^+}^{(0)}$	-0,35768	115,81
$\beta_{\text{MDEA}, \text{HCO}_3^-}^{(0)}$	-0,41932	188,06
$\beta_{\text{MDEA}, \text{HCO}_3^-}^{(1)}$	0,37998	-100,93
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{HCO}_3^-}^{(0)}$	0,12200	-31,004
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{HCO}_3^-}^{(1)}$	2,0452	-606,01
$\beta_{\text{MDEA}, \text{CO}_3^{2-}}^{(0)}$	$-7,0261 \cdot 10^{-2}$	61,638
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{CO}_3^{2-}}^{(0)}$	0,11972	-
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{CO}_3^{2-}}^{(1)}$	1,5220	-745,62
$\mu_{\text{MDEAH}^+, \text{HCO}_3^-, \text{HCO}_3^-}$	$1,3069 \cdot 10^{-4}$	-
$\mu_{\text{MDEAH}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}}$	$-4,9667 \cdot 10^{-3}$	-
$\mu_{\text{CO}_2, \text{MDEAH}^+, \text{HCO}_3^-}$	$7,9139 \cdot 10^{-3}$	-2,7936

Die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in MDEA + H<sub>2</sub>O sind in den Abbildungen 44 bis 46 mit Korrelationsergebnissen der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven) sowie mit Korrelations- bzw. Vorhersageergebnissen von Pérez-Salado Kamps et al. [83] (unterbrochene Kurven) verglichen. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Gesamtdrücken (im sog. Hochdruckbereich, d. h. bei  $p_{\text{Ges.}} \geq 0,1$  MPa) bzw. Partialdrücken (im sog. Niederdruckbereich, d. h. bei  $p_{\text{CO}_2} \leq 0,1$  MPa) betragen 55 kPa (3,1 %) bzw. 0,6 kPa (3,9 %) {68 kPa (3,3 %) bzw. 2,8 kPa (18 %) bei der Korrelation bzw. der Vorhersage von Pérez-Salado Kamps et al. [83]}. Die Qualität der Korrelation im Hochdruckbereich bleibt im Vergleich zur Korrelation von Pérez-Salado Kamps et al. [83] unverändert. Im Niederdruckbereich wird die mittlere relative Abweichung um einen Faktor 5 verringert.



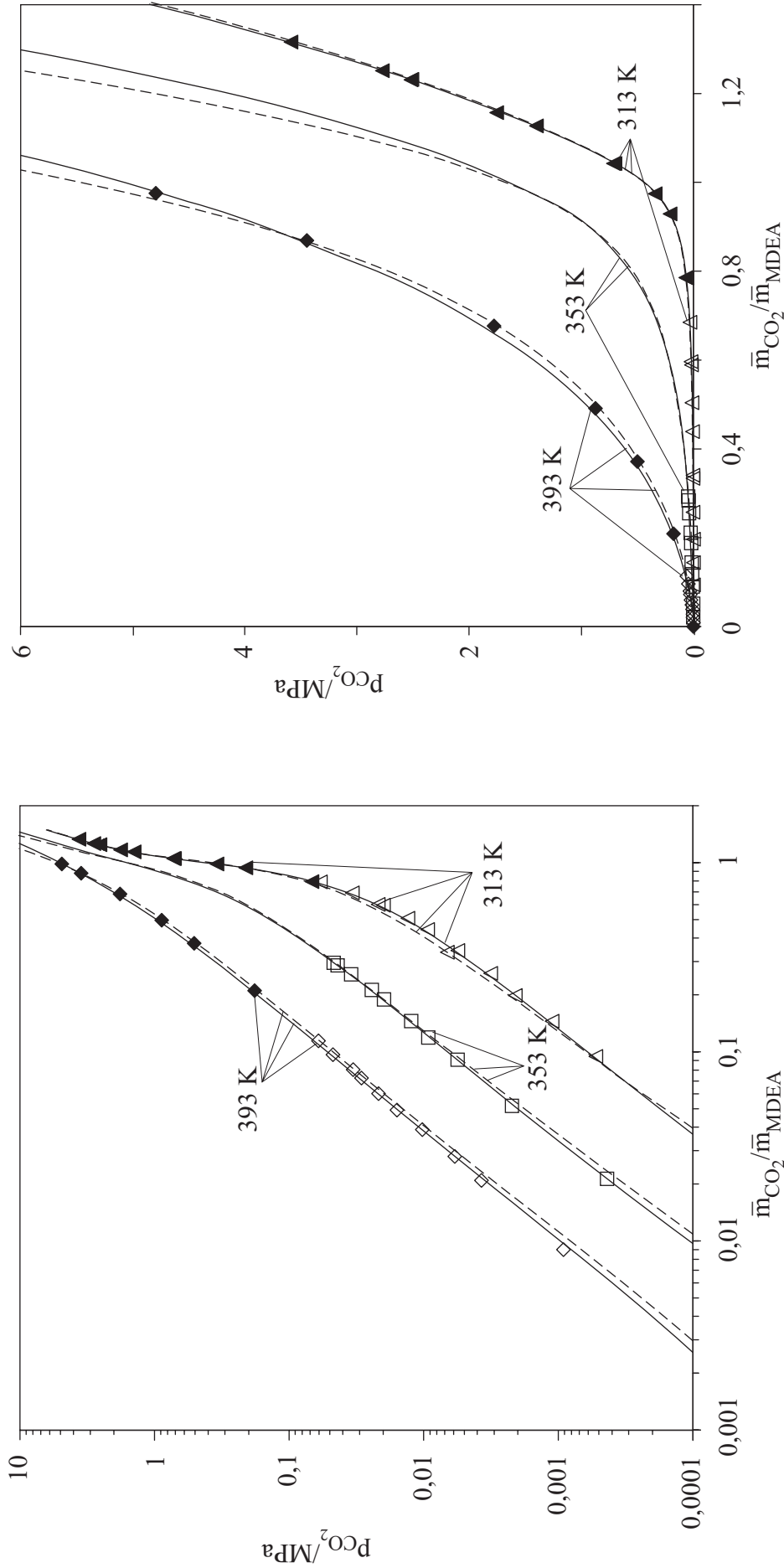


Abb. 44 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{MDEA} \approx 2$  mol/kg):

- (□, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit; (◆, ▲) Messwerte\*, Kuranov et al. [61]; (◇) Messwerte, Speyer [112];
- (-----) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Kuranov et al. [61] durch Subtraktion der mit dem Modell [83] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

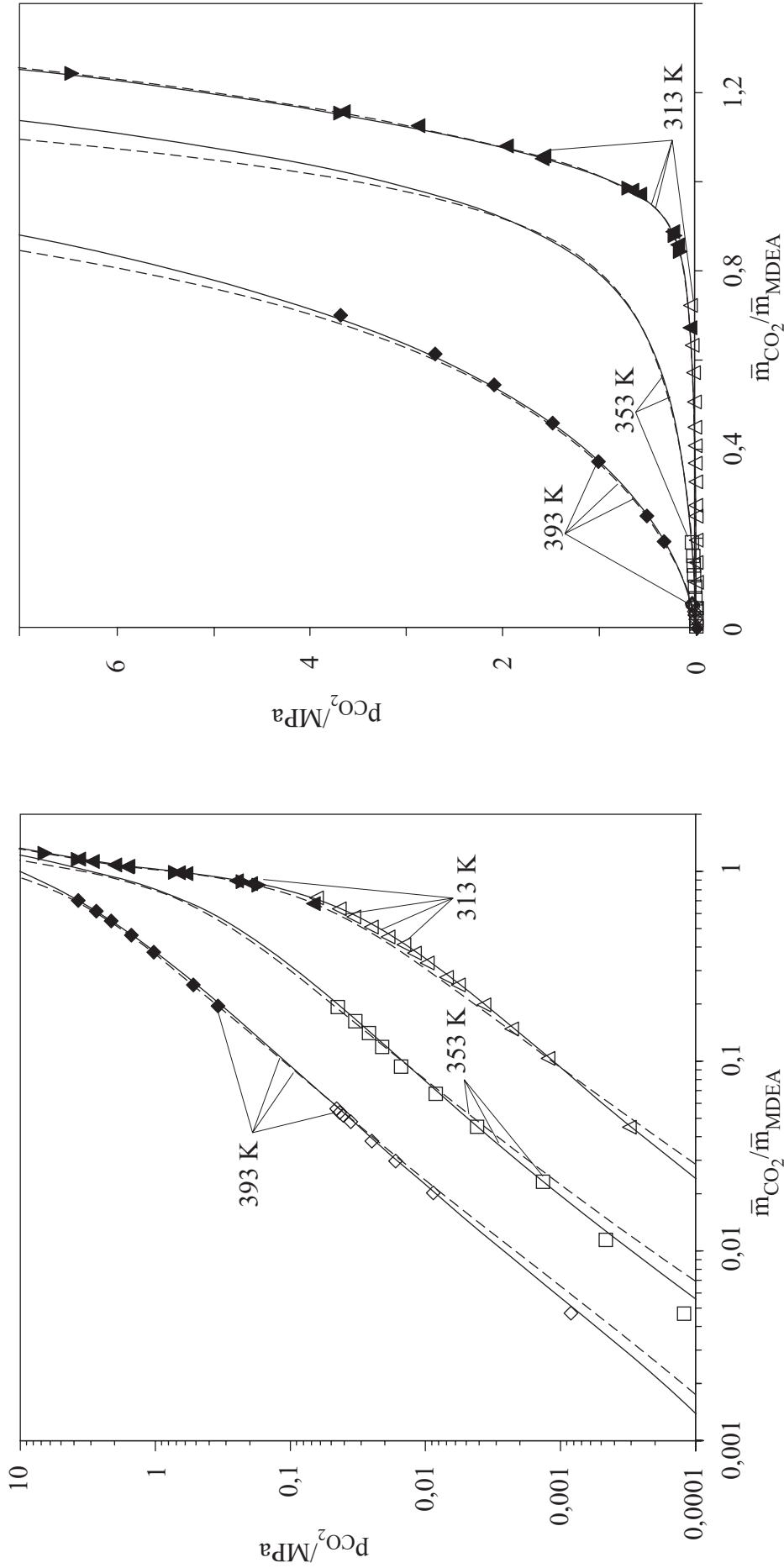


Abb. 45 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 4 \text{ mol/kg}$ ): ( $\square$ ,  $\triangle$ ) Messwerte, vorliegende Arbeit; ( $\blacklozenge$ ,  $\blacktriangle$ ) Messwerte, Kuranov et al. [61]; ( $\blacktriangledown$ ) Messwerte\*, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; ( $\blacklozenge$ ) Messwerte, Speyer [112]; (-----) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Kuranov et al. [61] und von Pérez-Salado Kamps et al. [83] durch Subtraktion der mit dem Modell [83] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

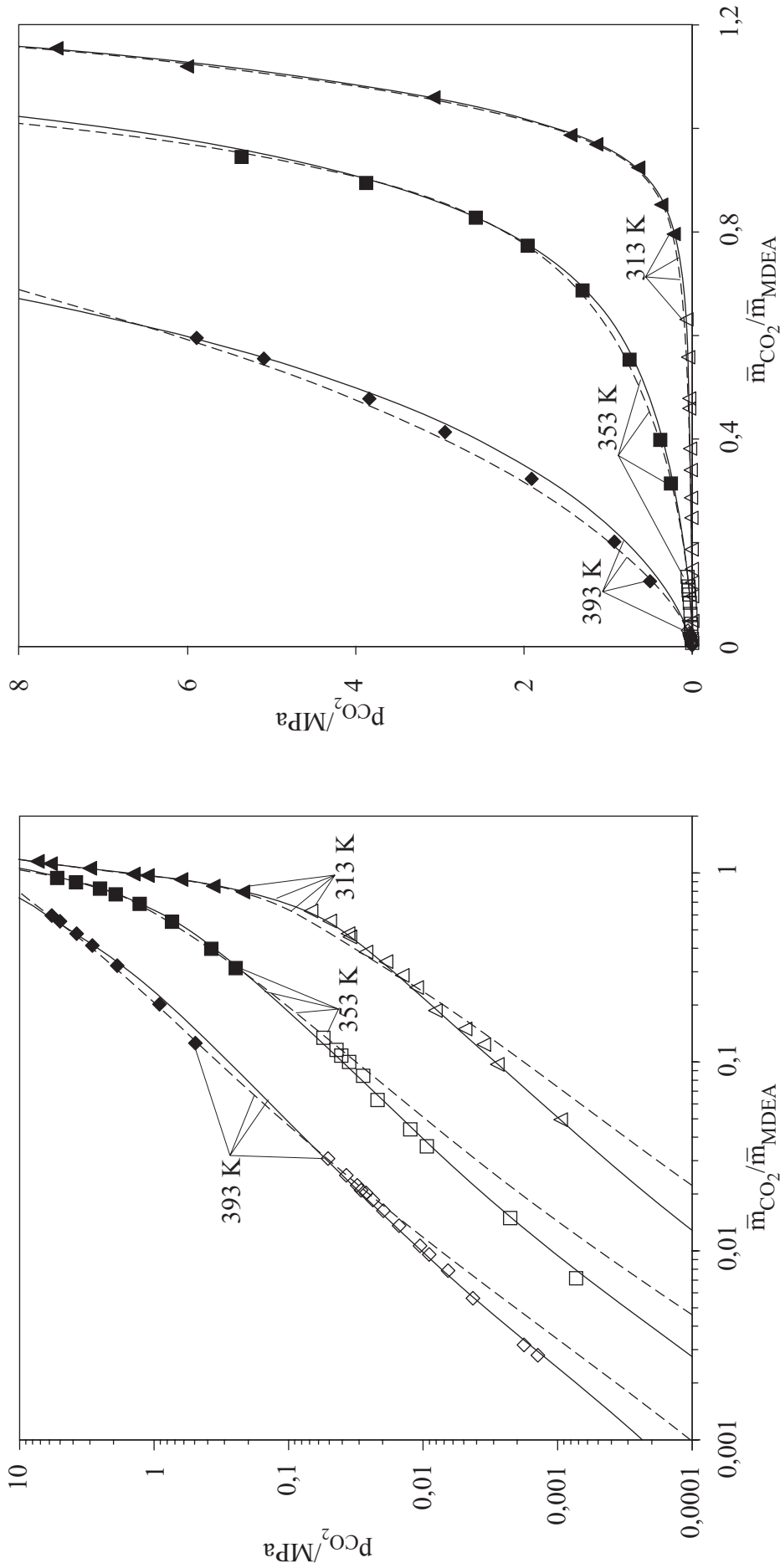


Abb. 46 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System  $CO_2 + MDEA + H_2O$  ( $\bar{m}_{MDEA} \approx 8 \text{ mol/kg}$ ):

- (□, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit; (◆, ■, ▲) Messwerte, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (◇) Messwerte, Speyer [112];
- (- - - - -) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [83] durch Subtraktion der mit dem Modell [83] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

### 3.6.3 System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O

#### 3.6.3.1 Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildungsreaktionen

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{12}$ ,  $K_{13}$  und  $K_{14}$  wurden gleichzeitig an die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen am System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser angepasst. Da die (molale) Ionenstärke stets kleiner als eins war, wurde bei der Berechnung der Aktivitäten aller Spezies lediglich der von Pitzer modifizierte Debye-Hückel-Term (Gl. (34)) berücksichtigt, d. h. alle Wechselwirkungsparameter wurden vernachlässigt.

Wegen des kleinen Temperaturbereichs, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, wurden die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie als temperaturunabhängig angenommen.

Für die chemischen Gleichgewichtskonstanten folgt dann:

$$\ln K_r(T) = A_r + \frac{B_r}{(T/K)} \quad (97)$$

Zunächst wurde die Gleichgewichtskonstante der Protonierung von Piperazincarbamat  $K_{14}$  festgelegt (d. h. für die Parameter  $A_{14}$  und  $B_{14}$  (Gl. (97)) wurde ein angemessener Anfangswert gewählt). Mit dieser Annahme wurden für jede spektroskopisch ermittelte Speziesverteilung  $i$   $K_{12,i}$  und  $K_{13,i}$  berechnet ( $i = 1, \dots, 121$ , mit Ausnahme von Punkten, in denen kein Piperazindicarbamat festgestellt wurde). An diese Zahlenwerte wurden die Parameter der Gl. (97) für  $\ln K_{12}$  und  $\ln K_{13}$  angepasst. Anschließend wurde durch eine Veränderung der Parameter  $A_{14}$  und  $B_{14}$  die mittlere relative Abweichung zwischen den aus den spektroskopischen Daten bestimmten Zahlenwerten für  $\ln K_{12}$  und  $\ln K_{13}$  und den aus Gl. (97) berechneten Werten minimiert. Dieses Optimierungsverfahren führte auch bei Verwendung unterschiedlicher Anfangswerte für  $A_{14}$  und  $B_{14}$  zum gleichen Ergebnis. Die Ergebnisse für die Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Bei 283, 298, 313 und 333 K wurden die folgenden Werte (und Standardabweichungen) für  $\ln K_{12}$  ermittelt:  $(1,80 \pm 0,09)$ ,  $(1,52 \pm 0,08)$ ,  $(1,26 \pm 0,11)$  und  $(0,96 \pm 0,16)$  und für  $\ln K_{13}$ :  $(0,44 \pm 0,21)$ ,  $(0,34 \pm 0,18)$ ,  $(0,25 \pm 0,16)$  und  $(0,14 \pm 0,26)$ .

Tab. 18 Korrelationsergebnisse für die chemischen Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Piperazincarbamat ( $r = 12$ ), Piperazindicarbamat ( $r = 13$ ) und dem protonierten Piperazincarbamat ( $r = 14$ ) (vgl. S. 60, Abb. 32)

$$\ln K_r = A + \frac{B}{(T/K)}$$

Reaktion r	A	B	T/K
12	-8,635	3616,1	283-333
13	-3,655	1322,3	283-333
14	10,026	3493,1	283-333

### 3.6.3.2 Bestimmung der Pitzer-Parameter

Die Abbildung 47 zeigt die mit dem Modell (unter Verwendung der Angaben aus Tabelle 18) berechnete Speziesverteilung bei der Zugabe von  $\text{CO}_2$  zu einer wässrigen 2 molalen Piperazininlösung bei 313,15 K. Alle Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz wurden zu Null gesetzt. Die Konzentration des molekular gelösten Piperazins nimmt mit zunehmendem Gehalt an  $\text{CO}_2$  wie erwartet ab. Die Base Piperazin ( $\text{PIPH}_2$ ) wird durch das saure Gas  $\text{CO}_2$  neutralisiert.  $\text{CO}_2$  liegt praktisch kaum in molekularer, flüchtiger Form vor, sondern zunächst hauptsächlich in Form von Piperazincarbamat ( $\text{PIPHCOO}^-$ ) und in geringer Konzentration auch in Form von Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Piperazin wird zum Teil protoniert und auch in Piperazincarbamat umgewandelt. Piperazindicarbamat ( $\text{PIP}(\text{COO}^-)_2$ ) tritt erst später, jedoch nur in relativ geringer Konzentration auf. Die Konzentrationen der 3 Spezies: protoniertes Piperazin, Piperazincarbamat und -dicarbamat durchlaufen an verschiedenen Stellen ein Maximum. Bei  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen bis etwa 2 mol  $\text{CO}_2$  pro kg Wasser ist insbesondere eine Zunahme der Konzentrationen an protoniertem Piperazincarbamat ( $\text{PIPH}_2^+\text{COO}^-$ ) und an Bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) zu beobachten. Erst bei Konzentrationen über 2 mol  $\text{CO}_2$  pro kg Wasser nimmt zum einen die Konzentration des zweifach protonierten Piperazins zu, zum anderen aber auch die Konzentration des molekular gelösten Kohlendioxids. In diesem Bereich ist eine deutliche Zunahme des Löslichkeitsdruckes zu erwarten.

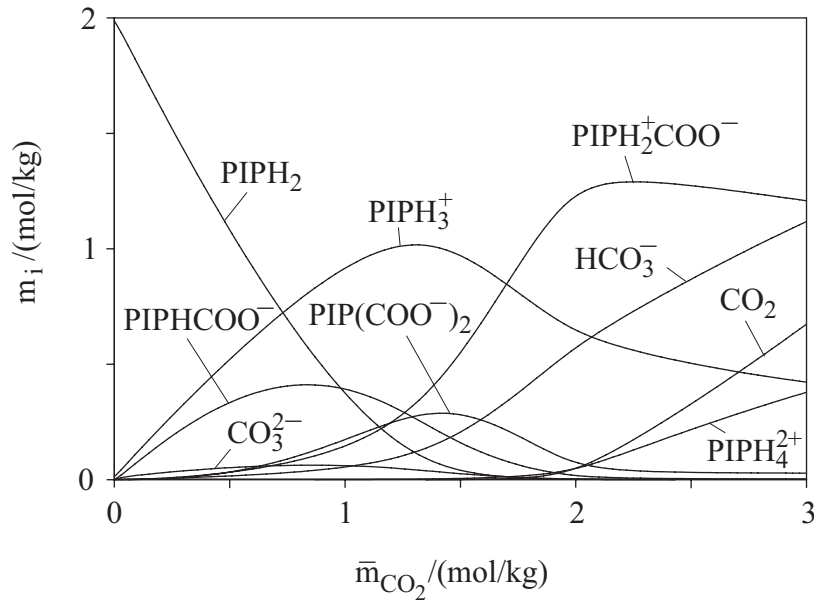


Abb. 47 Vorhersage der Spezieskonzentrationen im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser  
 $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2 \text{ mol/kg}$  bei 313,15 K.

Im Hochdruckbereich, d. h. bei hoher Beladung ( $\bar{m}_{\text{CO}_2} / \bar{m}_{\text{PIPH}_2} > 1$ ) kann die Flüssigkeit als eine wässrige Mischung der starken Elektrolyten PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub>, PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und zweier ungeladener Spezies (CO<sub>2</sub> und das Zwitterion PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) angesehen werden. Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Systems können im Hochdruckbereich mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Untersystemen CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O und PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O sowie aus den ternären Untersystemen CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O und PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O beschrieben werden. Bei mittlerer und geringer Beladung ( $\bar{m}_{\text{CO}_2} / \bar{m}_{\text{PIPH}_2} < 1$ ) kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung der starken Elektrolyten PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub>, PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO, (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> und zweier unbeladener Spezies (molekulares Piperazin und das Zwitterion PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup>) angesehen werden. Im diesem Bereich kann die Löslichkeit mit Wechselwirkungsparametern aus den binären Systemen PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO + H<sub>2</sub>O, und PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O sowie aus den ternären Systemen PIPH<sub>2</sub> + PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O beschrieben werden.

Jedoch sind die Wechselwirkungsparameter der binären Untersysteme PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O und PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O sowie der ternären Systeme CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + PIPH<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + PIPH<sub>3</sub>PIPHCOO + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub> + (PIPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PIP(COO)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, PIPH<sub>2</sub><sup>+</sup>COO<sup>-</sup> +

$\text{PIP}_3\text{PIP}^+\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PIP}_2^+\text{COO}^- + (\text{PIP}_3)_2\text{PIP}(\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$  unbekannt. Die Wechselwirkungsparameter wurden deshalb gleichzeitig an folgende Messwerte zur Löslichkeit von Kohlendioxid angepasst:

- Gesamtdruck über wässrigen Lösungen von Piperazin (bei  $\bar{m}_{\text{PIP}_2} \approx 2$  und 4 mol/kg) bei Temperaturen zwischen 313 und 393 K im Bereich hoher Gasbeladung von Pérez-Salado Kamps et al. [86]<sup>\*</sup>,
- Partialdruck von Kohlendioxid über wässrigen Lösungen von Piperazin (bei  $\bar{m}_{\text{PIP}_2} \approx 1, 2$  und 4 mol/kg) bei 313 und 353 K im Bereich niedriger Gasbeladung (vorliegende Arbeit),
- Partialdruck von Kohlendioxid über wässrigen Lösungen von Piperazin (bei  $\bar{m}_{\text{PIP}_2} \approx 2$  und 4 mol/kg) bei 393 K im Bereich niedriger Gasbeladung von Speyer [112] (s. Anhang A.10).

