

**Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten der Systeme
(CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O), (CH₄ + organische Lösungsmittel)
und das L_w-H-V-Gleichgewicht des Systems (CH₄ + H₂O)**

Vom Fachbereich

Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Arne Böttger

aus

Lübeck

Kaiserslautern 2009

D 386

**Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten der Systeme
(CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O), (CH₄ + organische Lösungsmittel)
und das L_w-H-V-Gleichgewicht des Systems (CH₄ + H₂O)**

Vom Fachbereich

Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Arne Böttger

aus

Lübeck

Eingereicht am: 26. November 2008

Mündliche Prüfung am: 20. März 2009

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. H.-J. Bart

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

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Hasse

Dekan: Prof. Dr.-Ing. S. Rippberger

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.

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

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, besonders Frau Monika Reim und Herrn Berthold Mrawek, die mit ihrer Hilfsbereitschaft diese Arbeit unterstützten.

Besonderer Dank gilt meiner Mutter, meinem Vater, Katharina und Thore für ihre Liebe und Verständnis.

Burghausen, im März 2009

Arne Böttger

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes und Definitionen.....	IV
Abstract	IX
1 Einleitung	1
2 Thermodynamische Grundlagen	4
2.1 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts.....	4
2.2 Thermodynamische Ansätze	8
2.2.1 G^E -Ansatz von Pitzer.....	8
2.2.2 Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase.....	12
2.2.3 Dampfdruck und molares Volumen der reinen Lösungsmittel	12
2.2.4 Partielle molare Volumina $v_{i,LM}^\infty$	13
2.2.5 Henrysche Konstanten $H_{i,LM}^{(m)}(T)$	13
2.3 Physikalische Gaslöslichkeiten	14
2.4 Chemische Gaslöslichkeiten	15
3 Grundlagen zu den Untersuchungen an Gashydraten	18
3.1 Einleitung	18
3.2 Struktur der Gashydrate	26
3.3 Thermodynamisches Modell.....	29
3.3.1 Die chemische Potentialdifferenz in der Hydratphase	30
3.3.2 Die chemische Potentialdifferenz in der wässrigen Phase.....	33
4 Versuchsaufbau und – durchführung	36
4.1 Messprinzip	36
4.2 Versuchsanlage	37
4.2.1 Übersicht über die Versuchsanlage	37
4.2.2 Versuchszelle	38
4.2.3 Temperaturmessung	39
4.2.4 Druckmessung.....	39
4.3 Versuchsvorbereitung.....	40
4.3.1 Reinigung der Lösungsmittel und Herstellen der Lösungsmittelmischungen .	40
4.3.2 Befüllen der Versuchsanlage mit dem Lösungsmittel.....	40
4.4 Versuchsdurchführung	40

4.4.1	Befüllen der Zelle mit Gas und Lösungsmittel	40
4.4.2	Bestimmung des Löslichkeitsdruckes	42
5	Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in organischen Lösungsmitteln	43
5.1	Einleitung	43
5.2	Untersuchungen am System (Methan + Petroleumbenzin).....	44
5.2.1	Ergebnisse	44
5.2.2	Modellierung	45
5.3	Untersuchungen am System (Methan + 1-Oktanol).....	51
5.3.1	Ergebnisse	51
5.3.2	Modellierung	53
5.3.3	Vergleich mit Literaturangaben	60
5.4	Untersuchungen am System (Methan + n-Hexan).....	61
5.4.1	Ergebnisse	61
5.4.2	Modellierung	62
5.4.3	Vergleich mit Literaturangaben	68
5.5	Untersuchungen am System (Methan + n-Dodekan).....	69
5.5.1	Ergebnisse	69
5.5.2	Modellierung	70
5.5.3	Vergleich mit Literaturangaben	75
6	Untersuchungen am System (Methan + Wasser).....	76
6.1	Löslichkeit von CH ₄ in H ₂ O.....	76
6.1.1	Ergebnisse	76
6.1.2	Modellierung	77
6.2	L _w -H -V-Phasengleichgewicht im System (Methan + Wasser).....	81
6.3	Modellierung	82
6.4	Vergleich mit Literaturangaben	87
7	Untersuchungen zur Löslichkeit von CO ₂ /H ₂ S in wässrigen, aktivierten Aminlösungen	90
7.1	Untersuchungen am System (Kohlendioxid + Amin A + Amin B + Wasser).....	90
7.1.1	Ergebnisse	90
7.2	Untersuchungen am System (CO ₂ + Amin C + Amin B + H ₂ O).....	95
7.2.1	Ergebnisse	95
7.3	Untersuchungen am System H ₂ S + Amin A + Amin D + H ₂ O.....	99
7.3.1	Vorbemerkungen.....	99
7.3.2	Ergebnisse	99

8	Untersuchungen am System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$).....	102
8.1	Ergebnisse	103
8.2	Modellierung	107
8.3	Vergleich mit Literaturangaben	115
	Zusammenfassung.....	117
A	Ergänzungen zur Modellierung	119
A.1	Dampfdruck und Siededichte von reinem Wasser	119
A.2	Siededichte der reinen Lösungsmittel	120
A.3	Debye-Hückel-Parameter	120
A.4	Henrysche Konstanten.....	121
A.5	Partielle molare Volumina.....	121
A.6	Die zweiten Virialkoeffizienten	122
B	Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen.....	124
B.1	Verwendete Chemikalien	124
B.2	Experimentelle Bestimmung der Dichten der verwendeten Lösungsmittel/-gemische	125
B.3	Experimentelle Unsicherheiten	128
B.4	Fehlerrechnung	132
B.4.1	Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Henryschen Konstante	134
B.4.2	Experimentelle Unsicherheiten bei der Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in organischen Lösungsmitteln nach der volumetrischen Betrachtung.....	135
	Literaturverzeichnis.....	136

Formelzeichen, Abkürzungen, Indizes und Definitionen

Lateinische Buchstaben

a	Aktivität
a_1, \dots, a_6	Koeffizienten in Gl. (A1), (A4)
A	Koeffizienten in der Gleichung (48), (A8)
A_φ	Debye-Hückel-Parameter in Gl. (29)
b	Koeffizienten in Gl. (A9)
b	Konstante im modifizierten Debye-Hückel-Term in Gl. (27)
b_1, \dots, b_6	Koeffizienten in Gl. (A2)
B	Koeffizienten in der Gleichung (48)
B	zweiter Virialkoeffizient
c	Koeffizienten in Gl. (A9)
C	Koeffizienten in der Gleichung (48)
C_{ij}	Langmuir-Konstante
d	Koeffizienten in Gl. (A9)
D	Koeffizienten in der Gleichung (48)
E	Koeffizienten in der Gleichung (48)
f	Fugazität
f(I)	von Pitzer empirisch modifizierter Debye-Hückel-Term
G	Gibbssche Energie
h	partielle molare Enthalpie
H	Enthalpie
$H_{i,LM}$	Henrysche Konstante für die Löslichkeit des Gases i im Lösungsmittel
I	Ionenstärke
K	chemische Gleichgewichtskonstante
m	Molalität
\bar{m}	pauschale (stöchiometrische) Molalität
\tilde{m}	Masse
M	Molmasse
M_W^*	relative Molmasse des Wassers geteilt durch 1000 ($M_W^* = 0,01801528$)
n	Molzahl
N	Anzahl der Messungen
p	Druck
R	Reaktion r ($r = 1, 2, \dots$)
R_D	mittlerer Trägheitsradius
t	Zeit
T	absolute Temperatur

U_1, \dots, U_9	Koeffizienten in Gl. (A3)
v	molares Volumen
v^+	charakteristisches molares Volumen
V	Volumen
w_{ij}	Potentialfunktion
X_A, X_E	Verdrängerstellungen zu Beginn/Ende der Versuche
y	Molanteil (Gasphase)
z	Ladungszahl
z	Realgasfaktor

Griechische Buchstaben

α	Konstante in Gl. (30)
$\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
Δ	Differenz
Δ	Fehler
ϵ_W	relative dielektrische Konstante von Wasser
λ	osmotischer Koeffizient
γ	Aktivitätskoeffizient
η_{ij}	Assoziationsparameter
φ	Fugazitätskoeffizient
μ	Dipolmoment
μ	chemisches Potential
$\mu_{i,j,k}$	ternäre Wechselwirkungsparameter in Pitzers Gleichung
v	stöchiometrischer Faktor
v_i	Anzahl der Hohlräume des Typs i im Wassermolekül
θ	s. Gl. (A3), (A5)
θ_{ij}	Besetzungsgrad der Hohlräume des Gashydrats
ρ	spezifische Dichte
ρ'_W	spezifische Dichte von reinem, flüssigem Wasser im Siedezustand
ξ	Reaktionslaufzeit

Chemische Formeln

CO_2	Kohlendioxid
CH_4	Methan
C_6H_{14}	n-Hexan
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	n-Dodekan
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	1-Oktanol
HCO_3^-	Bicarbonation
CO_3^{2-}	Carbonation
H_2O	Wasser
H^+	Wasserstoffion
OH^-	Hydroxidion
H_2S	Schwefelwasserstoff
N_2	Stickstoff

Abkürzungen

Konz.	Konzentration
LM	Lösungsmittel
MDEA	N-Methyldiethanolamin
MDEAH^+	protoniertes N-Methyldiethanolamin
PIPH_2	Piperazin
PIPH_3^+	protoniertes Piperazin
PIPH_4^{2+}	diprotoniertes Piperazin
PIPHCOO^-	Piperazincarbamat
$\text{PIPH}_2^+\text{COO}^-$	protoniertes Piperazincarbamat
$\text{PIP}(\text{COO}^-)_2$	Piperazindicarbamat
PB	Petroleumbenzin
WW	Wechselwirkungen

Tiefgestellte Indizes

–	Anion
+	Kation
c	kritische Größe
FP	Gefrierpunkt
G	Gas
HC	Kohlenwasserstoff
i	Komponente i
id. Gas	ideales Gas
j	Komponente j
k	Komponente k
LM	Lösungsmittel
max	maximal
R	Reaktion R
rein	reine Komponente
W	Wasser

Hochgestellte Indizes

'	flüssige Phase
∞	Zustand bei unendlicher Verdünnung im reinen Lösungsmittel
"	gasförmige Phase
(m)	Molalitätsskala
°	Referenzzustand
◦	Standardzustand
β	metastabile Modifikation des unbesetzten Hydratgitters
calc	berechnete Größe
E	Exzessgröße
exp	experimentell ermittelte Größe
H	Hydratphase
Ref	Referenzzustand
rein	reine Komponente
S	im Siedezustand
W	wässrige Phase

Konstanten:

m°	Referenzmolalität	$m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$
p°	Standarddruck	$p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$
T°	Standardtemperatur	$T^\circ = 298,15 \text{ K}$
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\varepsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}$
π	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:

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

mittlere relative Abweichung:

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

Abstract

Natural gas hydrates are supposed to be the next generation of premium fuel reservoir for this century. Sloan [77] states three reasons for this: (1) “while we wish to use hydrogen (H_2) as fuel, one is economically restricted from obtaining it by reforming light hydrocarbons”, (2) “gas in relative comparison to oil and coal produces less carbon dioxide in terms of ecology aspects”, and (3) “liquid fuels are better used as feedstocks for petrochemicals”.

The discovery of hydrate formation in pipelines of Hammerschmidt [29] in 1934 led to developments preventing the hydrate formation by using inhibitors, such as alcohols. Intense research was conducted by the oil and gas industry due to the fact that these compounds were responsible for plugging natural gas pipelines.

The object of this work is to define a thermodynamic framework in order to define a process for drilling the ocean's methane hydrates by solving the methane hydrate reservoir in an organic solute like n-hexane.

Gas solubility data for organic solutes are relatively scarce, so the main object of this work is to provide reliable solubility data for developing a process by drilling the methane hydrates from the bottom of the oceans due to solubility in an appropriate organic solute. For this reason, experimental investigations have been undertaken for non-building hydrate components like n-hexane, n-dodecane, 1-octanol and petroleum fraction to receive detailed information about their solubility behaviour. The solubility of methane in these organic solutes was determined for temperatures from 273, 2 to 293 K and pressures up to 10 MPa. The solubility of methane in water and the three phase L_W -H-V-Equilibrium of the system ($CH_4 + H_2O$) were also investigated in the present work.

A thermodynamic model for the L_W -H-V-Equilibrium of the system ($CH_4 + H_2O$) has been extended based on the work of Van der Waals, Platteuw [88] and Parrish, Prausnitz [53] to correlate the experimental data with these calculations. The vapour phase non-ideality in the gas phase were taken into account by calculating the fugacities in the gas mixture by using an equation of state, where the parameters can be related directly to intermolecular forces, e.g. the virial equation of state truncated after the second virial coefficient. The non-reality in the liquid phase was taken into account by using a modified Pitzer's [61] equation for the excess Gibbs energy.

Aqueous activated alkanolamine solutions of *N*-methyldiethanolamine (MDEA) and piperazine (PIPH₂) are widely used in the chemical industry for selectively removing sour

gases such as hydrogen sulfide from gaseous effluents also containing carbon dioxide. In such amine solutions, the sour gases are (predominantly) chemically and physically absorbed. Due to the large differences in chemical reaction rates of the single gases the absorption of carbon dioxide is kinetically hindered, thus leads to a further development of process modifications in order to increase the selective absorption of hydrogen sulfide by adding modifiers (usually primary or secondary amines) to the aqueous MDEA solution. Piperazine (PIPH₂) is a commonly used modifier.

The process design of such separation techniques requires reliable equilibrium data as the deviation from equilibrium provides the driving force in that kinetically controlled process.

New experimental data are presented in the present work for the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of methyldiethanolamine and piperazine (2 molal MDEA + 2 molal piperazine, 4 molal MDEA + 2 molal piperazine, 8 molal MDEA + 2 molal piperazine), at (313, 333, 353 and 393) K, and pressures up to 10,5 MPa. The solubility measurements in the high gas loading region (chemical + physical absorption) presented here were carried out in a thermostated high-pressure cell (material = stainless steel; volume = about 30 cm³) with sapphire windows on both ends.

A thermodynamic model [24, 57, 56] for describing the vapour-liquid equilibrium for the system (carbon dioxide + methyldiethanolamine + piperazine + water) which applies the Pitzer's molality scale based equation for describing the Gibbs excess energy of the aqueous phase for calculating the activity coefficients of the molecular and ionic species is revised and extended using the new experimental results of this work.

1 Einleitung

Gashydrate, welche auch als Clathrate (lat: clathratus = vergittert) bezeichnet werden, sind nicht-stöchiometrische Verbindungen aus einem oder mehreren Gasen und Wasser. Sie kommen weltweit in der Tiefsee und Permafrost-Gebieten bei erhöhten Drücken und niedriger Temperatur vor. Methanhydrate bilden die mengenmäßig bedeutendste Form von Gashydraten. Das Vorkommen natürlicher Methanhydratlagerstätten und die Entwicklung wirtschaftlicher Abbaumethoden zur Nutzung dieses bedeutenden Energiereservoirs sind die Grundlage für eine zukünftige Nutzung als potentielle Energiequelle.

In der vorliegenden Arbeit werden Möglichkeiten zur Förderung der Methanhydrate in Hinsicht auf die Löslichkeit von Methan in organischen Lösungsmitteln untersucht. Die thermodynamische Grundlage dieser potentiellen Fördermöglichkeit bilden experimentelle und theoretische Untersuchungen des V-L- und des L_w-H-V-Phasengleichgewichtes des Systems (CH₄ + H₂O) sowie Löslichkeitsmessungen der Systeme (CH₄ + organisches Lösungsmittel). Anhand dieser Messungen und der thermodynamischen Modellierungen dieser Systeme lassen sich wissenschaftliche Erkenntnisse für eine potentielle Eignung dieses Verfahrens zum Abbau von Methanhydraten mittels organischer Lösungsmitteln folgern.

Für die Modellierung der Phasengleichgewichte des Systems (CH₄ + H₂O) unter Hydratbedingungen wurde ein von Van der Waals und Platteeuw [88] entwickeltes und von Parrish und Prausnitz [53] modifiziertes thermodynamisches Modell mit Erkenntnissen des V-L-Gleichgewichtes des System (CH₄ + H₂O) der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt. Die experimentellen Untersuchungen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts der Systeme (CH₄ + organisches Lösungsmittel) wurden für die flüssige Phase mit einem von Edwards et al. [23] modifizierten G^E-Ansatz von Pitzer [61] korreliert. Die Wechselwirkungen in der Gasphase wurden mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen technischen Virialgleichung berechnet.

Die Kenntnis der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten bzw. flüssigen Gemischen ist für die Auslegung thermischer Trennverfahren (z.B. von Absorptionsanlagen) von grundlegender Bedeutung. Je nach den zwischen Gas und Lösungsmittel wirkenden Bindungskräften wird zwischen zwei Arten der Gaslöslichkeit unterschieden: der physikalischen und der chemischen Gaslöslichkeit.

Bei der physikalischen Lösung eines Gases (Physisorption) geht dieses mit der Flüssigkeit keine feste Bindung ein, sondern wird aufgrund zwischenmolekularer Wechselwirkungen

(z.B. van der Waals Kräfte) in der Flüssigkeit gelöst. Ein Beispiel für die physikalische Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ist die Lösung von Sauerstoff in Wasser. In der vorliegenden Arbeit wird die physikalische Löslichkeit von Methan in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (1-Oktanol, n-Dodekan, n-Hexan und Petroleumbenzin) untersucht. Diese Lösungsmittel werden nach Sloan [77] als sog. Nicht-Hydratbildner bezeichnet, d.h. sie gehen mit Wasser unter hohem Druck und niedriger Temperatur keine Hydratverbindung ein. Die vorliegenden Untersuchungen, die auch Gaslöslichkeitsmessungen von Methan in Wasser und das Phasengleichgewicht von Methan und Wasser unter Hydratbedingungen beinhalten, stellen eine Grundlage für eine potentielle Verfahrensentwicklung zur Förderung von Methan aus Methanhydrat mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels dar.

Bei der chemischen Gaslöslichkeit (Chemisorption) geht das gelöste Gas mit dem Lösungsmittel eine chemische Bindung ein. Ein Beispiel ist die Löslichkeit saurer Gase in wässrigen, alkalischen Karbonatlösungen (z.B. bei der Entfernung von CO_2 aus Synthesegasen). In der flüssigen Phase werden die gelösten Gase aufgrund von chemischen Reaktionen in ionische Spezies überführt. Die chemische Wäsche von kohlendioxid- und/bzw. schwefelwasserstoffhaltigen Gasströmen mit wässrigen Aminlösungen (z.B. von N-Methyldiethanolamin: MDEA, einem tertiären Amin) wird in zahlreichen Prozessen der chemischen Industrie, z.B. bei der Entschwefelung von Erdgas und bei der Entfernung von Kohlendioxid aus dem Kreisgas zur Herstellung von Ethylenoxid, eingesetzt. Das basische Amin absorbiert die sauren Gase, die „chemisch“ gelöst werden, d.h. sie werden in ionische Spezies (z.B. Bikarbonat, Bisulfid) überführt. Bei der Entfernung aller „sauren“ Gase sind die Waschverfahren überwiegend gleichgewichtsbestimmt. In gleichgewichtsbestimmten Verfahren sind die erforderlichen Verweilzeiten dann vergleichsweise hoch, wenn die chemische Reaktionen nur langsam ablaufen (z.B. bei der Bildung von Bikarbonat aus Kohlendioxid in wässrigen Lösungen). In kinetisch bestimmten Verfahren nutzt man die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mehrerer beteiligter Reaktionen aus, um eine selektive Abtrennung zu erreichen. Ein Beispiel ist die Absorption von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff aus Abgasen mit wässrigen Aminlösungen, bei der in einer Kurzzeitwäsche Schwefelwasserstoff und andere schwefelhaltige Nebenkomponenten (z.B. Mercaptane, Karbonsulfid, Thiofuran) weitgehend selektiv entfernt werden können. Soll die Absorption von Kohlendioxid beschleunigt werden, so werden wässrige MDEA-Lösungen durch Zugabe eines sog. Modifiers (z.B. Piperazin: PIPH_2) aktiviert. Diese im Allgemeinen primären oder sekundären Amine reagieren mit Kohlendioxid unter Bildung sog. Karbamate.

Für die Auslegung gleichgewichtsbestimmter Absorptionsverfahren ist die Kenntnis des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts eine unverzichtbare Grundlage. Bei der Auslegung eines kinetisch bestimmten Verfahrens ist die Abweichung vom Gleichgewichtszustand die Triebkraft für die Kinetik der chemischen Reaktion. Deshalb ist auch beim Basic Engineering kinetisch bestimmter Absorptionsverfahren die Kenntnis des Gleichgewichts eine wesentliche Voraussetzung.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in wässrigen, aktivierten Aminlösungen vorgestellt.

Die experimentellen Ergebnisse zur Löslichkeit von Kohlendioxid in der wässrigen Lösungen der Amine A und B und der Amine C und B sowie die Untersuchungen zur Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in wässrigen Lösungen der Amine A und D waren Teil eines Industriekooperation mit der BASF AG, Ludwigshafen. Diese Amine sind aufgrund einer Geheimhaltungsvereinbarung mit der BASF AG zurzeit noch nicht spezifizierbar.

Die experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid im System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) im Hochdruckbereich der vorliegenden Arbeit sowie die Messungen von Speyer [81] im Bereich niedriger Beladungen dienten zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz für das System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Mit den Parametrisierungen der Untersysteme ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$) und ($\text{CO}_2 + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) von Ermatchkov [24] wurde das von Pérez-Salado Kamps entwickelte Modell [57] erweitert und die Vorhersageergebnisse verbessert.

2 Thermodynamische Grundlagen

2.1 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts

Koexistieren zwei Phasen (flüssig: ', gasförmig: ") im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind folgende Bedingungen erfüllt:

$$\text{Thermisches Gleichgewicht: } T' = T'' \quad (1)$$

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht: } p' = p'' \quad (2)$$

$$\text{Stoffliches Gleichgewicht: } \mu_i' = \mu_i'' \quad (3)$$

Laufen darüber hinaus chemische Reaktionen in der flüssigen Phase ' ab, so gilt für jede Reaktion R als Bedingung für das chemische Gleichgewicht:

$$\text{Chemisches Gleichgewicht: } \sum_{i=1}^N \nu_{i,R} \cdot \mu_i' = 0 \quad (4)$$

Dabei bedeuten: T die Temperatur, p der Druck, μ_i das chemische Potential der Komponente i, $\nu_{i,R}$ der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion R und N die Anzahl der Komponenten in der flüssigen Phase.

Die Formulierung der physikalischen und chemischen Gleichgewichtsbedingungen setzt die Kenntnis der chemischen Potentiale μ_i aller in den Phasen auftretenden Komponenten i voraus.

Die intensive Zustandsgröße chemisches Potential der Komponente i, μ_i ist die partielle molare Gibbsche Energie:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5)$$

Es sind zahlreiche weitere Definitionen des chemischen Potentials bekannt. Dieser Definition kommt in der Thermodynamik der Phasengleichgewichte jedoch eine besondere Bedeutung zu, da die intensiven Zustandsgrößen p und T messtechnisch einfach zu bestimmen sind.

Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials bei konstanter Temperatur T und konstanter Zusammensetzung n_i gilt:

$$[d\mu_i = v_i dp]_{T, n_j} \quad (6)$$

Für ein reines ideales Gas erhält man deshalb:

$$\left[d\mu_i = \frac{RT}{p_i} dp = RT d \ln p_i \right]_{T, n_j} \quad (7)$$

$$\mu_i(T, p) = \mu_i(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (8)$$

bzw. für das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung aus idealen Gasen:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (9)$$

Nach Lewis [12] wird für ein reales Fluid der Partialdruck p_i durch die Fugazität f_i ersetzt, die im Sonderfall des idealen Gases gleich dem Partialdruck p_i ist. Man erhält also:

$$\mu_i''(T, p, y_i) - \mu_i(T, p^\circ)_{\text{rein, ideales Gas}} = RT \ln \left(\frac{f_i''(T, p, y_i)}{p^\circ} \right) \quad (10)$$

mit

$$f_i'' = y_i \cdot p \cdot \varphi_i'', \quad (11)$$

φ_i'' ist der Fugazitätskoeffizient der Komponente i .

Für die Formulierung des chemischen Potentials einer Komponente i in der flüssigen Phase μ_i' ist die Verwendung verschiedener Referenzzustände üblich. Allgemein wird das chemische Potential dabei in einen Beitrag im Referenzzustand und einen Abweichungsterm, der den Unterschied des chemischen Potentials der Spezies in der realen Mischung zum gewählten Referenzzustand beschreibt, aufgeteilt:

$$\mu_i'(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{Ref}}(T, p^{\text{Ref}}, x^{\text{Ref}}) + RT \ln a_i(T, p, x_j) \quad (12)$$

Das chemische Potential der Lösungsmittel (Wasser bzw. organisches Lösungsmittel) wird üblicherweise nach Raoult normiert, d.h. als Referenzzustand wird die reine Flüssigkeit bei der Temperatur T und dem Druck p der flüssigen Mischung gewählt:

$$\mu'_{LM}(T, p, x_j) = \mu_{LM}(T, p)_{\text{rein liqu.}} + RT \ln a_{LM}(T, p, x_j). \quad (13)$$

Das chemische Potential des reinen, flüssigen Lösungsmittels $\mu_{LM}(T, p)_{\text{rein liqu.}}$ lässt sich ausgehend vom chemischen Potential des Lösungsmittels als reines, ideales Gas bei der Temperatur T und dem Standarddruck p^0 unter Berücksichtigung von zwei Abweichungstermen schreiben:

$$\mu_{LM}(T, p)_{\text{rein liqu.}} = \mu_i(T, p^0)_{\text{rein, ideales Gas}} + RT \ln \left(\frac{p_{LM}^s \cdot \phi_{LM}^s}{p^0} \right) + \int_{p_{LM}^s}^p v_{LM}^{\text{rein liqu.}} \cdot dp \quad (14)$$

Mit dieser Normierung folgt aus der Phasengleichgewichtsbeziehung (3) für das Lösungsmittel das erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$p_{LM}^s \cdot \phi_{LM}^s \cdot \exp \left(\frac{\int_{p_{LM}^s}^p v_{LM}^{\text{rein liqu.}} \cdot dp}{RT} \right) \cdot a_{LM} = p \cdot y_{LM} \cdot \phi_{LM}'' \quad (15)$$

Der Exponentialterm wird als Poynting-Korrektur bezeichnet. Da die Abhängigkeit des partiellen molaren Volumens $v_{LM}^{\text{rein liqu.}}$ vom Druck i.d.R. sehr gering ist, wird sie häufig (und auch in der vorliegenden Arbeit) vernachlässigt. Damit folgt:

$$p_{LM}^s \cdot \phi_{LM}^s \cdot \exp \left(\frac{v_{LM}^{\text{rein liqu.}} (p - p_{LM}^s)}{RT} \right) \cdot a_{LM} = p \cdot y_{LM} \cdot \phi_{LM}'' \quad (16)$$

Das chemische Potential eines gelösten Stoffes (z.B. eines Gases oder einer ionischen Spezies) wird üblicherweise nach Henry normiert, wobei ein sog. hypothetischer Referenzzustand bei der Temperatur T und dem Druck p der Mischung gewählt wird.

$$\mu_i(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{Ref}}(T, p, x_i^{\text{Ref}}) + RT \ln a_i(T, p, x_j) \quad (17)$$

Häufig wird die Konzentration eines gelösten Stoffes mit Hilfe der Molalität ausgedrückt.

In dem i.d.R. gewählten Referenzzustand erfährt die gelöste Komponente i bei einer Standardkonzentration von $m_i^0 = 1 \text{ mol}/(\text{kg Lösungsmittel})$ im Lösungsmittel die gleichen Wechselwirkungen wie bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel ($m_i \rightarrow 0$):

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i(T, p, m_i \xrightarrow{\text{Konz.}} m_i^0 \text{ im LM}, m_i \xrightarrow{\text{WW}} 0 \text{ im LM}) = \mu_{i,\text{LM}}^\infty(T, p) \quad (18)$$

Für einen gelösten Stoff wird dann der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i^{(m)}$ auf der Molalitätsskala verwendet:

$$a_i = \gamma_i^{(m)} \cdot \frac{m_i}{m_i^0}. \quad (19)$$

Damit folgt aus der Gleichgewichtsbeziehung (3) zwischen den koexistierenden Phasen für ein in einem Lösungsmittel gelöstes Gas:

$$p^0 \cdot \exp\left[\frac{\mu_{i,\text{LM}}^\infty(T, p_W^s) - \mu_i(T, p^0)_{\text{rein, ideales Gas}}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_{\text{LM}}^s}^p v_{i,\text{LM}}^\infty \cdot dp\right] \cdot \frac{m_i}{m_i^0} \cdot \gamma_i^{(m)} = p \cdot y_i \cdot \phi_i'', \quad (20)$$

bzw.

$$H_{i,\text{LM}}^{(m)}(T, p) \cdot \frac{m_i}{m_i^0} \cdot \gamma_i^{(m)} = p \cdot y_i \cdot \phi_i'' \quad (21)$$

Die Größe $v_{i,\text{LM}}^\infty$ ist das partielle molare Volumen des gelösten Gases i in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel.

Die Gleichungen (20) und (21) werden als erweitertes Henrysches Gesetz bezeichnet. $H_{i,\text{LM}}^{(m)}(T, p)$ ist die Henrysche Konstante für die Löslichkeit des Gases i im Lösungsmittel bezüglich der Molalitätsskala.

Sie lässt sich in einen temperaturabhängigen Teil (d.h. die Henrysche Konstante beim Dampfdruck des Lösungsmittels)

$$H_{i,\text{LM}}^{(m)}(T) = p^0 \cdot \exp\left[\frac{\mu_{i,\text{LM}}^\infty(T, p_{\text{LM}}^s) - \mu_i(T, p^0)_{\text{rein, ideales Gas}}}{RT}\right] \quad (22)$$

und in einen druckabhängigen Term aufteilen:

$$\exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_{i,LM}^s}^p v_{i,LM}^\infty \cdot dp\right]. \quad (23)$$

Dieser Ausdruck wird als Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur bezeichnet. Die Druckabhängigkeit des partiellen molaren Volumen $v_{i,LM}^\infty$ wird i.d.R. (und auch in der vorliegenden Arbeit) vernachlässigt. Damit folgt:

$$H_{i,LM}^{(m)}(T, p) = H_{i,LM}^{(m)}(T) \cdot \exp\left[\frac{v_{i,LM}^\infty (p - p_{i,LM}^s)}{RT}\right] \quad (24)$$

In Analogie zum Raoultischen Gesetz kann die Henrysche Konstante $H_{i,LM}^{(m)}(T)$ als Dampfdruck der pseudoreinen Flüssigkeit interpretiert werden.

2.2 Thermodynamische Ansätze

2.2.1 G^E -Ansatz von Pitzer

Die Aktivitäten des Lösungsmittels (hier am Beispiel Wasser) und die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe werden in der vorliegenden Arbeit mit einem von Pitzer 1973 [61, 62] entwickelten und von Edwards et al. [23] modifizierten Ansatz für die Gibbsche Exzessenergie berechnet. Der Ansatz ist in Anlehnung an die Virialgleichung eine Reihenentwicklung (Virialentwicklung), die nach dem dritten Glied abgebrochen wird:

$$\frac{G^E}{n_w \cdot RT \cdot M_w^*} = f(I) + \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} \cdot \lambda_{ij}(I) + \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} \frac{m_i}{m^o} \frac{m_j}{m^o} \frac{m_k}{m^o} \cdot \mu_{ijk} \quad (25)$$

darin ist M_w^* definiert als: $M_w^* = \frac{M_w \cdot m^o}{1000 \text{ g/kg}}$. (26)

Der erste Summand $f(I)$ repräsentiert einen von Pitzer erweiterten empirischen Debye-Hückel-Term zur Berücksichtigung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen:

$$f(I) = -A_\phi \frac{4 \cdot I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}), \quad (27)$$

I ist die Ionenstärke:

$$I = 0,5 \cdot \sum_i \frac{m_i}{m^0} \cdot z_i^2 \quad (28)$$

und b ist eine numerische Konstante: $b = 1,2$. A_ϕ ist der sog. Debye-Hückel-Parameter für den osmotischen Koeffizienten:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi \cdot N_A \cdot \rho'_w \cdot m^0} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_w \cdot k \cdot T} \right)^{1,5} \quad (29)$$

Darin sind k die Boltzmann-Konstante, N_A die Avogadro-Konstante, e die Elementarladung ($e = 1,602177 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻²), ϵ_w die relative dielektrische Konstante und ρ'_w die spezifische Dichte von reinem, flüssigen Wasser im Siedezustand. Diese Dichte wird hier mit einer von Saul und Wagner [72] angegebenen Korrelationsgleichung berechnet (siehe Anhang A.1). Zur Berechnung der relativen dielektrischen Konstante ϵ_w von reinem Wasser wird in der vorliegenden Arbeit der Ansatz von Bradley und Pitzer [12] verwendet (siehe Anhang A.3).

Die Druckabhängigkeit des Debye-Hückel-Terms wird im hier interessierenden Druckbereich vernachlässigt (vgl. z.B. Pérez-Salado Kamps [56]).

Für die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten $\lambda_{ij}(I)$ gibt Pitzer einen von der Ionenstärke abhängigen, empirischen Ansatz an. Damit soll der Einfluss der kurzreichweitigen Kräfte zwischen den gelösten Spezies i und j erfasst werden:

$$\lambda_{ij}(I) = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2}{\alpha^2 I} \beta_{ij}^{(1)} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (30)$$

$\beta_{ij}^{(0)}$ und $\beta_{ij}^{(1)}$ sind binäre, temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter zwischen gelösten Spezies. Der Parameter α wird von Pitzer empirisch für 1:1 und 2:1 Elektrolyte als konstant angesetzt: $\alpha = 2,0$.

Die binären Wechselwirkungsparameter $\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$ sowie die ternären, temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter μ_{ijk} werden als symmetrisch angenommen:

$$\beta_{ij}^{(0)} = \beta_{ji}^{(0)} \quad (31)$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \beta_{ji}^{(1)} \quad (32)$$

$$\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik} = \mu_{jki} = \mu_{kij} = \mu_{kji} \quad (33)$$

Für den Exzessanteil des chemischen Potentials einer gelösten Spezies i gilt:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{IM} = RT \ln \gamma_i^{(m)} . \quad (34)$$

Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i^{(m)}$ einer gelösten Spezies i wird aus der Gibbschen Exzessenergie berechnet:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = \frac{1}{RT} \cdot \mu_i^E = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (35)$$

Bei Verwendung von Gleichung (25) für die Gibbsche Exzessenergie folgt:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{(m)} = & -A_\phi z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] + 2 \sum_{j \neq W} \frac{m_j}{m_o} \cdot \lambda_{ij}(I) \\ & - \frac{z_i^2}{\alpha^2 I^2} \left[1 - \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2}{2} I \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m_o} \frac{m_k}{m_o} \beta_{jk}^{(1)} \\ & + 3 \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{m_j}{m_o} \frac{m_k}{m_o} \mu_{ijk} \end{aligned} \quad (36)$$

Für den Aktivitätskoeffizienten des in einem organischen Lösungsmittel gelösten Gases Methan reduziert sich unter Berücksichtigung nur eines binären Wechselwirkungsparameters Gleichung (36) zu:

$$\ln \gamma_{CH_4}^{(m)} = 2 \frac{m_{CH_4}}{m_o} \beta_{CH_4,CH_4}^{(0)} \quad (37)$$

Das chemische Potential des Lösungsmittels (hier: Wasser) wird wie in Gleichung (13) beschrieben nach Raoult normiert, damit ergibt sich für den Exzessanteil des chemischen Potentials von Wasser:

$$\mu_{\text{W}}^{\text{E}} = \mu_{\text{W}} - \mu_{\text{W}}^{\text{IM}} = RT \ln \left(\frac{a_{\text{W}}}{a_{\text{W}}^{\text{IM}}} \right). \quad (38)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung erhält man für die Aktivität von Wasser in einer idealen Mischung, d.h. in einer Mischung, in der die gelösten Stoffe die gleichen Wechselwirkungen wie bei unendlicher Verdünnung in Wasser erfahren:

$$\ln a_{\text{W,IM}} = -M_{\text{W}}^* \cdot \sum_{i \neq \text{W}} \frac{m_i}{m^{\circ}}. \quad (39)$$

Aus der allgemeingültigen Beziehung für die Gibbssche Exzessenergie:

$$G^{\text{E}} = n_{\text{W}} \cdot \mu_{\text{W}}^{\text{E}} + \sum_{i \neq \text{W}} n_i \cdot \mu_i^{\text{E}} \quad (40)$$

folgt für die Aktivität von Wasser unter Berücksichtigung der Gleichungen (25) und (36):

$$\ln a_{\text{W}} = M_{\text{W}}^* \left\{ 2A_{\phi} \frac{I^{1,5}}{1 + b\sqrt{I}} - \sum_{i \neq \text{W}} \sum_{j \neq \text{W}} \frac{m_i}{m^{\circ}} \frac{m_j}{m^{\circ}} \left[\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \right. \\ \left. - 2 \sum_{i \neq \text{W}} \sum_{j \neq \text{W}} \sum_{k \neq \text{W}} \frac{m_i}{m^{\circ}} \frac{m_j}{m^{\circ}} \frac{m_k}{m^{\circ}} \cdot \mu_{ijk} - \sum_{i \neq \text{W}} \frac{m_i}{m^{\circ}} \right\} \quad (41)$$

Aus Gleichung (41) erhält man für die Aktivität eines organischen Lösungsmittels, in dem Methan gelöst ist, bei Berücksichtigung nur eines binären Wechselwirkungsparameters:

$$\ln a_{\text{LM}} = M_{\text{LM}}^* \left[- \left(\frac{m_{\text{CH}_4}}{m^{\circ}} \right)^2 \cdot \beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)} - \frac{m_{\text{CH}_4}}{m^{\circ}} \right] \quad (42)$$

2.2.2 Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase

Die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten in der Gasphase ϕ_{LM}^s und ϕ_i'' werden hier mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen technischen Virialgleichung berechnet:

$$Z_{\text{mix}} = 1 + B_{\text{mix}} \frac{p}{RT} \quad (43)$$

mit

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{ij} \quad (44)$$

Für den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der Gasphase ergibt sich daraus:

$$\ln \phi_i = \left(2 \cdot \sum_j y_j \cdot B_{ij} - B_{\text{mix}} \right) \cdot \frac{p}{RT} \quad (45)$$

Diese Beziehung wird in der vorliegenden Arbeit für das jeweilige Lösungsmittel (Wasser bzw. ein organisches Lösungsmittel) und die gelösten Gase (CO_2 , CH_4 und H_2S) verwendet.

Die zweiten Virialkoeffizienten B_{ij} der reinen Komponenten Kohlendioxid und Wasser werden mit der von Rumpf [67] angegebenen Korrelationsgleichung berechnet (vgl. Anhang A.6). Die zweiten Virialkoeffizienten der reinen organischen Lösungsmittel und des Methans werden nach Setzman und Wagner [75] berechnet bzw. mit der Methode von Tsonopoulos [86] bestimmt. Der zweite gemischte Virialkoeffizient B_{ij} ($i \neq j$) wird mit der Methode von Hayden und O'Connell [31] bzw. für das System (CH_4 + organisches Lösungsmittel) mit der Methode von Tsonopoulos [86] abgeschätzt.

2.2.3 Dampfdruck und molares Volumen der reinen Lösungsmittel

Der Dampfdruck p_w^s und das molare Volumen v_w von reinem, flüssigem Wasser im Siedezustand werden mit den von Saul und Wagner [72] angegebenen Korrelationsgleichungen berechnet (vgl. Anhang A.1). Der Dampfdruck eines organischen Lösungsmittels p_{LM}^s wird nach Wagner und Setzmann [75] bzw. nach Poling und Prausnitz [63] berechnet. Das molare Volumen v_{LM} der reinen Lösungsmittel wird mit den von Cibulka [14] angegebenen Korrelationsgleichungen (vgl. Anhang A.2) berechnet.

2.2.4 Partielle molare Volumina $v_{i,LM}^{\infty}$

Die partiellen molaren Volumina $v_{i,LM}^{\infty}$ der im Lösungsmittel in unendlicher Verdünnung vorliegenden Gase i werden nach der Methode von Brelvi und O'Connell [13] berechnet (vgl. Anhang A.5) bzw. mit einer am Lehrstuhl entwickelten Methode aus den Ergebnissen der Gaslöslichkeitsmessungen bestimmt.

2.2.5 Henrysche Konstanten $H_{i,LM}^{(m)}(T)$

Henrysche Konstanten $H_{i,LM}^{(m)}(T)$ werden aus Gaslöslichkeitsmessungen bestimmt. Für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser wurde die Henrysche Konstante von Rumpf und Maurer [68] übernommen (vgl. Anhang A.4). Die Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von Methan in Wasser und in den organischen Lösungsmitteln wurden aus den Ergebnissen der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Gaslöslichkeitsmessungen ermittelt.

2.3 Physikalische Gaslöslichkeiten

In den hier untersuchten organischen Lösungsmitteln wird Methan physikalisch gelöst. Dies gilt auch für die Löslichkeit von Methan in Wasser solange keine Hydratbildung auftritt. Zur Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen zeigt die Abbildung 2.1 eine schematische Darstellung solcher Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte am Beispiel des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

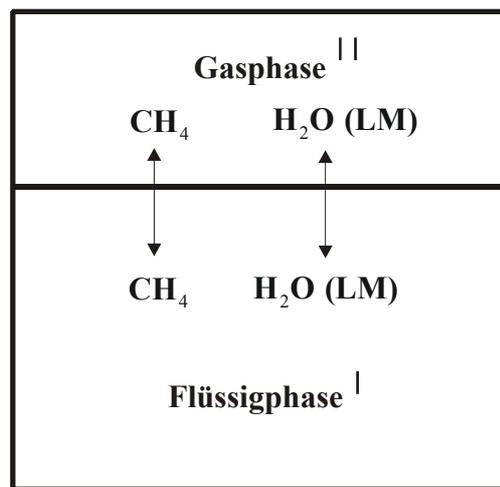


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei der (physikalischen) Lösung von Methan in Wasser

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen in der Flüssigphase wird der modifizierte Ansatz für die Gibbsche Exzessenergie nach Pitzer verwendet. Die Wechselwirkungen in der Gasphase werden mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialgleichung beschrieben.

Die zweiten Virialkoeffizienten $B_{ii}(T)$ der reinen Komponenten CH_4 , H_2O und der organischen Lösungsmittel Hexan und n-Dodekan werden mit der Zustandsgleichung von Wagner und Setzmann [75] berechnet. Der zweite Virialkoeffizient der reinen Komponente 1-Oktanol wird mit der Methode von Tsonopoulos [86] berechnet.

Die zweiten gemischten Virialkoeffizienten $B_{ij}(T)$ werden mit der Methode von Tsonopoulos [86] abgeschätzt. Die Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von Methan in Wasser $H_{\text{CH}_4, \text{w}}^{(m)}(T)$ und im jeweiligen organischen Lösungsmittel $H_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{(m)}(T)$ werden aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen bestimmt. Bei den Messungen der (physikalischen) Löslichkeit von Methan in dem organischen Lösungsmittel Petroleumbenzin werden

die Wechselwirkungen zwischen Gas und Lösungsmittel in der Gasphase vernachlässigt, d.h., die Gasphase wird durch reines Methan angenähert.

2.4 Chemische Gaslöslichkeiten

Beim Lösen eines sauren Gases, wie z.B. Kohlendioxid (CO_2), in einer wässrigen, basischen (z.B. ammoniakalischen) Lösung wird das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wesentlich durch die in der wässrigen Phase ablaufenden chemischen Reaktionen bestimmt. Es unterscheidet sich deshalb entscheidend vom Gleichgewicht beim physikalischen Lösen eines Gases, wie z.B. Stickstoff (N_2). In der Abbildung 2.2 sind die Gesamt- und Partialdruckverläufe bei Zugabe eines inerten bzw. sauren Gases (Kohlendioxid) zu einer wässrigen Lösung mit konstantem, pauschalem Ammoniakgehalt bei konstanter Temperatur T skizziert. Bei der Zugabe eines inerten Gases erhöhen sich der Gesamtdruck und der Partialdruck dieses Gases. Die Änderungen der Partialdrücke von Ammoniak und Wasser sind dagegen sehr gering.

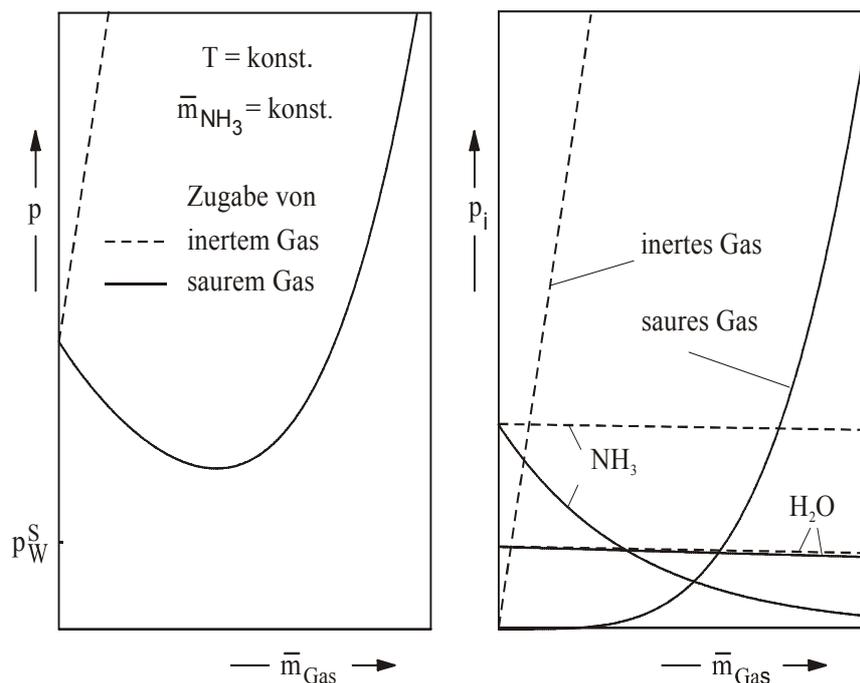


Abbildung 2.2: Druckverlauf bei Zugabe eines neutralen bzw. sauren Gases in eine wässrige, ammoniakalische Lösung

Durch die Zugabe eines sauren Gases (z.B. Kohlendioxid) zu einer wässrigen ammoniakalischen Lösung nimmt der Gesamtdruck zunächst ab, durchläuft ein Minimum und steigt anschließend wieder an. Dies ist bedingt durch die in der wässrigen Phase stattfindenden chemischen Reaktionen. Molekulares, flüchtiges Ammoniak wird in nichtflüchtige Ionen (Ammonium und Carbamat) überführt. Der Partialdruck von Ammoniak nimmt daher ab. Parallel entstehen auch aus dem molekularen, flüchtigen Kohlendioxid nichtflüchtige, ionische Spezies (Carbonat, Hydrogencarbonat und Carbamat). Der Partialdruck von Kohlendioxid ist so zunächst sehr gering. Wenn aufgrund der chemischen Reaktionen nahezu das gesamte Ammoniak verbraucht ist, kann Kohlendioxid nur noch in molekularer, flüchtiger Form (d.h. physikalisch) gelöst werden. Eine weitere Zugabe von Kohlendioxid führt dann zu einem deutlichen Anstieg sowohl des Partialdruckes von Kohlendioxid als auch des Gesamtdruckes. In der vorliegenden Arbeit wird als basische, gelöste Komponente nicht Ammoniak, sondern ein Amin bzw. eine Aminmischung verwendet.

Zur Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen ist in der Abbildung 2.2 das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{H}_2\text{O}$) schematisch dargestellt. MDEA und Piperazin werden dabei als nicht flüchtige Spezies betrachtet. Im System (Kohlendioxid + MDEA + Piperazin + Wasser) werden in der flüssigen Phase neun Reaktionen berücksichtigt: die Autoprotolyse von Wasser (R1), die Bildung und die Dissoziation von Bicarbonat (R2, R3), die Protonierung von MDEA (R4), die ein- bzw. zweifache Protonierung von Piperazin (R5, R6) und die Bildung von drei Piperazincarbamatspezies: Piperazincarbamat (R7), Piperazindicarbamat (R8) und des protonierten Piperazincarbamats (R9).

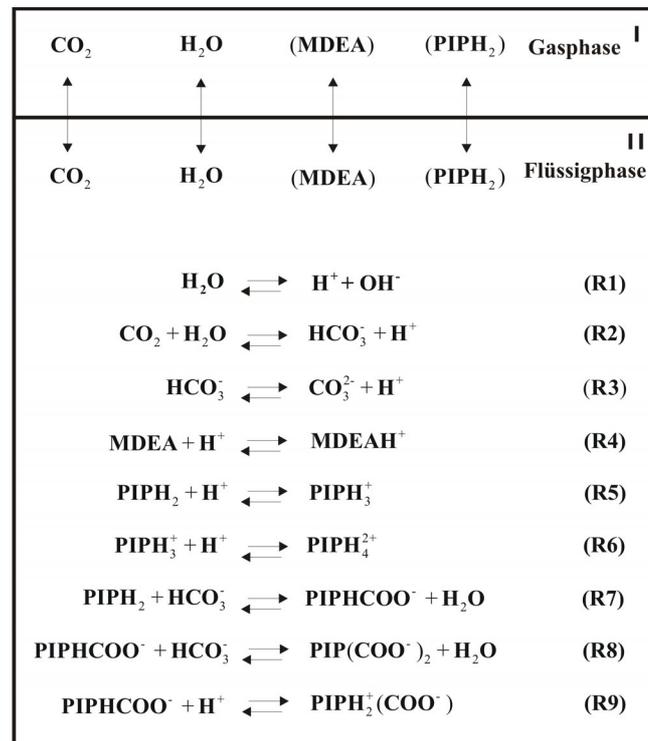


Abbildung 2.3: Chemische Gaslöslichkeit am Beispiel des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im Systems ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{Piperazin} + \text{H}_2\text{O}$)

Die chemischen Gleichgewichtskonstanten $K_R(T, p)$ für die Reaktionen R1 bis R9 (siehe Kapitel 8.2) lassen sich aus der Gleichgewichtsbedingung (4) und der Normierung des chemischen Potentials für die flüssige Phase ableiten:

$$\sum_i v_{i,R} \left(\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) + RT \ln a_i \right) = 0 \quad (46)$$

Damit folgt:

$$K_R(T, p) = \exp \left(- \frac{\sum_i v_{i,R} \cdot \mu_i^{\text{Ref}}(T, p)}{RT} \right) = \prod_i a_i^{v_{i,R}} \quad (47)$$

In der vorliegenden Arbeit treten chemische Reaktionen nur in kondensierten Phasen auf.

Dort ist der Einfluss des Drucks auf die chemische Gleichgewichtskonstante gering. Er wird im Folgenden vernachlässigt.

3 Grundlagen zu den Untersuchungen an Gashydraten

3.1 Einleitung

Gashydrate sind nichtstöchiometrische, feste, eisähnliche Einschlussverbindungen (Clathrate), die aus der gitterbildenden Wirtskomponente Wasser und einer oder mehreren Gastkomponenten (Gasen) bestehen.

Im Gegensatz zu den Salz- oder Ionenhydraten wird keine chemische Bindung zwischen dem Wirtsmolekül Wasser (H_2O) und dem Gastmolekül (z.B. CH_4) eingegangen. Als erstes Gashydrat wurde Chlorhydrat 1810 von Sir Humphrey Davy [17] entdeckt, der erkannte, dass Wasser und Chlorgas oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser eine kristalline Substanz bilden. Hydrate von Methan und weiteren Kohlenwasserstoffen (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) sowie N_2O wurden erstmalig 1888 von Villard [89] nachgewiesen, 1902 wurden von De Forcrand [18] Hydratgleichgewichtstemperaturen bei einem Druck von einer Atmosphäre für 15 Hydratbildner tabelliert.

Technische Bedeutung erhielten Gashydrate in den dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts mit dem Beginn der Erdgastransporte und dem Bau von Pipelinenetzen in den U.S.A. Hammerschmidt [29] identifizierte 1934 die Hydratbildung in Erdgas-Pipelines, 1939 wurden von ihm die ersten Berechnungsverfahren [30] zur Inhibierung der Hydratbildung durch den Einsatz von Methanol basierend auf experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Katz [40] entwickelte 1944 die erste rechnerische Methode zur Vorhersage der Bildung von Gashydraten. Von Stackelberg [90, 91] führte 1949 durch röntgenographische Untersuchungen kristallographische Eigenschaften zur Bestimmung der zwei bedeutendsten Hydratstrukturen von Gashydraten ein, die erst 1987 von Ripmeester [65] um eine weitere Struktur ergänzt wurden. Ein Hydratmodell basierend auf der statistischen Thermodynamik wurde 1959 von Van der Waals und Platteeuw [88] entwickelt und 1972 von Parrish und Prausnitz [53] für die Anwendung auf Multikomponentensysteme aus Ergaskomponenten erweitert. Eine neue Ausrichtung in der Hydratforschung wurde durch die Entdeckung natürlicher Methanhydratlagerstätten in sibirischen Permafrostgebieten Mitte der sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts hervorgerufen. In diesen Permafrostböden finden sich Hydratvorkommen ab einer Tiefe von ca. 150 m, die Stabilitätszone reicht bis etwa 1100 m Tiefe hinab [65]. In den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden durch Forscher des Lamont-Doherty Geological Observatory der Columbia Universität (New York, U.S.A) durch eine Bohrung am Blake Ridge vor Mittelamerika nachgewiesen, dass auch Meeresböden Methanhydrate enthalten können. 1980 gelang es, das erste Methanhydrat zutage zu fördern [44].

Seitdem beschäftigen sich Wissenschaftler weltweit mit der Erforschung des Potentials der Methanhydrate als zukünftige Energieressource und der Ausbeutung der Lagerstätten.

Die ozeanischen Methanhydratlagerstätten liegen hauptsächlich Offshore im Bereich der Kontinentalränder. Im Ozean wird das Methanhydrat größtenteils aus dem durch fermentativen Abbau organischer Substanz bzw. aus der bakteriellen CO₂-Reduktion entstehenden Methan gebildet.

Die Abbildung 3.1 zeigt eine Schätzung der weltweiten Kohlenstoffquellen nach Kvenvolden [45]. Die in natürlichen Hydratlagerstätten gebundene Kohlenstoffmasse ist mit ca. 10.000 Gigatonnen demnach doppelt so groß wie die geschätzten Reserven an fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas (~ 5.000 Gigatonnen) zusammen.

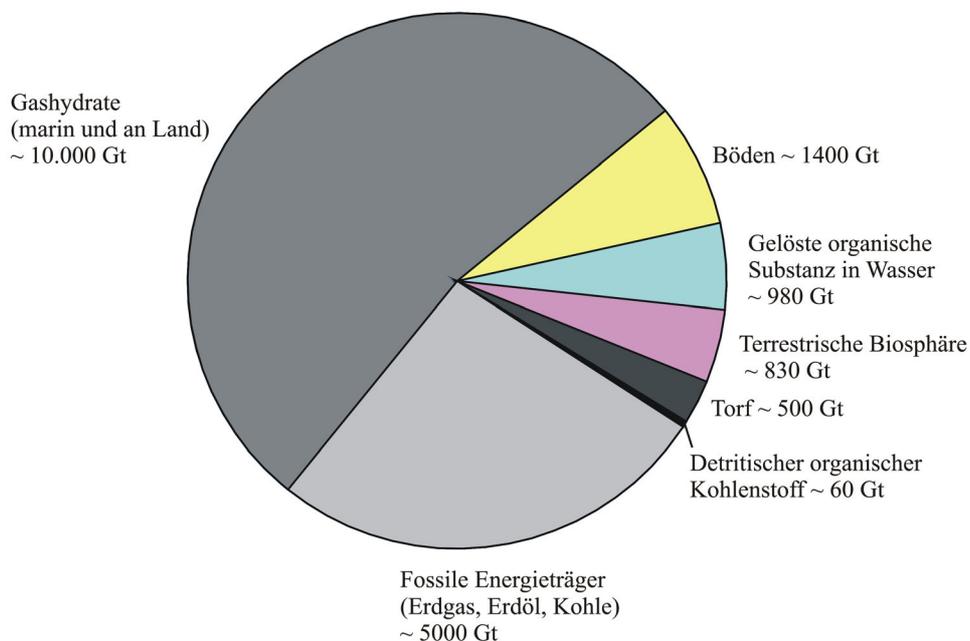


Abbildung 3.1: Schätzung der weltweiten Kohlenstoffquellen nach Kvenvolden [45]

Natürliche Gashydratvorkommen befinden sich am und im Meeresboden (Sediment) in Tiefen ab ca. 381 m und 277 K. Bei einer Salzkonzentration von 3,5 Mass.-% ist das Methanhydrat ab einer Tiefe von ca. 436 m bei 277 K stabil. Die Abbildung 3.2 stellt das Stabilitätsverhalten der Methanhydrate im Ozean dar. Die Temperaturverläufe in der Wassersäule ("hydrothermischer Gradient") und im Sediment ("geothermischer Gradient") begrenzen den Stabilitätsbereich der Methanhydrate.

Die Phasengrenzlinie kennzeichnet das Phasengleichgewicht (L_W -H-V) zwischen der flüssigen Wasserphase (L_W), der gasförmigen Phase (V) und der Hydratphase (H) bzw. das Dreiphasengleichgewicht Eis (I) + Hydrat + Gas (I-H-V) unterhalb von 273 K.

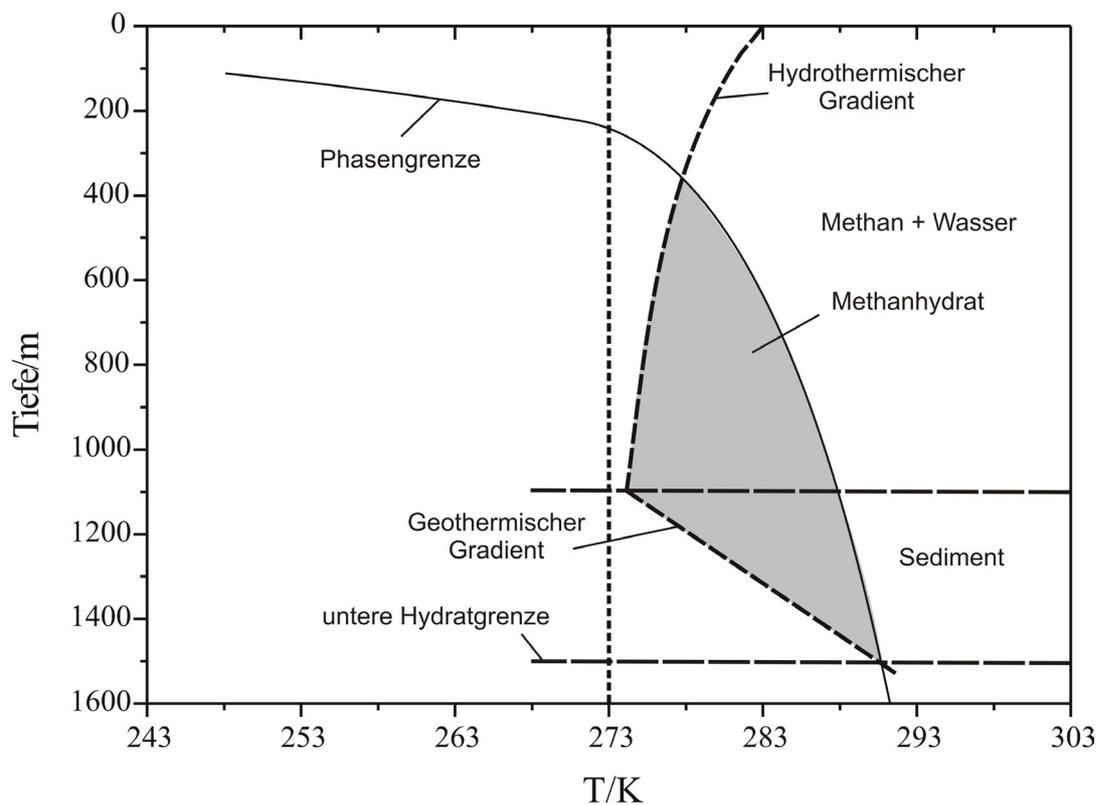


Abbildung 3.2: Stabilitätsverhalten der Methanhydrate im Ozean nach Sloan [77], Kvenvolden [44]

In Dauerfrostböden (vgl. Abb. 3.3) treten Methanhydrate ab einer Tiefe von ca. 150 m bei 265 K auf. Das Auftreten der Methanhydrate ist durch den Temperaturverlauf im Permafrost, der bis in eine Bodentiefe von ca. 600 m hinabreicht, sowie den geothermischen Gradienten im Sediment festgelegt. Die Phasengleichgewichtslinien (I-H-V, L_W -H-V) begrenzen den Stabilitätsbereich der Methanhydrate.