In einem Optimierungsverfahren wurde der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Werten für den Gesamt-, bzw. Partialdruck minimiert. Die experimentellen Daten werden nahezu innerhalb der Messunsicherheit mit 10 (temperaturabhängigen) Parametern beschrieben. Die Parameter sind in der Tabelle 19 angegeben.

Die Messwerte für die Gaslöslichkeit im System  $\text{CO}_2 + \text{PIP}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sind in den Abbildungen 48 und 49 mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven) sowie mit Korrelations- bzw. Vorhersageergebnissen von Pérez-Salado Kamps et al. [86] (unterbrochene Kurven) verglichen. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Gesamtdrücken bzw. Partialdrücken betragen 81 kPa (3,6 %) bzw. 0,6 kPa (4,5 %) {133 kPa (4,8 %) bzw. 2,5 kPa (19 %) für die Korrelation von Pérez-Salado Kamps et al. [86]}. Die Qualität der Korrelation im Hochdruckbereich bleibt im Vergleich zur Korrelation von Pérez-Salado Kamps et al. [86] unverändert. Im Niederdruckbereich wird die mittlere relative Abweichung um einen Faktor 4 verringert.

---

<sup>\*</sup> Die Messungen, bei denen der gemessene Gesamtdruck kleiner als 0,1 MPa war, wurden nicht berücksichtigt, da dort der Messfehler relativ groß ist (bis zu 10 %). Ein Messpunkt mit Feststoffausfall wurde auch nicht berücksichtigt.

Tab. 19 Wechselwirkungsparameter für das System CO<sub>2</sub> + PIPH<sub>2</sub> + Wasser  
(s. Gl. (46),  $q_i = 0$  für  $i = 3 - 8$ ).

Parameter	$q_1$	$q_2$
$\beta_{\text{PIPH}_3^+, \text{HCO}_3^-}^{(0)}$	0,28872	-120,03
$\beta_{\text{PIPH}_3^+, \text{HCO}_3^-}^{(1)}$	3,9469	-1343,3
$\beta_{\text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-, \text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-}^{(0)}$	1,0378	-397,18
$\beta_{\text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-, \text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-}^{(1)}$	3,1375	-858,12
$\beta_{\text{PIPH}_3^+, \text{PIPHCOO}^-}^{(0)}$	-0,19873	125,37
$\beta_{\text{PIPH}_3^+, \text{PIP}(\text{COO}^-)_2}^{(0)}$	4,9494	-1422,8
$\beta_{\text{PIPH}_3^+, \text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-}^{(0)}$	-1,2915	445,15
$\beta_{\text{CO}_2, \text{PIPH}_3^+}^{(0)}$	-0,77195	211,23
$\beta_{\text{CO}_2, \text{PIPH}_2^+ \text{COO}^-}^{(0)}$	1,9421	-611,22
$\beta_{\text{PIPH}_2, \text{PIPHCOO}^-}^{(0)}$	0,34964	-83,169



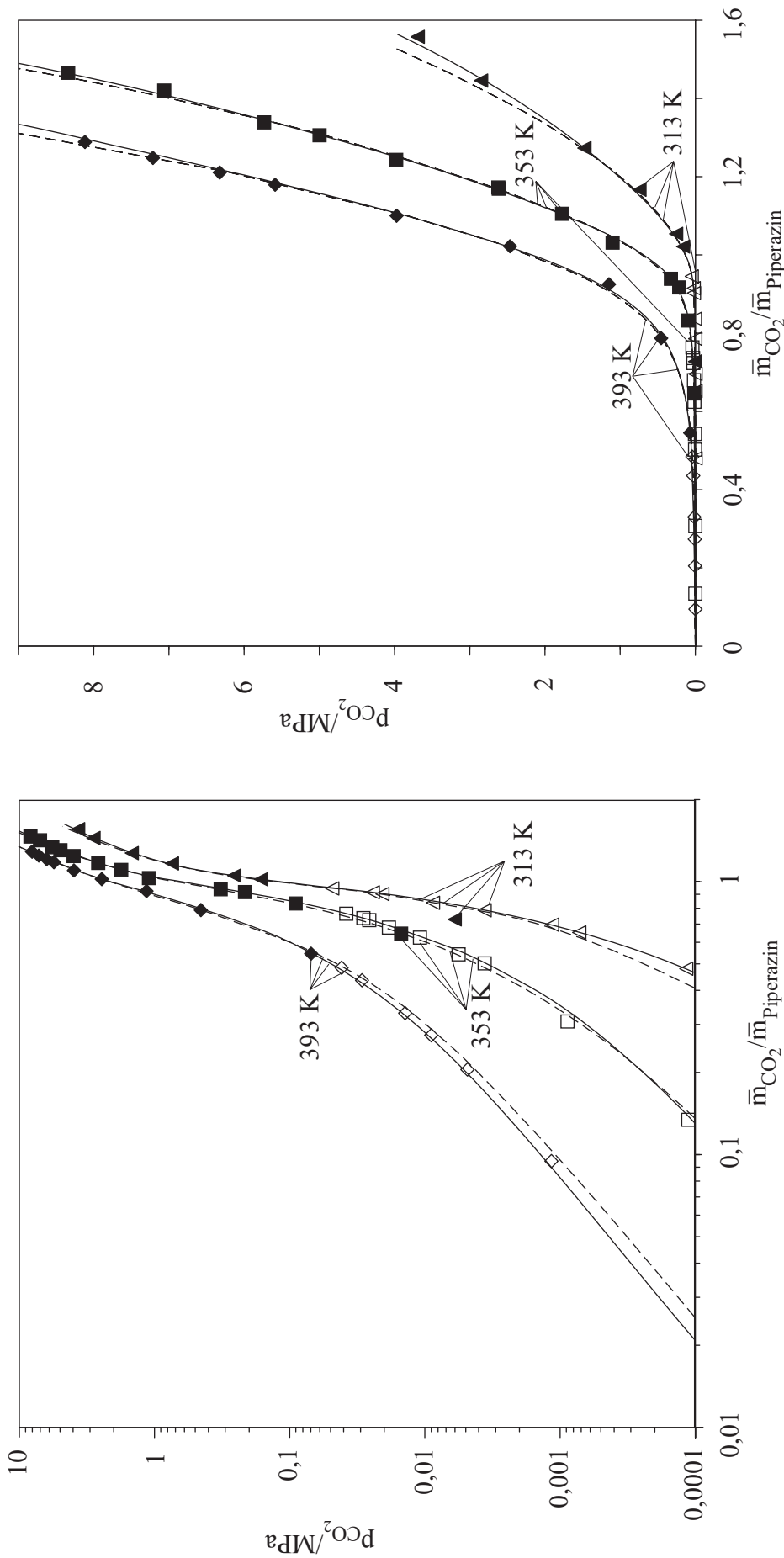


Abb. 48 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{\text{Piperazin}} \approx 2 \text{ mol/kg}$ ):

- (□, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit; (◆, ■, ▲) Messwerte\*, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (◇) Messwerte, Speyer [112];
- (- - - - -) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [86] durch Subtraktion der mit dem Modell [86] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

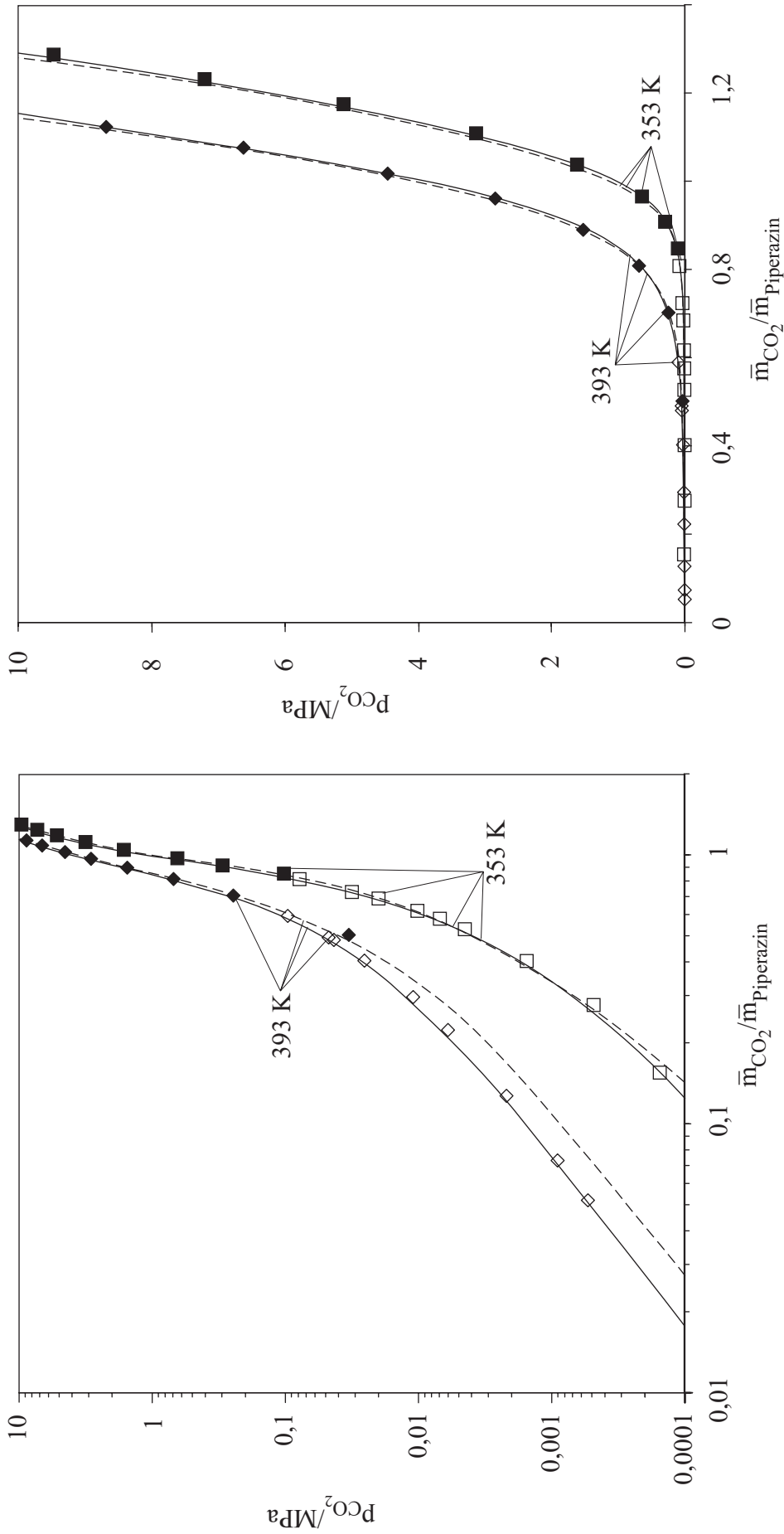


Abb. 49 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{Piperazin} \approx 4 \text{ mol/kg}$ ):

- (□) Messwerte, vorliegende Arbeit; (◆, ■) Messwerte\*, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (◇) Messwerte, Speyer [112];
- (-----) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [86] durch Subtraktion der mit dem Modell [86] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

### 3.6.4 System CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O

Die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von MDEA und Piperazin kann vom Modell unter der Annahme vorhergesagt werden, dass nur die Wechselwirkungsparameter, die zur Beschreibung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in den wässrigen Lösungen der einzelnen Amine bestimmt wurden, von Bedeutung sind. Die Abbildung 50 zeigt solche Vorhersagen im Vergleich mit Messwerten. Die Abweichungen zwischen den Mess- und den Rechenwerten sind deutlich größer als bei den ternären Systemen. Die mittlere absolute (relative) Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Gesamtdrücken bzw. Partialdrücken betragen 2030 kPa (61 %) bzw. 6,9 kPa (45 %) {1206 kPa (38 %) bzw. 7,5 kPa (46 %) für die Vorhersage von Pérez-Salado Kamps et al. [86]}. Die Grund liegt vermutlich in der Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Piperazin- und MDEA-Spezies.

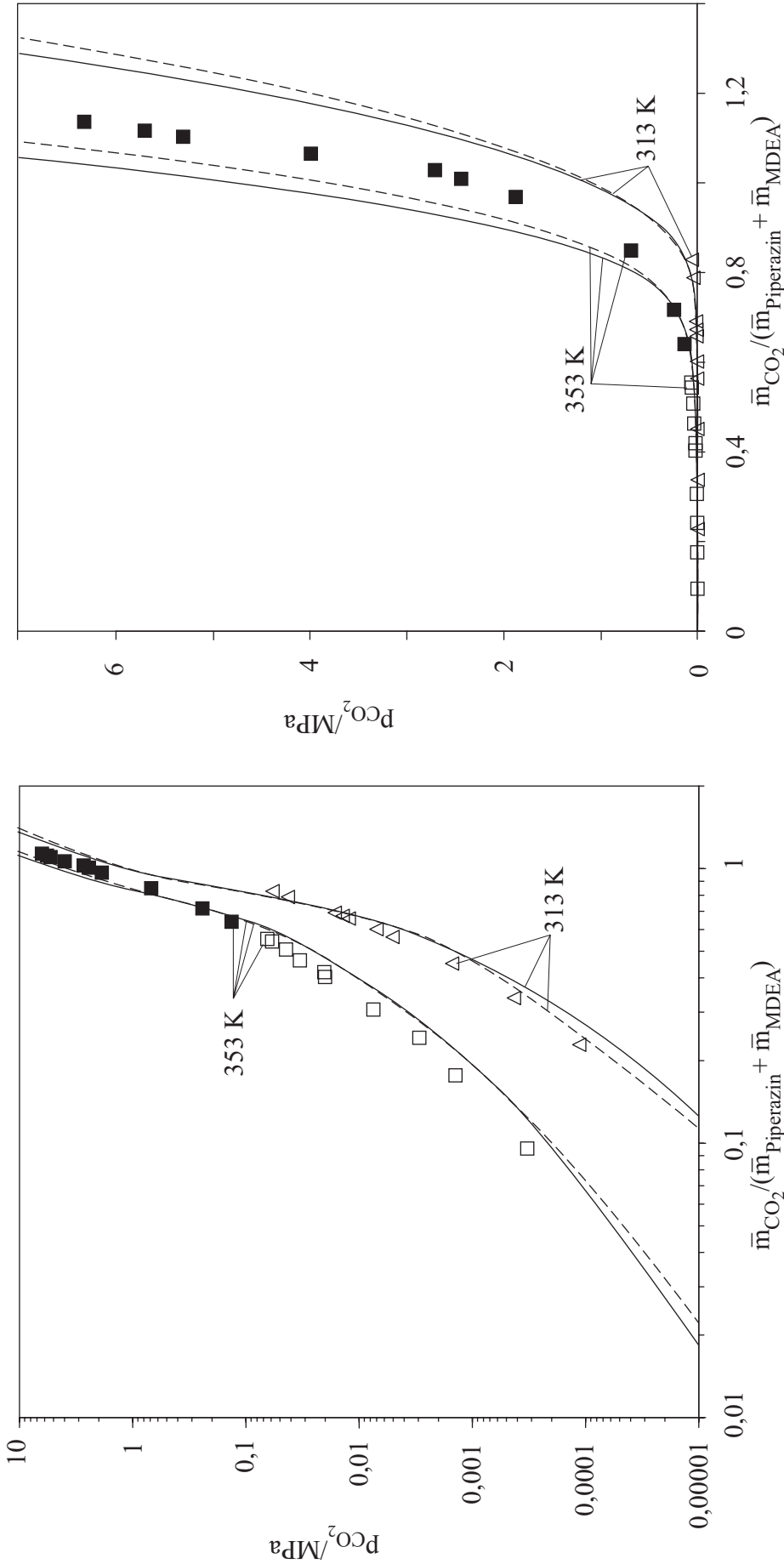


Abb. 50 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 2 \text{ mol/kg}$ ,  $\bar{m}_{\text{Piperazin}} \approx 2 \text{ mol/kg}$ ):

(□, Δ) Messwerte, vorliegende Arbeit; (■) Messwerte\*, Pérez-Salado Kamps et al. [86];

(- - - - -) Vorhersage bzw. Korrelation, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit.

\* Die Kohlendioxidpartialdrücke wurden aus den Gesamtdruckdaten von Pérez-Salado Kamps et al. [86] durch Subtraktion der mit dem Modell [86] berechneten Wasserpartialdrücke bestimmt.

## 3.7 Vergleich mit Literaturangaben

### 3.7.1 System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O

In der Literatur sind zahlreiche Angaben zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von MDEA bekannt. Diese sind in der Tabelle 20 und zum Teil in den Abbildungen 51 und 52 mit Rechenwerten verglichen. Die Rechenwerte wurden mit dem im Abschnitt 3.1 beschriebenen und im Abschnitt 3.6 parametrisierten Modell erhalten.

Mehrere Autoren (s. z. B. Austgen et al. [7], Jou et al. [58], Xu et al. [123] u. a.) geben die stöchiometrische Konzentration von MDEA als Molarität an. Da für die Umrechnung von der Molarität in die Molalität die Dichte der wässrigen Aminlösungen benötigt wird, wurde diese in Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (s. Anhang A.11).

Die Messwerte der verschiedenen Autoren streuen sehr stark. Addicks et al. [1] geben lediglich 4 Messwerte für den Gesamtdruck über wässrigen Lösungen von MDEA an. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten (ca. 8 %) liegt im Rahmen der von den Autoren angegebenen Messgenauigkeit.

Von der Arbeitsgruppe von Aroua gibt es zwei Veröffentlichungen (Ali und Aroua [2], Haji-Sulaiman et al. [43]) im Zusammenhang mit der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen von MDEA. Die Messwerte dieser beiden Arbeiten stimmen untereinander nicht überein. Der von Ali und Aroua [2] angegebene Partialdruck von CO<sub>2</sub> weicht von demjenigen der vorliegenden Arbeit sehr stark ab, insbesondere bei kleineren Beladungen, bzw. Partialdrücken beträgt die relative Abweichung zwischen den von Ali und Aroua [2] angegebenen und den berechneten Werten über 1000 %. Der mit dem Modell berechnete Partialdruck von Kohlendioxid ist systematisch - mit Ausnahme eines einzigen Messpunktes - größer als der von diesen Autoren angegebene. Der von Haji-Sulaiman et al. [43] angegebene Partialdruck von CO<sub>2</sub> wird dagegen deutlich besser mit dem Modell vorhergesagt.

Die von der Arbeitsgruppe von Rochelle (Austgen et al. [7], Critchfield [28]) publizierten Messwerte für den Partialdruck von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von MDEA liegen im Niederdruckbereich. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den mit dem überarbeiteten Modell berechneten Werten beträgt 10 %. Sie liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit. Da das Modell von Pérez-Salado Kamps et al. [83] lediglich auf experimentellen Daten im Hochdruckbereich basiert, ist die Vorhersage mit dem Modell von Pérez-Salado Kamps et al. [83] deutlich schlechter als die Vorhersage mit dem Modell der vorliegenden Arbeit.

Baek und Yoon [8] geben 12 Messwerte im Partialdruckbereich von 1 bis 1920 kPa an. Der mit dem Modell berechnete Partialdruck von CO<sub>2</sub> liegt systematisch (ca. 40 %) über diesen Messwerten.

Bhairi [12] gibt sowohl Partialdrücke von CO<sub>2</sub> als auch Gesamtdrücke über wässrigen Lösungen von MDEA an. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten beträgt lediglich ca. 12 %.

Chakma und Meisen [21] und Dawodu und Meisen [31] publizierten Partialdrücke von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von MDEA im Hochdruckbereich bei Temperaturen zwischen 373 und 473 K. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten beträgt ca. 30 bzw. 17 %.

Ho und Eguren [8] geben 14 Messwerte an. Die mit dem überarbeiteten Modell berechneten Partialdrücke von CO<sub>2</sub> sind systematisch - mit Ausnahme eines einzigen Messpunktes - größer (um ca. 90 %) als die Messwerte.

Die von Jenab et al. [54] angegebenen Partialdrücke von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von MDEA liegen im Hochdruckbereich. Der mit dem Modell berechnete Partialdruck von CO<sub>2</sub> liegt systematisch (ca. 80 %) über diesen Messwerten.

Die Arbeitsgruppe von Mather (Jou et al. [57-59], MacGregor und Mather [69]) hat auch die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen von MDEA untersucht. Die relative Abweichung zwischen den von Jou et al. [58] angegebenen und den hier berechneten Werten beträgt zwischen -65 % (für niedrige Gasbeladung bzw. im Niederdruckbereich), d. h. der berechnete Partialdruck ist kleiner als derjenige von Jou et al., bis zu 370 % (für höhere Gasbeladung bzw. im Hochdruckbereich). In der Abbildung 52 erkennt man, dass der von MacGregor und Mather [69] angegebene Partialdruck von CO<sub>2</sub> systematisch über den Angaben von Jou et al. [58] liegt.

Lemoine et al. [63] geben 13 Messwerte für den Partialdruck von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von MDEA im Niederdruckbereich ( $p_{\text{CO}_2} \leq 1,6 \text{ kPa}$ ) bei 298 K an. Die relative mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Partialdrücken beträgt 22 %, während die absolute mittlere Abweichung nur 85 Pa beträgt.

Die von Ma'mun et al. [67] publizierten (34) Messwerte liegen im Partialdruckbereich von 66 bis 813 kPa an. Die mit dem Modell berechneten Partialdrücke von CO<sub>2</sub> sind systematisch - mit Ausnahme von zwei Messpunkten - kleiner (um ca. 10 %) als die Messwerte.

Park und Sandall [76] geben 50 Messwerte im Niederdruckbereich an. Die relative mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und den mit dem Modell der vorliegenden Arbeit berechneten Partialdrücken beträgt 16 %.

Die von Rho et al. [90] angegebenen Messwerte - mit Ausnahme der Messwerte mit  $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 25,2 \text{ mol/kg}$  - werden von beiden Modellen mit gleicher Qualität (ca. 25 % Abweichung) vorhergesagt. Bei dieser Molalität hat die Lösung lediglich 25 Mass. % Wasser (75 Mass. % MDEA), d. h. das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modell, das Wasser als Lösungsmittel betrachtet, darf hier nicht angewendet werden.

Rogers et al. [92] haben den Partialdruck von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von MDEA im Niederdruckbereich ( $p_{\text{CO}_2} \leq 1 \text{ kPa}$ ) mithilfe FTIR-spektroskopischer

Untersuchungen bestimmt. Die relative mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und den mit dem Modell der vorliegenden Arbeit berechneten Partialdrücken beträgt 22 %, während die absolute mittlere Abweichung nur 22 Pa beträgt.

Die relative Abweichung zwischen den von Shen und Li [104] angegebenen und den hier berechneten Werten beträgt zwischen 3400 % (für niedrige Gasbeladung bzw. im Niederdruckbereich), d. h. der berechnete Partialdruck ist größer als derjenige von Shen und Li, bis zu -40 % (für höhere Gasbeladung bzw. im Hochdruckbereich).

Die mittlere relative Abweichung zwischen den von Sidi-Boumedine et al. [108] publizierten und den mit dem überarbeiteten Modell berechneten Drücken beträgt ca. 6 %. Sie liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit.

Die relative Abweichung zwischen den von Silkenbäumer et al. [109] angegebenen und den hier berechneten Werten beträgt zwischen -19 % bis zu 45 %.

Die relative Abweichung zwischen den von Xu et al. [123] angegebenen und den hier berechneten Werten beträgt zwischen 250 % (für niedrige Gasbeladung bzw. im Niederdruckbereich), d. h. der berechnete Partialdruck ist größer als derjenige von Xu et al., bis zu -50 % (für höhere Gasbeladung bzw. im Hochdruckbereich).

Im Allgemeinen bleibt die Qualität der Vorhersage im Hochdruckbereich des überarbeiteten Modells im Vergleich zur Vorhersage des Modells von Pérez-Salado Kamps et al. [83] unverändert, während im Niederdruckbereich die Vorhersage des überarbeiteten Modells sich im Vergleich zur Vorhersage des Modells von Pérez-Salado Kamps et al. [83] verbessert hat.

Tab. 20 System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O: Vergleich von Literaturangaben für den Gesamt- und/oder Partialdruck und Rechenwerten.

Literatur	experimentelle Angaben						mittlere relative/absolute Abweichung								
	N*	T K	$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	P kPa	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> kPa	Modell der vorliegenden Arbeit			Pérez-Salado Kamps et al. [83]					
							$ \Delta p _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p _{\text{abs}}$ kPa	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa	$ \Delta p _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p _{\text{abs}}$ kPa	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa	
Addicks et al. [1]	4	313	2,6	2,8-3,4	1160-4100		8,2	214		6,9	164				
Ali, Aroua [2]	15	313-353	2,6	0,1-2,0		≤ 96			427		6,2		398		7,4
Austgen et al. [7]	27	313	2,6-8,0	≤ 5,4		≤ 94			10,8		1,86		34,6		4,5
Baek, Yoon [8]	12	313	3,6	0,5-4,1		1-1920			39,5		177		52,5		168
Bhairi [12]	43	311-389	2,1	0,3-2,8	24-6300	19-6160	11,0	255	12,1	253		10,6	233	11,2	231
Chakma, Meisen [21]	76	373-473	2,1-8,0	0,1-7,6		103-4930			28,8		588		39,7		778
Critchfield [28]	10	298	2,2	≤ 1,7		≤ 17			9,88		0,94		27,3		1,64
Dawodu, Meisen [31]	12	373-393	8,0	0,7-6,6		162-3830			16,9		416		20,1		502
Haji-Sulaiman et al. [43]	42	303-323	2,6-7,1	0,1-5,4		≤ 98			21,2		4,24		21,0		2,10
Ho, Eguren [51]	14	313-373	2,5-8,1	0,1-4,6		≤ 6530			88,3		1633		48,6		1885
Jenab et al. [54]	10	298-343	2,6-3,4	2,2-3,4		101-2320			76,8		511		72,6		481
Jou et al. [57]	37	313-373	4,5	≤ 3,6		≤ 262			24,5		6,81		37,6		32,2
Jou et al. [58]	118	298-393	2,6-8,0	≤ 11,0		≤ 6630			72,6		931		66,3		1032
Jou et al. [59]	37	313-393	3,6	≤ 5,4		≤ 19900			26,6		893		36,0		946
Lemoine et al. [63]	13	298	2,6	≤ 0,7		≤ 1,6			22,3		0,09		20,3		0,07

\* N = Anzahl der Messwerte



Tab. 20 (Fortsetzung) System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O: Vergleich von Literaturangaben für den Gesamt- und/oder Partialdruck und Rechenwerten.

Literatur	experimentelle Angaben					mittlere relative/absolute Abweichung							
	N*	T	$\bar{m}_{\text{MDEA}}$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$	P	Modell der vorliegenden Arbeit			Pérez-Salado Kamps et al. [83]				
		K	mol/kg	mol/kg	kPa	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	$\frac{ \Delta p _{\text{rel}}}{\%}$	$\frac{ \Delta p _{\text{abs}}}{\text{kPa}}$	$\frac{ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}}{\%}$	$\frac{ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}}{\text{kPa}}$	$\frac{ \Delta p _{\text{rel}}}{\%}$	$\frac{ \Delta p _{\text{abs}}}{\text{kPa}}$	$\frac{ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}}{\%}$
Ma'mun et al. [67]	34	328-358	8,4	1,4-6,9	66-813			10,1	41,7	8,79	32,3		
MacGregor, Mather [69]	5	313	2,6	≤3,1	1-3770			34,5	211	36,6	223		
Park, Sandall [76]	30	298-373	8,4	0,1-4,1	1-140			15,7	2,55	34,4	7,07		
Rho et al. [90]	103	323-373	0,4-25,2	≤6,9	≤268			170	111	38,0	18,0		
Rho et al. [90] <sup>†</sup>	81	323-373	0,4-8,4	≤3,8	≤173			21,0	3,14	26,0	5,17		
Rogers et al. [92]	34	313-323	2,5-8,4	≤0,3	≤1			22,0	0,02	53,2	0,05		
Shen, Li [104]	45	313-373	3,6	0,6-4,0	1-1980			338	162	360	163		
Sidi-Boumedine et al. [108]	103	298-348	2,9-7,4	≤8,2	3-4600	534-4370	6,12	46,9	171	7,66	55,8	5,85	143
Silkenbäumer et al. [109]	11	313	2,6	0,6-3,4	12-4100		15,7	245		17,4	219		
Xu et al. [123]	65	313-373	4,5-8,0	≤7,0	1-1010		32,3		96,4	21,6	77,5		

\* N = Anzahl der Messwerte

<sup>†</sup> Daten mit  $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 25,2$  mol/kg wurden nicht berücksichtigt.

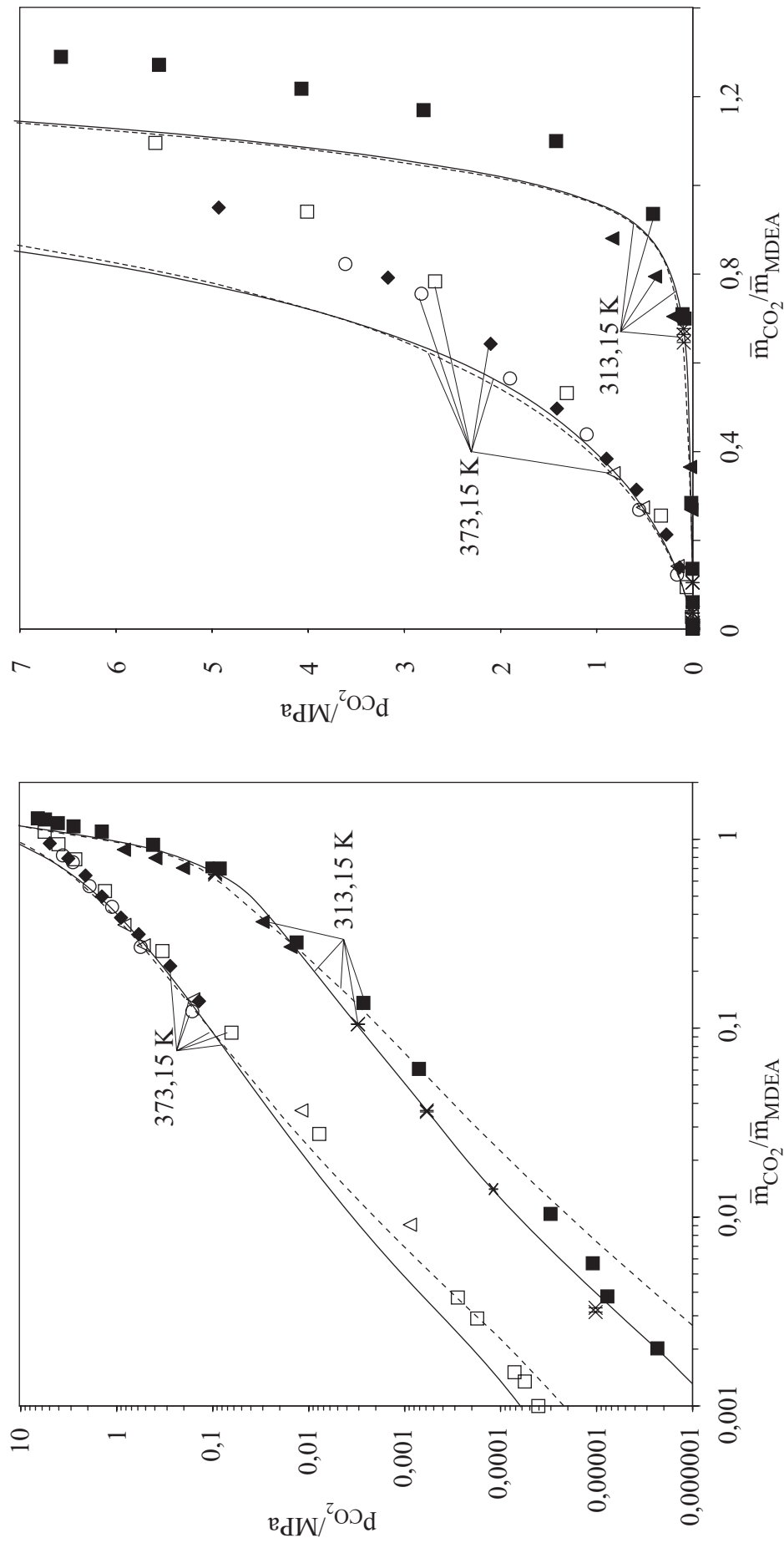


Abb. 51 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} \approx 8 \text{ mol/kg}$ ): (■, □) Messwerte, Jou et al. [58];

(▲, Δ) Messwerte, Xu et al. [123]; (◆) Messwerte, Chakma und Meisen [21]; (○) Messwerte, Dawodu und Meisen [31];

(×) Messwerte, Austgen et al. [7]; (-----) Vorhersage, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (——) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

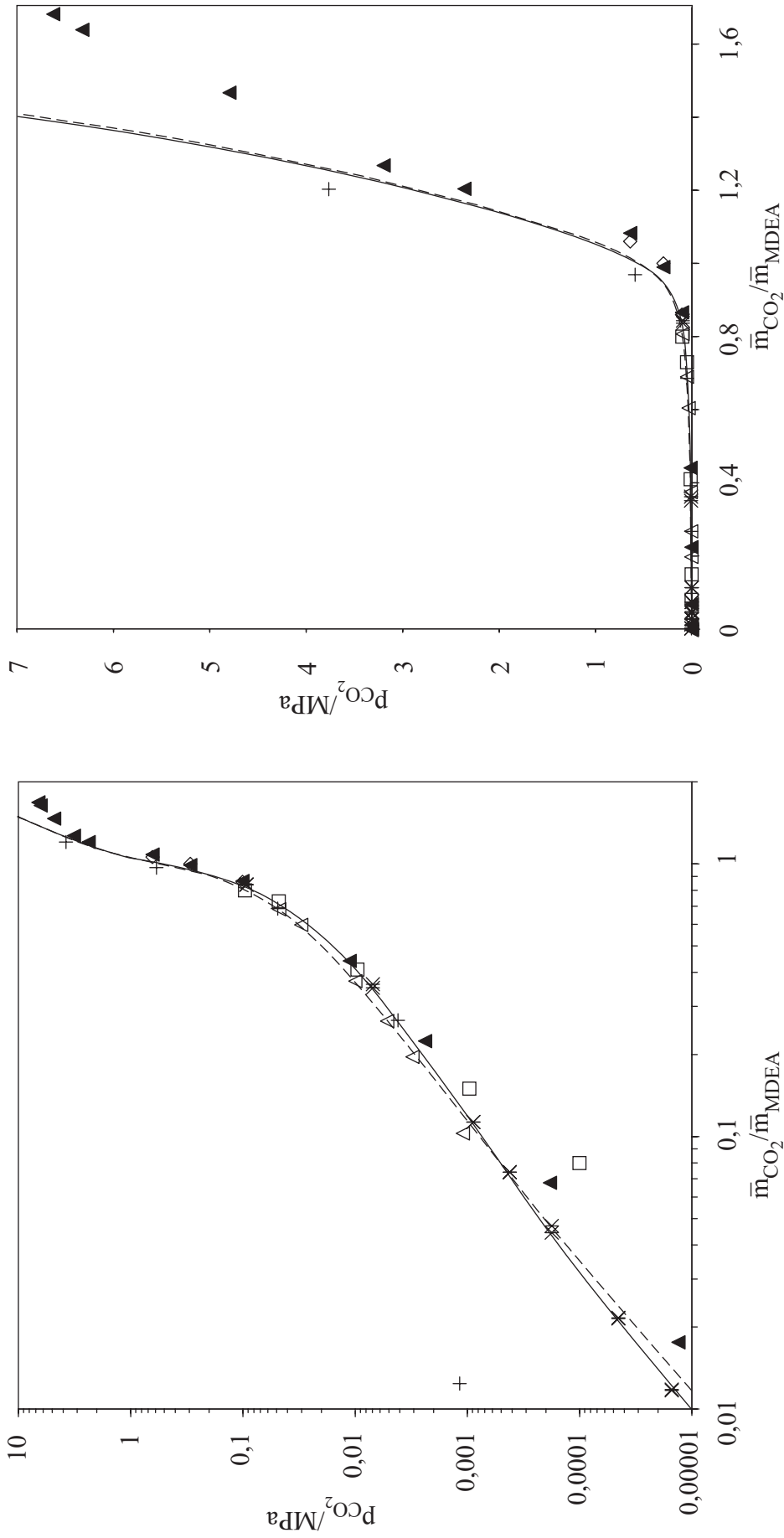


Abb. 52 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + MDEA + H<sub>2</sub>O bei 313,15 K ( $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,56 \text{ mol/kg}$ ):

- (□) Messwerte, Ali und Aroua [2]; (×) Messwerte, Ausigen et al. [7]; (Δ) Messwerte, Haji-Sulaiman et al. [43];
- (◇) Messwerte, Jenab et al. [54]; (▲) Messwerte, Jou et al. [58]; (+) Messwerte, MacGregor und Mather [69];
- (- - - - -) Vorhersage, Pérez-Salado Kamps et al. [83]; (—) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

### 3.7.2 System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O

Aus den chemischen Gleichgewichtskonstanten lassen sich die molare freie Enthalpie (Gibbssche Reaktionsenergie)  $\Delta_r G^\circ$  und die molare Enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  der jeweiligen Reaktion im Standardzustand berechnen:

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K_r \quad (84)$$

$$\Delta_r H = -R \cdot \frac{d \ln K_r}{d(1/T)} \quad (60)$$

In der Tabelle 21 sind für die Carbamatbildungsreaktionen ( $r = 12, 13$  bzw.  $14$ ) die aus der Tabelle 18 folgenden Zahlenwerte für diese Größen mit Literaturangaben verglichen.

Die von der Arbeitsgruppe von Rochelle (Bishnoi und Rochelle [14-15], Cullinane und Rochelle [29]) angegebenen chemischen Gleichgewichtskonstanten wurden durch Anpassung sowohl an experimentell von diesen Autoren ermittelte Partialdrücke von Kohlendioxid als auch an Ergebnisse NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestimmt. Bishnoi und Rochelle [14] schätzten die Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildungsreaktionen aus 17 Messwerten für den Partialdruck von CO<sub>2</sub> über wässrigen Lösungen von Piperazin ( $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 0,63 \text{ mol/kg}$ ) bei Temperaturen 313 und 343 K und aus 3 NMR-spektroskopischen Messwerten für das System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser ( $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 0,63 \text{ mol/kg}$ ) bei einer Temperatur von 298,15 K ab. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des Piperazindicarbamats ( $r = 13$ ) wird von diesen Autoren gleich der für die Bildung des nicht protonierten Piperazincarbamats ( $r = 12$ ) gesetzt. Die relative Abweichung zwischen den von diesen Autoren angegebenen Werten und den Werten der vorliegenden Arbeit beträgt für die molare Gibbssche Reaktionsenergie 19 %, 250 % bzw. 0,8 % (für die Reaktionen 12, 13 bzw. 14) und für die molare Enthalpie 86 %, 410 % bzw. 51 %. In einer weiteren Veröffentlichung wurden von Bishnoi und Rochelle [15] die chemischen Gleichgewichtskonstanten an die experimentellen Daten aus [14] angepasst. Diese neue Anpassung ist vermutlich im Zusammenhang mit der Modellierung von Phasengleichgewichten des Systems CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + Wasser erforderlich gewesen. Die relative Abweichung zwischen den von Bishnoi und Rochelle [15] angegebenen Werten und den Werten der vorliegenden Arbeit beträgt für die molare Gibbssche Reaktionsenergie 21 %, 40 % bzw. 2,6 % (für die Reaktionen 12, 13 bzw. 14) und für die molare Enthalpie 190 %, 690 % bzw. 13 %. In der Arbeit von Cullinane und Rochelle [29] wurden zur Anpassung auch Daten der vorliegenden Arbeit (Ermatchkov et. al. [35]) verwendet. Die relative Abweichung zwischen den Werten von Cullinane und Rochelle [29] und den Werten der vorliegenden Arbeit beträgt für  $\Delta_r G^\circ$  29 %, 77 % bzw. 0,7 % (für die Reaktionen 12, 13 bzw. 14) und für  $\Delta_r H^\circ$  170 %, 140 % bzw. 63 %.

Die von Aroua und Mohd Salleh [5] angegebenen Werte für die chemischen Gleichgewichtskonstanten wurden lediglich an den experimentell von diesen Autoren ermittelten Partialdruck von Kohlendioxid über wässrigen Lösungen von Piperazin angepasst.

Da die von Aroua und Mohd Salleh [5] gemessenen Partialdrücke von Kohlendioxid über der wässrigen Piperazininlösung weder mit den Daten von Bishnoi und Rochelle [14] noch mit den Daten von Derks et al. [32] und auch nicht mit den Daten der vorliegenden Arbeit übereinstimmen (vgl. Tab. 22), ist die relative Abweichung zwischen den von Aroua und Mohd Salleh [5] angegebenen Werten und den Werten der vorliegenden Arbeit sehr hoch und beträgt für die  $\Delta_r G^\circ$  150 %, 820 % bzw. 50 % (für die Reaktionen 12, 13 bzw. 14) und für  $\Delta_r H^\circ$  620 %, 8400 % bzw. 1400 %.

In der Literatur gibt es nur wenige experimentelle Angaben zur Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in wässrigen Lösungen von Piperazin. In der Tabelle 22 und in der Abbildung 53 werden die Literaturdaten mit Vorhersagen des Modells der vorliegenden Arbeit sowie mit Vorhersagen des Modells von Pérez-Salado Kamps et al. [86] verglichen. Alle Autoren haben den Partialdruck von  $\text{CO}_2$  über wässrigen Piperazininlösungen im Niederdruckbereich gemessen.

Die mittlere relative Abweichung zwischen den von Bishnoi und Rochelle [14] und von Derks et al. [32] publizierten und den mit dem überarbeiteten Modell berechneten Partialdrücken beträgt ca. 20 %.

Aroua und Mohd Salleh [5] geben 140 Messwerte an. Die mit dem Modell berechneten Partialdrücke liegen systematisch über diesen Messwerten.

Tab. 21 Standardzustandseigenschaften für die Carbamatbildungsreaktionen.

Literatur	Reaktion 12		Reaktion 13		Reaktion 14	
	$\Delta_r G^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r G^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r G^\circ$ kJ/mol	$\Delta_r H^\circ$ kJ/mol
diese Arbeit	-8,66	-30,07	-1,93	-10,99	-53,90	-29,04
Bishnoi, Rochelle [14]	-10,33	-56,04	-6,68	-56,04	-54,35	-43,95
Bishnoi, Rochelle [15]	-10,44	-86,59	-2,71	-86,59	-55,31	-32,94
Cullinane, Rochelle [29]	-11,14	-82,00	-3,43	-25,90	-54,27	-47,39
Aroua, Mohd Salleh [5]	-21,40	-217,13	13,85	915,37	-81,05	385,91

Tab. 22 System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O: Vergleich von Literaturangaben für den Partialdruck von Kohlendioxid und Rechenwerten.\*

Literatur	experimentelle Angaben				
	N <sup>†</sup>	T K	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	pCO <sub>2</sub> kPa
Aroua, Mohd Salleh [5]	140	293–323	0,1–1,09	0,1–1,4	0,9–95,6
Bishnoi, Rochelle [14]	17	313–343	0,63	0,1–0,6	0,03–40
Derks et al. [32]	58	298–343	0,2–0,63	0,1–0,7	0,3–111
Literatur	mittlere relative/absolute Abweichung				
	Modell aus dieser Arbeit		Pérez-Salado Kamps et al. [86]		
	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa	
Aroua, Mohd Salleh [5]	1265	166	1268	163	
Bishnoi, Rochelle [14]	17,6	1,13	22,3	0,99	
Derks et al. [32]	25,4	3,91	40,2	4,39	

\* Alle Autoren geben stöchiometrische Konzentration von Piperazin mittels Molaritäten an. Da für die Umrechnung von Molarität in Molalität die Dichte der wässrigen Piperazinlösungen benötigt wird, wurde diese in Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (s. Anhang A.11).

<sup>†</sup> N = Anzahl von Messwerten

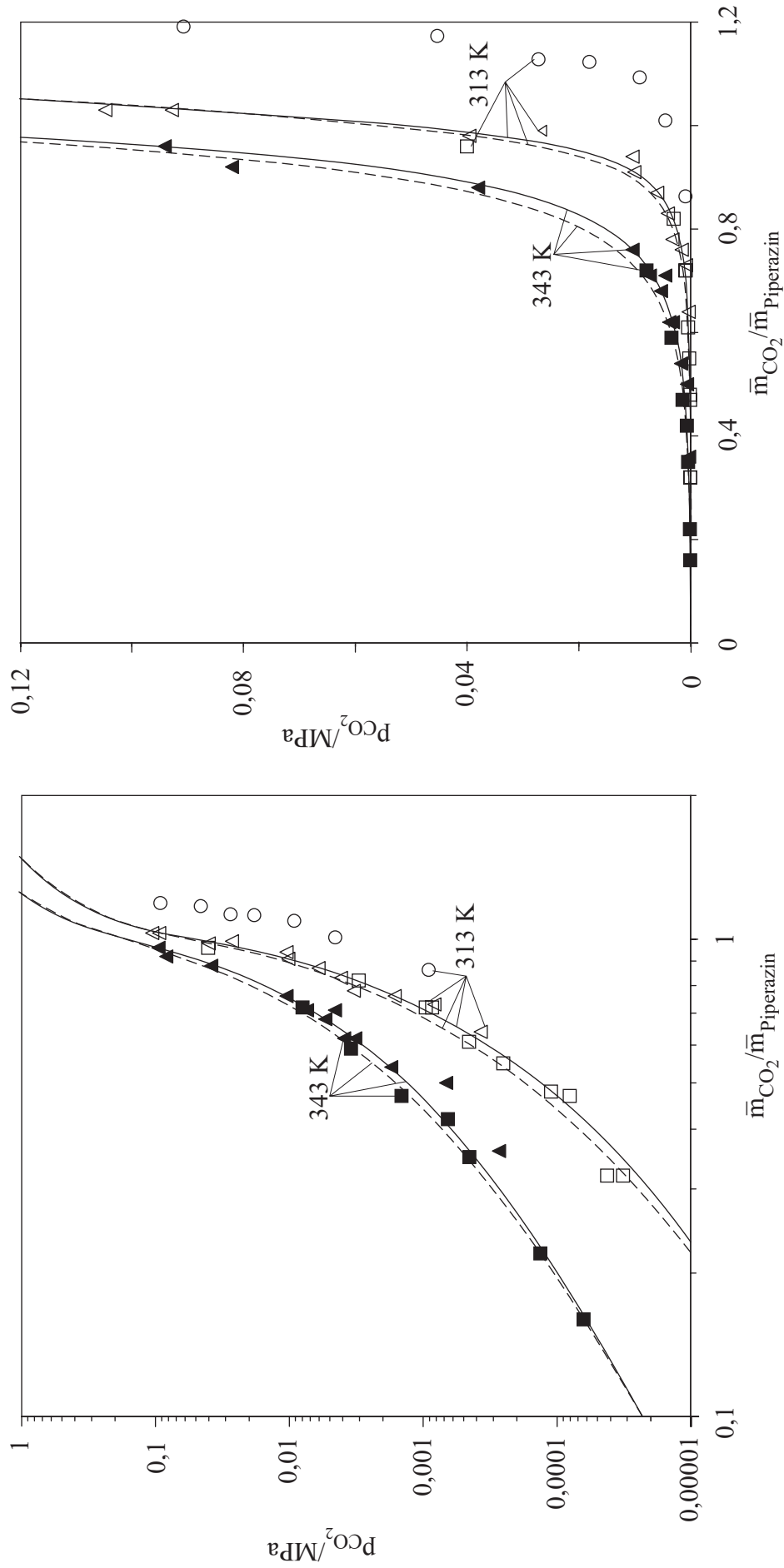


Abb. 53 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + H<sub>2</sub>O ( $\bar{m}_{Piperazin} \approx 0,6 \text{ mol/kg}$ ):

(□, ■) Messwerte, Bishnoi und Rochelle [14]; (Δ, ▲) Messwerte, Derks et al. [32]; (○) Messwerte, Aroua und Mohd Salleh [5];  
 (-----) Vorhersage, Pérez-Salado Kamps et al. [86]; (——) Vorhersage, vorliegende Arbeit.