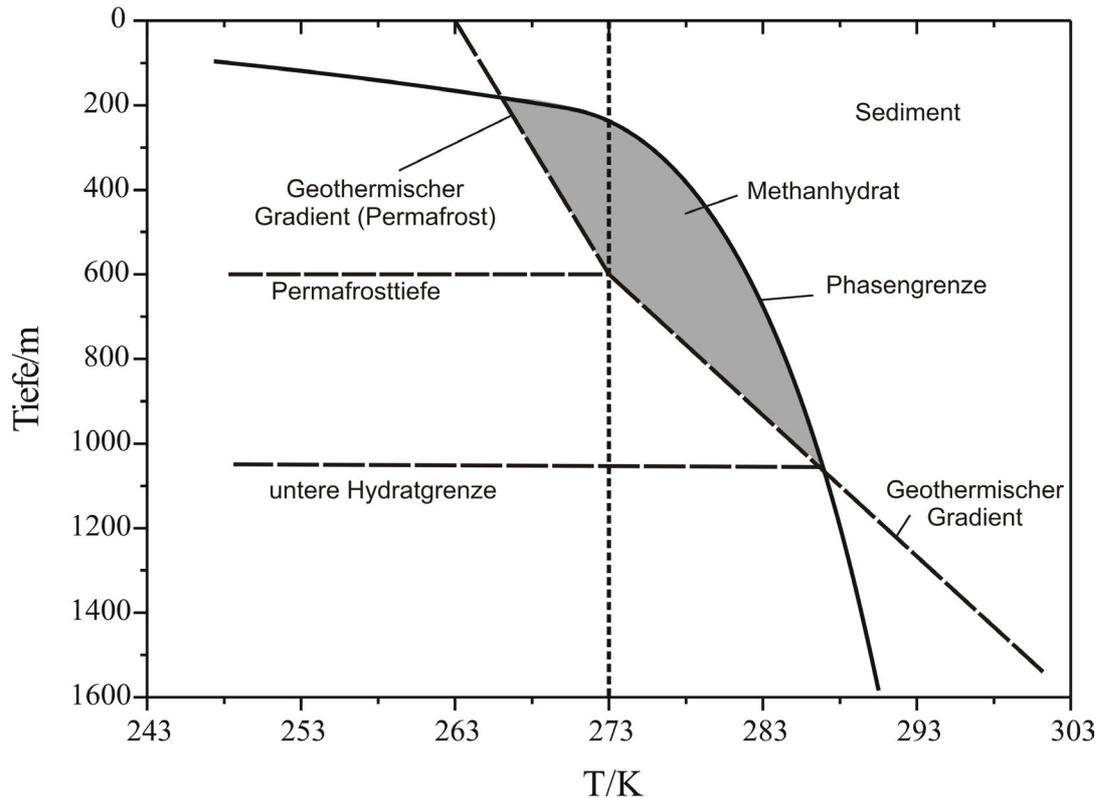


Abbildung 3.3: Methanhydratstabilitätsbereich in Permafrostböden nach Sloan [77], Kvenvolden [44]

In der Abbildung 3.4 ist schematisch ein p-T-Phasendiagramm für die Komponenten Wasser + Hydratbildner der Systeme (Wasser + iso-Butan), (Wasser + Propan), (Wasser + Ethan) und (Wasser + Methan) dargestellt. Auf den Gleichgewichtslinien koexistieren jeweils drei Phasen. Für das System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) existieren vier Gleichgewichtslinien, (I-H-V, I-L_W-V, I-L_W-H und L_W-H-V).

Aus den Phasengleichgewichtsbedingungen [Gleichungen (1)-(3)] lassen sich die Parameter ableiten, die in einem im Gleichgewicht befindlichen System (ohne chemische Reaktion) frei wählbar sind. Diese Anzahl unabhängiger Zustandsgrößen, durch die das System bestehend aus π Phasen und N Komponenten somit eindeutig festgelegt ist, werden als Freiheitsgrad f bezeichnet:

$$f = N + 2 - \pi \quad (48)$$

Für das Zwei-Komponenten-System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) bedeutet dies, dass bei einem Drei-Phasengleichgewicht (z.B. $\text{L}_\text{W}\text{-H}\text{-V}$), d.h. einem Freiheitsgrad von $f = 1$, durch Vorgabe einer intensiver Zustandsgröße, wie z.B. der Temperatur, der thermodynamische Zustand des Systems eindeutig festgelegt ist.

Die Dreiphasengleichgewichtslinien fallen in dem sog. unteren Quadrupelpunkt (Q_1) zusammen, es sind an diesem Punkt vier Phasen miteinander im Gleichgewicht ($\text{I-H-L}_\text{W}\text{-V}$). Der Quadrupelpunkt Q_1 für das Methan-Wasser-System liegt bei $T = 272,9 \text{ K}$ und $p = 2,563 \text{ MPa}$ definiert. Dieser Zustand ist eindeutig durch die Gibbsche Phasenregel [Gleichung (48)] festgelegt, da das System keinen Freiheitsgrad mehr besitzt ($f = 0$).

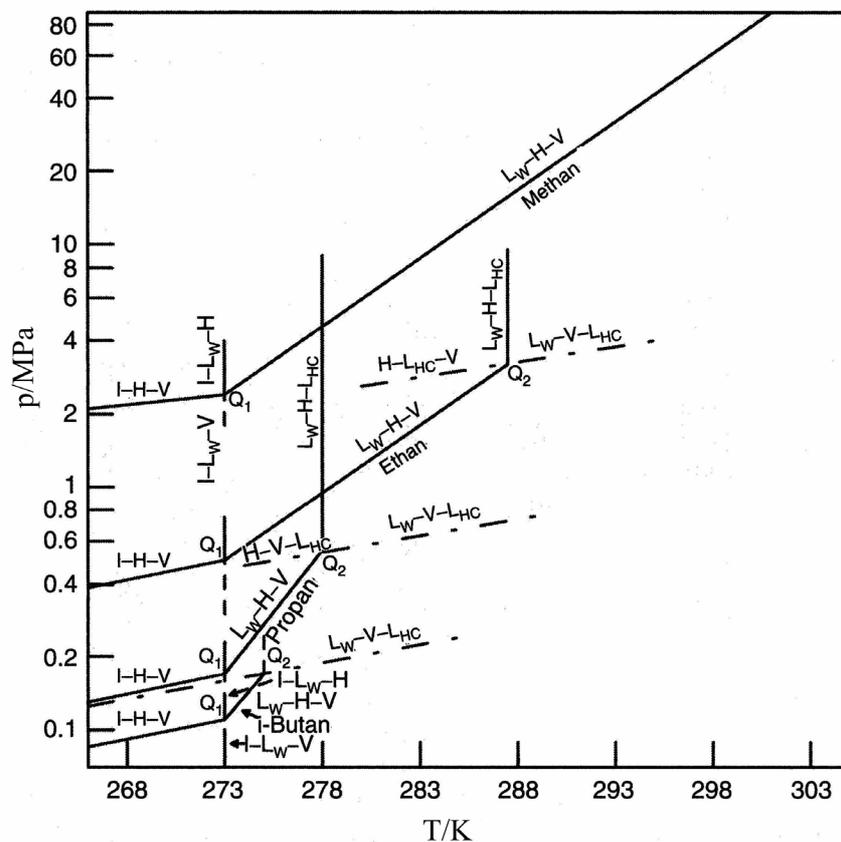


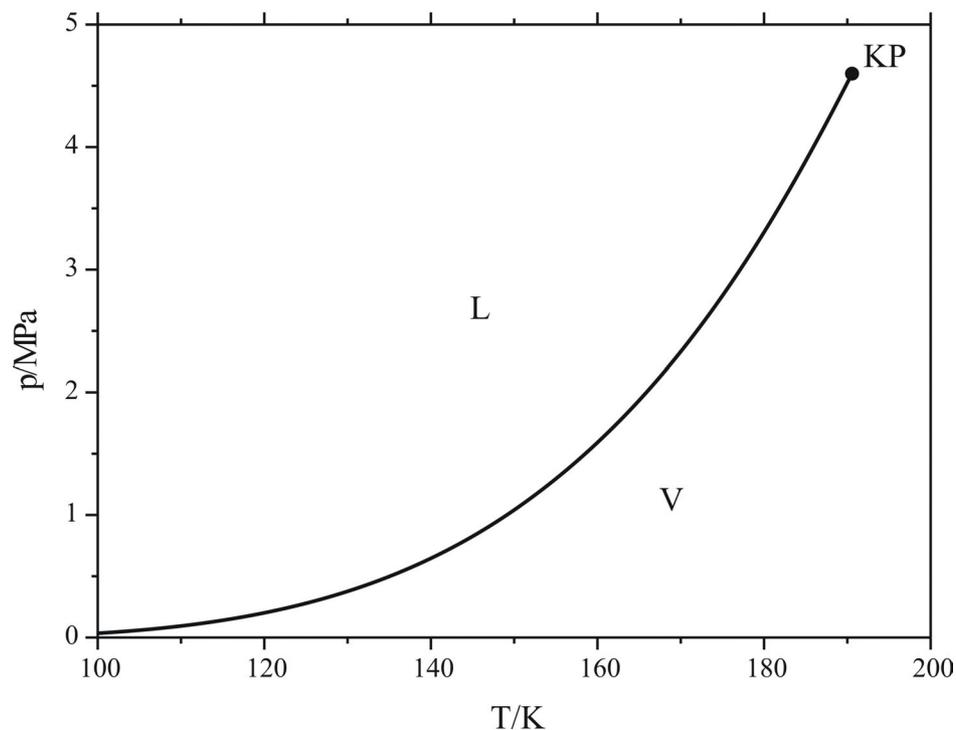
Abbildung 3.4: Phasendiagramm für kohlenwasserstoffartige Hydratbildner nach Sloan [77]

Im Gegensatz zu den Systemen (Wasser + iso-Butan), (Wasser + Propan) und (Wasser + Ethan) weist das System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) nur einen unteren Quadrupelpunkt Q_1 ($\text{I-H-L}_\text{W}\text{-V}$) auf. Dieses Phasenverhalten wird anhand der in der Tabelle 3.1 dargestellten kritischen Parameter der Kohlenwasserstoffe sowie der Dampfdruckkurve der reinen Komponente Methan in der Abbildung 3.5 erläutert:

Tabelle 3.1: Kritische Parameter für Hydratbildner [77]

Komponente	T_C/K	p_C/MPa
Methan (CH_4)	190,56	4,599
Ethan (C_2H_6)	305,32	4,872
Propan (C_3H_8)	369,83	4,248
Iso-Butan (C_4H_{10})	425,12	3,796

Die kritische Temperatur T_C von Methan (CH_4) beträgt 190,56 K, der kritische Druck $p_C = 4,599$ MPa. Wie aus der Abbildung 3.5 ersichtlich ist, liegt Methan unterhalb des kritischen Druckes für Temperaturen größer als die kritische Temperatur T_C stets gasförmig (V) vor. Oberhalb des kritischen Punktes (KP) wird die Komponente Methan überkritisch, d.h. es tritt bei Temperaturen größer als $T_C = 190,56$ K generell keine flüssige Methanphase (L_{HC}) auf. Die anderen Erdgaskomponenten besitzen eine deutlich höhere kritische Temperatur.

**Abbildung 3.5:** Dampfdruckkurve von Methan [63]

Die unteren und oberen Quadrupelpunkt, Q_1 (I-H- L_W -V) und Q_2 (L_W -H-V- L_{HC}), für die in Abbildung 3.4 dargestellten Hydratbildner sowie weitere Erdgaskomponenten sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Quadrupelpunkte für Erdgaskomponenten [77]

Komponente	Q_1		Q_2	
	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa
Methan	272,9	2,563	-	-
Ethan	273,1	0,530	287,8	3,390
Propan	273,1	0,172	278,8	0,556
iso-Butan	273,1	0,113	275,0	0,167
Kohlendioxid	273,1	1,256	283,0	4,499
Stickstoff	271,9	14,338	-	-
Schwefelwasserstoff	272,8	0,093	302,7	2,239

Das Phasenverhalten des Systems ($CH_4 + H_2O$) verdeutlicht das in der Abbildung 3.6 dargestellte T-x-Diagramm bei $p = 4,8$ MPa. Die verschiedenen Phasen sind wie folgt gekennzeichnet: V bezeichnet die Gasphase, L_W und L_M die flüssige wässrige bzw. flüssige Methan-Phase, I steht für Eis und H für die feste Hydratphase.

In einer frühen Darstellung von Kobayashi und Katz [43] wird die Hydratzusammensetzung noch als stöchiometrisch und unabhängig von der Temperatur und Zusammensetzung des Systems aufgefasst. Huo et al.[37] korrigierten diese Annahme. In dem Diagramm sind die einphasigen (V, L_W , H) und Zweiphasen-Gebiete (V- L_W , H- L_W , H-V, L_W -I, H-I, L_M -V, L_M -H, S_M -H, S_M - L_M) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des Systems dargestellt. Eine horizontale Linie markiert ein Drei-Phasengleichgewicht. Zur Erklärung der Phasenübergänge ist in dieser Abbildung eine senkrechte, gestrichelte Linie bei einer Konzentration von 60 mol-% CH_4 und 40 mol-% H_2O eingezeichnet. Ausgehend von einer isoconen ($x = \text{konst.}$) Abkühlung eines gasförmigen Methan-Wasser-Gemisches (V) tritt bei Erreichen des Taupunkts von Wasser ein Zweiphasengebiet V- L_W auf. Bei weiterer Abkühlung dieses Gas-Flüssigkeits-Gemisches bildet sich die erste Hydratphase, auf der vertikalen Dreiphasenlinie (L_W -H-V) stehen die Hydratphase (H) mit der flüssigen, methangesättigten wässrigen Phase (L_W) und der Gasphase (V) im Gleichgewicht. Eine weitere Abkühlung bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung bewirkt, dass das Zweiphasengebiet

mit einer Hydratphase (H) und einer dazu im Gleichgewicht stehenden Gasphase (V) erreicht wird. Bei Unterschreiten einer Temperatur nahe der kritischen Temperatur T_C des Methans bildet sich eine kohlenwasserstoffreiche, flüssige Phase aus, es stehen die drei Phasen Hydrat (H), Gas (V) und die methanreiche, flüssige Phase (L_M) miteinander im Gleichgewicht. Unterhalb dieser Drei-Phasenlinie wird die Gasphase vollständig kondensiert, so dass nur noch zwei Phasen (L_M -H) koexistieren. Eine Abkühlung des Systems auf den Schmelzpunkt des reinen Methan ($T_M = 90,69$ K) bewirkt, dass das erste, feste Methan entsteht. Unterhalb dieser Drei-Phasenlinie verschwindet die flüssige, methanreiche Phase, es liegt ein Zweiphasengleichgewicht zwischen der festen Methan- und der Hydratphase (S_M -H) vor.

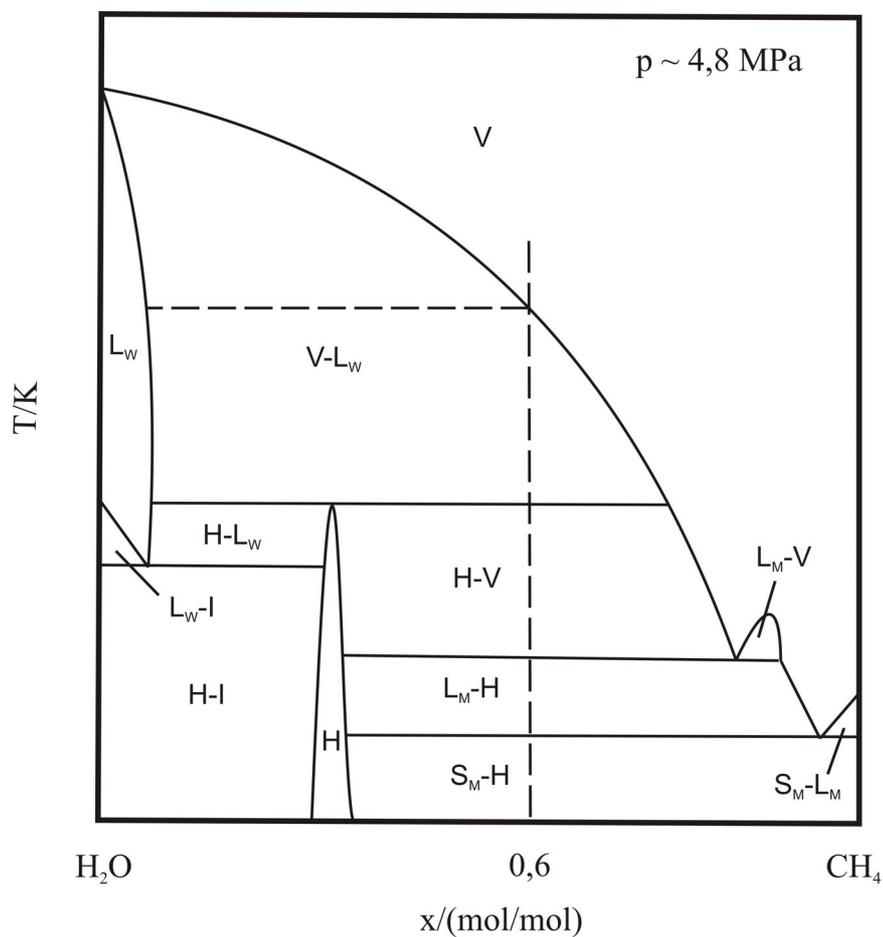


Abbildung 3.6: T-x-Diagramm des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) bei $p = 4,8$ MPa [77], [43]

3.2 Struktur der Gashydrate

Gashydrate sind kristallartige Käfigstrukturen, in denen Gastkomponenten wie z.B. Methan, Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff von einem Käfiggitter aus Wassermolekülen, das über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet wird, eingelagert sind. Die eingeschlossenen Gastmoleküle stabilisieren diesen Käfig aus Wassermolekülen durch Wechselwirkungskräfte (Van-der-Waals-Kräfte). Ohne diese Gastkomponenten sind die Hohlräume thermodynamisch instabil. Es sind drei Strukturen von Gashydraten in der Literatur [77] bekannt. Der Aufbau einer Einheitszelle (EZ) aus unterschiedlichen Käfigtypen ist in der Abbildung 3.7 graphisch veranschaulicht. Die kubischen Strukturen I und II (sI und sII) wurden bereits 1954 von v. Stackelberg [90, 91] nachgewiesen und beschrieben. Sie setzen sich aus jeweils zwei verschiedenen Käfigtypen zusammen. Die Struktur sI besteht aus zwei kleinen Käfigen mit zwölf pentagonalen Oberflächen (5^{12} , Dodekahedron) sowie sechs großen Käfigen mit zwölf pentagonalen und zwei hexagonalen Teilflächen ($5^{12}6^2$, Tetrakaidecahedron). Eine Elementarzelle setzt sich somit aus 46 Wassermolekülen zusammen. Diese Gitterstruktur ist charakteristisch für den Einschluss von kleinen Gastmolekülen wie z.B. Methan, Ethan und Kohlendioxid, da die freie Käfiggröße lediglich 0,510 nm (5^{12}) bzw. 0,576 nm ($5^{12}6^2$) beträgt. Die sog. Gitterkonstante (Abstand der Atomplätze) beträgt 12 Å.

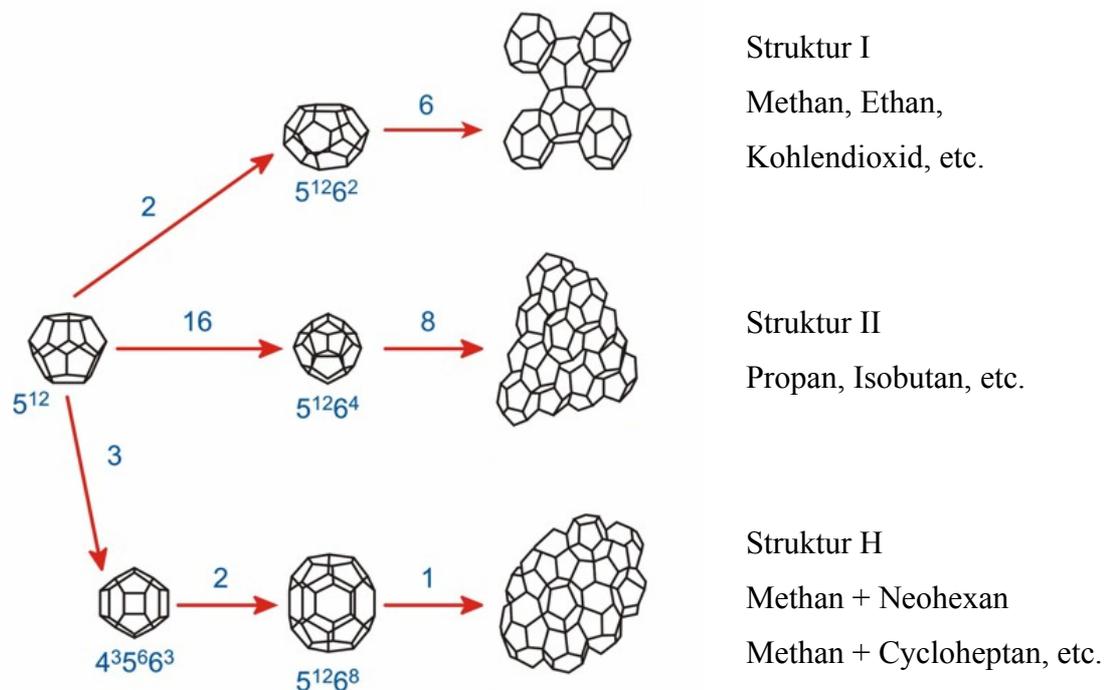


Abbildung 3.7: Hydratkäfigstrukturen nach Sloan [77]

Gastmoleküle im kleinen Käfig (5^{12}) werden von 20 Wassermolekülen umgeben, die in dem großen Käfig ($5^{12}6^2$) von 24 Wassermolekülen. Diese Angaben (20 und 24) werden auch als Koordinationszahlen der Käfige bezeichnet.

Der ebenfalls kubische Struktur-Typ II (sII) besteht aus 16 kleinen Käfigen mit 12 pentagonalen Oberflächen (5^{12}) und 8 großen Käfigen mit jeweils 12 pentagonalen und 4 hexagonalen ($5^{12}6^4$, Hexakaidecahedron) Oberflächen. Die Elementarzelle setzt sich insgesamt aus 136 Wassermolekülen zusammen, die Zellkonstante beträgt 17,3 Å. Die Koordinationszahl beträgt für den kleinen Käfig (5^{12}) 20 und für den größeren Käfig ($5^{12}6^2$) 28. Typische sII-Bildner sind die etwas größeren Moleküle Propan, Iso-Butan und Ethylenoxid, weil die freie Käfiggröße (Durchmesser) des großen Käfigs mit 0,666 nm ca. 0,090 nm größer ist als die des großen Käfigs der Struktur sI (0,576 nm).

In der Tabelle 3.3 sind wichtige Geometrie Größen der Strukturen sI und sII zusammengefasst. Die freie Käfiggröße wird als Differenz des mittleren Käfigdurchmessers (vgl. Tabelle 3.4) und des Durchmessers eines Wassermoleküls (2,8 Å) definiert.

Tabelle 3.3: Moleküldurchmesser, freie Käfiggröße und Gast-Wirt-Durchmesserverhältnis wichtiger Hydratbildner für die Hydratstrukturen sI und sII [77]

Käfigtyp	Struktur I		Struktur II		
	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	
freie Käfiggröße [Å]	5,10	5,86	5,02	6,66	
Molekül	Gastmoleküldurchmesser [Å]		Verhältnis von Gast- zu Käfiggröße		
He	2,28	0,447	0,389	0,454	0,342
H ₂	2,72	0,533	0,464	0,542	0,408
O ₂	4,20	0,824	0,717	0,837	0,631
Ar	3,80	0,745	0,648	0,757	0,571
N ₂	4,10	0,804	0,700	0,817	0,616
CH ₄	4,36	0,855	0,744	0,868	0,655
H ₂ S	4,58	0,898	0,782	0,912	0,687
CO ₂	5,12	1,00	0,834	1,02	0,769
C ₂ H ₆	5,50	1,08	0,939	1,10	0,826

Der ideale Besetzungsgrad beträgt bei der Struktur I z.B. für Methanhydrat 5,75 mol H₂O pro mol CH₄ (46 Wassermoleküle pro Einheitszelle, 8 zu besetzende Hohlräume), für die Struktur II wie z.B. Propanhydrat 5,67 mol H₂O pro mol C₃H₈ (136 Wassermoleküle pro EZ, 24 zu besetzende Hohlräume). In der Realität werden diese Besetzungsgrade allerdings nicht erreicht, ca. 5 – 20 % der Hohlräume bleiben unbesetzt. Daher werden Gashydrate auch als nichtstöchiometrische Einschlussverbindungen bezeichnet, es kann nur eine theoretisch mögliche Zusammensetzung angegeben werden.

1987 beschrieb Ripmeester [65] erstmals die hexagonale Struktur H (sH) für Gashydrate. Die Einheitszelle dieser Struktur beinhaltet sechs Käfige aus drei unterschiedlichen Typen. Die drei kleinen Käfige setzen sich wiederum aus 12 pentagonalen Seitenflächen (5¹²), die zwei mittleren aus jeweils drei tetragonalen, 6 pentagonalen und 3 hexagonalen Oberflächen (4³5⁶6³) und der große Käfig aus 12 pentagonalen und 8 hexagonalen Seitenflächen (5¹²6⁸) zusammen. Die Struktur H beinhaltet 34 Wassermoleküle und besitzt damit eine theoretische Hydratzahl (5,67 mol Gastmoleküle pro mol H₂O) von 5,67. Typische Struktur H Bildner sind 2-Methylbutan und 2,2-Dimethylbutan, diese Moleküle stabilisieren den größten der drei Käfige; damit jedoch die gesamte Struktur gebildet werden kann, muss ein Hilfsgas wie z.B. Methan (CH₄) oder Tetrahydrofuran (THF) vorhanden sein, welches in die kleineren Käfige eingebaut wird. In der Tabelle 3.4 sind die für die drei Hydratstrukturen charakteristischen, geometrischen Eigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Charakteristische geometrische Größen von Hydratstrukturen und Gastmolekülen [77]

Hydratstruktur	sI		sII		sH		
Einheitszelle (EZ)	kubisch		kubisch		hexagonal		
Käfiganzahl pro EZ	8		24		6		
Käfigtypen	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Anzahl der Käfige pro EZ	2	6	8	16	3	2	1
Mittlerer Käfigradius [Å]	3,95	4,33	3,91	4,73	3,94	4,04	5,79
Koordinationszahl	20	24	20	28	20	20	36
Wassermoleküle pro EZ	46		136		34		
Gitterkonstante [Å]	12		17,3		12,2 und 10,1		

3.3 Thermodynamisches Modell

Van der Waals und Platteeuw [87, 88] entwickelten 1959 ein aus der statistischen Thermodynamik und der Quantenmechanik hergeleitetes thermodynamisches Modell zur Beschreibung von Hydratphasen, das auf der Theorie der festen Lösungen („Solid Solution Theory“) beruht. Dieses Modell berücksichtigt die statistische Verteilung der eingeschlossenen Gastmoleküle im Hydratkäfig durch eine Verallgemeinerung der Gleichungen für die dreidimensionale lokale Adsorption. Es bildete damit die Berechnungsgrundlage für alle folgenden Modellierungsansätze [34, 35, 41, 47, 53]. Parrish und Prausnitz [53] übertrugen 1972 diesen Ansatz erstmals auf Gashydrate mit mehr als einer Komponente als Gastmolekül.

Folgende Annahmen werden im Modell von van der Waals und Platteeuw getroffen [88]:

1. Der Beitrag der gerüstbildenden Wassermoleküle zur freien Energie ist unabhängig von der Art und Weise der Hohlraumbelegung.
2. Die Hohlräume werden als kugelförmig betrachtet.
3. Jeder Käfig wird nur von einem Gastmolekül besetzt.
4. Es treten keine Gast-Gast-Wechselwirkungen auf.
5. Die eingeschlossenen Moleküle verzerren die Gitterstruktur nicht.
6. Die Annahmen der klassischen Statistik besitzen Gültigkeit.

Das thermodynamische Gleichgewicht wird durch die Ermittlung des chemischen Potentials von Wasser in der Hydratphase $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ und des chemischen Potentials von Wasser in der flüssigen, wässrigen Phase $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}$ bestimmt. Diese chemischen Potentiale werden auf einen hypothetischen, fiktiven Referenzzustand bezogen. Hierzu wird eine Modifikation β des unbesetzten Hydratgitters eingeführt, die thermodynamisch nicht stabil sondern metastabil ist. Die Phasengleichgewichtsbedingungen auf Basis der entsprechenden chemischen Potentialdifferenzen von Wasser in der Hydratphase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ und von Wasser in der Wasserphase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}$ bezogen auf den Referenzzustand lauten dann:

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} = \Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} \quad (49)$$

mit $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ (50)

und $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}$ (51)

3.3.1 Die chemische Potentialdifferenz in der Hydratphase

Die Differenz zwischen dem chemischen Potential von Wasser in einem unbesetzten Hydratgitter $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta}$ (Referenzzustand) und dem chemischen Potential in einem gefüllten Hydratgitter $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ wird von Parrish und Prausnitz [53] als:

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} = -RT \cdot \sum_{i=1}^2 v_i \cdot \ln \left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_{ji} \right) \quad (52)$$

angegeben.