### 3.7.3 System CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O

In der Tabelle 23 sind die Literaturdaten für die Löslichkeit von Kohlendioxid im System MDEA + Piperazin + Wasser mit Modellvorhersagen verglichen. Für dieses System wurden keine Wechselwirkungsparameter angepasst, d. h. alle Wechselwirkungsparameter wurden aus den Untersystemen CO<sub>2</sub> + MDEA + Wasser und CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser übernommen (vgl. Kap. 3.6.4).

Die von Ali und Aroua [2] angegebenen Partialdrücke von CO<sub>2</sub> weichen von denjenigen der vorliegenden Arbeit sehr stark ab (vgl. auch Kap. 3.7.1), insbesondere bei kleineren Beladungen, bzw. Partialdrücken beträgt die relative Abweichung zwischen den von Ali und Aroua [2] angegebenen und den berechneten Werten über 5000 %. Der mit dem Modell berechnete Partialdruck von Kohlendioxid ist systematisch - mit Ausnahme von vier Messpunkten - größer als der von diesen Autoren angegebene Partialdruck.

Bishnoi und Rochelle [15] haben lediglich die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen von (MDEA + Piperazin) in Bereich sehr niedriger Drücke untersucht. Die relative mittlere Abweichung zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Partialdruck von Kohlendioxid beträgt 86 %, während die absolute mittlere Abweichung nur 1,1 kPa beträgt. Der mit dem Modell berechnete Partialdruck von Kohlendioxid ist systematisch kleiner als der von diesen Autoren angegebene.

Die Messwerte von Liu et al. [66] und von Xu et al. [123] werden von beiden Modellen mit etwa der gleichen Qualität wie die Messwerte der vorliegenden Arbeit vorhergesagt.

Zwischen den Vorhersagen mit dem überarbeiteten Modell und denen mit dem vorherigen Modell von Pérez-Salado Kamps et al. [86] wird kein bemerkenswerter Unterschied festgestellt.



Tab. 23 System CO<sub>2</sub> + MDEA + Piperazin + H<sub>2</sub>O: Vergleich von Literaturangaben für den Partialdruck von Kohlendioxid und Rechenwerten.\*

Literatur	experimenteller Bereich					
	N <sup>†</sup>	T K	$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	pCO <sub>2</sub> kPa
Ali, Aroua [2]	45	313–353	2,3–2,5	0,01–0,1	0,1–2,2	0,06–96
Bishnoi, Rochelle [15]	13	313–343	7,74	1,16	0,05–2,5	0,03–7,5
Liu et al. [66]	80	303–363	1,6–10,9	0,2–3,3	0,7–9,2	13–935
Xu et al. [123]	11	343	8,1–8,7	0,2–1,1	0,4–2,5	3,8–77
Literatur	mittlere relative/absolute Abweichung					
	diese Arbeit		Pérez-Salado Kamps et al. [86]			
	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{rel}}$ %	$ \Delta p_{\text{CO}_2} _{\text{abs}}$ kPa		
Ali, Aroua [2]	348	4,85	333	6,50		
Bishnoi, Rochelle [15]	85,0	1,09	86,0	1,16		
Liu et al. [66]	41,0	66,4	39,8	67,3		
Xu et al. [123]	47,2	16,4	59,7	21,1		

\* Alle Autoren geben stöchiometrische Aminkonzentrationen mittels Molaritäten an. Da für die Umrechnung von Molarität in Molalität die Dichte der wässrigen Aminlösungen benötigt wird, wurde diese in Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (s. Anhang A.11).

<sup>†</sup> N = Anzahl der Messwerten

## 4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Löslichkeit von Gasen in chemisch reagierenden wässrigen Lösungen. Dabei werden zwei Beispiele näher betrachtet: Die simultane Löslichkeit von Ammoniak und Schwefeldioxid in wässrigen salzhaltigen Lösungen und die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von N-Methyldiethanolamin (MDEA), Piperazin und deren Mischungen. Die Phasengleichgewichte in solchen Systemen werden wesentlich durch die in der flüssigen Phase auftretenden chemischen Reaktionen und die dabei entstehenden ionischen Spezies beeinflusst. Die Lösungen weisen auch aufgrund der weitreichenden Coulombschen Wechselwirkungen ein stark reales Verhalten auf. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bauen auf früheren Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern auf. In diesen Arbeiten wurden u.a. Modelle zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes in den Systemen  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ oder } \text{Na}_2\text{SO}_4) + \text{Wasser}$  und  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{Wasser}$  entwickelt. Diese Modelle wurden hier weiterentwickelt und verbessert.

Beim System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser wurde mittels ATR-IR-spektroskopischer Untersuchungen festgestellt, dass Pyrosulfit in den wässrigen Lösungen in nicht zu vernachlässigbarem Umfang auftritt. Deshalb muss die chemische Reaktion der Pyrosulfitbildung berücksichtigt werden, wenn die thermodynamischen Eigenschaften solcher Lösungen zuverlässig beschrieben werden sollen. Die chemische Gleichgewichtskonstante für die Pyrosulfitbildungsreaktion wurde aus IR-spektroskopischen und kalorimetrischen Untersuchungen des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  ermittelt. Das Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes und der Enthalpieänderung beim Verdünnen des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ oder } \text{Na}_2\text{SO}_4) + \text{Wasser}$  wurde zur Berücksichtigung sowohl der Pyrosulfitbildungsreaktion als auch der neuen experimentellen Daten für die Verdünnungsenthalpie von Meyer [70] erweitert. Das Modell ermöglicht Vorhersagen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht und Enthalpieänderungen der quaternären Systeme. Während die Gaslöslichkeit im System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Wasser}$  zuverlässig beschrieben wird, sind die Vorhersagen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Wasser}$  nicht so gut. Ein Grund dafür mag darin liegen, dass bei den Untersuchungen an diesem System die Ionenstärke deutlich größer war ( $I \approx 20$  molal) als bei den Untersuchungen am System  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Wasser}$  ( $I \approx 10$  molal). Die Verdünnungsenthalpie wird für beide quaternäre Systeme gut vorhergesagt.

Mithilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen am System  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{D}_2\text{O}$  wurden die chemischen Gleichgewichtskonstanten der drei in diesem System auftretenden Carbamatbildungsreaktionen ermittelt. Außerdem wurde der Partialdruck von Kohlendioxid in den wässrigen Lösungen von MDEA oder Piperazin bzw. deren Mischungen bei 313 und

353 K gemessen. Das Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes wurde unter Einbeziehung der neuen experimentellen Daten überarbeitet. Das überarbeitete Modell ermöglicht die zuverlässige Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes der Systeme  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Wasser}$  und  $\text{CO}_2 + \text{Piperazin} + \text{Wasser}$  sowohl im Hochdruck- als auch im Niederdruckbereich. Das Modell ermöglicht auch Vorhersagen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems  $\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{Wasser}$ . Die Vorhersagen für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht sind nicht so gut. Der Grund liegt vermutlich in der Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Piperazin- und MDEA-Spezies.

## A Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

### A.1 Verwendete Chemikalien

Angaben zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien sind in der Tabelle A1 zusammengestellt. Destilliertes und entionisiertes Wasser wurde zur Herstellung der Versuchslösungen entgast. Die als Feststoff vorhandenen Salze wurden entgast. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

Tab. A1 Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
NH <sub>3</sub> (Ammoniak)	≥ 99,999 Vol.-%	Messer-Griesheim
NH <sub>4</sub> Cl (Ammoniumchlorid)	≥ 99,99 Mas.-%	Aldrich
H <sub>2</sub> O (destilliertes Wasser)		TU Kaiserslautern
DCl (deuterierte Salzsäure)	37 Mas.-% in D <sub>2</sub> O (fl.) ≥ 99,5 Atom.-% D	Aldrich
CO <sub>2</sub> (Kohlendioxid)	≥ 99,995 Vol.-%	Messer-Griesheim
NaHSO <sub>3</sub> (Natriumhydrogensulfit)	39 Mas.-% in H <sub>2</sub> O (fl.)	Merck
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Natriumpyrosulfit)	≥ 98 Mas.-%	Fluka
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Natriumsulfit)	≥ 98 Mas.-%	Fluka
C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (MDEA, N-Methyldiethanolamin)	≥ 98,5 Mas.-%	Riedel-de Haën
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (PIPH <sub>2</sub> , Piperazin)	≥ 99 Mas.-%	Aldrich
SO <sub>2</sub> (Schwefeldioxid)	≥ 99,98 Mas.-%	Messer-Griesheim
D <sub>2</sub> O (Schweres Wasser, Deuteriumoxid)	≥ 99,9 Atom.-% D	Aldrich
N <sub>2</sub> (Stickstoff)	≥ 99,996 Vol.-%	Messer-Griesheim

## A.2 IR-spektroskopische Untersuchungen bei 313 K

Die Tabellen 1 (im Hauptteil) und A.2 geben einen Überblick über die durchgeführten spektroskopischen Messungen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 9, 10 und A1 bis A6 dargestellt.

Tab. A2 Überblick über die durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen bei 313 K und die Dichten der jeweiligen wässrigen Lösungen.

System	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	0,748	0,9866
	0,925	0,9859
	1,029	0,9846
	1,637	0,9799
	2,640	0,9733
	2,869	0,9714
	3,011	0,9714
	3,747	0,9662
	5,045	0,9574
	5,276	0,9568
	5,970	0,9529
	5,996	0,9533
6,886	0,9480	
6,965	0,9466	
System	$\bar{m}_{\text{SO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0,509	1,0073
	0,944	1,0182
	1,404	1,0291
System	$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	0,350	1,0322
	0,643	1,0632
	0,906	1,0901
	1,118	1,1112
	1,520	1,1490
	1,553	1,1526
	1,810	1,1746
	2,082	1,1987

Tab. A2 (Fortsetzung) Überblick über die durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen bei 313 K und die Dichten der jeweiligen wässrigen Lösungen.

System	$\bar{m}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	
NH <sub>4</sub> Cl + H <sub>2</sub> O	0,883	1,0065	
	0,979	1,0075	
	1,826	1,0193	
	1,928	1,0197	
	2,803	1,0309	
	2,991	1,0325	
	3,762	1,0411	
	3,867	1,0417	
	4,783	1,0504	
	4,973	1,0528	
	5,837	1,0601	
	5,858	1,0598	
	6,017	1,0611	
System	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{SO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	3,795	0,000	0,9664
	3,795	0,500	1,0030
	3,795	0,775	1,0219
	3,795	1,323	1,0590
	3,795	1,805	1,0900
	3,795	2,001	1,0977
	3,795	2,115	1,0999
	3,795	2,398	1,1056
	3,795	2,595	1,1094
	3,795	2,772	1,1126
	3,795	3,348	1,1236
	3,795	3,814	1,1322
	5,989	0,000	0,9528
	5,989	0,940	1,0162
	5,989	1,920	1,0774
	5,989	2,807	1,1294
	5,989	3,003	1,1387
	5,989	3,208	1,1436
	5,989	3,528	1,1492

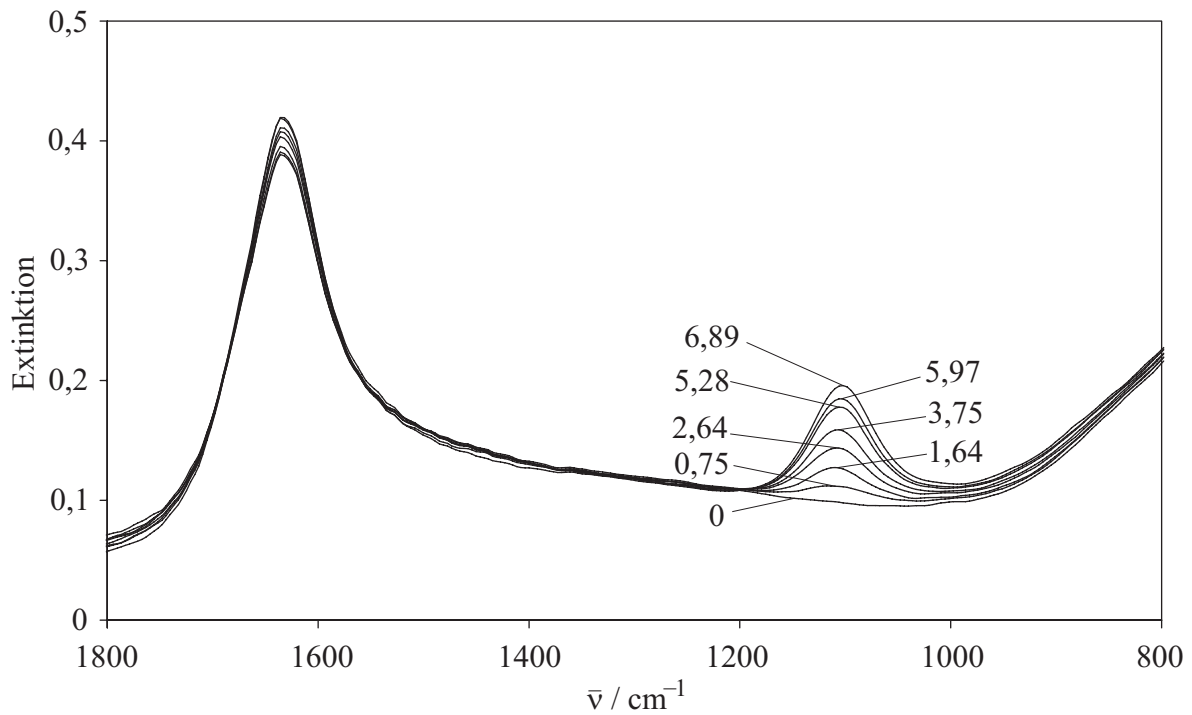


Abb. A1 IR-Spektren des Systems Ammoniak + Wasser bei 313 K:

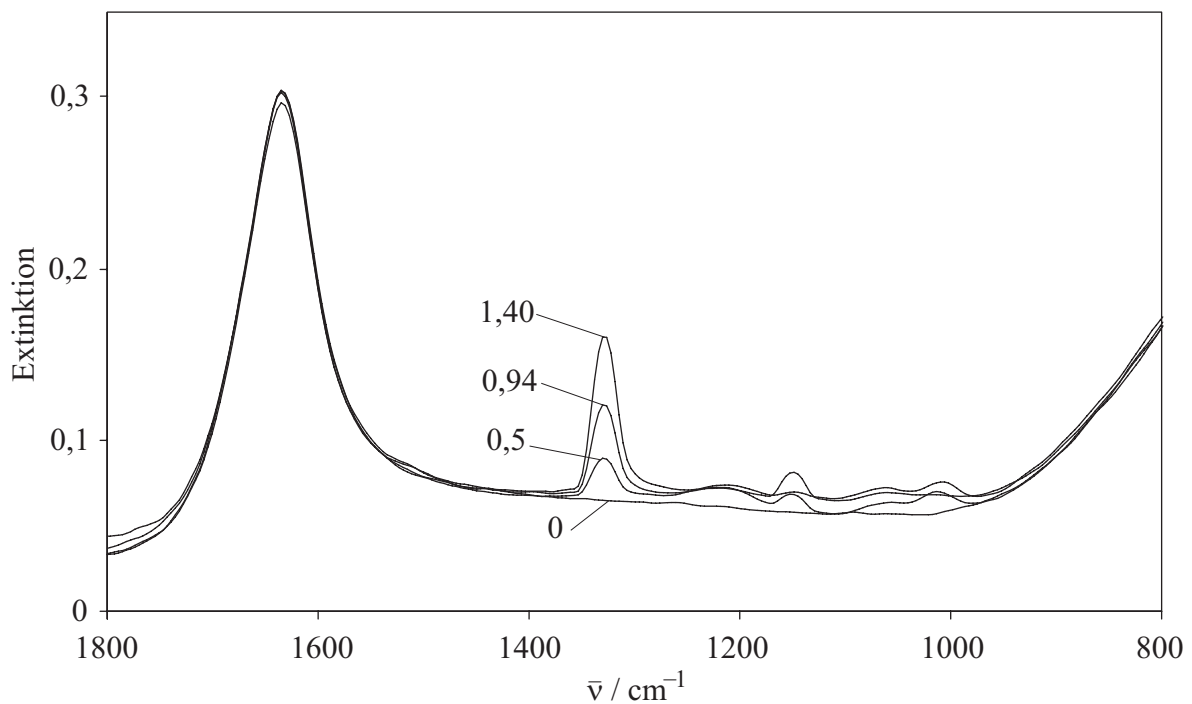
 $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 0 - 6,89 \text{ mol/kg.}$ 

Abb. A2 IR-Spektren des Systems Schwefeldioxid + Wasser bei 313 K:

 $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 0 - 1,40 \text{ mol/kg.}$

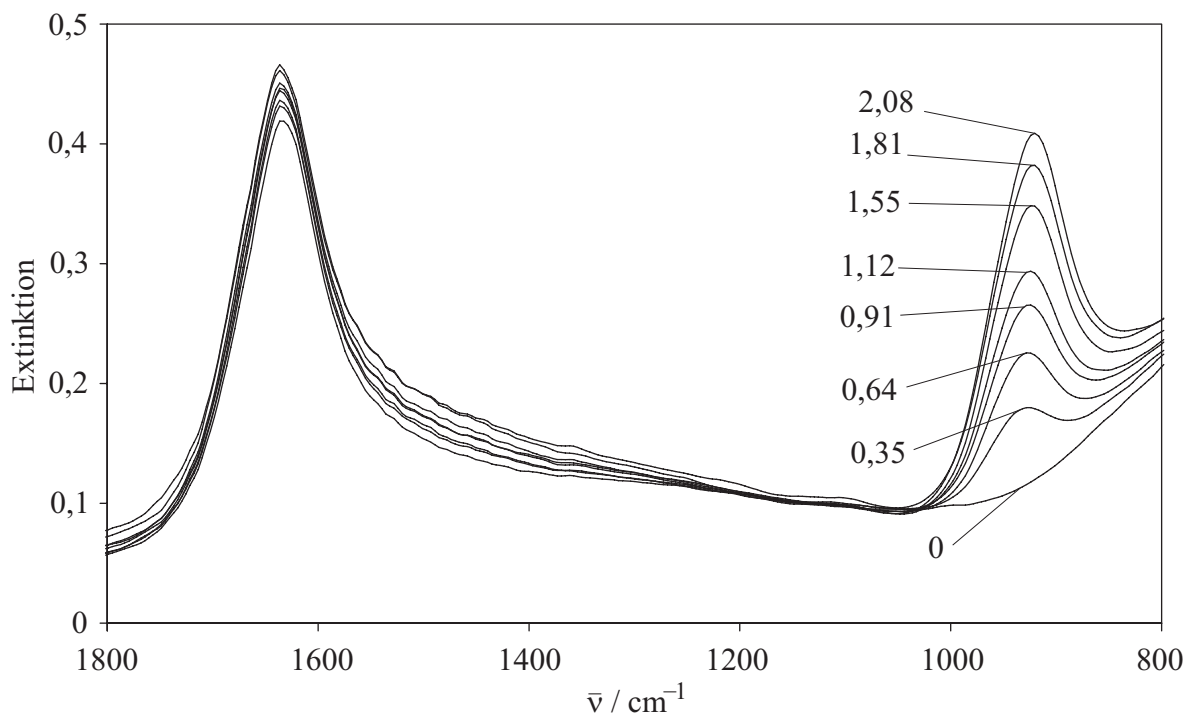


Abb. A3 IR-Spektren des Systems Natriumsulfit + Wasser bei 313 K:  
 $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0 - 2,08 \text{ mol/kg}$ .

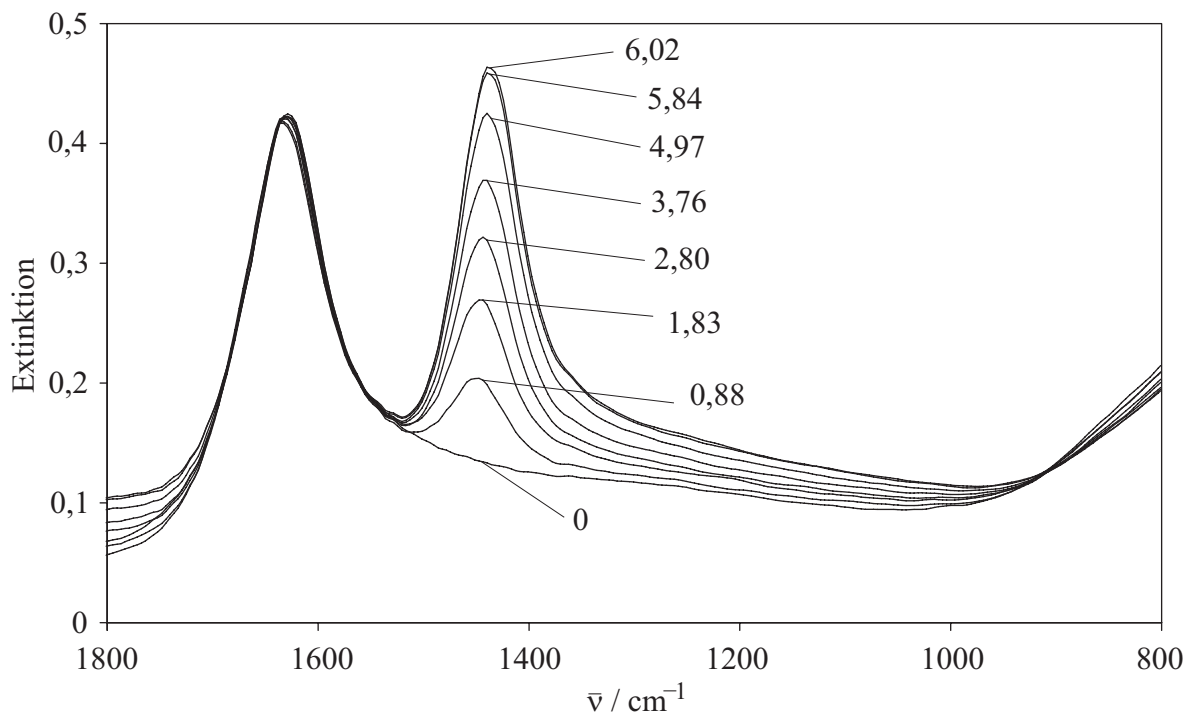


Abb. A4 IR-Spektren des Systems Ammoniumchlorid + Wasser bei 313 K:  
 $\bar{m}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0 - 6,02 \text{ mol/kg}$ .