In der Gleichung (52) bedeuten θ_{ji} der Hohlraumbesetzungsgrad der Komponente j in dem Hohlraum i und v_i die Anzahl der Hohlräume des Typs i pro Wassermolekül.

Die Besetzung der Hohlräume mit den Gastmolekülen (θ_{ji}) wird in Analogie zum Adsorptions-Modell von Langmuir [3] ausgedrückt:

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_j''}{1 + \sum_j C_{ij} \cdot f_j''} \quad , \quad (53)$$

mit der Fugazität f_j'' der Komponente j in der Gasphase (") und der Langmuirkonstante C_{ij} der Komponente j für jeden Hohlraum i . Die Langmuirkonstante berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den eingeschlossenen Gastmolekülen und der Wirtskomponente Wasser in den jeweiligen Käfigen. Sie kann nach Van der Waals und Platteeuw [88] unter Verwendung einer Potentialfunktion $w_{ij}(r)$ dargestellt werden als:

$$C_{ij}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R r^2 \exp \left(-\frac{w_{ij}(r)}{kT} \right) dr \quad (54)$$

Das kugelsymmetrische Zellpotential $w_{ij}(r)$ ist eine Funktion des Zellradius r und ist käfig- und komponentenspezifisch. Es berücksichtigt somit die Gas-Wasserwechselwirkung in der Hydratphase. Zur Lösung der Gleichung (54) wird das Kihara-Potential $\Gamma_{ij}(r)$, ein modifiziertes Lennard-Jones (12-6) Potential [28, 83, 84], verwendet. Es beschreibt bei Annahme eines kugelförmigen, konvexen, harten Moleküllkerns mit dem Durchmesser d_i die aus einer anzie-

henden (umgekehrt proportional zur 6. Potenz des Abstandes) und einer abstoßenden Komponente (umgekehrt proportional zur 12. Potenz des Abstandes) bestehenden Verteilung der potentiellen Energie $w_{ij}(r)$ über dem Radius r des Käfighohlraumes (Tee et al. [83]):

$$\Gamma_{ij}(r) = \infty, \quad r \leq 2a_j \quad (55)$$

$$\Gamma_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r-2a_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r-2a_j} \right)^6 \right], \quad r > 2a_j \quad (56)$$

mit r Radius des kugelförmigen Hohlraumes
 a_j Radius der harten Kugeln
 $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ Käfig- und komponentenabhängige Kihara-Parameter

Das Potential $\Gamma_{ij}(r)$ wird bei kleinen Abständen ($r \leq 2a_j$) von den abstoßenden Kräften dominiert und geht gegen unendlich, wenn der Abstand r sich dem Durchmesser der harten Kugeln $2a_j$ annähert.

Die Gleichungen (55) und (56) beschreiben die Wechselwirkungen zwischen dem eingeschlossenen Gastmolekül und einem Wassermolekül. Integriert man über alle Gast-Wirt-Wechselwirkungen in einer Einheitszelle, so erhält man nach Parrish und Prausnitz [53] das Zellpotential $w_{ij}(r)$ für die Wechselwirkungen mit allen Wassermolekülen:

$$w_{ij}(r) = 2 \cdot z_i \cdot \epsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^{12}}{R_i^{11} r} \left(\delta_{ij}^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ij}^{11} \right) - \frac{\sigma_{ij}^6}{R_i^5 r} \left(\delta_{ij}^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_{ij}^5 \right) \right] \quad (57)$$

wobei

$$\delta_{ij}^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - r/R_i - a_j/R_i \right) - \left(1 + r/R_i - a_j/R_i \right)^{-N} \right] \quad (58)$$

mit N 4, 5, 10 oder 11 (aus Glg. 57)
 R_i Zellradius des Hohlraumes i
 z_i Koordinationszahl des Hohlraumes i

Parrish und Prausnitz [53], Kluda und Sandler [41, 42] sowie Munck [51] schlagen zur Berechnung der Langmuirkonstanten $C_{ij}(T)$ eine temperaturabhängige Approximationsgleichung mit zwei anpassbaren Parametern vor. Parrish und Prausnitz verwenden dafür:

$$C_{ij}(T) = \frac{A_{ij}}{T} \cdot \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (59)$$

Die Konstanten A_{ij} und B_{ij} sind stoff- und strukturabhängig und werden in der vorliegenden Arbeit von Parrish und Prausnitz [53] übernommen.

In der der Tabelle 3.5 sind die Werte der Parameter A_{ij} und B_{ij} in Gleichung (59) von Parrish, Prausnitz [53] und Munck et al. [51] angegeben.

Tabelle 3.5: Parameter A und B zur Berechnung der Langmuirkonstanten für Methan

Autor	$A_{ij} \cdot 10^3 / (\text{K/atm})$		B_{ij} / K		Temperaturbereich
Käfigtyp	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^2$	
Parrish, Prausnitz [53]	3,7237	18,372	2708,8	2737,9	260-300 K
Munck [51]	0,7228	23,35	3187	2653	250-305 K

3.3.2 Die chemische Potentialdifferenz in der wässrigen Phase

Die chemische Potentialdifferenz des Wassers in der wässrigen Phase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}$ in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung lässt sich einem von Holder et al. [36] modifizierten van der Waals-Platteeuw-Ansatz darstellen als:

$$\frac{\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T_0, p_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}(T)}{RT^2} dT + \int_{p_0=0}^p \frac{\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}(p)}{RT} dp - \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (60)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (60) repräsentiert die chemische Potentialdifferenz von reinem Wasser im flüssigen (hypothetischen) Zustand und dem (theoretisch) unbesetzten Hydrat im Referenzzustand $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ für die Bezugstemperatur $T_0 = 273,15$ K und den Bezugsdruck $p_0 = 0$ MPa. Der Wert für $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ wird durch Regression experimenteller, strukturabhängiger Literaturdaten berechnet und wurde in der vorliegenden Arbeit von Dharmawardhana et al. [22] übernommen (siehe Kapitel 6.3).

Der zweite Term in Gleichung (60) ist der Beitrag für die Abweichung des chemischen Potentials vom Referenzzustand aufgrund der Temperaturänderung von T_0 auf T bei konstantem Druck ($p_0 = 0$ MPa), wobei für die molare Enthalpiedifferenz zwischen dem (hypothetisch) reinen Wasser und dem unbesetzten Hydratgitter (β -Modifikation) gilt:

$$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}} = h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} \quad (61)$$

Mit der molaren Enthalpie des Wassers in der Eisphase (α -Modifikation) $h_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha}$ und der molaren Schmelzenthalpie des Wassers $\Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\text{W}-\alpha}$ bei 273,15 K ergibt sich für $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{H}_2\text{O}} &= h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} = (h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha}) - (h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha}) \\ &= \Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha} - \Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\text{W}-\alpha} \end{aligned} \quad (62)$$

Nach Parrish und Prausnitz [53] gilt für $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha}$:

$$\begin{aligned}\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha} &= \Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\beta-\alpha} + \int_{T_0}^T \Delta c_p^{\beta-\alpha} dT \\ &= \Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\beta-\alpha} + \int_{T_0}^T [\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha} + d \cdot (T - T_0)] dT\end{aligned}\quad (63)$$

mit $\Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\beta-\alpha}$: molare Enthalpiedifferenz zwischen β - und α -Modifikation bei $T_0 = 273,15$ K

$\Delta c_p^{\beta-\alpha}$: Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten der β - und α -Modifikation

$\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha}$: Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten der β - und α -Modifikation bei $T_0 = 273,15$ K

d: Konstante

Für den Term $\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-W}(T)}{RT^2} dT$ aus Gleichung (60) ergibt sich nach Einsetzen der Gleichungen

(62), (63) und Integration:

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-W}}{RT^2} dT &= \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \cdot (\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha} - \Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\beta-\alpha} + 0,5 \cdot T_0^2 \cdot d - \Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha} \cdot T_0) + \\ &\quad \frac{1}{R} (\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha} - d \cdot T_0) \cdot \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{d}{2R} (T - T_0)\end{aligned}\quad (64)$$

Der dritte Term in Gleichung (60) beschreibt die Änderung des chemischen Potentials aufgrund der Änderung vom Referenzdruck p_0 auf den Hydratgleichgewichtsdruck p bei konstanter Temperatur T . Es wird in der vorliegenden Arbeit vereinfachend angenommen, dass Wasser in dem vorliegenden Zustandsbereich als inkompressibel gilt. Damit kann die Differenz des molaren Volumens des Wassers im unbesetzten Hydratgitter und dem in der flüssigen Phase ($\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-W} = v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta} - v_{\text{H}_2\text{O}}^W$) ebenfalls als druckunabhängig angenommen werden:

$$\int_0^p \frac{\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-W}}{RT} dp = \frac{\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-W}}{RT} \cdot p \quad (65)$$

Der vierte Term ($\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$) auf der rechten Seite der Gleichung (60) berücksichtigt den Einfluss der Löslichkeit von Methan in Wasser, die von van der Waals und Platteeuw [88] ursprünglich vernachlässigt wurde. In der vorliegenden Arbeit wird für diesen Korrekturterm ein von Holder et al. [36, 47] vorgeschlagener Ansatz weiterentwickelt. Holder et al. [34, 35] berechnen den Einfluss der Gaslöslichkeit allein durch Anwendung der Krichevsky-Kasarnovsky-Gleichung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen in der flüssigen Phase. In der vorliegenden Arbeit wird die Aktivität des Wassers $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in der Flüssigphase des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) aus Messungen der physikalischen Löslichkeit von Methan in Wasser bei Nichthydratbedingungen (vgl. Kapitel 6.2) und Anwendung der Phasengleichgewichtsbeziehungen (Glg. 3) unter Verwendung des G^E -Ansatzes von Pitzer (Glg. 42) bestimmt.

In der der Tabelle 3.6 sind die Werte der kalorischen Größen zur Berechnung des chemischen Potentials des Wassers in der wässrigen Phase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)$ von Parrish und Prausnitz [53] sowie Dharmawardhana et al. [22] angegeben.

Tabelle 3.6: Thermodynamische Größen und Konstanten zur Berechnung von $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)$

Struktur	Parrish, Prausnitz [53]		Dharmawardhana et al. [22]	
	sI	sII	sI	sII
$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 / (\text{J/mol})$	1264	883	1297	937
$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha} / (\text{J/mol})$	1151	808	1389	1025
$\Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\text{W}-\alpha} / (\text{J/mol})$	6008	6008	6008	6008
$\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha} / (\text{J/molK})$	-38,12	-38,12	-38,12	-38,12
$d / (\text{J/molK}^2)$	0,141	0,141	0,141	0,141
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	4,6	4,6	4,6	4,6

4 Versuchsaufbau und – durchführung

4.1 Messprinzip

Für die experimentelle Bestimmung von Gaslöslichkeiten werden in der Literatur zahlreiche Techniken beschrieben. Die meisten Verfahren lassen sich entweder der analytischen (direkten) oder der synthetischen (indirekten) Methode zuordnen. Bei der analytischen Methode wird die Menge des in der flüssigen Phase gelösten Gases durch Probenahme z.B. gaschromatographisch oder volumetrisch (durch Ausgasen) bestimmt. Besonders bei schlechtlöslichen Gasen führt diese Methodik zu größeren Ungenauigkeiten, da schon die Entnahme einer geringen Probenmenge zu Störungen des Gleichgewichtes (Ausgasen durch Druckabnahme) führt und die Konzentrationsbestimmung bei sehr geringen Gasanteilen in der Flüssigkeit in der Regel mit einem großen relativen Fehler behaftet ist. Kompensiert werden kann dieser Nachteil durch einen hohen apparativen Aufwand und sehr genaue und damit kostenaufwendige Analysemethoden.

Bei der synthetischen Methode werden genau bekannte Mengen an Gas und Lösungsmittel in einer Gleichgewichtszelle einphasig homogenisiert. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird bei gleichzeitiger Beobachtung des Phasenverhaltens (visuell und/oder messtechnisch) die Temperatur oder der Druck in der Zelle variiert, bis die Formation einer (kleinen) neuen Phase (z.B. Gasblasen) auftritt. Es wird demnach die Temperatur/Druck Kombination bestimmt, die notwendig ist, um die eingefüllte Gasmasse in der Lösungsmittelmenge zu lösen.

Bei den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde die synthetische Methode eingesetzt. Für die Messungen wurden zwei Phasengleichgewichtapparaturen verwendet. Eine Apparatur wurde bereits in früheren Arbeiten (siehe z.B. Rumpf [42], Xia [60, 61]) konstruiert und erprobt, eine zweite nach dem gleichen Prinzip arbeitende Anlage wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu aufgebaut.

4.2 Versuchsapparatur

4.2.1 Übersicht über die Versuchsapparatur

Die Abbildung 4.1 zeigt ein Schema der verwendeten Phasengleichgewichtsapparaturen. Das Kernstück bildet eine thermostatisierte Hochdrucksichtzelle (A) mit einem Volumen von ca. 30 cm³.

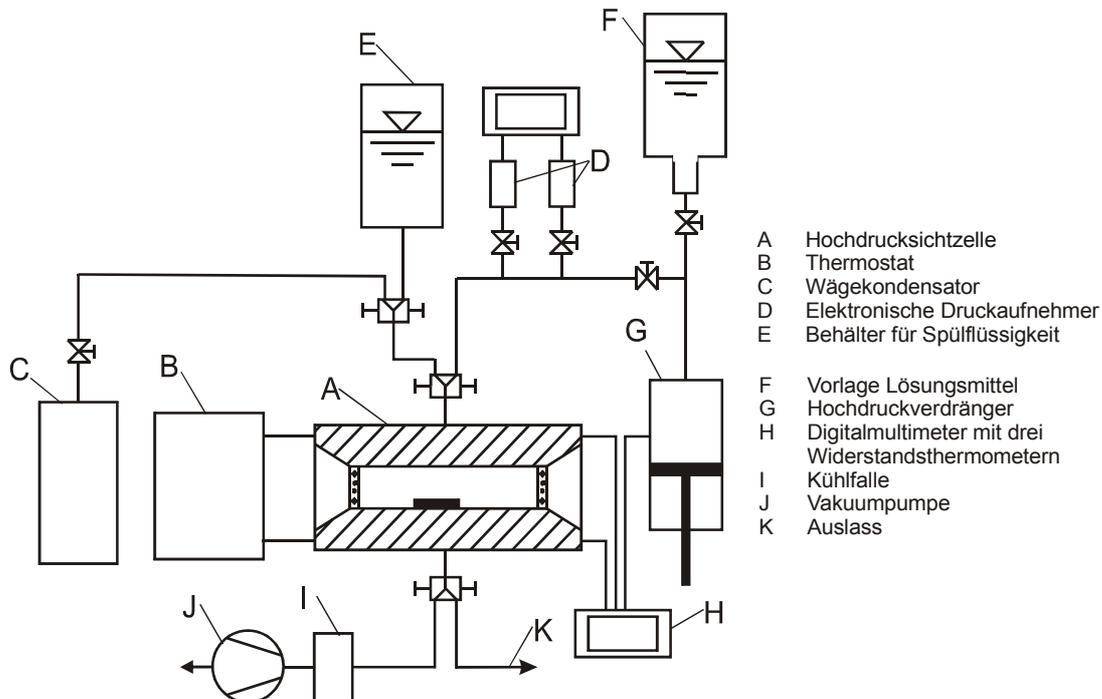


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Phasengleichgewichtsapparatur

Bei einem typischen Versuchsablauf wird zunächst ein Teil des Lösungsmittels und danach die gesamte Gasmenge in die thermostatisierte Hochdrucksichtzelle eingefüllt. Anschließend wird weiteres Lösungsmittel zugegeben, bis die „letzte“ Gasblase verschwunden ist. Die eingefüllte Mischung wird mit Hilfe eines von außen angetriebenen, magnetischen, teflummantelten Rührfisches durchmischt und ins Gleichgewicht gebracht. Nach Erreichen des Gleichgewichts wird schrittweise eine sehr geringe Menge des Gemisches (Gas im Lösungsmittel) aus der Zelle entnommen und damit – aufgrund der Volumenvergrößerung – eine Absenkung des Druckes vorgenommen. Diese Entnahme erfolgt mit Hilfe eines Hochdruckverdrängers, der auch zur Befüllung der Zelle mit dem Lösungsmittel eingesetzt wird. Beim Erreichen der Siedelinie beginnt das gelöste Gas aus der Flüssigkeit auszugasen, so dass in der Zelle die Bildung sehr kleiner Gasblasen (Blasenteppich) beobachtet wird. Der sich im Gleichgewicht einstellende Druck ist derjenige Druck, welcher notwendig ist, um die in die Zelle eingefüllte Gasmenge in der noch vorhandenen Lösungsmittelmenge zu lösen.

Die Befüllung der Hochdrucksichtzelle mit dem Gas erfolgt entweder mit einem Wä-gekondensator (gravimetrisch) oder volumetrisch [67, 95].

Die Masse des in die Zelle eingebrachten Lösungsmittels wird aus der temperatur- und druckabhängigen Dichte des Lösungsmittels und der Differenz der Kolbenpositionen des Verdrängers vor und nach jedem Versuch (bei einem Druck, der geringfügig über dem Umgebungsdruck liegt) ermittelt. Die Dichte des Lösungsmittels wurde mit einem nach der Biegeschwingermethode arbeitenden Dichtemessgerät der Firma Anton Paar GmbH, Graz, Österreich (Typ: DMA 60/DMA 602 HAT) bestimmt.

4.2.2 Versuchszelle

Die Abbildung 4.2 zeigt einen Schnitt durch die zylindrische Hochdrucksichtzelle, die 1984 von E. Brunner et al. [5] entwickelt wurde. An beiden Enden der Zelle befinden sich Sichtfenster (2) mit planparallelen, polierten Oberflächen. Sie sind aus farblosem, künstlichem Saphir (Badische Industrie und Edelsteinwerke GmbH, Elzach) gefertigt und besitzen einen Durchmesser von 35 mm und eine Dicke von 16 mm.

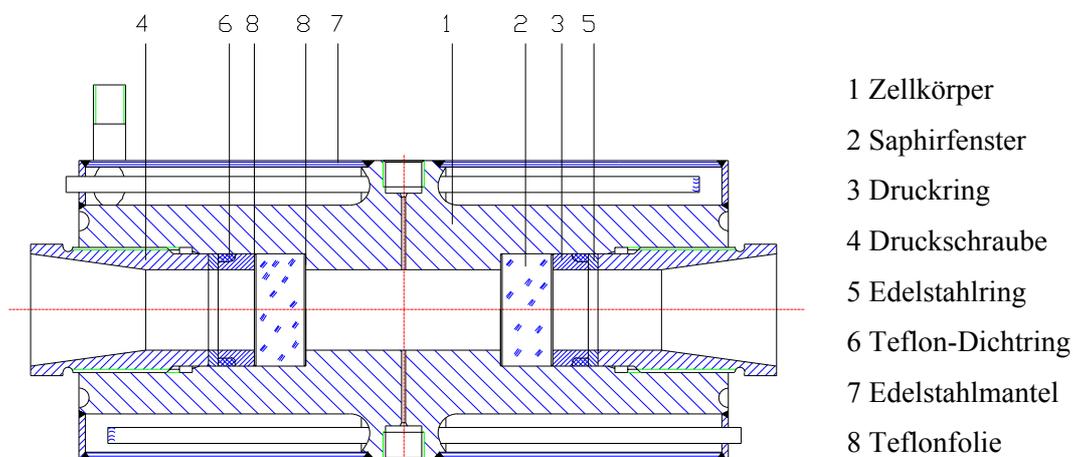


Abbildung 4.2: Schnitt durch die Hochdrucksichtzelle (schematisch)

Über eine Druckschraube (4) wird das Saphirfenster (2) gegen einen planparallelen Druckring (3), auf den ein Teflon-Dichtring (6) konisch gelegt ist, und einen druckverteilenden Edelstahlring (5) gepresst. Zwei zwischen Saphirfenster (2) und Zellenkörper (1) bzw. zwischen Saphirfenster und Dichtring (3) eingelegte Teflonfolien (8) sorgen zusätzlich dafür, dass die Dichtungselemente nach dem Poulter-Prinzip mit zunehmendem Druck in der Zelle immer stärker verpresst werden.

Abhängig von der Korrosivität der verwendeten Gase werden Zellkörper aus austenitischem Edelstahl *X10CrNiMoTi 1810* (Werkstoffnummer 1.4571) für die Untersuchungen mit Kohlendioxid und Methan bzw. aus einer Nickelbasislegierung *NiMo16Cr16Ti* (Handelsname Hastelloy C4, Werkstoffnummer 2.4610) für die Messungen mit dem stark korrosiven Schwefelwasserstoff verwendet.

Ein auf den Zellkörper aufgeschweißter Heizmantel (7) wird von einer thermostatisierten Flüssigkeit (bis 80°C Wasser, ab 80°C Wärmeträgeröl Typ Baysilone M 10, Bayer AG, Leverkusen) durchflossen. Zur Thermostatisierung wird ein Thermostat der Firma Julabo Labortechnik GmbH (Typ F32-HP) verwendet.

4.2.3 Temperaturmessung

Die Temperatur wird mit zwei kalibrierten Pt-100-Widerstandsthermometern (Firma Conatex GmbH, St. Wendel), die in den von der thermostatisierten Flüssigkeit durchströmten Mantel der Hochdrucksichtzelle eingebracht sind, in Vierleiterschaltung in Verbindung mit einem Messstellenumschalter (Fa. Burster, Gernsbach) und einem Digitalmultimeter (Fa. Prema, Typ DM 6000, Mainz) gemessen. Ein weiteres Widerstandsthermometer zur Bestimmung der Temperatur des einzufüllenden Lösungsmittels ist am Verdränger angebracht. Die verwendeten Thermometer wurden durch Vergleich mit einem an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, gemäß den Vorschriften der IPTS 68 geeichten Pt-25-Präzisionswiderstandsthermometers, kalibriert. Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Temperatur wird auf kleiner als $\pm 0,1$ K geschätzt.

4.2.4 Druckmessung

Die Druckmessung erfolgt durch elektronische Druckaufnehmer mit digitalen Anzeigegeräten (Firma WIKA GmbH, Klingenberg/Main) in Verbindung mit einem Quecksilberbarometer (Fa. Lambrecht, Göttingen). Um den zeitabhängigen Druckverlauf zu kontrollieren, ist ein Schreiber an die Anzeigegeräte angeschlossen. Die Kalibrierung der Druckaufnehmer erfolgte mit Hilfe einer Präzisionsdruckwaage (Fa. Desgranges & Huot GmbH, Aubervilliers, Frankreich) vor Beginn und nach Ende jeder Messreihe.

4.3 Versuchsvorbereitung

4.3.1 Reinigung der Lösungsmittel und Herstellen der Lösungsmittelmischungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in eine Vorratsbürette gefüllt und mit Hilfe einer Vakuumpumpe entgast. Entionisiertes Wasser wurde in einer Siedeapparatur unter vermindertem Druck entgast und in einer Sammelbürette aufgefangen. Zur Herstellung der wässrigen Aminlösungen wurden die einzelnen Komponenten entgast und unter Luftabschluss vermischt. Die eingefüllten Mengen der Lösungsmittelkomponenten wurden dabei durch Differenzwägung (Waage PR 5003, Fa. Mettler-Toledo, Giessen) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$ g ermittelt.

4.3.2 Befüllen der Versuchsanlage mit dem Lösungsmittel

Nach Herstellung der Lösungsmittelmischung bzw. Entgasen des Lösungsmittels wurde das gesamte Leitungssystem und der Verdränger mittels einer Vakuumpumpe evakuiert, die Vorratsbürette (F in Abb. 4.1) auf den metallischen Füllschliff der Versuchsanlage aufgesetzt und die Flüssigkeitsseite des Beschickungssystems mit dem Lösungsmittel befüllt.

4.4 Versuchsdurchführung

4.4.1 Befüllen der Zelle mit Gas und Lösungsmittel

Vor jedem Versuch wurde das entgaste Lösungsmittel(-gemisch) aus dem Vorratsbehälter in den Verdränger gefüllt. Um die Masse des in die Hochdruckzelle eingefüllten Lösungsmittels zu bestimmen, wurden vor jedem Versuch ein Druck von ca. 0,1 MPa auf der Flüssigseite mit dem Hochdruckverdränger eingestellt, die Kolbenposition auf der mechanischen Positionsanzeige sowie die Temperatur am Verdränger abgelesen. Zur Vermeidung von Fehlern aufgrund der Kompressibilität des Lösungsmittels wurde am Ende des Versuches der gleiche Druck auf der Flüssigseite eingestellt und ebenfalls Kolbenposition und Temperatur am Verdränger notiert. Die Masse des eingefüllten Lösungsmittels wurde aus der Differenz der Kolbenpositionen am Anfang (X_A) und am Ende (X_E) und der temperatur-, druck- und konzentrationsabhängigen Dichte des Lösungsmittels ermittelt:

$$\tilde{m}_{LM} = \rho_{LM}(T, p = 0,1 \text{ MPa}, m_i) \cdot C_V \cdot (X_A - X_E) \quad (66)$$

Die Verdrängerkonstante C_V wurde vor jeder Versuchsreihe aus einer Kalibrierung mittels einer Gaspresse (Fa. Ruska, Houston, USA) mit einer relativen Unsicherheit von 0,6% bestimmt.

Die Dichte des Lösungsmittels wurde mit einem Biegeschwinger-Dichtemessgerät der Firma Anton Paar GmbH, Graz, Österreich (Typ: DMA 60/DMA 602 HAT) ermittelt.

Die Befüllung der auf Versuchstemperatur thermostatisierten Sichtzelle erfolgte nach zwei Methoden.

Bei Messungen mit hoher Gasbeladung des Lösungsmittels, d.h. bei der Bestimmung der Löslichkeit der Gase Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in wässrigen Aminlösungen, wurde die eingefüllte Gasmenge gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden geringe Mengen des jeweiligen Gases aus Vorratsflaschen in bis ca.15 MPa druckfeste, beheizbare Wägekondensatoren kondensiert. Vor dem Befüllvorgang wurde die Masse des Wägekondensators mittels einer Präzisionswaage (Typ PR 5001, Fa. Mettler-Toledo, Giessen) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$ g bestimmt. Der Wägekondensator wurde über eine Füllkapillare an die Versuchszelle angeschlossen. Die Zuleitungen sowie die Zelle wurden evakuiert. Sodann wurde ein Teil des Lösungsmittels in der Zelle vorgelegt und die gewünschte Gasmenge in die Zelle kondensiert. Nach dem Füllvorgang wurde das in der Zuleitung befindliche Gas durch Abkühlen des Druckbehälters mit flüssigem Stickstoff in diesen zurückkondensiert und der Wägekondensator nach der Erwärmung auf Raumtemperatur zur Bestimmung der eingefüllten Gasmenge erneut gewogen.

Bei den Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in organischen Lösungsmitteln wurde die eingefüllte Gasmenge volumetrisch durch eine p-V-T Messung bestimmt. Vor jeder Messreihe wurde das Zellenvolumen bei Umgebungstemperatur mittels einer Gaspresse (Fa. Ruska, Houston, USA) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,06$ cm³ ermittelt. Das Zellenvolumen $V(T)$ bei der Versuchstemperatur T ergibt sich aus dem bekannten Volumen bei Umgebungstemperatur $V(T_U)$ und einer Korrektur aufgrund der thermischen Ausdehnung des Zellwerkstoffs:

$$V(T) = V(T_U) \cdot \exp[3 \cdot \alpha (T - T_U)] \quad (67)$$

In die evakuierte Versuchszelle wurde Methan aus einer Gasflasche eingefüllt und nach Einstellen des Gleichgewichtszustandes Temperatur und Druck in der Zelle gemessen. Mit der molaren Dichte von gasförmigem Methan, die mit der Zustandsgleichung von Bender [8] bzw. der von Setzmann und Wagner [75] berechnet wurde (für Genauigkeiten siehe An-

hang B.3), und dem bekannten Zellenvolumen bei der Versuchstemperatur T wurde die eingefüllte Gasmenge ermittelt:

$$n_{\text{CO}_2} = \tilde{\rho}_{\text{CO}_2}(T, p) \cdot V_Z(T) \quad (68)$$

Um das Gas in der Zuleitung zwischen Zelle und Hochdruckventil am Lösungsvorgang teilnehmen zu lassen, wurde die Zelle zu Beginn nur soweit mit Lösungsmittel befüllt, dass nach der Befüllung mit Gas noch Lösungsmittel nachgepresst werden konnte und somit das in der Zuleitung verbliebene Gas vollständig in die Zelle eingefüllt wurde.

4.4.2 Bestimmung des Löslichkeitsdruckes

Nach Abschluss des Befüllvorganges mit Gas wurde solange schrittweise Lösungsmittel unter hohem Druck in die Zelle gepresst, bis nur noch eine kleine Gasphase in der Versuchszelle vorhanden war. Der Druck in der Zelle wurde bei geöffnetem Zellenventil beobachtet und schrittweise durch Nachpressen von Lösungsmittel erhöht. Waren keine Gasbläschen mehr sichtbar und stellte sich ein zeitlich konstanter Druck ein, war das Ende des Lösungsvorganges erreicht. Nach Einstellen des Gleichgewichtes wurde der Druck in der Zelle durch Zurückdrehen des Verdrängers in kleinen Stufen gesenkt. Zur genauen Bestimmung des Löslichkeitsdruckes wurde ein X-Y-Schreiber an einen Druckaufnehmer auf der Flüssigseite angeschlossen, der den zeitlichen Verlauf des Druckes aufzeichnete.