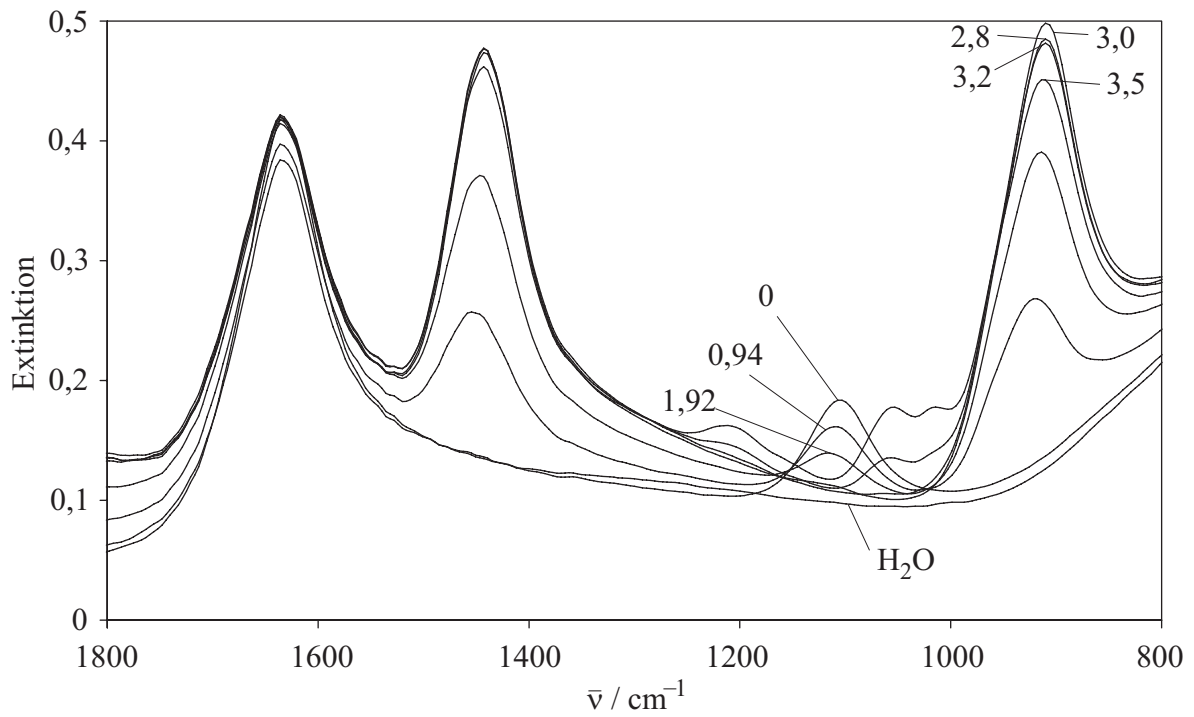


Abb. A5 IR-Spektren des Systems  $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bei 313 K:  
 $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ ;  $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 0 - 3,5 \text{ mol/kg}$ .

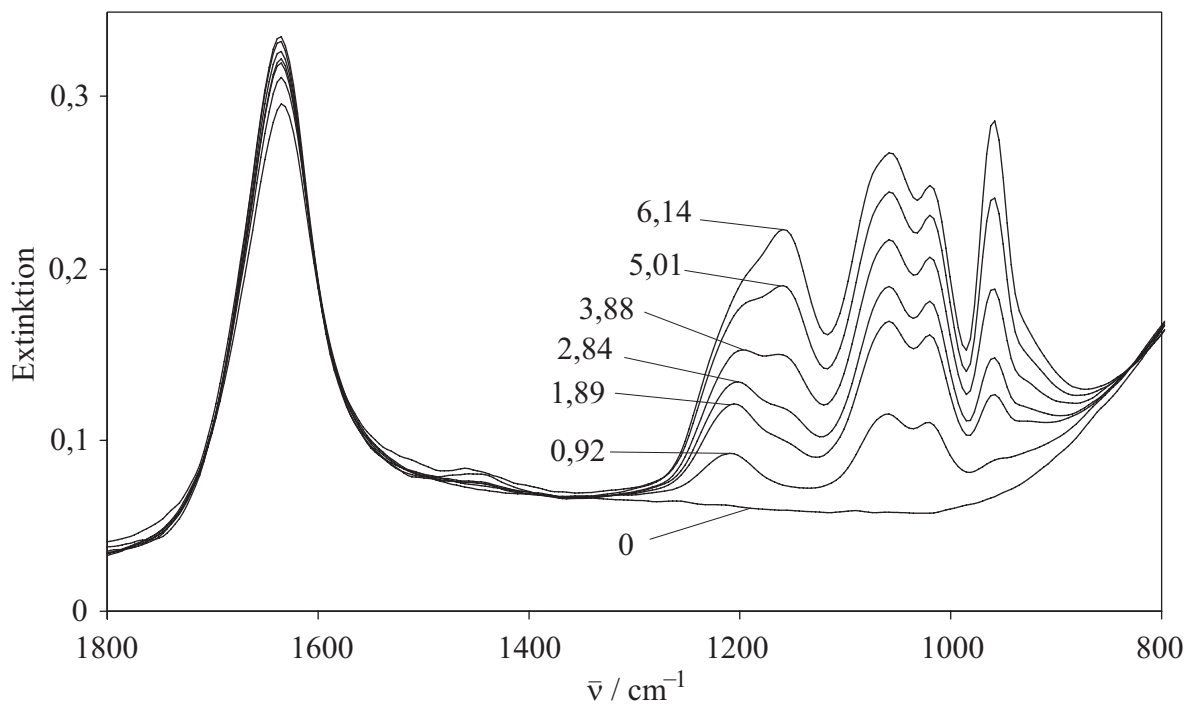


Abb. A6 IR-Spektren des Systems Natriumhydrogensulfit + Wasser bei 313 K:  
 $\bar{m}_{\text{NaHSO}_3} = 0 - 6,14 \text{ mol/kg}$ .

### A.3 Dichte wässriger Natriumpyrosulfitlösungen

Für die Bestimmung des Integralausdrucks  $\int V dp$  (Gl. (82)) wurde die Abhängigkeit der Dichte wässriger Lösungen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  von der Temperatur und der Konzentration durch folgende empirische Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\text{g/cm}^3} = & 1,1487 - 4,986 \cdot 10^{-4} \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} \right) \\ & + \left[ 0,21028 - 2,414 \cdot 10^{-4} \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} \right) \right] \cdot \left( \frac{\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}}{\text{mol/kg}} \right) \\ & + \left[ -0,02269 + 4,208 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} \right) \right] \cdot \left( \frac{\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}}{\text{mol/kg}} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

beschrieben. Sie wurde im Temperaturbereich von 313 bis 353 K und für Natriumpyrosulfitkonzentrationen bis ca. 3,3 mol/kg angewendet. Die ersten beiden Koeffizienten dieser Gleichung wurden an Zahlenwerte für die Dichte von reinem siedendem Wasser (in Temperaturbereich von 313 bis 353 K), die aus einer empirischen Gleichung nach Saul und Wagner [100] bestimmt wurde, angepasst. Die anderen Koeffizienten dieser Gleichung wurden an experimentelle Daten für die Dichte der wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  bei 313,05 K (s. Tab. 1) und bei 333,15 K (s. Tab. A3) angepasst. Die mittlere Abweichung der experimentell bestimmten von den berechneten Dichten beträgt  $\pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$ .

Tab. A3 Dichte wässriger Natriumpyrosulfitlösungen bei 333,15 K.

$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
0,8970	1,0935
1,413	1,1494
2,626	1,2637
3,259	1,3146

#### A.4 Experimentelle Ergebnisse für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Natriumpyrosulfitlösungen

Tab. A4 Experimentelle Ergebnisse für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Natriumpyrosulfitlösungen.

T	$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}^{(o)}$	$\tilde{m}^{(o)}$	$\tilde{m}^{(u)}$	$\Delta_{\text{dil}}H$	$Q_{\text{diss}}$	$\int Vdp$
K	mol/kg	g	g	J	J	J
313,15	0,4724	27,012	16,039	5,6 ±1,1	-1,49	-0,02
	0,4724	27,706	15,939	5,2 ±1,1	-2,07	-0,02
	0,4724	27,658	15,937	4,6 ±1,1	-1,49	-0,02
	0,8969	28,354	15,908	17,2 ±1,3	-0,76	-0,09
	0,8969	27,737	16,252	18,8 ±1,3	-2,15	-0,09
	0,8969	28,752	15,999	17,1 ±1,3	-1,08	-0,09
	1,413	29,915	15,998	38,7 ±1,8	-1,31	-0,24
	1,413	30,476	15,894	40,4 ±1,8	-1,75	-0,24
	1,413	30,501	15,962	39,5 ±1,8	-1,32	-0,24
	1,969	30,533	15,926	62,5 ±2,2	-1,69	-0,47
	1,969	31,095	15,929	62,8 ±2,2	-1,56	-0,47
	1,969	31,352	15,926	62,9 ±2,2	-1,49	-0,48
	1,969	31,939	15,932	61,9 ±2,2	-1,47	-0,49
	2,626	33,383	15,885	85,7 ±2,7	-1,82	-0,92
	2,626	34,063	15,918	87,5 ±2,7	-2,10	-0,94
	2,626	32,464	15,922	83,3 ±2,7	-1,61	-0,89
	3,259	34,984	15,927	100,7 ±3,0	-1,41	-1,50
	3,259	35,068	16,014	100,5 ±3,0	-1,71	-1,51
	3,259	33,859	15,944	98,4 ±3,0	-1,23	-1,45
333,15	0,8969	28,862	15,881	7,8 ±1,1	-1,52	-0,06
	0,8969	28,439	15,937	8,2 ±1,1	-1,86	-0,06
	0,8969	28,278	15,874	7,9 ±1,1	-2,27	-0,06
	1,413	29,999	15,875	19,0 ±1,4	-1,63	-0,17
	1,413	30,232	15,913	19,2 ±1,4	-1,90	-0,17
	1,413	29,847	15,903	19,6 ±1,4	-2,21	-0,17
	1,969	31,795	15,906	31,1 ±1,6	-1,76	-0,37
	1,969	31,990	15,952	31,2 ±1,6	-1,86	-0,37
	1,969	30,975	15,891	29,5 ±1,6	-2,03	-0,36
	2,626	33,163	15,882	41,3 ±1,8	-1,65	-0,71
	2,626	32,629	16,001	39,8 ±1,8	-1,28	-0,71
	3,259	34,582	15,904	50,5 ±2,0	-2,30	-1,20
	3,259	35,442	15,902	49,5 ±2,0	-2,02	-1,23
	3,259	34,133	15,912	48,7 ±2,0	-1,99	-1,18

Tab. A4 (Fortsetzung) Experimentelle Ergebnisse für die Enthalpieänderungen beim Verdünnen wässriger Natriumpyrosulfatlösungen.

T	$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}^{(o)}$	$\tilde{m}^{(o)}$	$\tilde{m}^{(u)}$	$\Delta_{\text{dil}}H$	$Q_{\text{diss}}$	$\int Vdp$
K	mol/kg	g	g	J	J	J
353,15	0,8265	28,667	15,884	-0,7 ±1,1	-3,02	-0,03
	0,8265	27,815	15,856	-2,1 ±1,1	-2,25	-0,03
	0,8265	28,448	15,887	0,3 ±1,1	-3,62	-0,03
	0,8265	27,992	15,888	-1,0 ±1,1	-2,62	-0,03
	1,340	30,313	15,931	-1,0 ±1,0	-1,09	-0,10
	1,340	29,867	15,884	2,6 ±1,0	-2,80	-0,09
	1,340	29,947	15,872	2,0 ±1,0	-2,85	-0,09
	1,340	30,179	15,853	1,7 ±1,0	-2,78	-0,09
	1,413	30,359	15,950	-1,4 ±1,1	-3,06	-0,11
	1,413	29,112	15,933	0,2 ±1,1	-2,97	-0,10
	1,867	32,304	15,875	6,9 ±1,1	-4,42	-0,23
	1,867	31,207	15,929	6,9 ±1,1	-3,18	-0,22
	1,867	25,834	15,891	9,4 ±1,1	-3,77	-0,18
	1,867	31,087	15,873	6,6 ±1,1	-3,19	-0,22
	2,337	32,631	15,842	7,7 ±1,1	-2,89	-0,40
	2,337	32,550	15,916	8,1 ±1,1	-3,36	-0,40
	2,337	32,106	15,887	7,1 ±1,1	-2,24	-0,39
	2,597	33,353	15,882	8,8 ±1,1	-4,41	-0,52
	2,597	32,830	15,880	7,2 ±1,1	-2,37	-0,51
	2,597	32,998	15,858	7,9 ±1,1	-2,14	-0,52
	2,946	34,290	15,855	6,5 ±1,1	-1,97	-0,73
	2,946	34,017	15,985	6,3 ±1,1	-2,51	-0,73
	2,946	34,056	15,946	7,8 ±1,1	-3,77	-0,73

## A.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen im System Piperazin + DCl + D<sub>2</sub>O

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden NMR-spektroskopische Messungen im System PIPH<sub>2</sub> + DCl + D<sub>2</sub>O bei unterschiedlichem molarem Verhältnis von Piperazin zu DCl durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren sind in der Abbildung A7 dargestellt. Es wurde festgestellt, dass für das molekulare, das einfach und das zweifach protonierte Piperazin lediglich ein Peak auftritt, d. h. die Protonen in diesen CH<sub>2</sub>-Gruppen haben dieselbe NMR-spektroskopische chemische Umgebung.

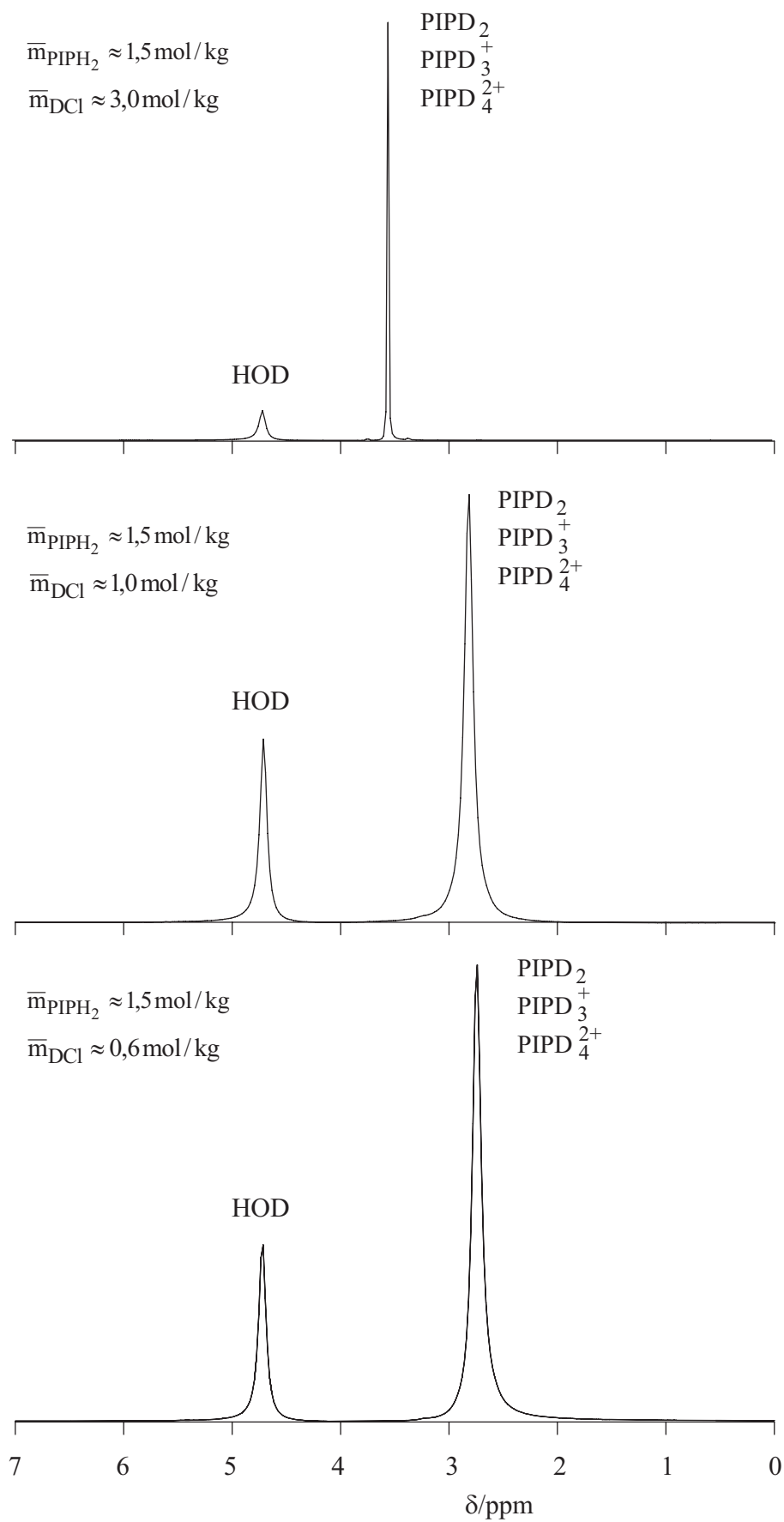


Abb. A7 NMR-spektroskopische Untersuchungen im System Piperazin + DCl + D<sub>2</sub>O bei 298,15 K.

## A.6 Experimentelle Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen im System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser

Tab. A5 Speziesverteilung im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser  
(T = 283,15 K,  $\tilde{m}_{D_2O} = 1$  kg).

$\frac{\bar{n}_{PIPH_2}}{\text{mol}}$	$\frac{\bar{n}_{CO_2}}{\text{mol}}$	$\sum_i \frac{n_i}{\text{mol}}$		
		i = PIPD <sub>2</sub> , PIP <sub>3</sub> <sup>+</sup> , PIP <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	i = PIPDCOO <sup>-</sup> , PIP <sub>2</sub> <sup>+</sup> COO <sup>-</sup>	i = PIP(COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>
1,4489	1,3974	0,4119	0,9905	0,0465
1,4687	1,2260	0,4967	0,8734	0,0986
1,4687	0,9824	0,6858	0,6619	0,1211
1,4775	0,8166	0,8203	0,5628	0,0945
1,4489	0,6810	0,8973	0,4812	0,0704
1,4489	0,5087	0,9923	0,4198	0,0368
1,4489	0,3418	1,1303	0,3052	0,0133
1,4489	0,2845	1,1748	0,2658	0,0082
0,9998	0,9651	0,3107	0,6566	0,0325
0,9996	0,8179	0,3931	0,5425	0,0639
0,9996	0,7425	0,4478	0,4779	0,0739
0,9996	0,6455	0,5030	0,4243	0,0723
0,9998	0,4881	0,6164	0,3384	0,0450
0,9998	0,3386	0,7172	0,2616	0,0210
0,9998	0,2361	0,7894	0,1993	0,0111
0,4990	0,5040	0,1846	0,3064	0,0080
0,4630	0,3917	0,2016	0,2428	0,0186
0,4630	0,3149	0,2353	0,2026	0,0251
0,4990	0,2555	0,3145	0,1651	0,0193
0,4630	0,2076	0,3063	0,1430	0,0136
0,4990	0,1684	0,3684	0,1229	0,0077
0,5122	0,1077	0,4220	0,0871	0,0031
0,2858	0,2611	0,1349	0,1451	0,0058
0,2858	0,1888	0,1652	0,1079	0,0127
0,2858	0,1255	0,1986	0,0804	0,0069
0,2858	0,0590	0,2411	0,0431	0,0016
0,2160	0,1695	0,1191	0,0892	0,0077
0,2160	0,1225	0,1366	0,0711	0,0083
0,2160	0,0734	0,1633	0,0494	0,0032
0,2160	0,0352	0,1888	0,0264	0,0008
0,1033	0,0732	0,0684	0,0324	0,0025
0,1033	0,0498	0,0745	0,0272	0,0016
0,1033	0,0235	0,0890	0,0140	0,0003

Tab. A6 Speziesverteilung im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser  
(T = 298,15 K,  $\tilde{m}_{D_2O} = 1$  kg).

$\frac{\bar{n}_{PIPH_2}}{\text{mol}}$	$\frac{\bar{n}_{CO_2}}{\text{mol}}$	$\sum_i \frac{n_i}{\text{mol}}$		
		$i = PIPD_2,$ $PIP_3^+, PIP_4^{2+}$	$i = PIPDCOO^-,$ $PIP_2^+COO^-$	$i = PIP(COO^-)_2$
1,4489	1,3974	0,5096	0,9393	
1,4687	1,2260	0,5651	0,8080	0,0957
1,4687	0,9824	0,7465	0,6087	0,1134
1,4775	0,8166	0,8711	0,5156	0,0909
1,4489	0,6810	0,9347	0,4493	0,0649
1,4489	0,5087	1,0446	0,3703	0,0340
1,4489	0,3418	1,1676	0,2673	0,0140
1,4489	0,2845	1,2276	0,2130	0,0082
0,9998	0,9651	0,4220	0,5777	
0,9996	0,8179	0,4398	0,4983	0,0615
0,9996	0,7425	0,4888	0,4432	0,0676
0,9996	0,6455	0,5481	0,3843	0,0672
0,9998	0,4881	0,6485	0,3093	0,0420
0,9998	0,3386	0,7434	0,2371	0,0192
0,9998	0,2361	0,8135	0,1777	0,0086
0,4990	0,5040	0,2346	0,2644	
0,4630	0,3917	0,2361	0,2107	0,0162
0,4630	0,3149	0,2708	0,1700	0,0222
0,4990	0,2555	0,3299	0,1519	0,0172
0,4630	0,2076	0,3235	0,1267	0,0127
0,4990	0,1684	0,3820	0,1099	0,0071
0,5122	0,1077	0,4339	0,0755	0,0027
0,2858	0,2611	0,1472	0,1333	0,0053
0,2858	0,1888	0,1672	0,1091	0,0096
0,2858	0,1255	0,2006	0,0796	0,0056
0,2858	0,0590	0,2393	0,0452	0,0013
0,2160	0,0352	0,1915	0,0240	0,0005
0,2160	0,0734	0,1664	0,0473	0,0022
0,2160	0,1225	0,1420	0,0686	0,0053
0,2160	0,1695	0,1274	0,0828	0,0057
0,1033	0,0235	0,0905	0,0126	0,0002
0,1033	0,0498	0,0785	0,0239	0,0010
0,1033	0,0732	0,0698	0,0321	0,0014

Tab. A7 Speziesverteilung im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser  
(T = 313,15 K,  $\tilde{m}_{D_2O} = 1$  kg).

$\frac{\bar{n}_{PIPH_2}}{\text{mol}}$	$\frac{\bar{n}_{CO_2}}{\text{mol}}$	$\sum_i \frac{n_i}{\text{mol}}$		
		$i = PIPD_2,$ $PIP_3^+, PIP_4^{2+}$	$i = PIPDCOO^-,$ $PIP_2^+COO^-$	$i = PIP(COO^-)_2$
1,4489	1,3974	0,6118	0,8371	
1,4687	1,2260	0,5995	0,7514	0,1178
1,4687	0,9824	0,8194	0,5444	0,1049
1,4775	0,8166	0,8666	0,5190	0,0919
1,4489	0,6810	0,9359	0,4420	0,0710
1,4489	0,5087	1,0300	0,3775	0,0414
1,4489	0,3418	1,1660	0,2665	0,0165
1,4489	0,2845	1,1899	0,2481	0,0109
0,9998	0,9651	0,4570	0,5428	
0,9996	0,8179	0,4526	0,4676	0,0794
0,9996	0,7425	0,4909	0,4333	0,0754
0,9996	0,6455	0,5213	0,4122	0,0661
0,9998	0,4881	0,6323	0,3184	0,0491
0,9998	0,3386	0,7335	0,2430	0,0233
0,9998	0,2361	0,7994	0,1884	0,0119
0,4990	0,5040	0,2968	0,2021	
0,4630	0,3917	0,2511	0,1942	0,0176
0,4630	0,3149	0,2780	0,1660	0,0190
0,4990	0,2555	0,3298	0,1499	0,0192
0,4630	0,2076	0,3202	0,1324	0,0104
0,4990	0,1684	0,3756	0,1141	0,0093
0,5122	0,1077	0,4232	0,0869	0,0020
0,2858	0,2611	0,1711	0,1147	
0,2858	0,1888	0,1783	0,0980	0,0095
0,2858	0,1255	0,2064	0,0739	0,0055
0,2858	0,0590	0,2435	0,0408	0,0015
0,2160	0,1695	0,1395	0,0717	0,0047
0,2160	0,1225	0,1474	0,0631	0,0055
0,2160	0,0734	0,1674	0,0461	0,0025
0,2160	0,0352	0,1895	0,0261	0,0004
0,1033	0,0732	0,0734	0,0284	0,0015
0,1033	0,0498	0,0802	0,0223	0,0009
0,1033	0,0235	0,0904	0,0127	0,0002



Tab. A8 Speziesverteilung im System CO<sub>2</sub> + Piperazin + Wasser  
(T = 333,15 K,  $\tilde{m}_{D_2O} = 1$  kg).

$\frac{\bar{n}_{PIPH_2}}{\text{mol}}$	$\frac{\bar{n}_{CO_2}}{\text{mol}}$	$\sum_i \frac{n_i}{\text{mol}}$		
		$i = PIPD_2,$ $PIP_3^+, PIP_4^{2+}$	$i = PIPDCOO^-,$ $PIP_2^+COO^-$	$i = PIP(COO^-)_2$
1,4489	1,3974	0,7412	0,7077	
1,4687	1,2260	0,6714	0,6859	0,1114
1,4687	0,9824	0,7664	0,4337	0,2686
1,4775	0,8166	0,9874	0,3032	0,1870
1,4489	0,6810	1,0083	0,3679	0,0727
1,4489	0,5087	1,0906	0,2885	0,0698
1,4489	0,3418	1,1693	0,2557	0,0239
1,4489	0,2845	1,2301	0,1982	0,0206
0,9998	0,9651	0,5169	0,4828	
0,9996	0,8179	0,6594	0,1815	0,1587
0,9996	0,7425	0,6505	0,2019	0,1471
0,9996	0,6455	0,5487	0,2448	0,2061
0,9998	0,4881	0,7039	0,2526	0,0433
0,9998	0,3386	0,7770	0,1842	0,0385
0,9998	0,2361	0,8259	0,1514	0,0225
0,4990	0,5040	0,2919	0,2071	
0,4630	0,3917	0,2491	0,1195	0,0944
0,4630	0,3149	0,3024	0,1012	0,0594
0,4990	0,2555	0,3652	0,0998	0,0340
0,4630	0,2076	0,3661	0,0690	0,0278
0,4990	0,1684	0,3982	0,0894	0,0114
0,5122	0,1077	0,4384	0,0709	0,0029

## A.7 Herstellung der Proben für die Headspace-Untersuchungen

Bei der Herstellung einer wässrigen Aminlösung wird eine Bürette ( $V \approx 1,4 \text{ dm}^3$ ) zunächst mit Amin befüllt und evakuiert. Dann wird die Bürette an eine Vakuumdestillationsapparatur angeschlossen und mit entionisiertem entgastem Wasser befüllt. Die Zusammensetzung folgt aus einer Differenzwägung. Die mit der wässrigen Aminlösung gefüllte Bürette wird mit einem druckfesten Behälter ( $V \approx 0,3 \text{ dm}^3$ ) verbunden. Dieser Behälter und die Zuleitungen werden evakuiert. Anschließend wird der Behälter mit der Aminlösung ( $\sim 0,25 \text{ dm}^3$ ) befüllt (s. Abb. A8 Teil A). Die eingefüllte Menge wässriger Aminlösung wird gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird der Behälter bis zur gewünschten Konzentration mit Kohlendioxid aus einer Gasflasche befüllt (s. Abb. A8 Teil B). Die Konzentration an Kohlendioxid folgt auch aus einer Differenzwägung. Die Lösung wird mindestens einen Tag lang bei Raumtemperatur aufbewahrt, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Mithilfe von Stickstoff wird die wässrige kohlendioxidhaltige Aminlösung ( $\sim 5 \text{ cm}^3$ ) in die zuvor mit Stickstoff gespülten Probengefäße ( $V \approx 11 \text{ cm}^3$ ) gefördert (s. Abb. A8 Teil C). Anschließend werden die Probengefäße an die Headspaceanlage angeschlossen.

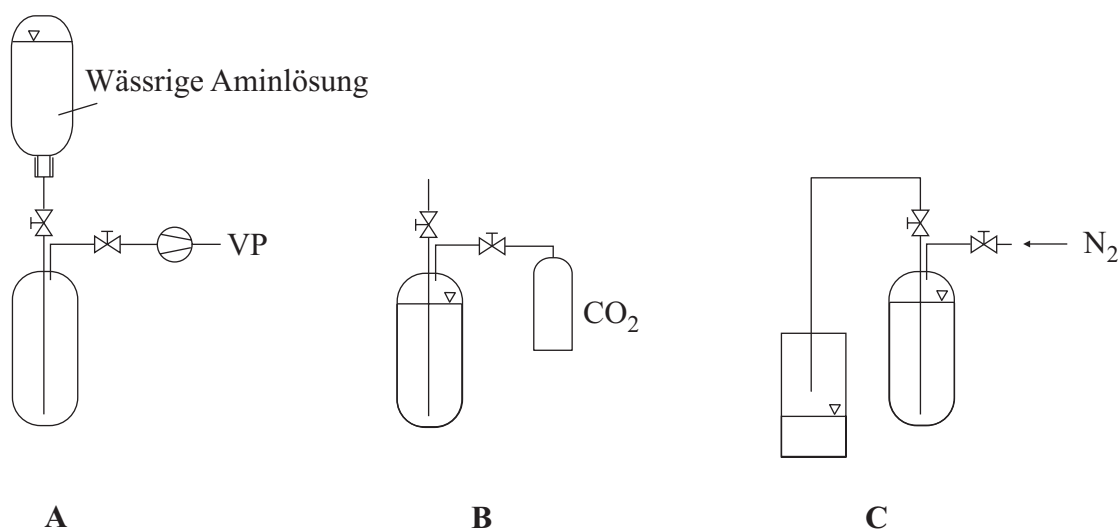


Abb. A8 Herstellung der Proben für die Headspace-Untersuchungen.

Die gasförmige und die flüssige Phase stehen im Druckbehälter und im Probengefäß im Gleichgewicht. Da MDEA und Piperazin als nicht flüchtig angenommen werden, setzt sich die gasförmige Phase aus Kohlendioxid und Wasser zusammen, d. h. ein Teil der Gesamtmasse des Kohlendioxids und des Wassers in jedem Behälter liegt gasförmig vor. Daraus folgt, dass die realen stöchiometrischen Zusammensetzungen der flüssigen Phasen beider Behälter nicht gleich sind und nicht mit der stöchiometrischen Zusammensetzung übereinstimmen, die sich aus der Einwaage errechnet. Der systematische Fehler, der auftritt, wenn man die Zusammensetzung der flüssigen Phase aus der Einwaage bestimmt, ist aufgrund der geringen Gasvolumina und Partialdrücke klein. Um den Fehler weiter zu

verringern, wird eine Korrektur vorgenommen. Die Masse des Kohlendioxids und des Wassers in der Gasphase wird unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes berechnet. Die realen unbekannt Partialdrücke von Kohlendioxid und Wasser bei Raumtemperatur und der Partialdruck von Wasser bei Versuchstemperatur werden durch die Partialdrücke angenähert, die aus dem Modell folgen (bei Vorgabe der Temperatur und der stöchiometrischen Konzentrationen, die sich aus der Einwaage ergeben). Der Partialdruck von Kohlendioxid bei Versuchstemperatur ist aus der Messung bekannt.

## A.8 Parameter der Headspace-Apparatur und des Gaschromatographen

Tab. A9 Parameter der Headspace-Apparatur (vgl. Kap. 3.5.1).

$T_{PB}$	313,15 K	353,15 K
$T_{VB}$	328,15 K	373,15 K
$p_A$	0,2 MPa	0,26 MPa
$p_B$	0,17 MPa	0,2 MPa
Dauer der Pressostatisierung	2 min	2 min
Dauer der Expansion	10 s	10 s
Probenschleife	20 $\mu$ l	20 $\mu$ l

Tab. A10 Parameter des Gaschromatographen.

Column	Alltech Helifax Column AT-Q 30 m 0,32 mm ID
Mode	constant flow
Initial flow	1,0 ml/min
TCD Detector	
Temperature	523,15 K
Reference flow	5,0 ml/min
Inlet	
Gas type	Helium
Pressure	0,0366 MPa
Split ratio	5:1
Split flow	5,0 ml/min
Total flow	8,9 ml/min
Oven	
Initial temperature	323,15 K, 5,5 min
Ramp	443,15 K, 20 min

## A.9 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser

Tab. A11 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Wasser bei  $T = 313,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
2,051	0,192	0,53	0,02
2,051	0,296	1,11	0,02
2,192	0,431	2,08	0,06
2,051	0,528	3,17	0,06
2,051	0,698	5,57	0,13
2,620	0,874	6,66	0,19
1,905	0,836	9,33	0,20
1,905	0,960	13,1	0,38
1,905	1,122	19,9	0,25
2,051	1,222	21,7	0,32
1,905	1,305	33,7	0,76
1,905	1,494	58,4	0,73
4,030	0,181	0,31	0,01
4,030	0,416	1,23	0,02
4,030	0,595	2,30	0,06
4,030	0,795	3,67	0,08
4,030	1,013	5,68	0,14
4,016	1,106	6,93	0,17
4,016	1,317	9,63	0,26
4,016	1,486	12,0	0,27
3,949	1,616	14,3	0,41
4,141	1,864	18,8	0,41
4,380	2,220	25,0	0,45
4,229	2,422	33,8	0,91
4,189	2,655	43,2	1,14
3,918	2,834	63,8	0,62

Tab. A11 (Fortsetzung) Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Wasser bei  $T = 313,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
7,623	0,378	0,96	0,02
7,927	0,770	2,84	0,13
7,331	0,906	3,58	0,11
7,623	1,141	4,94	0,09
8,339	1,563	8,17	0,20
7,623	1,893	11,3	0,33
7,663	2,201	14,4	0,29
7,623	2,596	19,0	0,31
8,345	3,187	27,0	0,83
7,998	3,674	35,4	0,60
7,623	3,649	36,5	1,17
7,437	4,152	50,3	0,78
7,437	4,695	69,3	0,57

Tab. A12 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Wasser bei  $T = 353,10 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$  entsprechen der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa	$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa
1,988	0,0423	0,43	0,01	44,4	1,4
1,988	0,103	2,20	0,07	45,7	0,7
1,988	0,180	5,53	0,16	44,2	1,6
1,988	0,235	9,14	0,30	45,6	0,9
1,906	0,276	12,3	0,38	45,6	0,7
1,906	0,359	19,5	0,66	44,8	0,4
1,906	0,403	24,1	0,72	44,9	0,6
1,906	0,486	34,3	0,91	44,7	0,7
1,988	0,565	43,2	1,36	44,8	1,3
1,906	0,558	46,1	1,59	47,6	0,9
4,175	0,0195	0,12	0,01	42,7	0,3
4,367	0,0500	0,46	0,02	44,1	1,6
4,175	0,0966	1,34	0,01	43,4	0,7
4,175	0,189	4,12	0,20	41,6	0,1
4,175	0,281	8,34	0,11	42,5	0,5
3,959	0,370	15,0	0,38	42,0	0,3
3,959	0,471	20,8	0,64	42,1	0,5
3,959	0,557	25,9	0,35	41,2	0,3
3,959	0,643	32,6	0,91	42,9	0,6
3,959	0,763	44,1	1,39	43,7	2,2
8,441	0,0608	0,73	0,02	40,3	1,1
8,441	0,127	2,26	0,05	41,1	0,8
8,441	0,303	9,44	0,30	39,1	1,1
8,441	0,373	12,5	0,72	41,6	1,8
8,441	0,534	22,0	0,64	40,5	0,7
7,699	0,653	28,2	0,73	42,1	1,3
7,699	0,773	35,7	0,54	39,2	0,4
7,699	0,835	41,0	1,66	41,8	1,8
7,699	0,894	44,3	1,87	40,4	0,7
7,699	1,037	55,5	1,30	43,0	0,5

Tab. A13 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser bei  $T = 313,10 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
1,167	0,742	0,57	0,01
1,167	0,785	0,85	0,03
1,167	0,841	1,49	0,11
0,989	0,732	1,67	0,04
0,989	0,790	3,30	0,12
0,989	0,848	6,55	0,05
0,989	0,889	12,6	0,29
0,989	0,911	17,5	0,22
1,167	1,105	29,8	0,98
1,167	1,102	30,1	0,64
1,167	1,103	30,4	1,04
2,750	1,320	0,12	0,01
2,750	1,793	0,72	0,02
2,091	1,455	1,14	0,04
2,091	1,643	3,60	0,07
2,750	2,301	8,67	0,24
2,044	1,801	20,4	0,33
2,091	1,887	20,6	0,45
2,044	1,870	24,2	0,19
2,044	1,932	48,4	1,78

Tab. A14 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser bei  $T = 353,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$  entsprechen der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa	$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa
2,281	0,306	0,11	0,001	45,2	0,8
2,281	0,702	0,87	0,02	46,1	0,5
2,281	1,146	3,58	0,14	43,6	0,9
2,156	1,170	5,60	0,24	41,8	1,5
2,156	1,347	10,82	0,22	42,0	0,6
2,156	1,466	18,36	0,30	45,8	0,7
1,969	1,425	25,62	0,49	41,1	0,6
1,969	1,450	28,42	0,42	40,4	1,3
1,969	1,504	37,95	0,90	40,9	0,4
3,948	0,611	0,15	0,01	40,7	0,4
3,948	1,090	0,48	0,01	38,9	0,8
3,948	1,586	1,53	0,06	40,5	1,1
4,166	2,197	4,47	0,15	39,1	0,7
4,166	2,399	6,86	0,11	40,0	1,2
4,166	2,570	10,15	0,42	39,1	0,9
4,197	2,873	19,85	0,15	39,6	0,2
4,197	3,038	31,40	1,34	38,9	0,6
4,197	3,390	77,63	2,06	41,0	1,7



Tab. A15 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser bei  $T = 313,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
2,187	1,080	0,757	0,31	0,004
2,187	1,080	1,142	1,42	0,03
2,187	1,080	1,212	1,73	0,05
2,187	1,080	1,440	3,40	0,06
2,187	1,080	1,713	6,72	0,09
2,143	1,125	1,891	9,83	0,18
2,143	1,125	2,095	16,1	0,17
2,143	1,125	2,179	20,3	0,91
2,143	1,125	2,347	29,0	0,76
2,143	1,125	2,353	30,5	1,47
2,200	2,173	0,999	0,11	0,02
2,200	2,173	1,479	0,43	0,01
2,200	2,173	1,975	1,51	0,03
2,110	2,011	2,323	5,09	0,09
2,200	2,173	2,632	7,04	0,20
2,110	2,011	2,712	12,3	0,25
2,200	2,173	2,943	14,0	0,46
2,110	2,011	2,848	16,5	0,19
2,110	2,011	3,249	42,6	1,37
2,110	2,011	3,415	58,3	1,29
4,391	1,024	1,091	0,95	0,03
4,391	1,024	1,314	1,60	0,03
4,189	1,024	1,585	2,99	0,09
4,391	1,024	1,730	3,73	0,10
4,189	1,024	2,000	6,15	0,16
4,391	1,024	2,427	10,8	0,18
4,189	1,024	2,432	11,6	0,28
4,391	1,024	2,738	16,5	0,35
4,189	1,024	3,036	25,2	0,37
4,189	1,024	3,780	61,8	1,20

Tab. A15 (Fortsetzung) Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser bei  $T = 313,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
4,109	2,038	1,715	0,81	0,02
3,866	1,879	2,002	1,85	0,03
3,866	1,879	2,494	4,55	0,11
3,866	1,879	3,006	10,1	0,30
4,109	2,038	3,347	12,3	0,09
3,866	1,879	3,531	21,9	0,54
4,109	2,038	3,850	23,8	0,14
4,109	2,038	3,983	28,9	0,16
3,866	1,879	4,004	41,8	1,18
4,109	2,038	4,335	45,1	0,07
7,936	0,960	0,650	0,27	0,01
7,936	0,960	0,985	0,71	0,01
7,936	0,960	1,465	2,02	0,07
7,936	0,960	1,969	4,41	0,11
7,936	0,960	2,105	5,21	0,20
8,425	1,073	3,430	16,1	0,47
8,425	1,073	3,892	22,4	0,55
8,425	1,073	4,423	30,8	1,00
8,425	1,073	4,571	33,9	1,63
8,425	1,073	5,112	45,9	1,57
8,519	2,138	1,909	0,91	0,01
8,519	2,138	3,032	4,04	0,02
8,519	2,138	4,110	11,7	0,12
8,113	2,148	4,552	17,6	0,98
8,519	2,138	5,255	26,4	0,09
8,113	2,148	5,215	27,7	0,50
8,519	2,138	5,356	28,6	0,53
8,113	2,148	5,725	40,9	1,81
8,113	2,148	5,947	48,9	1,52
8,113	2,148	6,132	51,0	2,21

Tab. A16 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser bei  $T = 353,10 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$ ,  $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$  entsprechen der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa	$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ kPa
2,402	2,232	0,443	0,33	0,002	42,9	3,6
2,402	2,232	0,819	1,40	0,02	41,0	1,3
2,059	1,991	0,982	2,94	0,07	32,7	1,0
2,402	2,232	1,422	7,46	0,24	39,8	1,3
2,402	2,232	1,869	20,0	0,24	40,6	0,3
2,059	1,991	1,701	20,4	0,21	34,4	0,4
2,402	2,232	2,149	33,3	1,20	31,6	1,0
2,059	1,991	2,058	44,3	0,79	36,0	0,6
2,059	1,991	2,203	58,7	1,92	35,4	0,3
2,059	1,991	2,248	64,8	0,74	37,1	0,2

### A.10 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen an den Systemen Kohlendioxid + MDEA + Wasser und Kohlendioxid + Piperazin + Wasser bei 393 K von Speyer [112]

Tab. A17 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + MDEA + Wasser bei  $T = 393,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
2,010	0,0180	0,91	0,03
2,002	0,0416	3,70	0,03
2,002	0,0556	5,87	0,04
2,010	0,0773	10,2	0,06
2,010	0,0983	15,7	0,04
2,010	0,120	21,5	0,18
2,010	0,145	28,8	0,29
2,002	0,160	33,3	0,33
2,014	0,193	46,9	0,20
2,002	0,228	59,8	0,67
3,955	0,0186	0,83	0,02
3,955	0,0799	8,73	0,06
3,955	0,118	16,5	0,17
4,047	0,153	24,8	0,21
3,955	0,190	35,6	0,36
4,047	0,210	40,4	0,58
4,047	0,217	43,0	0,28
4,047	0,227	45,3	0,04
8,098	0,0228	1,42	0,03
7,983	0,0255	1,80	0,03
8,098	0,0457	4,29	0,09
7,983	0,0630	6,62	0,27
8,099	0,0777	9,07	0,03
7,983	0,0851	10,7	0,57
8,069	0,110	15,3	0,21
8,099	0,132	20,0	0,23
7,996	0,149	23,8	0,12
7,996	0,163	27,0	0,23
7,983	0,168	29,1	0,59
7,996	0,178	31,3	0,19
7,996	0,201	37,6	0,21
8,069	0,249	51,5	1,47

Tab. A18 Experimentelle Ergebnisse der Headspace-Untersuchungen am System Kohlendioxid + Piperazin + Wasser bei  $T = 393,15 \text{ K}$  ( $\Delta p_{\text{CO}_2}$  entspricht der Reproduzierbarkeit der Messung).

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$p_{\text{CO}_2}$ kPa	$\Delta p_{\text{CO}_2}$ kPa
2,046	0,194	1,15	0,01
2,012	0,412	4,81	0,02
2,012	0,551	8,93	0,14
2,046	0,675	13,9	0,08
2,046	0,891	29,1	0,61
2,012	0,974	41,2	0,15
3,836	0,199	0,53	0,002
4,442	0,325	0,90	0,02
3,972	0,504	2,18	0,01
3,972	0,884	5,99	0,02
3,837	1,131	10,9	0,16
4,442	1,788	25,3	0,16
3,836	1,842	42,9	0,60
4,442	2,179	46,9	0,85
3,972	2,341	95,3	3,32

## A.11 Dichte wässriger Lösungen von MDEA und Piperazin

In mehreren Literaturquellen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen werden die Aminkonzentrationen mittels Molaritäten angegeben. Zur Berechnung der Molalität wird die Dichte der Aminlösung bei Herstellungstemperatur benötigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Dichte der Aminlösungen bei 293,15 K bestimmt. Die Dichtemessungen wurden mit einem Dichtemessgerät (Fa. Paar, Graz, Österreich, Typ DMA 602 HP) durchgeführt. Die Zusammensetzung einer Probe wurde gravimetrisch bestimmt. In der Tabelle A19 sind die aus jeweils drei Einzelmessungen resultierenden Zahlenwerte für die experimentell ermittelten Dichten zusammengestellt. Für die Berechnung der Molalität wurde die Abhängigkeit der Dichte von der Aminkonzentration durch folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$\begin{aligned}
 \frac{\rho}{\text{g/cm}^3} = & A_0 + A_1 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right) + A_2 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^2 + A_3 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^3 \\
 & + \left[ A_4 + A_5 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right) + A_6 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^2 \right. \\
 & \left. + A_7 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^3 \right] \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{PIPH}_2}}{\text{mol/l}} \right) + \left[ A_8 + A_9 \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right) \right. \\
 & \left. + A_{10} \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^2 + A_{11} \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{MDEA}}}{\text{mol/l}} \right)^3 \right] \cdot \left( \frac{\bar{c}_{\text{PIPH}_2}}{\text{mol/l}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung (s. Tab. A20) wurden durch Anpassen an Daten für die Dichte von reinem siedendem, flüssigem Wasser von Saul und Wagner [100] und an die experimentellen Daten aus Tabelle A19 bestimmt. Die maximale Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Dichten beträgt  $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ . Mithilfe der Dichte der wässrigen Aminlösungen können die stöchiometrischen Molalitäten von MDEA und Piperazin aus deren stöchiometrischen Molaritäten berechnet werden:

$$\bar{m}_i = \frac{\bar{c}_i}{\rho - \sum_j \bar{c}_j M_j} \quad (i, j = \text{MDEA, PIPH}_2) \tag{A.3}$$

Tab. A19 Experimentelle Ergebnisse für die Dichte der wässrigen Lösungen von MDEA und/oder Piperazin bei 293,15 K.

$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{m}_{\text{MDEA}}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
1,8666	–	1,0148	6,1549	0,3085	1,0392
4,1177	–	1,0296	5,8659	0,6041	1,0386
6,1887	–	1,0388	6,0334	0,9219	1,0398
8,1861	–	1,0448	5,9558	1,2241	1,0400
10,032	–	1,0486	5,9889	1,5246	1,0407
12,099	–	1,0516	5,9889	1,7899	1,0411
–	0,2628	0,9991	8,0369	0,4020	1,0449
–	0,4689	0,9998	7,9747	0,8007	1,0451
–	0,7153	1,0008	7,1858	1,1205	1,0436
–	0,9675	1,0018	7,9823	1,5034	1,0459
–	1,2676	1,0031	8,2182	1,8539	1,0467
–	1,4477	1,0040	7,7262	2,2749	1,0462
2,1347	0,0982	1,0172	8,6698	3,3955	1,0487
1,9335	0,1798	1,0160	9,2092	0,4434	1,0474
2,0076	0,3158	1,0169	9,5110	0,9344	1,0484
2,0673	0,4086	1,0177	10,035	1,5528	1,0495
2,0150	0,4956	1,0176	10,211	2,0117	1,0499
1,9969	0,6039	1,0178	9,878	2,5195	1,0499
3,9955	0,2085	1,0294	9,908	3,0019	1,0501
4,0175	0,4207	1,0301	11,664	0,7062	1,0512
4,0333	0,6007	1,0306	11,907	1,2755	1,0517
4,0002	0,8217	1,0310	11,974	1,7756	1,0518
4,0066	0,9868	1,0314	11,132	2,3325	1,0511
4,0236	1,2075	1,0321	10,788	2,8236	1,0509
			11,444	3,3148	1,0517

Tab. A20 Koeffizienten der Gl. (A.2) zur Berechnung der Dichte.