Die Messung des Löslichkeitsdruckes erfolgte stets bei fallendem Druck, da das Ausgasen des Gases aus der Flüssigkeit schneller als das Lösen des Gases in der Flüssigkeit erfolgt. Die Absenkung des Druckes wurde in kleinen Stufen durchgeführt, wobei nach jeder Absenkung der Gleichgewichtszustand abgewartet wurde und der Druck sowie die Kolbenposition notiert wurden. Der gesuchte Löslichkeitsdruck entspricht dem Wert, der sich nach Bildung erster feiner Gasblasen bzw. eines feinen Gasblasenteppichs einstellt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes wurden als Messergebnisse die von den Druckaufnehmern und Widerstandsthermometern angezeigten Werte aufgenommen. Nach Beendigung der Messung wurde wie zuvor beschrieben die Position des Verdrängerkolbens festgehalten.

5 Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in organischen Lösungsmitteln

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeiten von Methan in den organischen Lösungsmitteln Petroleumbenzin (PB), 1-Oktanol ($C_8H_{18}O$), n-Hexan (C_6H_{14}) und n-Dodekan ($C_{12}H_{26}$) sowie die Modellierung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte dieser Systeme vorgestellt. Diese Lösungsmittel sind nach Sloan [78, 79] sogenannte Nicht-Hydratbildner, d.h. sie bilden in Gegenwart von Wasser bei niedriger Temperatur und hohem Druck keine Gashydrate mit Methan aus. Diese organischen Lösungsmittel wurden aufgrund ihrer äußerst geringen Löslichkeit in Wasser ausgewählt. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl dieser Lösungsmittel ist die Gefrierpunktstemperatur. Die organischen Lösungsmittel müssen, um einen Abbau der Gashydrate durch physikalische Lösung zu ermöglichen, in den in Kapitel 3.2 ausgeführten Hydratstabilitätszonen flüssig vorliegen. In der Tabelle 5.1 sind die Gefrierpunktstemperaturen der organischen Lösungsmittel (Poling et al. [63]) angegeben.

Tabelle 5.1: Gefrierpunktstemperaturen der in vorliegenden Arbeit verwendeten organischen Lösungsmittel [63]

Lösungsmittel	T_{FP}/K	Lit.
$C_8H_{18}O$	257,65	[63]
C_6H_{14}	177,84	[63]
$C_{12}H_{26}$	263,57	[63]

In der vorliegenden Arbeit wird zur potentiellen Verwendung dieser organischen Lösungsmittel zur Förderung von Methan aus den Methanhydraten im Meer und in den Sedimenten die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin, 1-Oktanol, n-Hexan und n-Dodekan experimentell und theoretisch untersucht. Anhand dieser Untersuchungen ist eine Abschätzung des Potentials für einen Prozesses zur Förderung von Methanhydraten mit organischen Lösungsmitteln möglich.

5.2 Untersuchungen am System (Methan + Petroleumbenzin)

In diesem Abschnitt werden die Mess- und Rechenergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin (Siedebereich 60-80°C) vorgestellt. Petroleumbenzin ist ein Gemisch verschiedener flüssiger Kohlenwasserstoffe. Dieses so genannte Leichtbenzin oder auch Ligroin besteht aus Kohlenwasserstoffen mit sechs bis elf Kohlenstoffatomen, Hauptbestandteil ist mit ca. 50 Mass.-% n-Hexan. Die Untersuchungen wurden bei 273, 283 und 293 K durchgeführt

5.2.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in der Tabelle 5.2 zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (siehe Anhang B.3) dargestellt. Es wurden pro Isotherme bis zu 8 Messpunkte bei einem Druck bis maximal 8,5 MPa (bis zu einer maximalen pauschalen Methanmolalität von ca. 7,2 mol/kg) aufgenommen.

Tabelle 5.2: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin (Siedebereich 60-80°C)

T K	m_{CH_4} mol/kg	p MPa	\tilde{m}_{LM} g	V_{Zelle} cm^3
273,14	$1,4898 \pm 0,0058$	$2,067 \pm 0,029$	$19,128 \pm 0,030$	$29,23 \pm 0,06$
273,12	$2,3287 \pm 0,0075$	$3,138 \pm 0,031$	$18,711 \pm 0,030$	$29,23 \pm 0,06$
273,14	$3,2989 \pm 0,0097$	$4,277 \pm 0,035$	$18,161 \pm 0,029$	$29,23 \pm 0,06$
273,13	$4,4351 \pm 0,0147$	$5,544 \pm 0,042$	$17,473 \pm 0,028$	$29,23 \pm 0,06$
273,12	$5,6485 \pm 0,0176$	$6,721 \pm 0,046$	$16,829 \pm 0,027$	$29,23 \pm 0,06$
273,12	$7,1903 \pm 0,0213$	$8,107 \pm 0,052$	$16,131 \pm 0,026$	$29,23 \pm 0,06$
283,17	$0,8728 \pm 0,0047$	$1,355 \pm 0,027$	$19,290 \pm 0,031$	$29,24 \pm 0,06$
283,15	$1,5335 \pm 0,0059$	$2,272 \pm 0,029$	$18,829 \pm 0,030$	$29,24 \pm 0,06$
283,15	$1,5290 \pm 0,0059$	$2,280 \pm 0,029$	$18,885 \pm 0,030$	$29,24 \pm 0,06$
283,16	$2,4664 \pm 0,0078$	$3,528 \pm 0,032$	$18,307 \pm 0,029$	$29,24 \pm 0,06$
283,14	$3,1313 \pm 0,0093$	$4,337 \pm 0,035$	$17,898 \pm 0,029$	$29,24 \pm 0,06$
283,16	$4,0194 \pm 0,0136$	$5,417 \pm 0,041$	$17,382 \pm 0,028$	$29,24 \pm 0,06$
283,17	$5,0401 \pm 0,0159$	$6,573 \pm 0,045$	$16,881 \pm 0,027$	$29,24 \pm 0,06$
283,17	$6,2607 \pm 0,0189$	$7,792 \pm 0,050$	$16,348 \pm 0,026$	$29,24 \pm 0,06$
292,97	$1,1219 \pm 0,0051$	$1,805 \pm 0,029$	$18,902 \pm 0,030$	$29,26 \pm 0,06$
292,98	$2,0777 \pm 0,0069$	$3,204 \pm 0,032$	$18,326 \pm 0,029$	$29,26 \pm 0,06$
292,97	$2,7922 \pm 0,0085$	$4,172 \pm 0,034$	$17,910 \pm 0,028$	$29,26 \pm 0,06$
292,97	$2,8393 \pm 0,0086$	$4,228 \pm 0,034$	$17,829 \pm 0,028$	$29,26 \pm 0,06$
292,98	$3,4902 \pm 0,0102$	$5,066 \pm 0,037$	$17,458 \pm 0,028$	$29,26 \pm 0,06$
292,98	$4,8163 \pm 0,0153$	$6,685 \pm 0,045$	$16,808 \pm 0,027$	$29,26 \pm 0,06$
292,97	$6,4600 \pm 0,0192$	$8,415 \pm 0,052$	$15,939 \pm 0,025$	$29,26 \pm 0,06$
292,97	$7,8318 \pm 0,0226$	$9,681 \pm 0,058$	$15,318 \pm 0,023$	$29,26 \pm 0,06$

In der Abbildung 5.1 sind die Messergebnisse (im Vergleich zu den Rechenwerten) für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin aufgetragen.

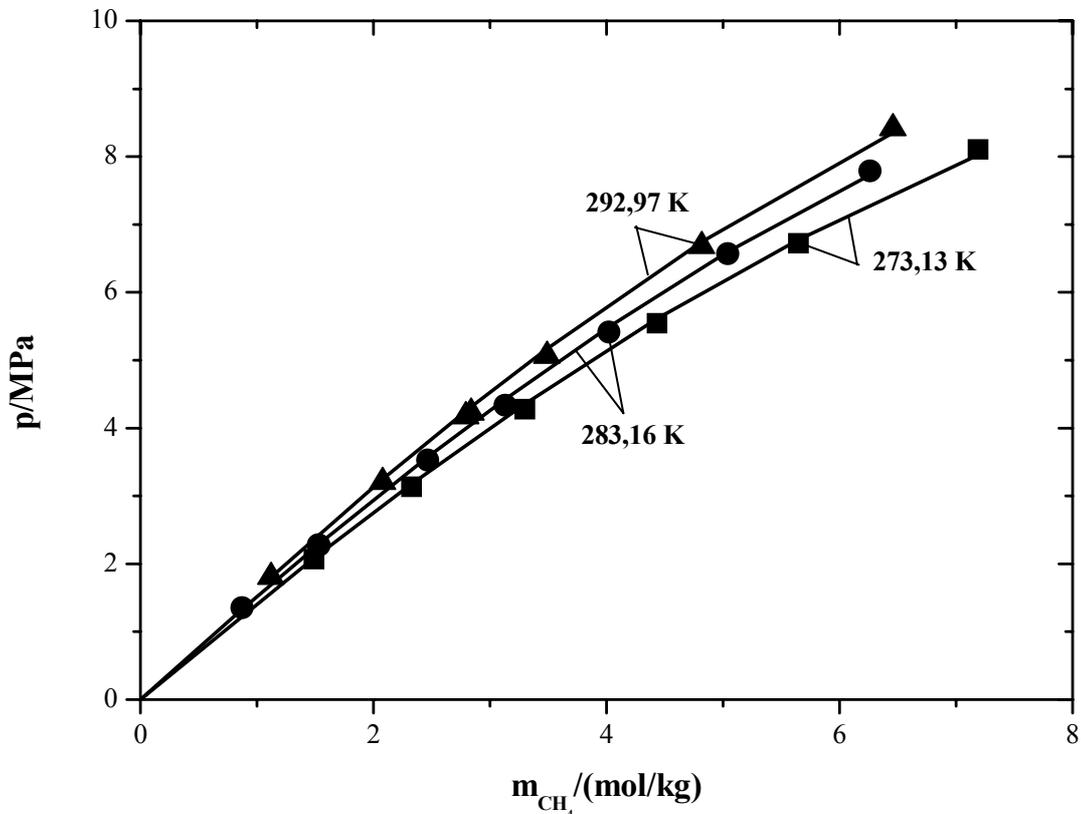


Abbildung 5.1: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin (■, ●, ▲): Messwerte, (—): Korrelation (vgl. Abschnitt 5.2.2)

5.2.2 Modellierung

Für die Modellierung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Systems (CH_4 + Petroleumbenzin) wird Petroleumbenzin wie eine reine Flüssigkeit mit vernachlässigbarem Dampfdruck behandelt. Mit dieser Vereinfachung lässt sich der Gesamtdruck allein aus dem erweiterten Henryschen Gesetz [Gleichungen (20) und (21)] für das Phasengleichgewicht berechnen.

Erforderliche thermodynamische Größen für diese Modellierung sind der zweite Virialkoeffizient von reinem Methan zur Berechnung der Fugazität in der Gasphase (reines Methan), die Henrysche Konstante für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin, der Wechselwirkungsparameter aus dem Pitzer-Ansatz für die Wechselwirkungen in der flüssigen Phase und das partielle molare Volumen von Methan in unendlicher Verdünnung in Petroleumbenzin.

Der zweite Virialkoeffizient von Methan wurde nach Setzman und Wagner [75] berechnet. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Zweiter Virialkoeffizient von Methan

T/K	273,13	283,16	292,97	Lit.
$B_{ii}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	-53,52	-48,99	-44,92	[75]

Die Henrysche Konstante wurde aus den experimentell bestimmten Gaslöslichkeiten durch Auftragung der aus den isothermen Messreihen erhaltenen Werte für den Quotienten aus der Fugazität von Methan in der Gasphase ($f_{\text{CH}_4}^g$) und der relativen Molalität von Methan in der flüssigen Phase (m_{CH_4}/m°) über dem Gesamtdruck p und Extrapolation auf $p \rightarrow 0$ nach Abbildung 5.2 bestimmt. Die Fugazität von Methan in der Gasphase wurde nach Setzman und Wagner [75] berechnet.

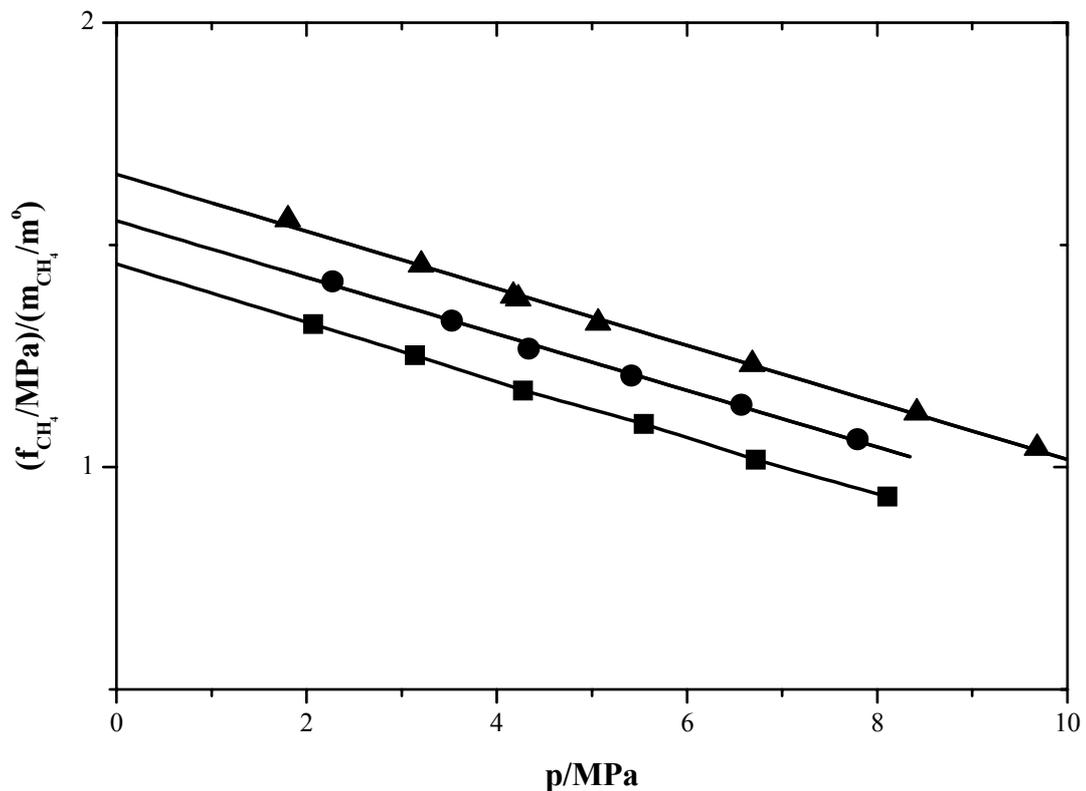


Abbildung 5.2: Ermittlung der Henryschen Konstanten des Systems ($\text{CH}_4 + \text{Petroleumbenzin}$)

[■ (273,13 K), ● (283,16 K), ▲ (292,97 K)]: Messwerte,

(—): Ausgleichsgerade

In der Tabelle 5.4 sind die so erhaltenen Henryschen Konstanten (zusammen mit ihren geschätzten Ungenauigkeiten) angegeben.

Tabelle 5.4: Aus den experimentellen Werten durch Iteration ermittelte Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von Methan in Petroleumbenzin

T/K	$H_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{(m)}/\text{MPa}$
273,13	$1,453 \pm 0,009$
283,16	$1,554 \pm 0,018$
292,97	$1,659 \pm 0,011$

Da eine Berechnung ohne Reinstoffparameter und charakteristische Größen nicht möglich ist, wurde das partielle molare Volumen Methan in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel Petroleumbenzin durch eine volumetrische Auswertung der Messungen bestimmt.

Bei konstantem Zellenvolumen ($V_{\text{Zelle}} = \text{konst.}$) ergibt sich für das Volumen der Mischung (Gas + Lösungsmittel) in der Zelle unter Vernachlässigung des Exzessanteiles:

$$V = n_{\text{LM}} \cdot v_{\text{LM}} + n_{\text{CH}_4} \cdot v_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{\infty} \quad (69)$$

$$= \frac{\tilde{m}_{\text{LM}}}{M_{\text{LM}}} \cdot v_{\text{LM}} + \left(\frac{m_{\text{CH}_4}}{m^{\circ}} \right) \cdot \tilde{m}_{\text{LM}} \cdot v_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{\infty} \quad (70)$$

Mit $\frac{dV}{d(m_{\text{CH}_4}/m^{\circ})} \stackrel{!}{=} 0$ ergibt sich schließlich:

$$\frac{V \cdot d(\tilde{m}_{\text{LM}})}{d\left(\frac{m_{\text{CH}_4}}{m^{\circ}}\right)} = v_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{\infty} \quad (71)$$

Bei einer Auftragung des Quotienten aus dem Zellenvolumen und der in die Zelle eingefüllten Menge Lösungsmittel über der Molalität von Methan in der Zelle erhält man als Ordinatenwert im Ursprung das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels und als Steigung im

Ursprung das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel. In der Abbildung 5.3 ist das Verfahren graphisch dargestellt.

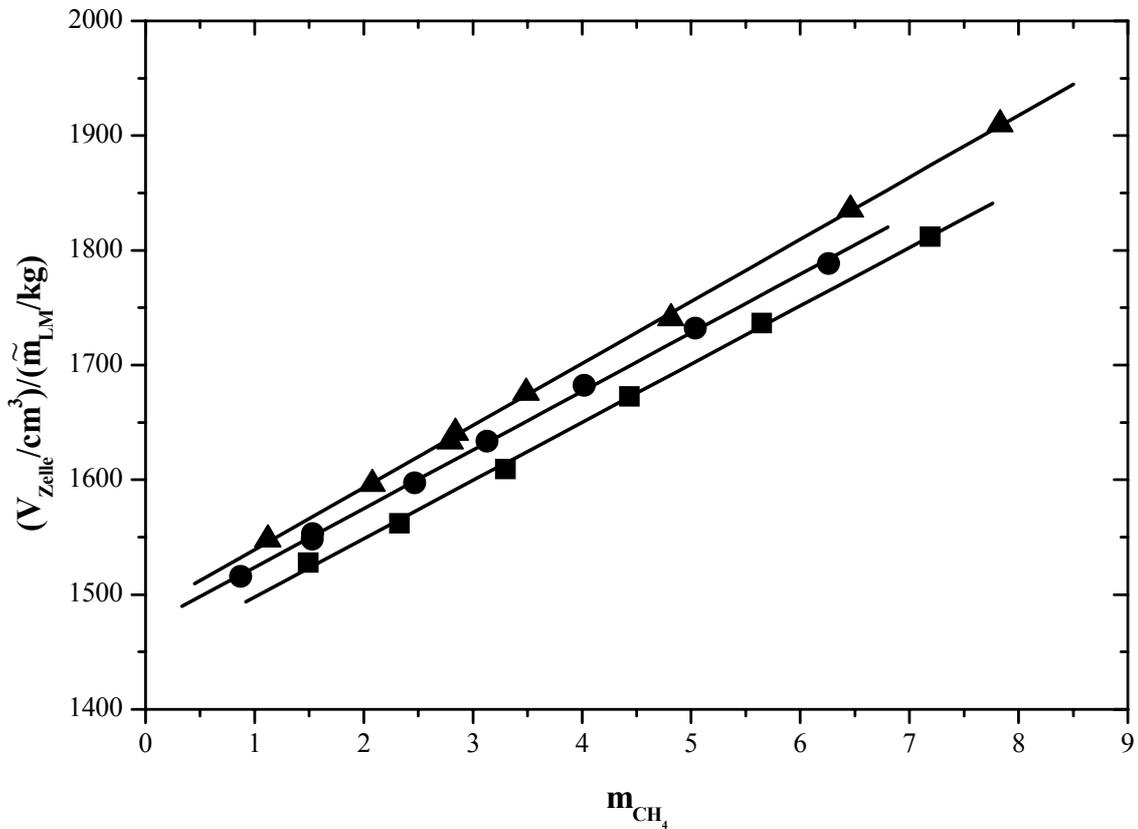


Abbildung 5.3: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in Petroleumbenzin: [■ (273,13 K), ● (283,16 K), ▲ (292,97 K): experimentelle Ergebnisse, (—): Ausgleichsgerade

Die Tabelle 5.5 stellt die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtungen für das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels den Resultaten aus Dichtemessungen für Petroleumbenzin gegenüber (vgl. Anhang B.2).

Tabelle 5.5: Spezifisches Volumen von Petroleumbenzin

Methode	T/K	273,13	283,16	292,97
Dichtemessung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1450,822	1470,396	1489,851
vol. Betrachtung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1447,045	1472,683	1485,138

Die mittlere relative Abweichung bei der Bestimmung des spezifischen Volumens des reinen Lösungsmittels Petroleumbenzin durch die volumetrische Betrachtung beträgt 0,24 % (mittlere absolute Abweichung: 3,6 cm^3/kg). Damit gibt diese Methode zur Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung von Petroleumbenzin die spezifischen Volumina des Lösungsmittels mit guter Genauigkeit wieder. In der Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse für die partiellen molaren Volumina von Methan in unendlicher Verdünnung in Petroleumbenzin zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.4.2) angegeben.

Tabelle 5.6: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in Petroleumbenzin

T/K	273,13	283,16	292,97
$v_{\text{CH}_4,\text{LM}}^\infty /(\text{cm}^3/\text{mol})$	$50,8 \pm 0,7$	$51,1 \pm 0,2$	$54,1 \pm 0,3$

Unter Verwendung dieser Zahlenwerte wurde ein binärer, temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter aus dem Pitzer-Ansatz, $\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}(T)$, an die gemessenen Gesamtdrücke angepasst:

$$\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4} = -0,0665 + \frac{0,0061 \cdot 1000}{T/\text{K}} \quad (72)$$

In der Tabelle 5.7 sind die experimentell bestimmten Gesamtdrücke mit den Korrelationsergebnissen verglichen.

Tabelle 5.7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im System (Methan + Petroleumbenzin):
Vergleich der Messwerte dieser Arbeit mit der Modellierung

T	m_{CH_4}	p	p^{ber}	$\Delta p / p$
K	mol/kg	MPa	MPa	%
273,14	1,4898	2,067	2,086	0,9
273,12	2,3287	3,138	3,179	1,3
273,14	3,2989	4,277	4,356	1,8
273,13	4,4351	5,544	5,613	1,2
273,12	5,6485	6,721	6,778	0,8
273,12	7,1903	8,107	8,023	1,0
283,17	0,8728	1,355	1,332	1,7
283,15	1,5335	2,272	2,293	0,9
283,15	1,5290	2,280	2,288	0,3
283,16	2,4664	3,528	3,576	1,4
283,14	3,1313	4,337	4,427	2,1
283,16	4,0194	5,417	5,492	1,4
283,17	5,0401	6,573	6,598	0,4
283,17	6,2607	7,792	7,733	0,8
292,97	1,1219	1,805	1,807	0,1
292,98	2,0777	3,204	3,246	1,3
292,97	2,7922	4,172	4,250	1,9
292,97	2,8393	4,228	4,314	2,0
292,98	3,4902	5,066	5,169	2,0
292,98	4,8163	6,685	6,748	0,9
292,97	6,4600	8,415	8,355	0,7

Der mittlere relative Fehler bei der Wiedergabe der Messwerte durch die Korrelation beträgt 1,2 %, die maximale absolute Abweichung der Korrelationsergebnisse von dem gemessenen Gesamtdruck beträgt 0,103 MPa.

5.3 Untersuchungen am System (Methan + 1-Oktanol)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol vorgestellt. Die Untersuchungen wurden bei 273, 283 und 293 K und Drücken bis etwa 10 MPa (entsprechend einer maximalen Molalität von Methan von etwa 2,2 mol/kg) durchgeführt.

5.3.1 Ergebnisse

Die Messergebnisse sind in der Tabelle 5.8 zusammengefasst. Dabei ist neben der Temperatur, der Molalität von Methan und dem Gesamtdruck auch die in der Messzelle jeweils vorhandene Menge des Lösungsmittels sowie das Zellenvolumen zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (siehe Anhang B.3) angegeben.

Tabelle 5.8: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol

T K	m_{CH_4} mol/kg	p MPa	\tilde{m}_{LM} g	V_{Zelle} cm^3
273,28	$0,4556 \pm 0,0036$	$2,076 \pm 0,035$	$24,322 \pm 0,034$	$29,23 \pm 0,06$
273,23	$0,6623 \pm 0,0038$	$2,936 \pm 0,036$	$24,121 \pm 0,034$	$29,23 \pm 0,06$
273,25	$0,9148 \pm 0,0042$	$4,011 \pm 0,038$	$23,869 \pm 0,034$	$29,23 \pm 0,06$
273,25	$1,0957 \pm 0,0045$	$4,802 \pm 0,040$	$23,642 \pm 0,034$	$29,23 \pm 0,06$
273,26	$1,2928 \pm 0,0049$	$5,688 \pm 0,041$	$23,487 \pm 0,033$	$29,23 \pm 0,06$
273,26	$1,5595 \pm 0,0054$	$6,820 \pm 0,044$	$23,271 \pm 0,033$	$29,23 \pm 0,06$
273,27	$1,8221 \pm 0,0060$	$8,058 \pm 0,046$	$23,041 \pm 0,033$	$29,23 \pm 0,06$
273,26	$2,0829 \pm 0,0065$	$9,338 \pm 0,049$	$22,841 \pm 0,033$	$29,23 \pm 0,06$
273,27	$2,2314 \pm 0,0069$	$10,062 \pm 0,050$	$22,757 \pm 0,032$	$29,23 \pm 0,06$
283,14	$0,3180 \pm 0,0027$	$1,502 \pm 0,033$	$24,252 \pm 0,034$	$29,24 \pm 0,06$
283,14	$0,5912 \pm 0,0037$	$2,801 \pm 0,037$	$23,955 \pm 0,034$	$29,24 \pm 0,06$
283,14	$0,8105 \pm 0,0040$	$3,793 \pm 0,039$	$23,719 \pm 0,033$	$29,24 \pm 0,06$
283,14	$1,0296 \pm 0,0044$	$4,765 \pm 0,041$	$23,481 \pm 0,033$	$29,24 \pm 0,06$
283,14	$1,1779 \pm 0,0046$	$5,489 \pm 0,042$	$23,472 \pm 0,033$	$29,24 \pm 0,06$
283,16	$1,5236 \pm 0,0053$	$7,110 \pm 0,045$	$23,124 \pm 0,033$	$29,24 \pm 0,06$
283,15	$1,8193 \pm 0,0059$	$8,530 \pm 0,048$	$22,823 \pm 0,032$	$29,24 \pm 0,06$
283,17	$2,1498 \pm 0,0067$	$9,966 \pm 0,052$	$22,537 \pm 0,031$	$29,24 \pm 0,06$
293,19	$0,2038 \pm 0,0027$	$1,058 \pm 0,033$	$23,898 \pm 0,033$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$0,4091 \pm 0,0035$	$1,985 \pm 0,037$	$23,903 \pm 0,033$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$0,5807 \pm 0,0036$	$2,842 \pm 0,037$	$23,850 \pm 0,033$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$0,7564 \pm 0,0039$	$3,654 \pm 0,039$	$23,569 \pm 0,033$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$1,1354 \pm 0,0045$	$5,598 \pm 0,042$	$23,208 \pm 0,032$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$1,4237 \pm 0,0051$	$7,079 \pm 0,044$	$23,006 \pm 0,032$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$1,7495 \pm 0,0057$	$8,696 \pm 0,048$	$22,716 \pm 0,032$	$29,26 \pm 0,06$
293,18	$2,0108 \pm 0,0063$	$10,139 \pm 0,050$	$22,698 \pm 0,032$	$29,26 \pm 0,06$

In der Abbildung 5.4 sind die Messergebnisse für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol isothermenweise aufgetragen. Der Gesamtdruck über der Lösung nimmt bei konstanter Temperatur mit zunehmender Gasmolalität zu. Die Ergebnisse sind damit ein Beispiel für die physikalische Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel. Bei festgehaltenem Druck nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Dies ist der für „gut-lösliche“ Gase typische Befund.

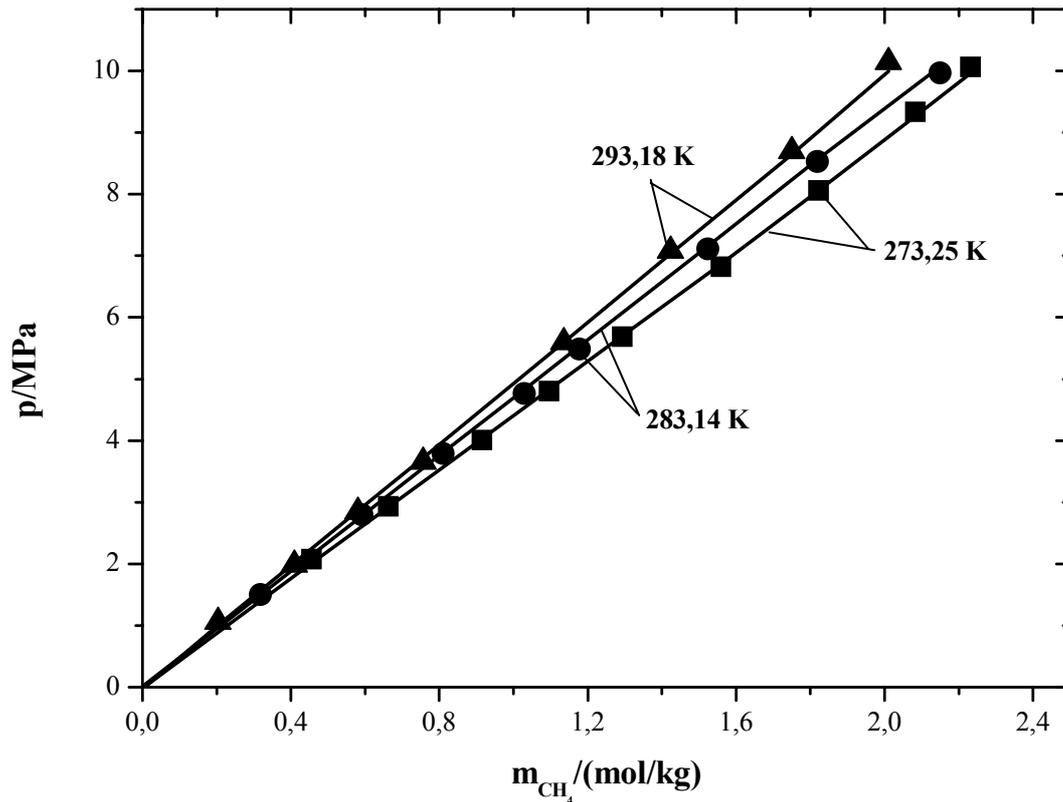


Abbildung 5.4: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol

(▲, ■, ●): Messwerte, (—): Korrelation (vgl. Abschnitt 5.3.2)

5.3.2 Modellierung

Zur Modellierung des Phasengleichgewichtes werden die Phasengleichgewichtsbedingungen für das gelöste Gas (20) und für das Lösungsmittel (16) betrachtet. Die für die Modellierung erforderlichen Reinstoffdaten von Methan und 1-Oktanol (kritische Parameter, azentrischer Faktor ω , Dipolmoment μ) und thermodynamischen Eigenschaften von 1-Oktanol (Dampfdruck, molares Volumen der Flüssigkeit und der zweite Virialkoeffizient) und von Methan (zweite Virialkoeffizient) sind in den Tabellen 5.9 - 5.10 zusammen mit der jeweiligen Literaturquelle angegeben.