A <sub>0</sub>	0,998204
A <sub>1</sub>	9,583 · 10 <sup>-3</sup>
A <sub>2</sub>	9,859 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>3</sub>	-1,650 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>4</sub>	3,031 · 10 <sup>-3</sup>
A <sub>5</sub>	1,853 · 10 <sup>-3</sup>
A <sub>6</sub>	5,722 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>7</sub>	-1,721 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>8</sub>	1,111 · 10 <sup>-3</sup>
A <sub>9</sub>	-3,343 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>10</sub>	-1,759 · 10 <sup>-4</sup>
A <sub>11</sub>	1,435 · 10 <sup>-5</sup>

## A.12 Dichte flüssiger Mischungen aus CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O

Tab. A21 Dichte flüssiger Mischungen aus CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O bei 293,15 K.

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$	$\rho$	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$	$\rho$
mol/kg	mol/kg	g/cm <sup>3</sup>	mol/kg	mol/kg	g/cm <sup>3</sup>
0,1033	0,02350	1,1061	0,9996	–	1,1006
0,1033	0,04980	1,1074	0,9998	0,2361	1,1116
0,1033	0,07321	1,1087	0,9998	0,3386	1,1160
0,2160	0,03519	1,1061	0,9998	0,4882	1,1227
0,2160	0,07336	1,1080	0,9996	0,6455	1,1282
0,2160	0,1225	1,1105	0,9996	0,7425	1,1332
0,2160	0,1695	1,1125	0,9996	0,8179	1,1354
0,2858	0,05899	1,1070	0,9998	0,9651	1,1403
0,2858	0,1255	1,1101	1,4489	0,2845	1,1114
0,2858	0,1888	1,1131	1,4489	0,3418	1,1149
0,2858	0,2611	1,1160	1,4489	0,5087	1,1211
0,4990	–	1,1027	1,4489	0,6810	1,1285
0,5122	0,1077	1,1079	1,4775	0,8166	1,1331
0,4990	0,1684	1,1111	1,4687	0,9824	1,1392
0,4630	0,2076	1,1130	1,4687	1,2260	1,1479
0,4990	0,2555	1,1150	1,4489	1,3974	1,1529
0,4630	0,3149	1,1180			
0,4630	0,3917	1,1209			
0,4990	0,5040	1,1247			



Tab. A22 Dichte flüssiger Mischungen aus CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O bei 298,15 K.

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
0,1033	0,02350	1,1054	0,9996	–	1,0997
0,1033	0,04980	1,1067	0,9998	0,2361	1,1106
0,1033	0,07321	1,1079	0,9998	0,3386	1,1150
0,2160	0,03519	1,1053	0,9998	0,4882	1,1217
0,2160	0,07336	1,1072	0,9996	0,6455	1,1271
0,2160	0,1225	1,1097	0,9996	0,7425	1,1321
0,2160	0,1695	1,1116	0,9996	0,8179	1,1342
0,2858	0,05899	1,1062	0,9998	0,9651	1,1391
0,2858	0,1255	1,1093	1,4489	0,2845	1,1103
0,2858	0,1888	1,1123	1,4489	0,3418	1,1131
0,2858	0,2611	1,1151	1,4489	0,5087	1,1200
0,4990	–	1,1018	1,4489	0,6810	1,1273
0,5122	0,1077	1,1071	1,4775	0,8166	1,1319
0,4990	0,1684	1,1103	1,4687	0,9824	1,1381
0,4630	0,2076	1,1121	1,4687	1,2260	1,1493
0,4990	0,2555	1,1142	1,4489	1,3974	1,1516
0,4630	0,3149	1,1171			
0,4630	0,3917	1,1199			
0,4990	0,5040	1,1237			

Tab. A23 Dichte flüssiger Mischungen aus CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O bei 313,15 K.

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
0,1033	0,02350	1,1007	0,9996	–	1,0940
0,1033	0,04980	1,1020	0,9998	0,2361	1,1055
0,1033	0,07321	1,1032	0,9998	0,3386	1,1100
0,2160	0,03519	1,1007	0,9998	0,4882	1,1167
0,2160	0,07336	1,1025	0,9996	0,6455	1,1218
0,2160	0,1225	1,1048	0,9996	0,7425	1,1265
0,2160	0,1695	1,1067	0,9996	0,8179	1,1287
0,2858	0,05899	1,1017	0,9998	0,9651	1,1335
0,2858	0,1255	1,1046	1,4489	0,2845	1,1049
0,2858	0,1888	1,1074	1,4489	0,3418	1,1084
0,2858	0,2611	1,1101	1,4489	0,5087	1,1147
0,4990	–	1,0961	1,4489	0,6810	1,1216
0,5122	0,1077	1,1023	1,4775	0,8166	1,1263
0,4990	0,1684	1,1055	1,4687	0,9824	1,1324
0,4630	0,2076	1,1073	1,4687	1,2260	1,1407
0,4990	0,2555	1,1094	1,4489	1,3974	1,1456
0,4630	0,3149	1,1121			
0,4630	0,3917	1,1148			
0,4990	0,5040	1,1185			

Tab. A24 Dichte flüssiger Mischungen aus CO<sub>2</sub> + Piperazin + D<sub>2</sub>O bei 333,15 K.

$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\bar{m}_{\text{PIPH}_2}$ mol/kg	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ mol/kg	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>
0,1033	0,02350	1,0915	0,9996	–	1,0764
0,1033	0,04980	1,0927	0,9998	0,2361	1,0960
0,1033	0,07321	1,0938	0,9998	0,3386	1,1004
0,2160	0,03519	1,0914	0,9998	0,4882	1,1068
0,2160	0,07336	1,0932	0,9996	0,6455	1,1120
0,2160	0,1225	1,0954	0,9996	0,7425	1,1167
0,2160	0,1695	1,0973	0,9996	0,8179	1,1188
0,2858	0,05899	1,0922	0,9998	0,9651	1,1250
0,2858	0,1255	1,0952	1,4489	0,2845	1,0952
0,2858	0,1888	1,0979	1,4489	0,3418	1,0982
0,2858	0,2611	1,1006	1,4489	0,5087	1,1048
0,4990	–	1,0865	1,4489	0,6810	1,1116
0,5122	0,1077	1,0930	1,4775	0,8166	1,1165
0,4990	0,1684	1,0960	1,4687	0,9824	1,1187
0,4630	0,2076	1,0978	1,4687	1,2260	1,1307
0,4990	0,2555	1,0998	1,4489	1,3974	1,1378
0,4630	0,3149	1,1024			
0,4630	0,3917	1,1052			
0,4990	0,5040	1,1104			

## B Ergänzungen zur Modellierung

### B.1 Dampfdruck und Siededichte von reinem Wasser

Zur Berechnung des Dampfdruckes und der Siededichte von reinem Wasser wurden die folgenden von Saul und Wagner [100] angegebenen Gleichungen verwendet:

$$\ln\left(\frac{p_W^S}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T} \cdot (a_1 \cdot \theta + a_2 \cdot \theta^{1,5} + a_3 \cdot \theta^3 + a_4 \cdot \theta^{3,5} + a_5 \cdot \theta^4 + a_6 \cdot \theta^{7,5}) \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\rho'_W}{\rho_c} = 1 + b_1 \cdot \theta^{1/3} + b_2 \cdot \theta^{2/3} + b_3 \cdot \theta^{5/3} + b_4 \cdot \theta^{16/3} + b_5 \cdot \theta^{43/3} + b_6 \cdot \theta^{110/3} \quad (\text{B.2})$$

Hierbei ist:

$$\theta = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (\text{B.3})$$

mit den Koeffizienten:

$a_1 = -7,85823$	$b_1 = 1,99206$
$a_2 = 1,83991$	$b_2 = 1,10123$
$a_3 = -11,7811$	$b_3 = -0,512506$
$a_4 = 22,6705$	$b_4 = -1,75263$
$a_5 = -15,9393$	$b_5 = -45,4485$
$a_6 = 1,77516$	$b_6 = -675615$

Für die kritischen Daten von Wasser wurden folgende Werte verwendet:  
 $p_c = 22,064 \text{ MPa}$ ,  $T_c = 647,14 \text{ K}$ ,  $\rho_c = 322,0 \text{ kg/m}^3$ .

### B.2 Relative dielektrische Konstante von reinem Wasser

Bradley und Pitzer [17] geben folgende Gleichung zur Berechnung der relativen dielektrischen Konstanten von reinem Wasser an:

$$\varepsilon_W(T, p) = U_1 \cdot \exp\left[ U_2 \left( \frac{T}{K} \right) + U_3 \left( \frac{T}{K} \right)^2 \right] + \left\{ U_4 + \frac{U_5}{U_6 + (T/K)} \right\} \ln \left[ \frac{B(T) + 10 \cdot (p/\text{MPa})}{B(T) + 1000} \right] \quad (\text{B.4})$$

wobei der Druck  $p$  in der vorliegenden Arbeit durch den Dampfdruck von Wasser ersetzt wurde. Weiterhin gilt:

$$B(T) = U_7 + \frac{U_8}{(T/K)} + U_9 \left( \frac{T}{K} \right) \quad (\text{B.5})$$

mit den Koeffizienten:

$$\begin{array}{lll} U_1 = -342,79 & U_4 = -2,0525 & U_7 = -8032,5 \\ U_2 = -5,0866 \cdot 10^{-3} & U_5 = 3115,9 & U_8 = 4,2142 \cdot 10^6 \\ U_3 = 9,4690 \cdot 10^{-7} & U_6 = -182,89 & U_9 = 2,1417 \end{array}$$

### B.3 Henrysche Konstanten

Die Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstanten  $H_{i,W}^{(m)}(T)$  für Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Ammoniak wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\ln \left[ \frac{H_{i,W}^{(m)}(T)}{\text{MPa}} \right] = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) + \frac{E}{(T/K)^2} \quad (\text{B.6})$$

mit den Koeffizienten entsprechend der Tabelle B1.

Tab. B1 Koeffizienten zur Berechnung der Henryschen Konstanten.

	Gas i		
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
A	192,876	-154,827	3,932
B	-9624,4	321,17	-1879,0
C	-28,749	29,872	-
D	0,01441	-0,0634	-
E	-	-	-355100
T(K)	273–473	293–393	273–475
Literaturquelle	Rumpf, Maurer [94]	Rumpf, Maurer [95]	Bieling et al. [13]

### B.4 Partielle molare Volumina

Die partiellen molaren Volumina  $v_i^\infty$  werden nach der Methode von Brelvi und O'Connell [18] abgeschätzt (s. auch Pérez-Salado Kamps [81]). Dazu werden sog. charakteristische Molvolumina  $v_i^+$  für Kohlendioxid, Ammoniak, Schwefeldioxid und Wasser benötigt, die von Rumpf [93] (nach Edwards et al. [34]) übernommen wurden (s. Tab. B2).

Tab. B2 Charakteristische Molvolumina.

i	$v_i^+$ cm <sup>3</sup> /mol
CO <sub>2</sub>	80,0
NH <sub>3</sub>	65,2
SO <sub>2</sub>	115,0
H <sub>2</sub> O	46,4

## B.5 Die zweiten Virialkoeffizienten

Die zweiten Virialkoeffizienten  $B_{i,i}$  der reinen Komponenten NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden mit den von Rumpf [93] (s. auch Rumpf und Maurer [97]) angegebenen empirischen Korrelationsgleichungen berechnet:

$$\frac{B_{ii}}{\text{cm}^3/\text{mol}} = a + b \cdot \left( \frac{c}{(T/\text{K})} \right)^d \quad (\text{B.7})$$

mit den Koeffizienten entsprechend der Tabelle B3.

Tab. B3 Koeffizienten zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase.

Gas i	a	b	c	d
CO <sub>2</sub>	65,703	-184,854	304,16	1,4
NH <sub>3</sub>	4,059	-117,713	405,6	2,5
H <sub>2</sub> O	-53,527	-39,287	647,3	4,3

$B_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}$  sowie die zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{i,j}$  werden nach der Methode von Hayden und O'Connell [47] abgeschätzt. Dazu müssen die kritischen Temperaturen  $T_c$ , die kritischen Drücke  $p_c$ , die Dipolmomente  $\mu$  und die mittleren Trägheitsradien  $R_D$  der reinen Gase sowie die Assoziationsparameter  $\eta_{i,j}$  bekannt sein. Diese Daten wurden von Rumpf [93] übernommen. Sie sind in den Tabellen B4-B5 zusammengestellt.

Tab. B4 Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten.

Gas i	$T_c$ K	$p_c$ MPa	$\mu$ $10^{-30} \text{ Cm}$	$R_D$ $10^{-10} \text{ m}$
NH <sub>3</sub>	405,6	11,28	4,90	0,8533
CO <sub>2</sub>	241,0	5,380	5,37	0,9918
SO <sub>2</sub>	430,7	7,883	0	1,6739
H <sub>2</sub> O	647,3	22,13	6,10	0,615

Tab. B5 Assoziationsparameter  $\eta_{ij}$  zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten.

Gas j	Gas i			
	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>	0	0,2	1,5	0,2
CO <sub>2</sub>	0,2	0,16	0	0,3
SO <sub>2</sub>	1,5	0	0	1,5
H <sub>2</sub> O	0,2	0,3	1,5	1,7

## C Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>

Die Enthalpieänderung beim Verdünnen flüssiger Mischungen aus NH<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O mit einer konstanten, stöchiometrischen Ammoniakkonzentration in Wasser bei konstanter Temperatur durchläuft mit zunehmender Schwefeldioxidkonzentration mehrere Extremwerte (Maxima und Minima). Die Abbildung C1 zeigt die mit dem in der vorliegenden Arbeit überarbeiteten Modell berechnete Enthalpieänderung, wenn wässrige Lösungen von Schwefeldioxid und Ammoniak ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ ) mit reinem Wasser verdünnt werden. Die Berechnung wurde mit konstanten Werten für die Massen in der oberen und der unteren Kammer durchgeführt ( $\tilde{m}^{(o)} = 30 \text{ g}$ ;  $\tilde{m}^{(u)} = 16 \text{ g}$ ). Je nach Verhältnis von Ammoniak zu Schwefeldioxid ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3}$ ) können drei verschiedene Bereiche ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 0,5$ ;  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$ ;  $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \geq 1$ ) unterschieden werden. Diese Aufteilung resultiert aus der Speziesverteilung in der flüssigen Phase. Die Abbildung C2 zeigt eine Vorhersage der Speziesverteilung in diesem System mit dem überarbeiteten Modell für 353 K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$  als Funktion der stöchiometrischen Molalität von SO<sub>2</sub> in der oberen Kammer vor dem Vermischen.

Die Verdünnungsenthalpie ( $\Delta_{\text{dil}}H$ ) ist die Summe aus der Enthalpieänderung aufgrund von Realeffekten ( $\Delta_1H$ ) und von Wärmetönungen ( $\Delta_2H$ ), die durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts verursacht wurden (vgl. Kap. 2.1.2):

$$\Delta_{\text{dil}}H = \Delta_1H + \Delta_2H \quad (\text{C1})$$

$$\Delta_1H = \sum_i \Delta_1H_i = \sum_i n_i^{(o)} (h_i^{E,(2)} - h_i^{E,(o)}) + \sum_i n_i^{(u)} (h_i^{E,(2)} - h_i^{E,(u)}) \quad (\text{C2})$$

$$\Delta_2H = \sum_r \Delta_2H_r = \sum_r \Delta \xi_r \left[ \Delta_r h^{(\text{Ref})} + \sum_i \nu_{i,r} h_i^{E,(2)} \right] \quad (\text{C3})$$

In den Abbildungen C3 und C4 sind diese Beiträge einzeln aufgetragen. In der Abbildung C3 ist  $\Delta_1H_i$  für die wichtigsten Spezies  $i$  aufgetragen. Vor dem Vermischen sind in der oberen Kammer 9 Spezies (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) und in der unteren Kammer 3 Spezies (H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>) vorhanden. Allerdings ist die Konzentration von H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> klein im Vergleich zur Konzentration der anderen Spezies, d. h. die Beiträge, die von diesen Spezies verursacht wurden, können vernachlässigt werden. Deshalb sind in der Abbildung C3 nur 7 Beiträge dargestellt.

In der Abbildung C4 ist  $\Delta_2H_r$  für die 5 chemischen Reaktionen (die Autoprotolyse von Wasser ( $r = 1$ ), die Protonierung von Ammoniak ( $r = 2$ ), die Bildung ( $r = 3$ ) und die Dissoziation ( $r = 4$ ) von Bisulfit, sowie die Bildung von Pyrosulfit ( $r = 5$ )) aufgetragen.



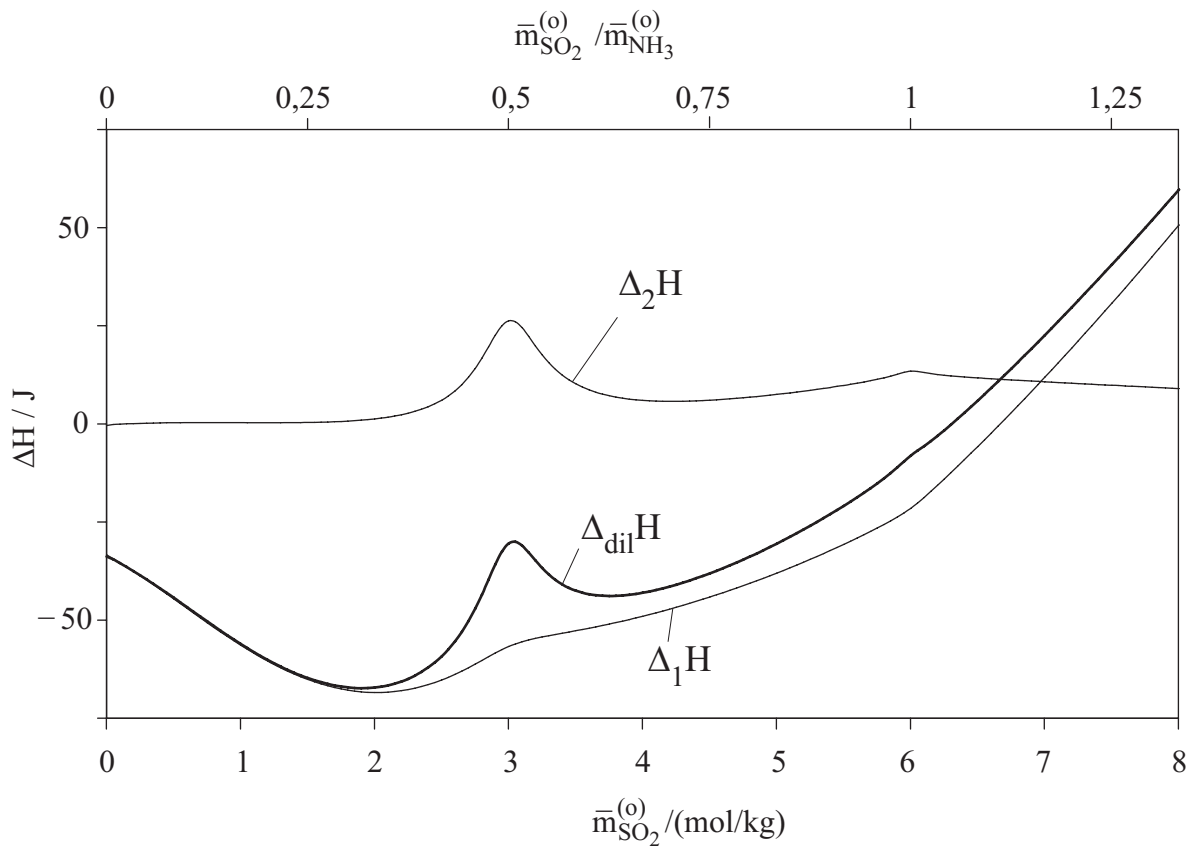


Abb. C1 Berechnete Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Lösungen von SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ( $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$ ) in reinem Wasser bei 353 K.