Tabelle 5.9: Reinstoffdaten von Methan und 1-Oktanol

i	T_c/K	p_c/bar	$v_c/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\omega/-$	$\mu/(10^{-30}\text{ Cm})$	Literatur
CH ₄	190,56	45,99	98,60	0,011	0	[63]
C ₈ H ₁₈ O	652,50	28,60	490	0,594	6,671	[63]

Tabelle 5.10: Thermodynamische Eigenschaften von 1-Oktanol und Methan

i	T/K	273,25	283,15	293,18	Literatur
C ₈ H ₁₈ O	p_i^s/MPa	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	[63]
C ₈ H ₁₈ O	$v_i/(\text{cm}^3/\text{mol})$	155,3	156,5	157,8	[14]
C ₈ H ₁₈ O	$B_{ii}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	-42231	-31169	-23217	[86]
CH ₄	$B_{ii}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	-53,5	-49,0	-44,8	[93]

Darüber hinaus erfordert die Modellierung den gemischten zweiten Virialkoeffizienten (für Wechselwirkungen zwischen Methan und 1-Oktanol). Die entsprechenden Angaben sind in der Tabelle 5.11 enthalten.

Tabelle 5.11: Gemischter, zweiter Virialkoeffizient $B_{\text{CH}_4, \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}}$ nach Tsonopoulos [86]

T/K	273,25	283,15	293,18
$B_{ij}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	-448	-410,8	-377,5

Zur Modellierung sind weiterhin die Henrysche Konstante für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol, das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in flüssigem 1-Oktanol und Wechselwirkungsparameter des Pitzerschen Ansatzes für die Gibbssche Exzessenergie erforderlich.

Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in flüssigem 1-Oktanol ($v_{\text{CH}_4, \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}}^\infty$) wird mit der Methode von Brelvi und O'Connell [13] berechnet. Dazu werden sog. „Charakteristische Molvolumina“ v_i^+ benötigt, die in der Tabelle 5.12 angegeben sind (siehe Anhang A.5).

Tabelle 5.12: Charakteristische Molvolumina zur Abschätzung von $v_{\text{CH}_4, \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}}^\infty$

i	$v_i^+ / (\text{cm}^3/\text{mol})$	Literatur
CH ₄	99,5	[13]
C ₈ H ₁₈ O	478	[63]

Für die partiellen molaren Volumina von Methan bei unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol ergeben sich damit die in der Tabelle 5.13 angegebenen Zahlenwerte.

Tabelle 5.13: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol nach Brelvi und O'Connell [13]

T/K	273,25	283,15	293,18
$v_{\text{CH}_4, \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol})$	48,2	49,0	50,0

Diese Zahlenwerte können den Ergebnissen der volumetrischen Auswertung der Messwerte gegenübergestellt werden. Dazu sind in der Abbildung 5.5 die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtung (vgl. Kapitel 5.2.2) zur Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol graphisch dargestellt.

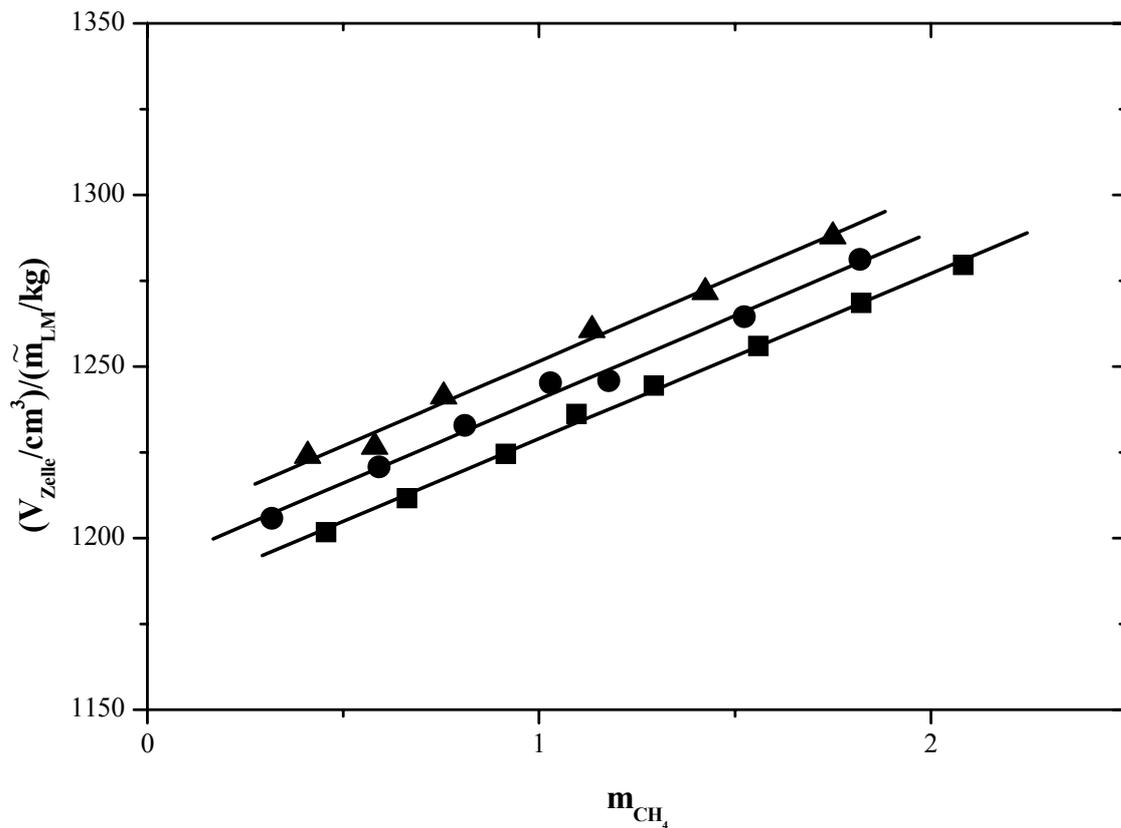


Abbildung 5.5: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol: [■ (273,25 K), ● (283,15 K), ▲ (293,18 K)]: experimentelle Ergebnisse, (—): Ausgleichsgerade

In der Tabelle 5.14 sind die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtung für die partiellen molaren Volumina von Methan in unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol mit den abgeschätzten experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.4.2) zusammengefasst. Die Übereinstimmung mit den Angaben der Tabelle 5.13 kann als sehr gut beschrieben werden.

Tabelle 5.14: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in 1-Oktanol als Ergebnis der volumetrischen Betrachtung

T/K	273,25	283,15	293,18
$v_{\text{CH}_4,\text{LM}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$48,2 \pm 0,2$	$48,8 \pm 0,1$	$49,3 \pm 0,1$

In der Tabelle 5.15 sind die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtungen für das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels den Resultaten aus Dichtemessungen für 1-Oktanol der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt (vgl. Anhang B.2).

Tabelle 5.15: Spezifisches Volumen von 1-Oktanol

Methode	T/K	273,25	283,15	293,18
Dichtemessung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1192	1202	1212
vol. Betrachtung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1180	1191	1202

Die mittlere relative Abweichung bei der Bestimmung des spezifischen Volumens des reinen Lösungsmittels 1-Oktanol durch die volumetrische Betrachtung beträgt 0,9 % (mittlere absolute Abweichung: $10,810 \text{ cm}^3/\text{kg}$).

Die Henrysche Konstante wird aus einer Extrapolation der Messwerte für den Löslichkeitsdruck bestimmt.

Aus der Phasengleichgewichtsbedingung Gl. (20) folgt für das gelöste Gas Methan durch Umformung:

$$\ln \frac{f_{\text{CH}_4}^n}{(m_{\text{CH}_4}/m^\circ)} = \ln \gamma_{\text{CH}_4}^{(m)} + \ln H_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{(m)}(T, p_{\text{LM}}^S) + \frac{v_{\text{CH}_4, \text{LM}}^\infty (p - p_{\text{LM}}^S)}{RT} \quad (73)$$

Entsprechend Gl. (73) wird der natürliche Logarithmus des Quotienten (bzw. der Quotient) aus der Fugazität von Methan in der Gasphase ($f_{\text{CH}_4}^n$) und der relativen Molalität von Methan in der flüssigen Phase (m_{CH_4}/m°) über der Differenz ($p - p_{\text{LM}}^S$) isothermenweise aufgetragen. Durch Extrapolation auf $(p - p_{\text{LM}}^S) \rightarrow 0$ ergibt sich die Henrysche Konstante. Die Abbildung 5.6 zeigt die entsprechende Extrapolation.

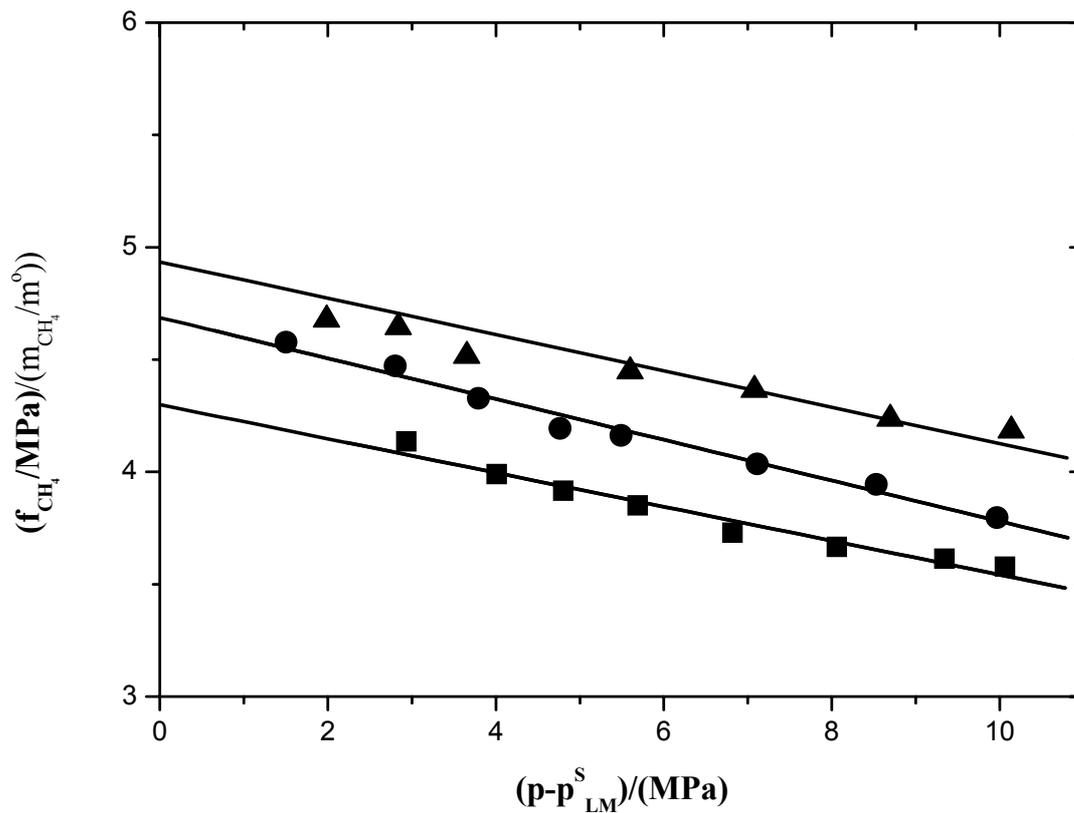


Abbildung 5.6: Ermittlung der Henryschen Konstante für die Löslichkeit von CH_4 in 1-Oktanol: [■ (273,25 K), ● (283,15 K), ▲ (293,18 K)]: Messwerte, (—): Ausgleichsgerade

Da mit der verwendeten Gaslöslichkeitsapparatur nur Gesamtdrücke und keine Partialdrücke gemessen werden können, müssen die Fugazitäten f_{CH_4}'' aus den gemessenen Gesamtdrücken berechnet werden. Dazu wurde für eine erste Auswertung der Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz zu Null gesetzt. Aus Gleichung (15) wurden dann die Molenbrüche y_{CH_4} und y_{LM} iterativ bestimmt und in Gleichung (20) eingesetzt. Die Fugazitäten der Mischung in der Gasphase wurden entsprechend Gl. (44) berechnet und daraus durch Extrapolation die Henryschen Konstanten bestimmt. Die Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz wurden an den gemessenen Gesamtdruck angepasst und in Gl. (15) eingesetzt. Dieses iterative Vorgehen wurde solange durchgeführt, bis die Änderung der Molenbrüche kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ war. In der Tabelle 5.16 sind die so erhaltenen Henryschen Konstanten zusammen mit den geschätzten Ungenauigkeiten (vgl. Anhang B.4.1) angegeben.

Tabelle 5.16: Aus den experimentellen Werten durch Extrapolation ermittelte Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol

T/K	$H_{\text{CH}_4,\text{LM}}^{(m)}/\text{MPa}$
273,25	$4,402 \pm 0,042$
283,15	$4,696 \pm 0,057$
293,18	$4,935 \pm 0,054$

Der binäre Parameter $\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}^{(0)}$ im Pitzer-Ansatz wurde unter Verwendung der berechneten Henryschen Konstanten aus der Tabelle 5.16 isothermenweise an die Messwerte für den Gesamtdruck angepasst. Die Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Zahlenwerte für $\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}^{(0)}$ wurde durch die Funktion

$$\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}^{(0)} = a + \frac{b \cdot 1000}{(T/\text{K})} \quad (74)$$

dargestellt. Die Zahlenwerte für die Koeffizienten a und b sind in der Tabelle 5.17 angegeben.

Tabelle 5.17: Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters im Pitzer-Ansatz zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System ($\text{CH}_4 + \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$)

	a	b
Brelvi, O'Connell [13]	-0,0777	-0,0055
vol. Betrachtung	-0,0689	-0,0079

In der Tabelle 5.18 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen für den Löslichkeitsdruck mit den Korrelationsergebnissen verglichen (vgl. Abb. 5.1).

Tabelle 5.18: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im System (CH₄ + 1-Oktanol): Vergleich der Messwerte dieser Arbeit mit der Modellierung

T K	m _{CH₄} mol/kg	p ^{exp} MPa	Brelvi, O'Connell [13]		vol. Betrachtung	
			p ^{ber} MPa	Δp/p %	p ^{ber} MPa	Δp/p %
273,28	0,4556	2,076	2,013	3,0	2,013	3,0
273,23	0,6623	2,936	2,921	0,5	2,921	0,5
273,25	0,9148	4,011	4,030	-0,5	4,030	-0,5
273,25	1,0957	4,802	4,827	-0,5	4,826	-0,5
273,26	1,2928	5,688	5,701	-0,2	5,701	-0,2
273,26	1,5595	6,820	6,867	-0,7	6,867	-0,7
273,27	1,8221	8,058	8,057	0,0	8,056	0,0
273,26	2,0829	9,338	9,268	0,8	9,267	0,8
273,27	2,2314	10,062	9,963	1,0	9,961	1,0
283,14	0,3180	1,502	1,495	0,5	1,495	0,5
283,14	0,5912	2,801	2,782	0,7	2,782	0,7
283,14	0,8105	3,793	3,809	-0,4	3,810	-0,4
283,14	1,0296	4,765	4,829	-1,3	4,830	-1,4
283,14	1,1779	5,489	5,532	-0,8	5,534	-0,8
283,16	1,5236	7,110	7,159	-0,7	7,161	-0,7
283,15	1,8193	8,530	8,563	-0,4	8,567	-0,4
283,17	2,1498	9,966	10,074	-1,1	10,079	-1,1
293,19	0,2038	1,058	1,008	4,7	1,008	4,7
293,18	0,4091	1,985	2,016	-1,6	2,016	-1,6
293,18	0,5807	2,842	2,862	-0,7	2,862	-0,7
293,18	0,7564	3,654	3,720	-1,8	3,720	-1,8
293,18	1,1354	5,598	5,598	0,0	5,597	0,0
293,18	1,4237	7,079	7,035	0,6	7,033	0,6
293,18	1,7495	8,696	8,645	0,6	8,643	0,6
293,18	2,0108	10,139	9,994	1,4	9,991	1,5

Die mit dieser Korrelation erreichte mittlere relative Abweichung bei der Wiedergabe des Gesamtdruckes im System (CH₄ + C₈H₁₈O) beträgt 0,9 (0,9) % bei einer mittleren absoluten Abweichung von 0,04 (0,05) MPa.

5.3.3 Vergleich mit Literaturangaben

Es liegen nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in 1-Oktanol in der Literatur vor. Die Untersuchungen beschränken sich in der Regel auf den Bereich des Umgebungsdrucks. In der Tabelle 5.19 sind die Literaturdaten zusammengestellt.

Tabelle 5.19: Überblick über Literaturangaben zur Löslichkeit von CH₄ in 1-Oktanol und Vergleich der mit der auf den Messwerten dieser Arbeit beruhenden Korrelation

T/K	p/MPa	Anzahl der Messwerte N	$\overline{ \Delta p }_{\text{rel}} / \%$	$\overline{ \Delta p }_{\text{abs}} / \text{MPa}$	Literatur
283,23-313,46	0,101	3	3,2	0,003	Battino et al. [6]
298,15	0,101	1	0,7	0,001	Battino et al. [7]
298,15	0,101	1	3,7	0,004	Boyer, Bircher [11]

Die von Battino et al. [6,7] aufgenommenen Messwerte werden durch die Korrelation mit einem mittleren relativen Fehler im Gesamtdruck von 3,2 % (absolute Abweichung: 0,003 MPa) bzw. 0,7 % (0,001 MPa) wiedergegeben, obwohl die Korrelation der vorliegenden Arbeit nur den Temperaturbereich von 273-293 K umfasst. Der Messwert von Boyer und Bircher [11] wird (unter Vorgabe der experimentell ermittelten Konzentration und Temperatur) mit einem mittleren relativen Fehler in Gesamtdruck von 3,7 % wiedergegeben, die mittlere absolute Abweichung beträgt 0,004 MPa.

5.4 Untersuchungen am System (Methan + n-Hexan)

5.4.1 Ergebnisse

Die Messergebnisse der experimentellen Untersuchungen am System (CH₄ + n-Hexan) sind zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.3) in der Tabelle 5.20 dargestellt. Es wurden drei Messreihen bei 273, 283 und 293 K bis zu einem Gesamtdruck von 9,18 MPa, d.h. bei einer maximalen Molalität von CH₄ von ca. 8,7 mol/kg durchgeführt.

Tabelle 5.20: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in n-Hexan

T K	m _{CH₄} mol/kg	p MPa	\tilde{m}_{LM} g	V _{Zelle} cm ³
273,11	2,157 ± 0,0074	2,853 ± 0,052	18,500 ± 0,027	29,23 ± 0,06
273,16	2,812 ± 0,0089	3,624 ± 0,059	18,124 ± 0,026	29,23 ± 0,06
273,11	3,805 ± 0,0114	4,701 ± 0,071	17,573 ± 0,026	29,23 ± 0,06
273,13	4,686 ± 0,0136	5,674 ± 0,080	17,073 ± 0,025	29,23 ± 0,06
273,13	6,031 ± 0,0171	6,915 ± 0,096	16,400 ± 0,024	29,23 ± 0,06
273,10	7,195 ± 0,0202	7,904 ± 0,110	15,838 ± 0,023	29,23 ± 0,06
273,11	8,724 ± 0,0243	9,188 ± 0,128	15,278 ± 0,022	29,23 ± 0,06
283,12	1,7165 ± 0,0057	2,497 ± 0,047	18,502 ± 0,026	29,24 ± 0,06
283,12	2,5679 ± 0,0083	3,571 ± 0,059	17,988 ± 0,026	29,24 ± 0,06
283,13	3,5332 ± 0,0106	4,737 ± 0,070	17,474 ± 0,025	29,24 ± 0,06
283,13	4,4992 ± 0,0131	5,838 ± 0,082	16,907 ± 0,024	29,24 ± 0,06
283,13	5,6154 ± 0,0159	7,011 ± 0,096	16,364 ± 0,023	29,24 ± 0,06
283,13	7,3451 ± 0,0204	8,561 ± 0,118	15,538 ± 0,022	29,24 ± 0,06
293,16	1,5129 ± 0,0053	2,363 ± 0,045	18,369 ± 0,026	29,26 ± 0,06
293,16	2,2289 ± 0,0075	3,344 ± 0,056	17,924 ± 0,025	29,26 ± 0,06
293,16	3,0420 ± 0,0094	4,413 ± 0,065	17,483 ± 0,025	29,26 ± 0,06
293,16	4,0075 ± 0,0118	5,622 ± 0,077	16,901 ± 0,024	29,26 ± 0,06
293,16	5,0982 ± 0,0146	6,863 ± 0,090	16,340 ± 0,023	29,26 ± 0,06
293,16	6,6384 ± 0,0185	8,400 ± 0,190	15,612 ± 0,022	29,26 ± 0,06

In der Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen für den Löslichkeitsdruck zusammen mit den Ergebnissen der Korrelation isothermenweise aufgetragen.

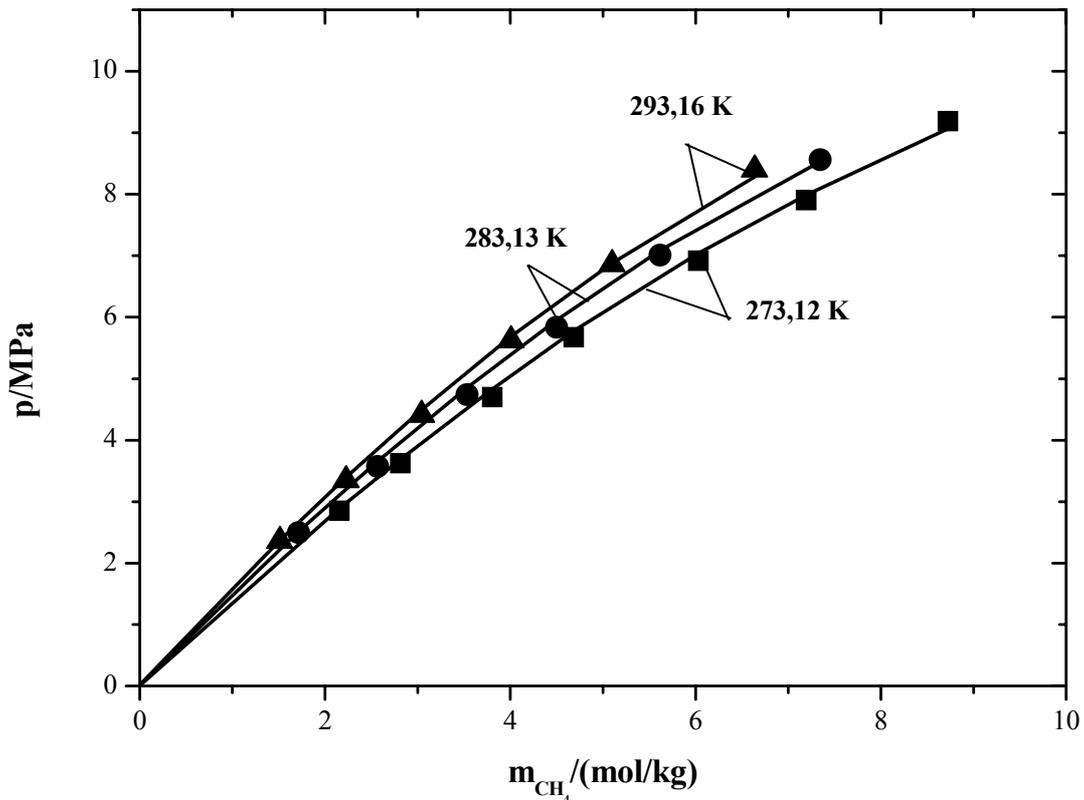


Abbildung 5.7: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in n-Hexan
 (■,●,▲): Messwerte, (—): Korrelation (vgl. Abschnitt 5.2)

5.4.2 Modellierung

Die Modellierung des Phasengleichgewichts für das System (CH_4 + n-Hexan) wird gemäß den Ausführungen in Abschnitt 5.2.2 durchgeführt. Die Reinstoffdaten von n-Hexan, die für die Modellierung erforderlich sind, sind in den Tabellen 5.21 - 5.23 zusammengestellt.

Tabelle 5.21: Reinstoffdaten von n-Hexan

T_C/K	p_C/bar	$v_C/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\omega/-$	$\mu/(10^{-30} \text{ Cm})$	Lit.
507,60	30,25	368	0,3	0,0	[63]

Tabelle 5.22: Thermodynamische Eigenschaften von n-Hexan

T/K	273,12	283,13	293,16	Lit.
p_i^s /MPa	$6,05 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	[93]
v_i /(cm ³ /mol)	127,3	128,9	130,7	[14]
B_{ii} /(cm ³ /mol)	-2455	-2213	-2004	[93]

Der zweite, gemischte Virialkoeffizient wurde mit der Methode von Tsonopoulos [86] berechnet:

Tabelle 5.23: Gemischter, zweiter Virialkoeffizient $B_{CH_4,C_6H_{14}}$ nach Tsonopoulos [86]

T/K	273, 12	283,13	293, 16
B_{ij} /(cm ³ /mol)	-289,1	-267,3	-247,6

Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in n-Hexan wurde mit der Methode von Brelvi und O'Connell [13] und dem charakteristischen Molvolumen von n-Hexan [63] (vgl. Anhang A.5) berechnet.

Tabelle 5.24: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in n-Hexan nach Brelvi und O'Connell [13]

T/K	273,12	283,13	293,16
$v_{CH_4,C_6H_{14}}^\infty$ /(cm ³ /mol)	45,8	47,4	49,2

Die Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Hexan durch die volumetrische Betrachtung der vorliegenden Arbeit für das System (CH₄ + n-Hexan) ist in der Abbildung 5.8 graphisch gezeigt:

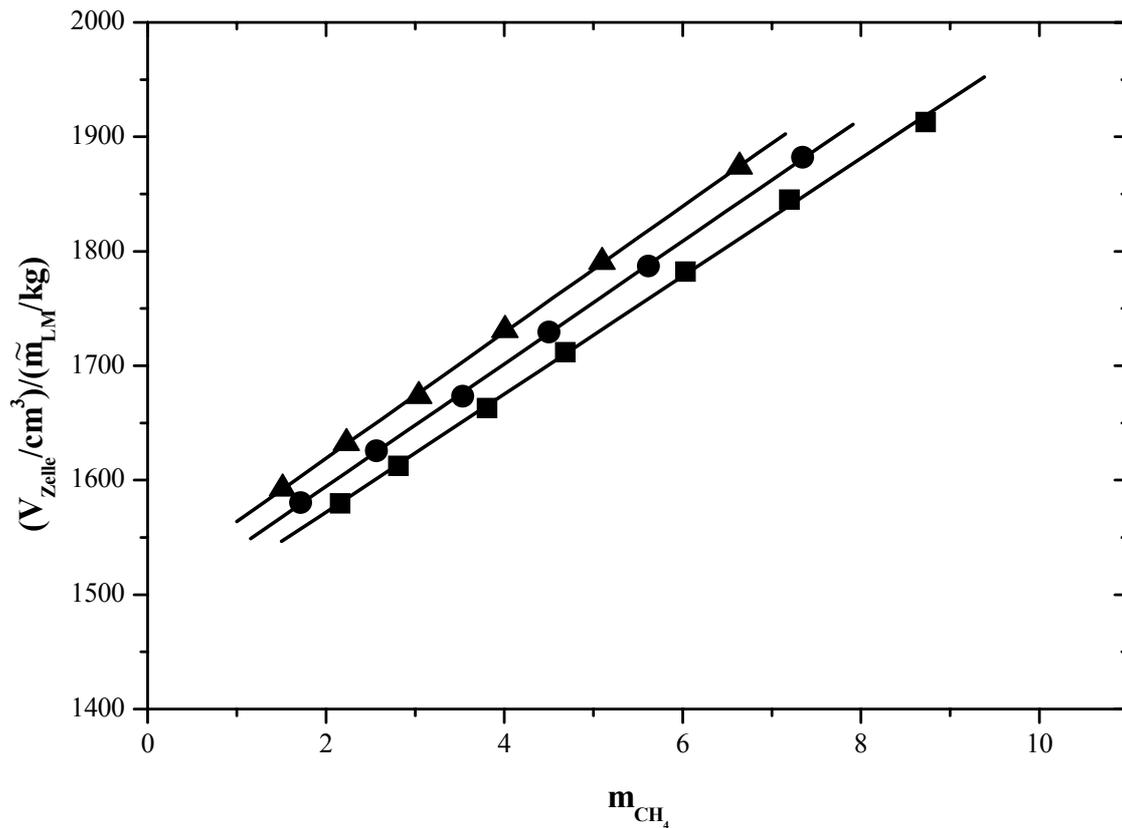


Abbildung 5.8: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Hexan: [■(273,12 K), ● (283,13 K), ▲(293,16 K)]: experimentelle Ergebnisse, (—): Ausgleichsgerade

In der Tabelle 5.25 sind die Ergebnisse dieser volumetrischen Betrachtung für die partiellen molaren Volumina von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Hexan mit den experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.4.2) zusammengefasst. Die Unterschiede zu den mit der Methode von Brelvi und O'Connell abgeschätzten Werten betragen etwa 10%.