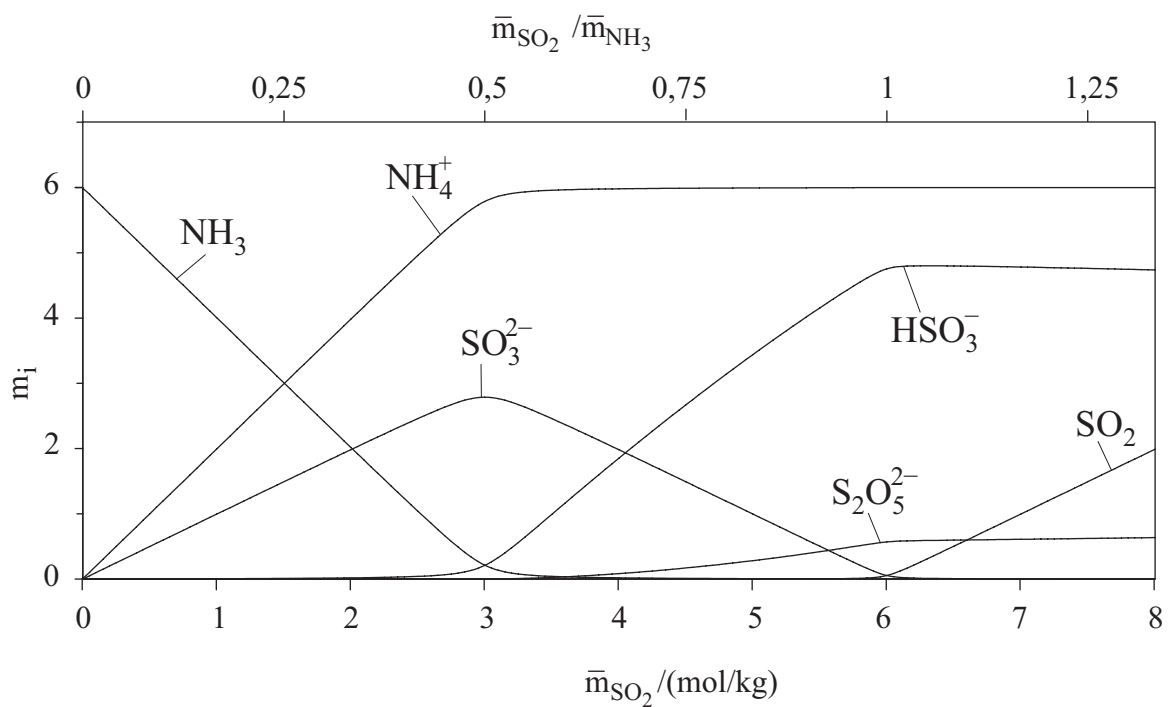


Abb. C2 Vorhersage der Spezieskonzentrationen im System Ammoniak + Schwefeldioxid + Wasser bei 353 K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol/kg}$

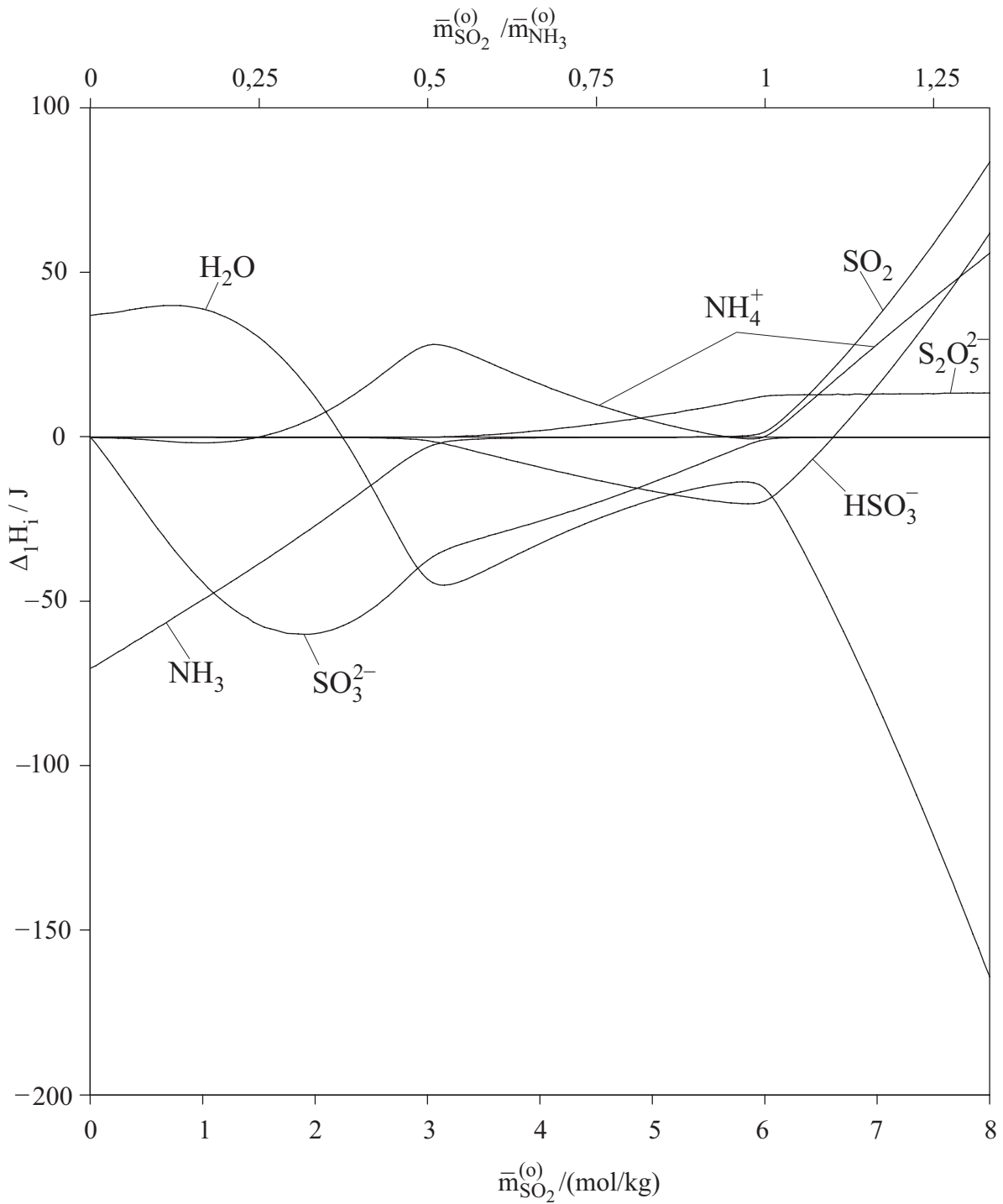


Abb. C3 Berechnete Enthalpieänderung aufgrund von Realeffekten  $\Delta_1 H_i$  für die Spezies  $i$  ( $i = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{HSO}_3^-, \text{NH}_4^+, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) (vgl. Angaben im Text).

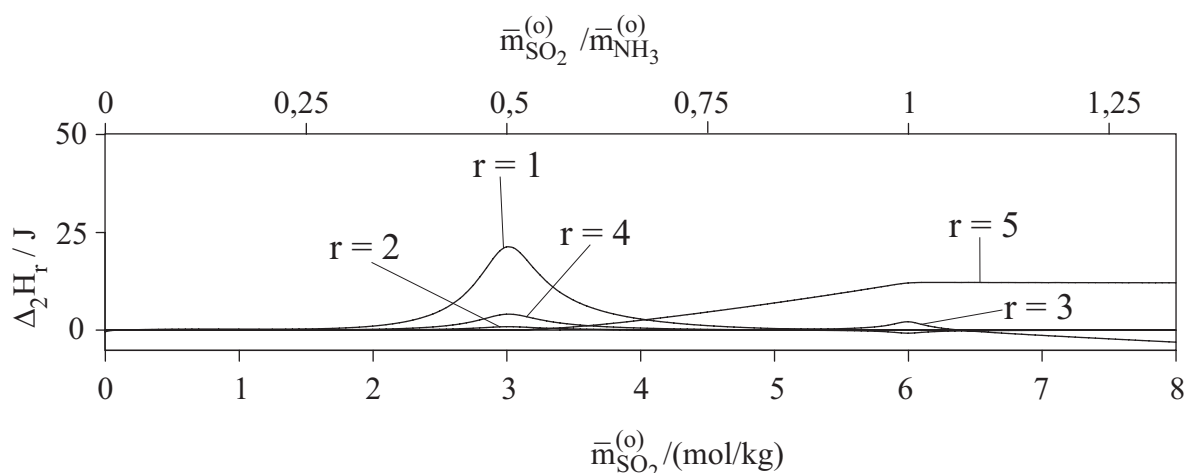
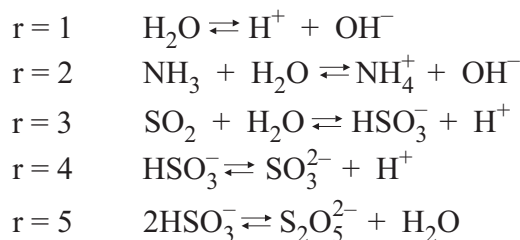


Abb. C4 Berechnete Enthalpieänderung aufgrund der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts  $\Delta_2 H_r$  der einzelnen Reaktionen r:



(vgl. Angaben im Text).

Im ersten Bereich  $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 0,5$  nimmt die Enthalpieänderung beim Verdünnen mit steigender Schwefeldioxidkonzentration zunächst ab, durchläuft einen Minimalwert und steigt danach an. Dieser Verlauf wird vor allem durch  $\Delta_1 H_i$  ( $i = \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3^{2-}, \text{NH}_3, \text{NH}_4^+$ ) verursacht. Ein scharf ausgebildetes Maximum bei  $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 3 \text{ mol/kg}$  ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} = 0,5$ ) wird vor allem durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktionen 1, 2 und 4 verursacht, aber auch durch  $\Delta_1 H_i$  ( $i = \text{NH}_4^+$ ). Im zweiten Bereich  $0,5 \leq \bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 1$ , steigt die Enthalpieänderung an. Dieser Verlauf wird im Wesentlichen durch  $\Delta_1 H_i$  für die wichtigsten Spezies  $i$  (in diesem Bereich  $i = \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3^{2-}, \text{HSO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}, \text{NH}_4^+$ ) und durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Pyrosulfitbildungsreaktion ( $r=5$ ) verursacht. Der kleine Knick in der Enthalpieänderungskurve bei  $\bar{m}_{\text{SO}_2} = 6 \text{ mol/kg}$  ( $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} = 1$ ) sowie der Verlauf der Enthalpieänderung beim Verdünnen im dritten Bereich  $\bar{m}_{\text{SO}_2} / \bar{m}_{\text{NH}_3} \geq 1$  wird durch  $\Delta_1 H_i$  ( $i = \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{HSO}_3^-, \text{NH}_4^+, \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) und durch  $\Delta_2 H_r$  ( $r=3, 5$ ) verursacht. Erst ab dieser Konzentration wird Schwefeldioxid molekular in der wässrigen, salzhaltigen Lösung gelöst (vgl. Abb. C2).

## Literaturverzeichnis

- 1 Addicks, J.; Owren, G. A.; Fredheim, A. O.; Tangvik, K. J. *Chem. Eng. Data* 2002, 47, 855-860.
- 2 Ali, B. Si; Aroua, M. K. *Int. J. Thermophys.* 2004, 25, 1863-1870.
- 3 Archer, D. G.; Carter, R. W. J. *Phys. Chem.* 2000, B 104, 8563-8584.
- 4 Arkhipova, G. P.; Chistyakova, I. I. *J. Appl. Chem. USSR (Eng. Trans.)* 1971, 44, 2242-2246 [*Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 1971, 44, 2193-2198].
- 5 Aroua, M. K.; Mohd Salleh, R. *Chem. Eng. Technol.* 2004, 27, 65-70.
- 6 Asprion, N.; Hasse, H.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 1, 74-80.
- 7 Austgen, D. M.; Rochelle, G. T.; Chen, C.-C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 543-555
- 8 Baek, J.-I.; Yoon, J.-H. *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 635-637.
- 9 Berdyanskaya, R. A.; Golyand, S. M.; Chertkov, B. A. *Zh. Prikl. Khim.* 1959, 37, 1930-1936.
- 10 Beuschlein, W. L.; Simenson, L. O. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 610-612.
- 11 Beutler, D.; Renon, H. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, 17, 220-230.
- 12 Bhairi, A. M. "Experimental equilibrium between acid gases and ethanolamine solutions", 1984, Ph.D. Dissertation, Oklahoma State University, Stillwater, USA.
- 13 Bieling, V.; Rumpf, B.; Strepp, F.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 53, 251-259.
- 14 Bishnoi, S.; Rochelle, G. T. *Chem. Eng. Science* 2000, 55, 5531-5543.
- 15 Bishnoi, S.; Rochelle, G. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 604-612.
- 16 Bourne D. W. A., Higuchi T., Pitman I. H. *J. Pharm. Sci.* 1974, 63, 865-868.
- 17 Bradley, D. J.; Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 1599-1603.
- 18 Brelvi, S. W.; O'Connell, J. P. *AIChE J.* 1972, 18, 1239-1243.
- 19 Bunsen, R. *Ann.* 1855, 93, 1-50 (Schönfeld, M. *Ann.* 1855, 93, 26) (wie von Young [124] zitiert).
- 20 Byerley, J. J.; Rempel, G. L.; Lee, T. V. *J. Chem. Eng. Data* 1980, 25, 55-56.
- 21 Chakma, A., Meisen, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2461-2466.
- 22 Chamberlain, N. F. *The Practice of NMR Spectroscopy with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1*, Plenum Press, New York/London, 1974.
- 23 Clegg, A. L.; Brimblecombe, P. J. *Chem. Eng. Data* 1995, 40, 43-64.
- 24 Clegg, A. L.; Rard, J. A.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, 90, 1875-1894.
- 25 Connick, R. E.; Tam, T. M.; von Deuster, E. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 103-107.
- 26 Conrad, F. H.; Beuschlein, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 2554-2562.
- 27 Covington, A. K.; Dobson, J. V.; Wynne-Jones, L. *Trans. Faraday Soc.* 1965, 61, 2057-2062.
- 28 Critchfield, J. E. "CO<sub>2</sub> absorption/desorption in methyldiethanolamine solutions promoted with monoethanolamine and diethanolamine: mass transfer and reaction

- kinetics”, 1988, Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin, USA (wie von Glasscock et al. [39] zitiert).
- 29 Cullinane, J. T.; Rochelle, G. T. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 227, 197-213.
  - 30 Davis, A. R.; Chatterjee, R. M. J. *Sol. Chem.* 1975, 4, 399-412.
  - 31 Dawodu, O. F.; Meisen, A. J. *Chem. Eng. Data* 1994, 39, 548-552.
  - 32 Derks, P. W. J.; Dijkstra, H. B. S.; Hogendoorn, J. A.; Versteeg, G. F. *AIChE J.* 2005, 51, 2311-2327.
  - 33 Douabul, A.; Riley, J. J. *Chem. Eng. Data* 1979, 24, 274-276.
  - 34 Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* 1978, 24, 966-976.
  - 35 Ermatchkov, V.; Pérez-Salado Kamps, Á.; Maurer, G. J. *Chem. Thermodyn.* 2003, 35, 1277-1289.
  - 36 Ermatchkov, V.; Pérez-Salado Kamps, Á.; Maurer, G. J. *Chem. Thermodyn.* 2005, 37, 187-199.
  - 37 Evans, C. E.; Monk, C. B. *Trans. Faraday Soc.* 1971, 67, 2652-2658.
  - 38 Fox, C. J. *J. Z. Phys. Chem.* 1902, 41, 458-482.
  - 39 Glasscock, D. A.; Critchfield, J. E.; Rochelle, G. T. *Chem. Eng. Science* 1991, 46, 2829-2845.
  - 40 Goldberg, R. N.; Parker, V. B. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1985, 90, 341-358.
  - 41 Golding, R. M. *J. Chem. Soc.* 1960, 3711-3716.
  - 42 Günzler, H. *IR-Spektroskopie: eine Einführung/Günzler, Bock, 2. Aufl., Weinheim: VCH, 1990.*
  - 43 Haji-Sulaiman, M. Z.; Aroua, M. K.; Benamor, A. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1998, 76, Part A, 961-968.
  - 44 Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
  - 45 Hasse, H. „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen“, 1990, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
  - 46 Hasse, H.; Maurer, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1992, 96, 83-96.
  - 47 Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1975, 14, 209-216.
  - 48 Hayon, E.; Treinin, A.; Wilf, J. J. *Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 47-57.
  - 49 Hetzer, H. B.; Robinson, R. A.; Bates R. G. *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2081-2086.
  - 50 Hitch, B. F.; Mesmer, R. E. *J. Solution Chem.* 1976, 5, 667-680.
  - 51 Ho, B. S.; Eguren, R. R. *AIChE Spring National Meeting*, New Orleans, USA, March 1988; Paper 69A.
  - 52 Hudson, J. C. *J. Chem. Soc.* 1925, 127, 1332-1347.
  - 53 Jackson, A.; Solbett, J. M. *Chem. Ind.* 1955, 1304-1311.
  - 54 Jenab, M. H.; Abdi, M. A.; Najibi, S. H.; Vahidi, M.; Matin, N. S. *J. Chem. End. Data* 2005, 50, 583-586.
  - 55 Johnstone, H. F. *Ind. Eng. Chem.* 1935, 27, 587-593.

- 56 Johnstone, H. F.; Leppla, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 2233-2238.
- 57 Jou, F.-Y.; Carrol, J. J.; Mather, A. E.; Otto, F. D. *Can. J. Chem. Eng.* 1993, 71, 264-268.
- 58 Jou, F.-Y.; Mather, A. E.; Otto, F. D. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982, 21, 539-544.
- 59 Jou, F.-Y.; Otto, F. D.; Mather, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 2002-2005.
- 60 Kemp, W. *NMR in chemistry: A multinuclear introduction*, Macmillan education LTD, Houndmills, Basingstoke, Hampshire and London, 1986.
- 61 Kuranov, G.; Rumpf, B.; Smirnova, N. A.; Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 1959-1966.
- 62 Lavrovra, E. M.; Tudorovskaya, L. L. *Zhur. Prikl. Khim.* 1977, 50, 1146-1151.
- 63 Lemoine, B.; Li, Y.-G.; Cadours, R.; Bouallou, C.; Richon, D. *Fluid Phase Equilib.* 2000, 172, 261-277.
- 64 Lichtfers, U.; Rumpf, B. "An infrared spectroscopic investigation on the species distribution in the system  $\text{NH}_3+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ", in *Thermodynamic Properties of Complex Fluid Mixtures*, Research Report, Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG, ed. G. Maurer; Wiley-VCH, ISBN 3-527-27770-6, p. 92-119.
- 65 Lichtfers, U. „Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Speziesverteilungen im System Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser“, 2000, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 66 Liu, H.-B.; Zhang, C.-F.; Xu, G.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 4032-4036.
- 67 Ma'mun, S.; Nilsen, R.; Svendsen, H. F.; Julissen, O. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 630-634.
- 68 Maass, C. E.; Maass, O. *J. Am. Chem. Soc.* 1928, 50, 1352-1368.
- 69 MacGregor, R. J.; Mather, A. E. *Can. J. Chem. Eng.* 1991, 69, 1357-1366.
- 70 Meyer, E. „Untersuchungen zur Thermodynamik der Absorption von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , und  $\text{NH}_3$  in wässrigen, elektrolythaltigen Lösungen“, 2002, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 71 Morgan, O. M.; Maass, O. *Can. J. Res.* 1931, 5, 162-199.
- 72 Morgan, R. S. *J. Chem. Eng. Data* 1961, 6, 21-23.
- 73 Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- 74 Newall, H. E. *Problems and Control of Air-Pollution in: Proceedings of the International Congress on Air Pollution*, Reinhold Pub. Corp., New York, N.Y. 1955, 170-190.
- 75 NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- 76 Park, M. K.; Sandall, O. C. *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 166-168.

- 77 Patterson, C. S.; Busey, R. H.; Mesmer, R. E. *J. Solution Chem.* 1984, 13, 647-661.
- 78 Patterson, C. S.; Slocum, G. H.; Busey, R. H.; Mesmer, R. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982, 46, 1653-1663.
- 79 Pereda, S.; Thomsen, K.; Rasmussen, P. *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55, 2663-2671.
- 80 Pérez-Salado Kamps, Á. „Bestimmung chemischer Gleichgewichtskonstanten von Dissoziationsreaktionen in wässrigen Lösungen aus Messungen der elektromotorischen Kraft“, 1997, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 81 Pérez-Salado Kamps, Á. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 201-225.
- 82 Pérez-Salado Kamps, Á. persönliche Mitteilung.
- 83 Pérez-Salado Kamps, Á.; Balaban, A.; Jödecke, M.; Kuranov, G.; Smirnova, N. A.; Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 696-706.
- 84 Pérez-Salado Kamps, Á.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 1505-1513.
- 85 Pérez-Salado Kamps, Á.; Meyer, E.; Ermatchkov, V.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 230, 153-169.
- 86 Pérez-Salado Kamps, Á.; Xia, J.; Maurer, G. *AIChE J.* 2003, 49, 2662-2670.
- 87 Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268-277.
- 88 Pitzer, K. S.; Roy, R. N.; Silvester, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4930-4936.
- 89 Rabe, A. E.; Harris, J. F. *J. Chem. Eng. Data* 1963, 8, 333-336.
- 90 Rho, S.-W.; Yoo, K.-P.; Lee, J. S.; Nam, S. C.; Son, J. E.; Min, B.-M. *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 1161-1164.
- 91 Rogers, P. S. Z.; Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 2886-2895.
- 92 Rogers, W. J.; Bullin, J. A.; Davison, R. R. *AIChE J.* 1998, 44, 2423-2430.
- 93 Rumpf, B. „Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen“, 1992, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 94 Rumpf, B.; Maurer, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993, 97, 85-97.
- 95 Rumpf, B.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1992, 81, 241-260.
- 96 Rumpf, B.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 91, 113-131.
- 97 Rumpf, B.; Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1780-1789.
- 98 Rumpf, B.; Weyrich, F.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 83, 253-260.
- 99 Rumpf, B.; Weyrich, F.; Maurer, G. *Thermochim. Acta* 1997, 303, 77-91.
- 100 Saul, A.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1987, 16, 893-901.
- 101 Schomburg, G. *Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*, 2. Aufl., Deerfield Beach, Fl., 1987.
- 102 Scott, W. D.; McCarthy, J. L. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1967, 6, 40-48.
- 103 Sedov, N. V. *Nauch.-Tekh. Inform. Byull. Nauch. Inst. po Udobren. i Insektofungisidam (USSR)* 1957, 5-6, 79-104.
- 104 Shen, K.-P.; Li, M.-H. *J. Chem. Eng. Data* 1992, 37, 96-100.
- 105 Shokin, I. N.; Egorkin, I. M.; Khaitovich, M. I. *Trudy MHTI Mendeleeva (USSR)* 1938, 3-4, 11-27.

- 106 Siddiqi, M. A.; Krissmann, J.; Lucas, K. J. *Chem. Thermodyn.* 1997, 29, 395-400.
- 107 Siddiqi, M. A.; Krissmann, J.; Peters-Gerth, P.; Luckas, M.; Lucas, K. J. *Chem. Thermodyn.* 1996, 28, 685-700.
- 108 Sidi-Boumedine, R.; Horstmann, S.; Fischer, K.; Provost, E.; Fürst, W.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 218, 85-94.
- 109 Silkenbäumer, D.; Rumpf, B.; Lichtenthaler, R. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3133-3141.
- 110 Smith, A. L. *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra*, Second Edition, The Coblenz Society: Kirkwood, MO, 1982.
- 111 Smith, W. T.; Parkhurst, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1922, 44, 1918-1927.
- 112 Speyer, D. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern (in Bearbeitung).
- 113 Szarawara, J. *Chem. Stosowana* 1961, 3, 395-425.
- 114 Terres, E.; Hahn, E. *Das Gas- und Wasserfach, J. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* 1927, 15, 339-343.
- 115 Tokunaga, J. *J. Chem. Eng. Data* 1974, 19, 162-165.
- 116 Van Berkum, J. G.; Diepen, G. A. M. *J. Chem. Thermodyn.* 1979, 11, 317-334.
- 117 Vanderzee, C. E.; Noll, L. A. *J. Chem. Thermodyn.* 1983, 15, 1015-1019.
- 118 Vosolsobe, J.; Simecek, A.; Michalek, J.; Kadlec, B. *Chem. Prum.* 1965, 15, 401-404.
- 119 Weyrich, F. „Untersuchungen zum kalorischen Verhalten von Gemischen aus Ammoniak, Kohlendioxid, starken Elektrolyten und Wasser“, 2000, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 120 Weyrich, F.; Rumpf, B.; Maurer, G. *Thermochim. Acta* 2000, 359, 11-22.
- 121 Xia, J. „Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wäßrigen Lösungen“, 1998, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 122 Xia, J.; Pérez-Salado Kamps, Á.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 2003, 207, 23-34.
- 123 Xu, G.-W.; Zhang, C.-F.; Qin, S.-J.; Gao, W.-H.; Liu, H.-B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 1473-1477.
- 124 Young, C. L. 1983, *Solubility Data Series*, Vol. 12. Pergamon, Oxford.
- 125 Ziprian, J. „Dampf-Flüssig-Gleichgewichte wässriger Elektrolytmischungen mit flüchtigen Komponenten“, 2005, Dissertation, Universität Karlsruhe.

Folgende Studienarbeit lieferte einen Beitrag zu der vorliegenden Arbeit:

Scherer, Michael „Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Methyldiethanolamin und/oder Piperazin mithilfe der Headspace-Gaschromatographie“, 2003, Technische Universität Kaiserslautern.



## **Lebenslauf**

Geburtsdatum:	9. April 1977
Geburtsort:	Sankt-Petersburg (Russland)
Familienstand:	verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit:	russisch
<b>Schulbildung:</b>	
1984 – 1994	Grundschule und Gymnasium Sankt-Petersburg /Russland Abschluss: Allgemeine russische Hochschulreife
<b>Studium:</b>	
Sept. 1994 – Juni 1999	Studium an der Staatlichen Universität Sankt-Petersburg Studiengang: Chemie Vertiefungsrichtung: Physikalische Chemie Abschluss: Dipl.-Chem.
<b>Berufliche Tätigkeiten:</b>	
Juli 1999 – Dez. 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Staatlichen Universität Sankt-Petersburg (Prof. Dr.-Chem. N. A. Smirnova)
Jan. 2000 – Febr. 2000	DAAD – Stipendiat am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern (Prof. Dr.-Ing. G. Maurer)
März 2000 – Juni 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Staatlichen Universität Sankt-Petersburg (Prof. Dr.-Chem. N. A. Smirnova)
Seit Juli 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern (Prof. Dr.-Ing. G. Maurer)
Juli 2000 – Ende Dezember 2000	Landesmittel-Stipendiat (Kapitel 1513)
Juli 2000 – Ende Juni 2002	Stipendiat der Max-Buchner-Stiftung der DECHEMA