Tabelle 5.25: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in n-Hexan als Ergebnis der volumetrischen Betrachtung

T/K	273,12	283,13	293,16
$v_{\text{CH}_4,\text{LM}}^\infty / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$51,5 \pm 0,2$	$53,6 \pm 0,2$	$55,1 \pm 0,2$

In der Tabelle 5.26 werden die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtungen für das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels n-Hexan den Resultaten aus experimentellen Dichtemessungen der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt (vgl. Anhang B.2).

Tabelle 5.26: Spezifisches Volumen von n-Hexan

Methode	T/K	273,12	283,13	293,16
Dichtemessung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1463	1492	1514
vol. Betrachtung	$v_{LM}/(\text{cm}^3/\text{kg})$	1469	1487	1508

Die mittlere Abweichung der mit der volumetrischen Betrachtung bestimmten Dichten im Vergleich zu den experimentellen Werten der vorliegenden Arbeit beträgt für das System ($\text{CH}_4 + \text{n-Hexan}$) 0,4 %. Die mittlere absolute Abweichung beträgt $5,4 \text{ cm}^3/\text{kg}$.

In der Abbildung 5.9 ist die Extrapolation zur Ermittlung der Henryschen Konstanten graphisch, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, dargestellt:

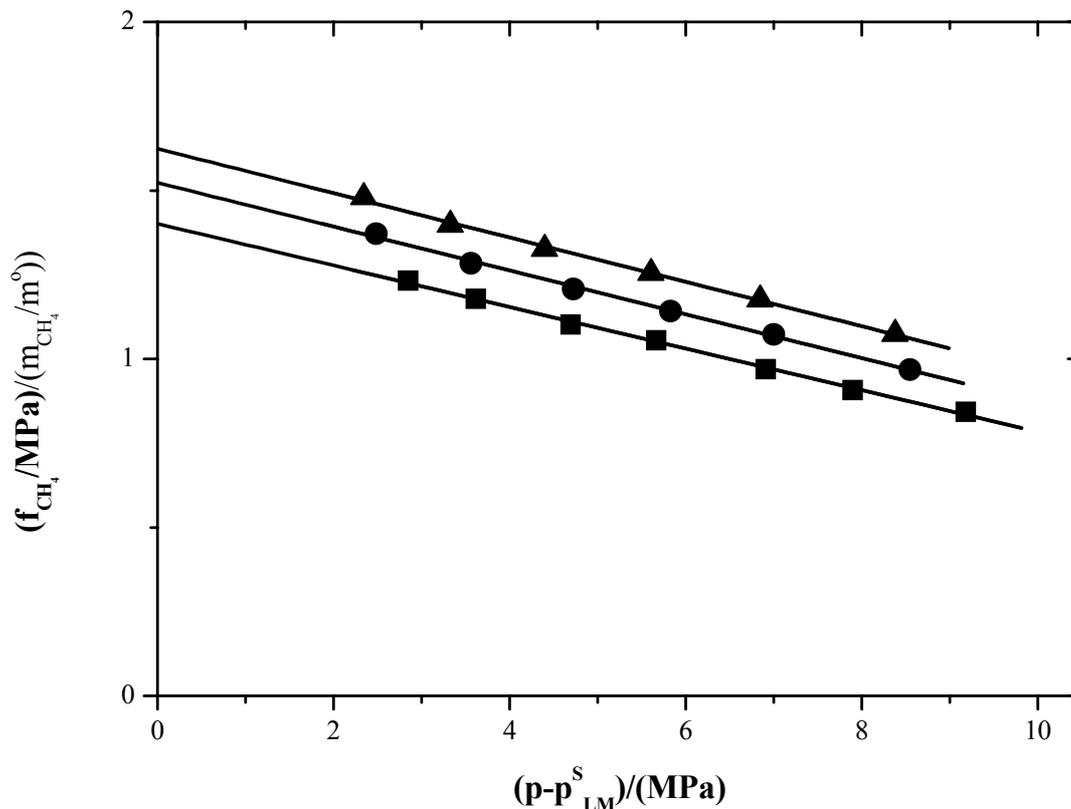


Abbildung 5.9: Ermittlung der Henryschen Konstanten des Systems ($\text{CH}_4 + \text{n-Hexan}$)

[■ (273,12 K), ● (283,13 K), ▲ (293,16 K)]: Messwerte,

(—): Ausgleichsgerade.

In der Tabelle 5.27 sind die hieraus erhaltenen Henryschen Konstanten (zusammen mit ihren geschätzten, experimentellen Ungenauigkeiten, siehe Anhang B.4.1) angegeben.

Tabelle 5.27: Aus den experimentellen Untersuchungen durch Iteration ermittelte Henrysche Konstante für die Löslichkeit von Methan in n-Hexan

T/K	$H_{\text{CH}_4,\text{LM}}^{(m)}$ /MPa
273,12	$1,401 \pm 0,011$
283,13	$1,523 \pm 0,014$
293,16	$1,624 \pm 0,014$

Es wurde ein binärer Wechselwirkungsparameter $\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}$ an die gemessenen Gesamtdrücke angepasst. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit dem Ansatz aus Abschnitt 5.2.2 berücksichtigt:

$$\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4} = -0,1191 + \frac{21,8}{T/\text{K}} \quad (\text{Brelvi, O'Connell [13]}) \quad (75)$$

$$\beta_{\text{CH}_4,\text{CH}_4} = -0,1239 + \frac{22,7}{T/\text{K}} \quad (\text{volumetrische Betrachtung}) \quad (76)$$

In der Tabelle 5.28 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen im Vergleich zur Modellierung der vorliegenden Arbeit dargestellt (vgl. Abb. 5.7).

Tabelle 5.28: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im System (Methan + n-Hexan):
Vergleich der Messwerte dieser Arbeit mit der Modellierung

T K	m_{CH_4} mol/kg	Brelvi, O'Connell [13]			vol. Betrachtung	
		p^{exp} MPa	p^{ber} MPa	$\Delta p/p$ %	p^{ber} MPa	$\Delta p/p$ %
273,11	2,157	2,853	2,856	0,1	2,859	0,2
273,16	2,812	3,624	3,656	0,9	3,661	1,0
273,11	3,805	4,701	4,796	2,0	4,802	2,1
273,13	4,686	5,674	5,749	1,3	5,757	1,5
273,13	6,031	6,915	7,030	1,7	7,035	1,7
273,10	7,195	7,904	7,994	1,1	7,994	1,1
273,11	8,724	9,188	9,097	1,0	9,088	1,1
283,12	1,7165	2,497	2,494	0,1	2,497	0,0
283,12	2,5679	3,571	3,625	1,5	3,631	1,7
283,13	3,5332	4,737	4,820	1,8	4,829	2,0
283,13	4,4992	5,838	5,919	1,4	5,930	1,6
283,13	5,6154	7,011	7,056	0,6	7,068	0,8
283,13	7,3451	8,561	8,506	0,6	8,511	0,6
293,16	1,5129	2,363	2,374	0,5	2,376	0,5
293,16	2,2289	3,344	3,401	1,7	3,403	1,8
293,16	3,0420	4,413	4,494	1,8	4,497	1,9
293,16	4,0075	5,622	5,688	1,2	5,690	1,2
293,16	5,0982	6,863	6,886	0,3	6,885	0,3
293,16	6,6384	8,400	8,295	1,2	8,284	1,4

Die gemessenen Gesamtdrücke werden durch die Korrelationen mit einem mittleren relativen Abweichung von 1,1 (1,2) % bei einer mittleren absoluten Abweichung von 0,06 (0,07) MPa wiedergegeben.

5.4.3 Vergleich mit Literaturangaben

Die meisten in der Literatur verfügbaren Angaben wurden bei Temperaturen außerhalb des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bereichs ermittelt. In der Tabelle 5.2 sind die Messwerte aus der Literatur mit den Rechenergebnisse der vorliegenden Arbeit für das System ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14}$) verglichen.

Tabelle 5.29: Überblick über Literaturangaben zur Löslichkeit von CH_4 in n-Hexan und Vergleich der Messwerte mit den Rechenergebnissen der vorliegenden Arbeit

T/K	p/MPa	N	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{MPa}$	Literatur
298,15-323,15	1,01-10,13	18	2,7	0,139	Shim, Kohn [76]
273,16	1,035-9,653	9	2,4	0,067	Lin et al. [48]
309,03	0,345-1,724	5	2,5	0,026	Gunn et al. [27]
310,93	3,446-10,339	3	3,5	0,288	Poston, McKetta [64]

Die experimentellen Ergebnisse (18 Messpunkte) von Shim und Kohn [76] werden von der Korrelation der vorliegenden Arbeit mit einem relativen Fehler von 2,7 % wiedergegeben.

Die Arbeitsgruppe von Kobayashi [48] gab 9 Messpunkte für das Phasengleichgewicht im System ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14}$) in dem interessierenden Druck- und Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit an. Die Messwerte weichen relativ um ca. 2,4 % von den berechneten Werten der vorliegenden Arbeit ab.

Gunn et al. [27] geben Messwerte in einem Druckbereich von ca. 0,35 bis 1,72 MPa bei 309 K an. Die berechneten Werte dieser Arbeit geben die experimentellen Messungen mit einer relativen Abweichung von ca. 2,5 % wieder.

Die von Poston und McKetta [64] veröffentlichten Messdaten weichen von den Rechenergebnissen der vorliegenden Arbeit um ca. 3,5 % ab.

5.5 Untersuchungen am System (Methan + n-Dodekan)

In diesem Abschnitt werden die Mess- und Rechenergebnisse für die Löslichkeit von Methan in n-Dodekan vorgelegt. Die Untersuchungen wurden nur bei 273 K durchgeführt. Die maximale pauschale Methanmolalität betrug ca. 3,5 mol/kg bei einem Gesamtdruck von 8,8 MPa.

5.5.1 Ergebnisse

Die Messergebnisse sind in der Tabelle 5.30 zusammengefasst. Es wurden 10 Messungen bei 273 K bei Gesamtdrücken von 1 MPa bis 8,8 MPa durchgeführt.

Tabelle 5.30: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in n-Dodekan

T K	m_{CH_4} mol/kg	p MPa	\tilde{m}_{LM} g	V_{Zelle} cm^3
273,08	$0,3145 \pm 0,0038$	$0,909 \pm 0,030$	$22,187 \pm 0,031$	$29,23 \pm 0,06$
273,09	$0,6426 \pm 0,0041$	$1,775 \pm 0,032$	$21,907 \pm 0,031$	$29,23 \pm 0,06$
273,11	$1,0366 \pm 0,0048$	$2,811 \pm 0,033$	$21,628 \pm 0,031$	$29,23 \pm 0,06$
273,07	$1,3352 \pm 0,0054$	$3,578 \pm 0,035$	$21,425 \pm 0,030$	$29,23 \pm 0,06$
273,08	$1,7178 \pm 0,0062$	$4,518 \pm 0,038$	$21,154 \pm 0,030$	$29,23 \pm 0,06$
273,07	$2,0469 \pm 0,0070$	$5,361 \pm 0,040$	$20,967 \pm 0,030$	$29,23 \pm 0,06$
273,08	$2,5713 \pm 0,0083$	$6,686 \pm 0,043$	$20,609 \pm 0,029$	$29,23 \pm 0,06$
273,08	$3,0185 \pm 0,0094$	$7,729 \pm 0,047$	$20,330 \pm 0,029$	$29,23 \pm 0,06$
273,09	$3,4658 \pm 0,0119$	$8,805 \pm 0,050$	$19,997 \pm 0,029$	$29,23 \pm 0,06$

In der Abbildung 5.10 werden die Messwerte mit den Rechenergebnissen für das System (CH_4 + n-Dodekan) der vorliegenden Arbeit graphisch dargestellt.

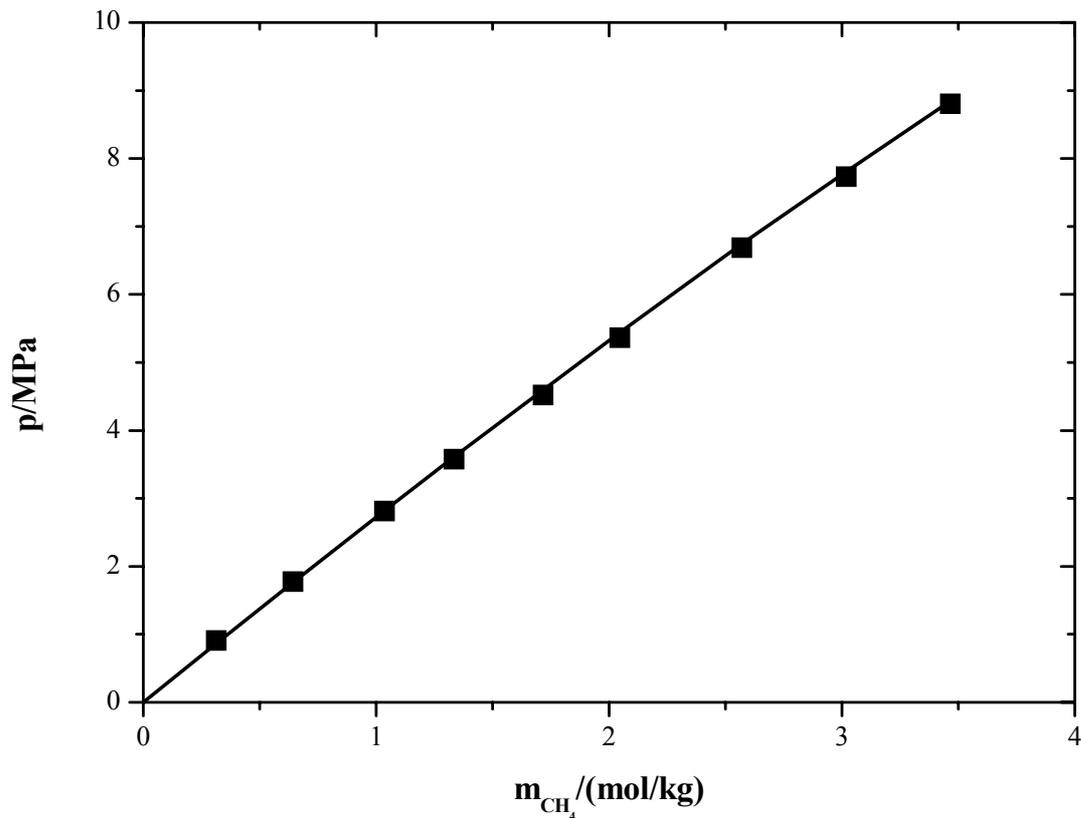


Abbildung 5.10: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in n-Dodekan

(■): Messwerte, (—): Korrelation (vgl. Abschnitt 5.5.2)

5.5.2 Modellierung

Für die Modellierung des Phasengleichgewichts im System (CH_4 + n-Dodekan) wird in Analogie zu Kapitel 5.2.2 zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase der modifizierte G^E -Ansatz von Pitzer ausgewählt.

Die für die Modellierung benötigten Reinstoffeigenschaften von n-Dodekan sind in der Tabelle 5.31 zusammengestellt.

Tabelle 5.31: Reinstoffdaten von n-Dodekan

T_C/K	p_C/bar	$v_C/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\omega/-$	$\mu/(10^{-30} \text{ Cm})$	Lit.
658,26	18,20	754	0,576	0,0	[63]

Der Fugazitätskoeffizient in der Gasphase wird mit der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet. Die dafür erforderlichen zweiten Virialkoeffizienten der reinen Komponenten Methan und n-Dodekan ($B_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}$, $B_{\text{C}_8\text{H}_{26}, \text{C}_8\text{H}_{26}}$) wurden nach Setzman und Wagner [75] bzw. Span und Wagner [80], der zweite, gemischte Virialkoeffizient ($B_{\text{CH}_4, \text{C}_8\text{H}_{26}}$) nach Tsonopoulos [86] berechnet. Die Berechnung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Dodekan erfolgte mit der Methode von Brelvi und O'Connell [13] bzw. einer volumetrischen Betrachtung der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. In der Tabelle 5.32 sind die thermodynamischen Eigenschaften von Methan (CH_4) und n-Dodekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) für 273,08 K dargestellt.

Tabelle 5.32: Thermodynamische Eigenschaften von Methan und n-Dodekan

		Lit.
$p_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}}^{\text{S}}$ /Pa	1,743	[80]
$v_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}}$ /(cm ³ /mol)	223,1	[14]
$B_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}, \text{C}_{12}\text{H}_{26}}$ /(cm ³ /mol)	-16464	[80]
$B_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}$ /(cm ³ /mol)	-53,54	[75]
$B_{\text{CH}_4, \text{C}_{12}\text{H}_{26}}$ /(cm ³ /mol)	-523,7	[86]
$v_{\text{CH}_4, \text{C}_{12}\text{H}_{26}}^{\infty}$ /(cm ³ /mol)	54,63	[13]

In der Abbildung 5.11 wird die Vorgehensweise zur Ermittlung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Dodekan graphisch dargestellt (volumetrische Betrachtung).

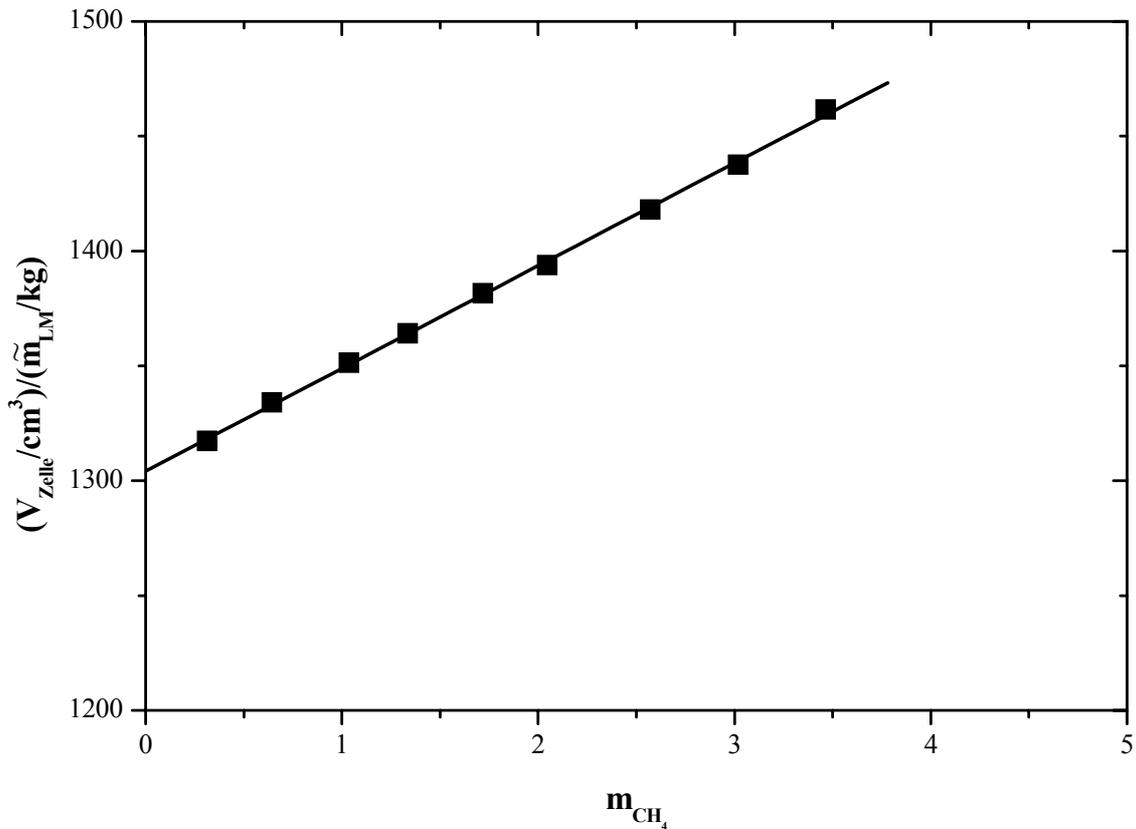


Abbildung 5.11: Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Dodekan: ■ (273,08 K): experimentelle Ergebnisse, (—): Ausgleichsgerade

Das mit der volumetrischen Betrachtung der vorliegenden Arbeit ermittelte partielle, molare Volumen von Methan in unendlicher Verdünnung in n-Dodekan beträgt $44,73 \pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (siehe Anhang B.4.2). Dieser Zahlenwert ist etwa 20% niedriger als der mit der Methode von Brelvi und O'Connell berechnete Wert. Das mit der volumetrischen Methode berechnete spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels n-Dodekan beträgt $1304,166 \text{ cm}^3/\text{kg}$. Dichtemessungen der vorliegenden Arbeit ergaben ein spezifisches Volumen von $1308,865 \text{ cm}^3/\text{kg}$. Damit ergibt sich für die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtung eine relative Abweichung von den experimentellen Messergebnissen von nur 0,3 % (absolute Abweichung: $4,7 \text{ cm}^3/\text{kg}$).

Die Henrysche Konstante wurde durch Extrapolation des Quotienten aus der Fugazität in der Gasphase und der Molalität von Methan auf den Dampfdruck bei 273,08 K des reinen Lösungsmittels n-Dodekan ermittelt. Die Abbildung 5.12 stellt dieses Verfahren graphisch dar.

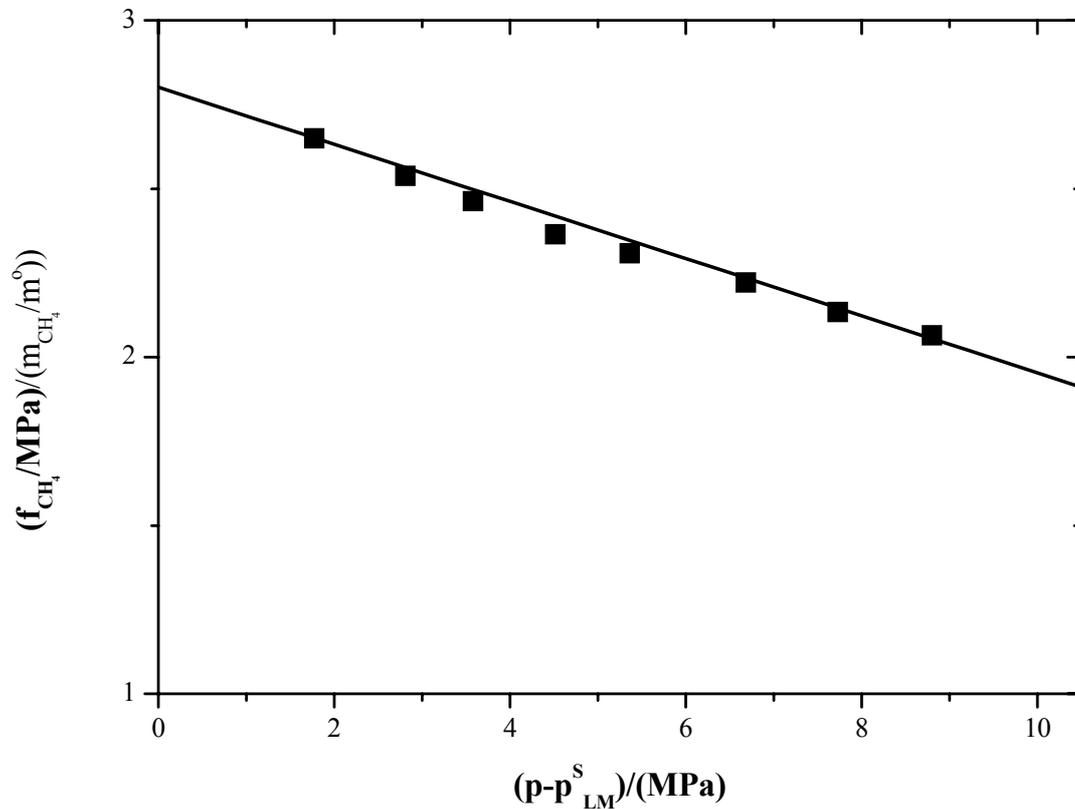


Abbildung 5.12: Ermittlung der Henryschen Konstanten des Systems ($\text{CH}_4 + \text{n-Dodekan}$)
 [■ (273,08 K)]: Messwerte, (—): Ausgleichsgerade.

Für die hieraus erhaltene Henryschen Konstante zusammen mit ihrer geschätzten Ungenauigkeit (vgl. Anhang B.4.1) ergibt sich:

$$H_{\text{CH}_4, \text{LM}}^{(m)} / \text{MPa} (273,08 \text{ K}) = 2,764 \pm 0,025 \quad (77)$$

Es wurde ein binärer, temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter aus dem Pitzer Ansatz an die gemessenen Gesamtdrücke angepasst:

$$\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4} = -0,0721, \quad (\text{Brelvi, O'Connell [13]}) \quad (78)$$

$$\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4} = -0,0665, \quad (\text{volumetrische Betrachtung diese Arbeit}) \quad (79)$$

In der Tabelle 5.33 sind die Korrelationsergebnisse zusammen mit den Messwerten des Systems (Methan + n-Dodekan) zusammengefasst:

Tabelle 5.33: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im System (Methan + n-Dodekan):
Vergleich der Messwerte dieser Arbeit mit der Modellierung

T	m_{CH_4}	p	Brelvi, O'Connell [13]		vol. Betrachtung	
			p^{ber}	$\Delta p / p$	p^{ber}	$\Delta p / p$
K	mol/kg	MPa	MPa	%	MPa	%
273,08	0,3145	0,909	0,868	4,6	0,867	4,6
273,09	0,6426	1,775	1,762	0,7	1,761	0,8
273,11	1,0366	2,811	2,822	0,4	2,820	0,3
273,07	1,3352	3,578	3,611	0,9	3,608	0,8
273,08	1,7178	4,518	4,598	1,8	4,595	1,7
273,07	2,0469	5,361	5,439	1,4	5,436	1,4
273,08	2,5713	6,686	6,748	0,9	6,744	0,9
273,08	3,0185	7,729	7,805	1,0	7,804	1,0
273,09	3,4658	8,805	8,843	0,4	8,846	0,5

Die Korrelation gibt die Messwerte für den Löslichkeitsdruck mit einem mittleren relativen Fehler von 1,3 (1,3) % wieder, die mittlere absolute Abweichung der Rechenergebnisse von dem gemessenen Gesamtdruck ist 0,052 (0,052) MPa.

5.5.3 Vergleich mit Literaturangaben

In der Literatur (vgl. DETHERM-Datenbank [21]) ist für das System (Methan + n-Dodekan) für 273 K nur ein Wert von Hayduk und Buckley [32] bei einem Gesamtdruck von 0,101325 MPa verfügbar. Die Korrelation dieser Arbeit gibt die Angabe von Hayduk und Buckley [25] mit einem relativen Fehler von 4,8 % (absolute Abweichung: 0,005 MPa) wieder. Die Tabelle 5.34 gibt einen Überblick über die in der Literatur vorhandenen Untersuchungen für das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (Methan + n-Dodekan), die mit Ausnahme des Wertes von Hayduk alle bei höheren Temperaturen bestimmt wurden. Eine Berechnung der Messwerte aus der Literatur außerhalb des in der vorliegenden Arbeit korrelierten Temperaturbereichs, d.h. oberhalb von 273 K, ist nicht möglich.

Tabelle 5.34: Überblick über Literaturangaben zur Löslichkeit von CH₄ in n-Hexan und Vergleich der Rechen- und Messergebnisse

T/K	p/MPa	N	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{MPa}$	Literatur
273,15	0,101	1	4,77	0,005	Hayduk et al. [32]
298,15-348,15	0,101	3	–	–	Hayduk et al. [32]
323,2-373,2	0,101	13	–	–	Srivastan et al. [82]

6 Untersuchungen am System (Methan + Wasser)

6.1 Löslichkeit von CH₄ in H₂O

In diesem Abschnitt werden die Messwerte und die Rechenergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Wasser vorgestellt. Die experimentellen Untersuchungen wurden bei 283,14 K und 298,17 K durchgeführt.

6.1.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in Wasser sind in der Tabelle 6.1 zusammengestellt. Es wurden insgesamt 14 Messungen bis zu einer maximalen pauschalen Methanmolalität von ca. 0,11 mol/kg (bis zu einem Druck von 10,36 MPa) durchgeführt.

Tabelle 6.1: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Wasser

T K	m _{CH₄} mol/kg	p MPa	\tilde{m}_{LM} g	V _{Zelle} cm ³
283,14	0,0214 ± 0,0021	1,151 ± 0,030	29,330 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,13	0,0352 ± 0,0021	1,967 ± 0,033	29,320 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,14	0,0447 ± 0,0021	2,456 ± 0,036	29,310 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,14	0,0576 ± 0,0021	3,342 ± 0,038	29,295 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,14	0,0576 ± 0,0021	3,349 ± 0,038	29,318 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,13	0,0669 ± 0,0021	3,876 ± 0,040	29,300 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,14	0,0784 ± 0,0021	4,673 ± 0,045	29,288 ± 0,041	29,20 ± 0,06
283,14	0,0920 ± 0,0021	5,701 ± 0,053	29,263 ± 0,041	29,20 ± 0,06
298,15	0,0424 ± 0,0021	3,200 ± 0,037	29,249 ± 0,041	29,22 ± 0,06
298,16	0,0527 ± 0,0021	4,111 ± 0,042	29,274 ± 0,041	29,22 ± 0,06
298,24	0,0638 ± 0,0022	4,989 ± 0,048	29,329 ± 0,041	29,22 ± 0,06
298,14	0,0812 ± 0,0022	6,539 ± 0,052	29,191 ± 0,041	29,22 ± 0,06
298,16	0,0993 ± 0,0022	8,675 ± 0,055	29,250 ± 0,041	29,22 ± 0,06
298,16	0,1141 ± 0,0022	10,360 ± 0,064	29,226 ± 0,041	29,22 ± 0,06

Die Abbildung 6.1 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen am System (CH₄ + H₂O) unter Nicht-Hydrat-Bedingungen (im Vergleich mit Rechenwerten). Es bestätigt sich,

dass Methan in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Die maximale Beladung an CH₄ bei 298 K beträgt z.B. nur ca. 1,8 g CH₄ pro kg H₂O.

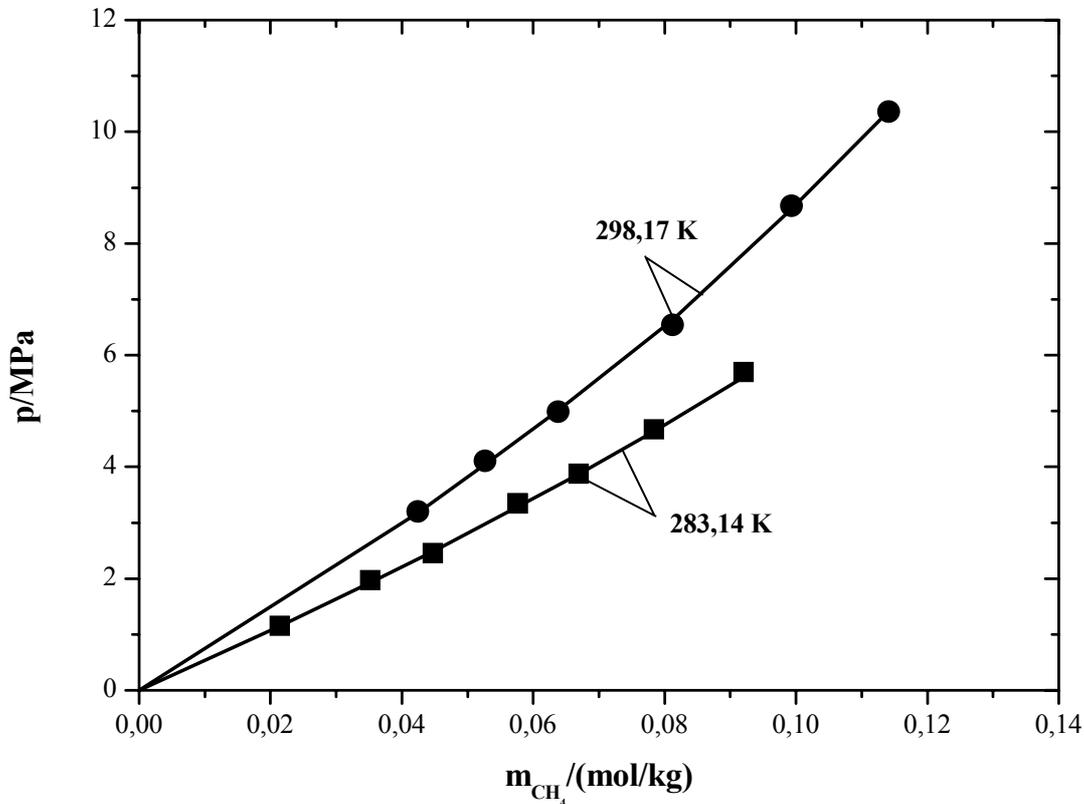


Abbildung 6.1: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Methan in Wasser:

(■, ●): Messwerte, (—): Korrelation vorliegende Arbeit

6.1.2 Modellierung

Die Modellierung der physikalischen Löslichkeit von Methan in Wasser wird analog zu den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die für die Modellierung erforderlichen Reinstoffdaten sowie die thermodynamischen Eigenschaften von Wasser und Methan sind in der Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.2: Reinstoffdaten von Wasser (H₂O)

T_c /K	p_c /bar	v_c /(cm ³ /mol)	ω /-	μ /(10 ⁻³⁰ Cm)	Lit.
647,14	220,64	55,95	0,344	1,8	[63]

Tabelle 6.3: Thermodynamische Eigenschaften von Wasser (H₂O) und Methan (CH₄)

i	T/K	283,14	298,17	Lit.
H ₂ O	p_i^s /MPa	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	[91]
H ₂ O	v_i /(cm^3 /mol)	18,02	18,07	[47]
H ₂ O	B_{ii} /(cm^3 /mol)	-1645	-1240	[91]
CH ₄	B_{ii} /(cm^3 /mol)	-48,99	-42,90	[74]

Für die Modellierung wird zudem der gemischte zweite Virialkoeffizient für die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Methanol erfordert. Er wurde mit der Methode von Tsonopoulos [86] berechnet. Die entsprechenden Angaben sind in der Tabelle 6.4 enthalten.

Tabelle 6.4: Gemischter, zweiter Virialkoeffizient $B_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}$ nach Tsonopoulos [86]

T/K	283,14	298,17
B_{ij} /(cm^3 /mol)	-156,8	-139,7

Für das partielle molare Volumen von Methan in unendlicher Verdünnung in Wasser $v_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}^\infty$ ergibt sich mit der Methode von Brelvi und O'Connell [13]:

Tabelle 6.5: Das partielle molare Volumen von Methan bei unendlicher Verdünnung in Wasser nach Brelvi und O'Connell [13]

T/K	283,14	298,17
$v_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}^\infty$ /(cm^3 /mol)	37,1	37,5

Wegen des geringen Konzentrationsbereichs ist eine zuverlässige Auswertung der volumetrischen Betrachtung zur Bestimmung von $v_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}^\infty$ nicht möglich.

In der Abbildung 6.2 wird die Auswertung der Messwerte zur Ermittlung der Henryschen Konstante, $H_{i,LM}^{(m)}(T)$ dargestellt.

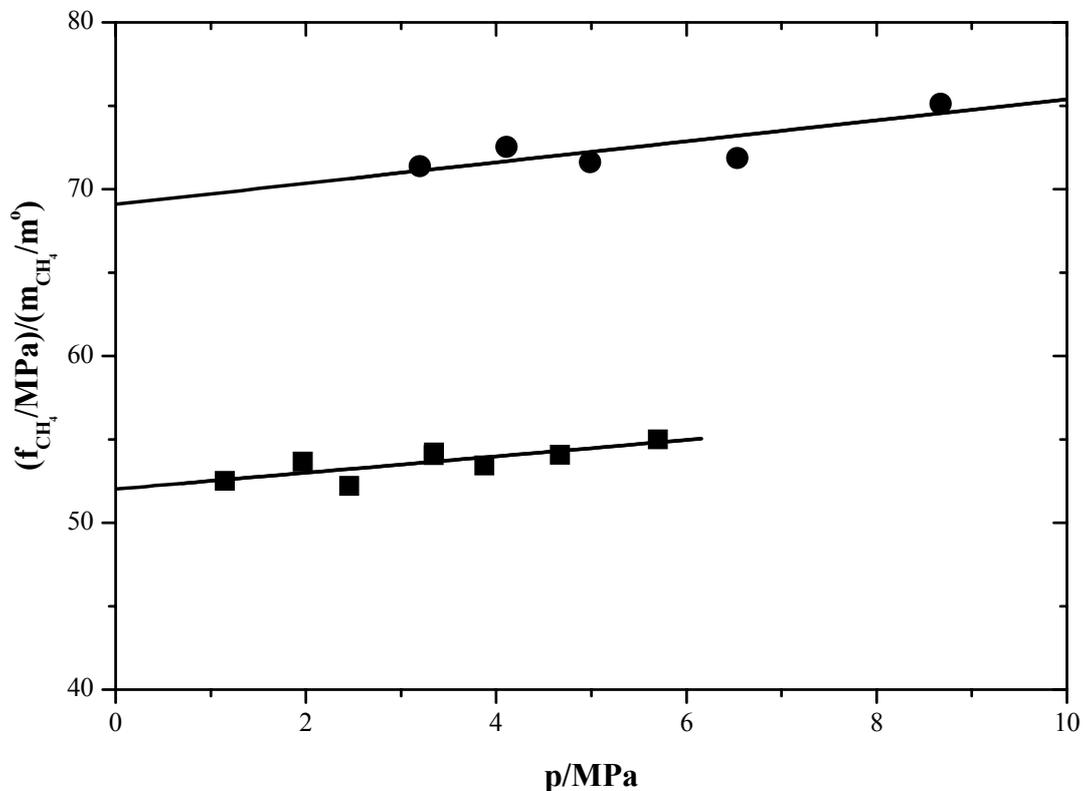


Abbildung 6.2: Ermittlung der Henryschen Konstante des Systems (CH₄ + H₂O)

[■ (283,14 K), ● (298,17 K)]: Messwerte, (—): Ausgleichsgerade

Die Ergebnisse der Auswertung sind in der Tabelle 6.6 zusammen mit den geschätzten Unsicherheiten (vgl. Anhang B3.1) angegeben.

Tabelle 6.6: Aus den experimentellen Werten durch Iteration ermittelte Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von Methan in Wasser

T/K	$H_{CH_4,LM}^{(m)}/MPa$
283,14	$52,05 \pm 0,67$
298,17	$68,84 \pm 0,55$

Die Korrelation wird unter Berücksichtigung nur eines binären, temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters $\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)}$ im Pitzer-Ansatz beschrieben:

$$\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)} = -0,2751 \quad (80)$$

In der Tabelle 6.7 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit im Vergleich zur Modellierung dargestellt (vgl. Abb. 6.1).

Tabelle 6.7: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$): Vergleich der Messwerte dieser Arbeit mit der Modellierung

T	m_{CH_4}	p^{exp}	p^{ber}	$\Delta p / p$
K	mol/kg	MPa	MPa	%
283,14	0,0214	1,151	1,148	0,3
283,13	0,0352	1,967	1,929	1,9
283,14	0,0447	2,456	2,481	1,0
283,14	0,0576	3,342	3,284	1,7
283,14	0,0576	3,349	3,283	2,0
283,13	0,0669	3,876	3,866	0,3
283,14	0,0784	4,673	4,635	0,8
283,14	0,0920	5,701	5,608	1,6
298,15	0,0424	3,200	3,176	0,8
298,16	0,0527	4,111	4,047	1,5
298,24	0,0638	4,989	5,011	0,4
298,14	0,0812	6,539	6,636	1,5
298,16	0,0993	8,675	8,613	0,7
298,16	0,1141	10,360	10,367	0,1

Die Ergebnisse der Korrelation für den Löslichkeitsdruck weisen im Vergleich zu den experimentellen Werten eine mittlere relative Abweichung von 1,1% bzw. eine mittlere absolute Abweichung von 0,097 MPa auf.

6.2 L_w-H-V-Phasengleichgewicht im System (Methan + Wasser)

Die Kenntnis des L_w-V-H-Gleichgewichts im System (CH₄ + H₂O) stellt die Grundlage für eine potentielle Möglichkeit zur Förderung der Methanhydrate dar. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Modellierung lassen sich fundierte wissenschaftliche Schlüsse auf die Eignung organischer Lösungsmittel zur Förderung ziehen.

Die Untersuchungen zur Hydratbildung im System (CH₄ + H₂O) wurden im Temperaturbereich von 274,19 bis 285,14 K und Drücken von 2,9 bis 8,9 MPa durchgeführt. Die Messergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.3) und den Rechenergebnissen in der Tabelle 6.8 zusammengestellt.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Hydratbildung im System (CH₄ + H₂O)

T	p ^{exp}	p ^{calc}	Δp/p
K	MPa	MPa	%
274,19	2,945 ± 0,028	3,050	3,5
275,19	3,257 ± 0,033	3,351	2,9
276,18	3,585 ± 0,035	3,678	2,6
277,17	3,939 ± 0,037	4,041	2,6
278,17	4,372 ± 0,039	4,445	1,7
279,13	4,807 ± 0,041	4,882	1,6
280,12	5,313 ± 0,043	5,376	1,2
281,14	5,895 ± 0,045	5,945	0,9
282,12	6,534 ± 0,046	6,567	0,5
283,14	7,259 ± 0,048	7,285	0,3
283,14	7,267 ± 0,048	7,290	0,3
284,12	8,099 ± 0,051	8,076	0,3
285,14	8,895 ± 0,054	9,016	0,1

In der Abbildung 6.3 sind diese experimentellen Ergebnisse zusammen mit den Rechenergebnissen dargestellt.

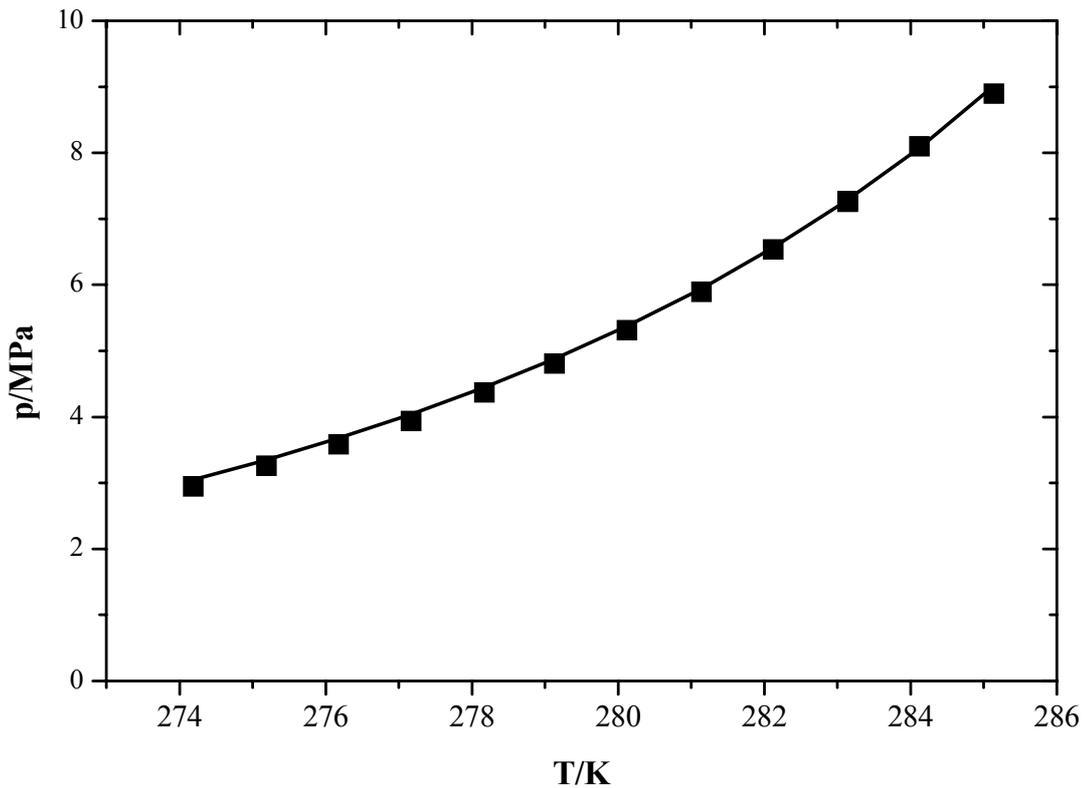


Abbildung 6.3: Ergebnisse für das V-L-H Gleichgewicht des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$):

(■) Messwerte; (—): Korrelation, Vorhersage diese Arbeit (vgl. Kapitel 6.3)

6.3 Modellierung

Zur Modellierung des L_W -V-H-Gleichgewichts im System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) wurde der von van der Waals und Platteeuw [88] 1956 entwickelte Ansatz mit den Erkenntnissen des V-L-Gleichgewichts der vorliegenden Arbeit modifiziert und verbessert.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben lauten die Phasengleichgewichtsbedingungen für das System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) unter Hydratbedingungen:

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} = \Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}} \quad (81)$$

Für die Berechnung der chemischen Potentialdifferenz in der Hydratphase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ werden nach Gleichung (52) die Anzahl der Hohlräume des Typs i pro Wassermolekül v_i und die Besetzung der Hohlräume i mit den Gastmolekülen j (hier Methan) θ_{ij} benötigt. Analog zur Tabelle 3.4 wird für die Hydratstruktur sI pro Käfig bzw. Hohlraum jeweils ein Methanmolekül in der Hydratstruktur eingeschlossen. Damit ergibt sich für die kubische Struktur sI mit acht Käfigen pro Ein-

heitszelle (zwei kleine 5^{12} und sechs große $5^{12}6^2$ Käfige) und 46 Wassermolekülen pro Einheitszelle ein Verhältnis, v_i , von $2/46 = 0,04347$ für den kleinen Käfig (Index 1) und $6/46 = 0,13043$ für den großen Käfig (Index 2). Die Langmuir-Konstanten C_{ij} werden von Parrish und Prausnitz [53] übernommen [vgl. Glg. (59), Tabelle 3.5]. Der Besetzungsgrad der Hohlräume mit den Methanmolekülen θ_{ij} ist nach Gleichung (53) definiert als:

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_j''}{1 + \sum_j C_{ij} \cdot f_j''} \quad (82)$$

Der Fugazitätskoeffizient des Methans in der Gasphase wird mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen technischen Virialgleichung berechnet. Der zweite Virialkoeffizient der reinen Komponente Methan wird nach der Gleichung von Setzman und Wagner [75], der der reinen Komponente Wasser nach Wagner und Pruß [92] und der gemischte zweite Virialkoeffizient mit der Methode von Tsonopoulos [86] berechnet. Der Molanteil des Wassers in der Gasphase wird mit dem Dampfdruck der reinen Komponente Wasser nach Wagner und Pruß [92] abgeschätzt ($y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p$). Die für die Modellierung erforderlichen thermodynamischen Eigenschaften von Wasser und Methan sind in der Tabelle 6.9 angegeben.

Tabelle 6.9: Thermodynamische Eigenschaften von Wasser und Methan [75, 86, 92]

T/K	$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}}/\text{kPa}$	$B_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2\text{O}}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$B_{\text{CH}_4,\text{CH}_4}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$B_{\text{CH}_4,\text{H}_2\text{O}}/(\text{cm}^3/\text{mol})$
274,19	0,659	-1980	-53,0	-168,6
275,19	0,708	-1938	-52,5	-167,2
276,18	0,760	-1898	-52,1	-165,8
277,17	0,815	-1858	-51,6	-164,5
278,17	0,874	-1820	-51,2	-163,2
279,13	0,934	-1784	-50,8	-161,9
280,12	1,000	-1748	-50,3	-160,6
281,14	1,072	-1712	-49,9	-159,3
282,12	1,146	-1679	-49,4	-158,1
283,14	1,227	-1645	-48,99	-156,8
283,14	1,227	-1645	-48,99	-156,8
284,12	1,310	-1613	-48,6	-155,6
285,12	1,400	-1581	-48,1	-154,4

In der Tabelle 6.10 sind die Ergebnisse für die Langmuir-Konstanten C_{ij} und die Besetzungsgrade der Käfige θ_{ij} mit den Methanmolekülen zusammengefasst.

Tabelle 6.10: Langmuirkonstanten C_{ij} und Besetzungsgrade der Hohlräume mit den Gastmolekülen θ_{ij} im System ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

T	p^{calc}	C_{11}	C_{21}	Θ_{11}	Θ_{21}
K	MPa	atm^{-1}	–	–	–
274,19	3,052	0,265	1,455	0,884	0,977
275,19	3,353	0,255	1,398	0,889	0,978
276,18	3,681	0,245	1,344	0,894	0,979
277,17	4,040	0,236	1,292	0,898	0,980
278,17	4,449	0,227	1,243	0,903	0,981
279,13	4,886	0,219	1,197	0,907	0,982
280,12	5,375	0,211	1,152	0,911	0,982
281,14	5,950	0,203	1,108	0,915	0,983
282,12	6,575	0,195	1,068	0,919	0,984
283,14	7,299	0,188	1,027	0,923	0,985
283,14	7,304	0,188	1,027	0,923	0,985
284,12	8,085	0,181	0,990	0,926	0,986
285,14	8,985	0,174	0,953	0,930	0,986

Die chemische Potentialdifferenz von Wasser in der wässrigen Phase $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}$ wird nach einem von Holder [36] modifizierten van der Waals-Platteeuw-Ansatz berechnet:

$$\frac{\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T_0, p_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}(T)}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}(p)}{RT} dp - \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (83)$$

Für die Modellierung der chemischen Potentialdifferenz $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)$ des Systems ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$) für $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(T_0, p_0)$, $\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha}$, $\Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\text{W}-\alpha}$, $\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha}$, $\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha}$ und $\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}$ [vgl. Gleichungen (59), (63), (64)] wurden die in der Tabelle 6.11 zusammengestellten der Literatur entnommenen Angaben verwendet:

Tabelle 6.11: Thermodynamische Größen und Konstanten zur Berechnung von $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W}}(T, p)$ der vorliegenden Arbeit

		Literatur
$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ /(J/mol)	1297	Dharmawardhana et al. [22]
$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\alpha}$ /(J/mol)	1389	Dharmawardhana et al. [22]
$\Delta h_{\text{H}_2\text{O},0}^{\text{W}-\alpha}$ /(J/mol)	6008	Parrish, Prausnitz [53]
$\Delta c_{p,0}^{\beta-\alpha}$ (J/molK)	-38,12	Parrish, Prausnitz [53]
d /(J/molK ²)	0,141	Parrish, Prausnitz [53]
$\Delta v_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta-\text{W}}$ /(cm ³ /mol)	4,6	Parrish, Prausnitz [53]

Der Einfluss der Löslichkeit von Methan in Wasser auf das L_W-V-H-Gleichgewicht wird durch das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (CH₄ + H₂O) entsprechend Kapitel 6.1.2 berücksichtigt. Die Aktivität von Wasser in der flüssigen, wässrigen Phase wird durch den G^E-Ansatz von Pitzer [61, 62] berechnet. Die Henryschen Konstanten sowie das molare Volumen bei unendlicher Verdünnung von Methan in Wasser nach Brelvi und O'Connell [13] wurden aus den Gaslöslichkeitsmessungen übernommen und korreliert. Es folgt für die Temperaturabhängigkeit im Bereich zwischen 274 K und 285 K dieser Größen:

$$v_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}^\infty = -778,19 + 5,9075(T/\text{K}) - 0,0105487(T/\text{K})^2 \quad (84)$$

$$\ln(H_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}^{(m)} / \text{MPa}) = 15,058 - 1549/(T/\text{K}) - 1,2159 \cdot \ln(T/\text{K}) + 0,004356(T/\text{K}) \quad (85)$$

Zur Berechnung der Aktivität von Methan und Wasser in der wässrigen Phase wurde wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben ein temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter berücksichtigt.

$$\beta_{\text{CH}_4, \text{CH}_4}^{(0)} = -0,2751 \quad (86)$$

Die Berechnungen dieser Arbeit geben die experimentellen Werte für den Gesamtdruck im Hydratgleichgewicht mit einer mittleren relativen Abweichung von 1,5 % wieder (absolute Abweichung: 0,068 MPa). Damit wird mit dem Modell der vorliegenden Arbeit durch Berücksichtigung der Gaslöslichkeit im L_W-V-H-Gleichgewicht des Systems (CH₄ + H₂O) mit dem G^E-Ansatz von Pitzer eine wesentlich bessere Übereinstimmung der rechnerisch ermittelten Hydrat-

gleichgewichtsdrücke mit den experimentellen Werten erreicht als mit den Vorhersagen von Sloan [77] und Parrish, Prausnitz [53] (vgl. Tabelle 6.12): die Vorhersage von Sloan liefert eine mittlere relative Abweichung im Hydratgleichgewichtsdruck von 3,3 % (absolute Abweichung: 0,203 MPa), Parrish und Prausnitz sagen den Druck mit einem relativen Fehler von 6,9 % (mittlerer absoluter Fehler: 0,390 MPa) vorher.

Tabelle 6.12: Vergleich der Modellierung der vorliegenden Arbeit mit Vorhersageergebnissen von Sloan [77] und Parrish, Prausnitz [53] für das L_W -V-H -Gleichgewicht des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)

diese Arbeit		Sloan [77]		Parrish, Prausnitz [53]	
$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{MPa}$	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{MPa}$	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{MPa}$
1,5	0,068	3,3	0,203	6,9	0,390

In der Abbildung 6.4 sind die Mess- und Rechenergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammen mit den Vorhersagen von Sloan [77] und Parrish, Prausnitz [53] graphisch dargestellt.

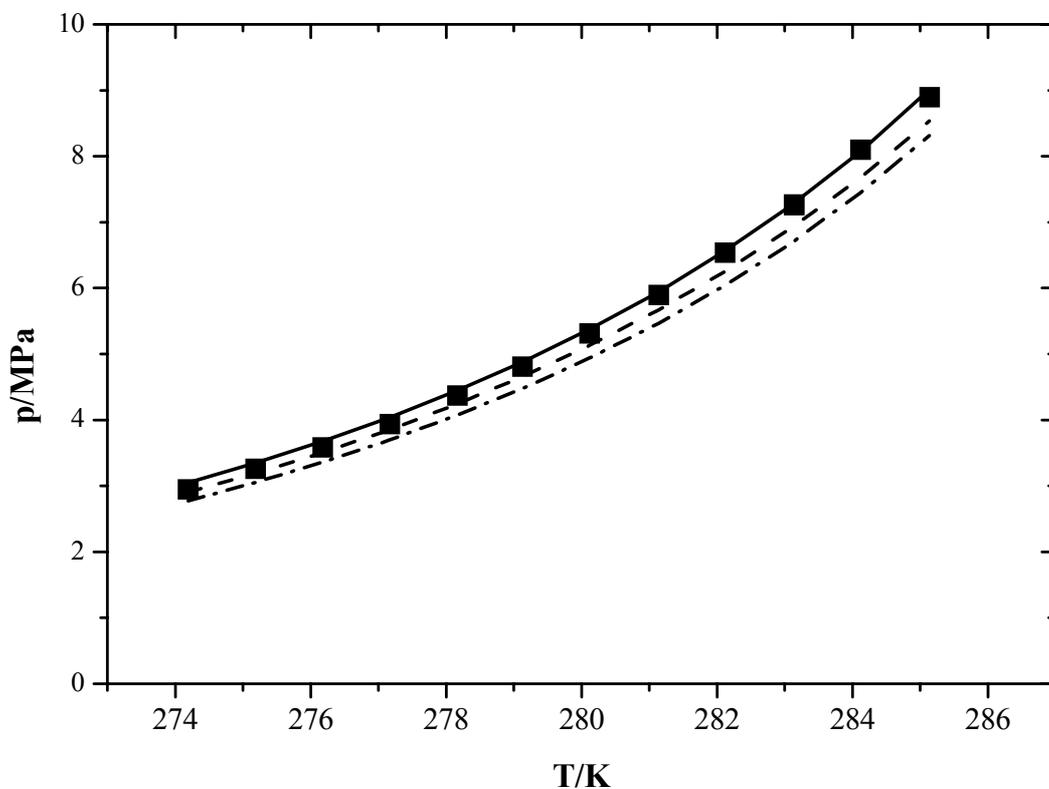


Abbildung 6.4: Vergleich L_W -V-H -Gleichgewicht des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$):

(■) Messwerte diese Arbeit; (—): Rechenergebnisse diese Arbeit;

(---): Vorhersage Sloan [77]; (- · - · -): Vorhersage Parrish, Prausnitz [53]

6.4 Vergleich mit Literaturangaben

In der Literatur sind zahlreiche Angaben zum L_W -H-V-Gleichgewicht des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) bekannt. Eine umfassende Darstellung dazu bietet Sloan [77].

Die Abbildung 6.5 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Hydratgleichgewichts des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) der vorliegenden Arbeit zusammen mit Literaturangaben und den Rechenwerten der vorliegenden Arbeit.

Adisasmito et al. [1] geben 11 Messwerte im Druckbereich von 2,68 - 10,57 MPa an. Die Vorhersage der vorliegenden Arbeit für den Gleichgewichtsdruck gibt diese Messwerte mit einem mittleren relativen Fehler von 2,5 % (mittlerer absoluter Fehler: 0,130 MPa) wieder. Die Vorhersagen von Sloan [77] und Parrish, Prausnitz [53] liefern eine Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Hydratgleichgewichtsdrücken von 3,0 und 6,3 % bzw. 0,221 und 0,460 MPa.

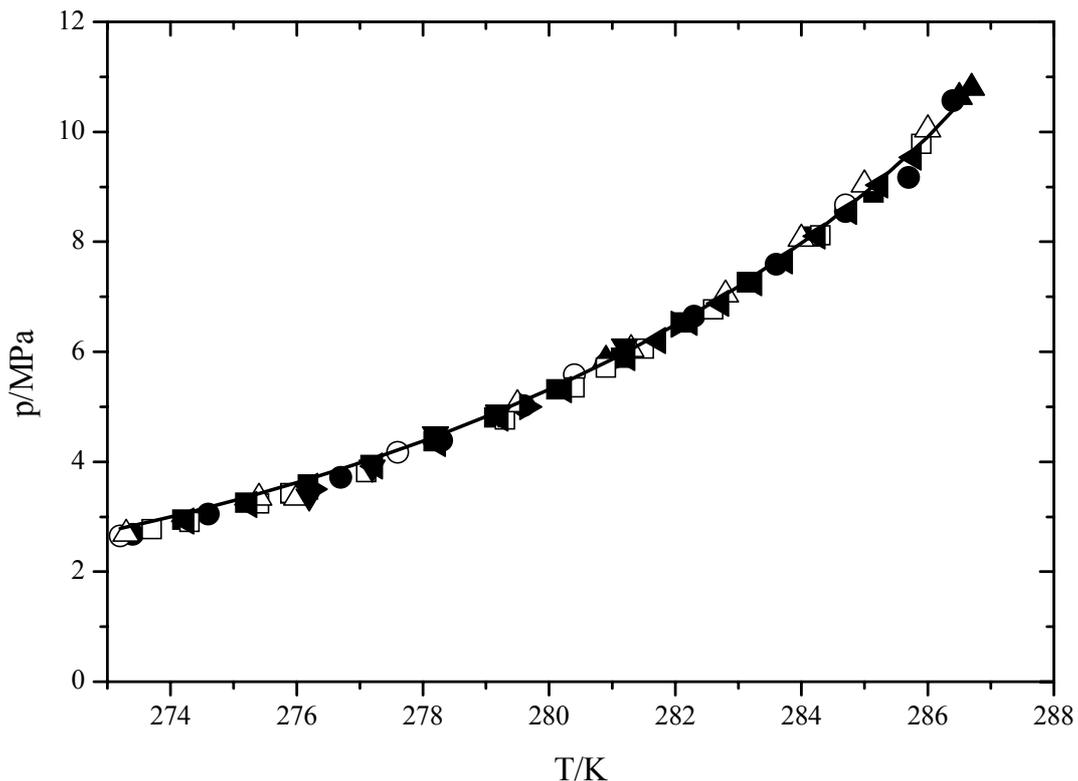


Abbildung 6.5: Experimentelle Untersuchungen des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) unter Hydrat-

bedingungen: ■ diese Arbeit; ● Adisasmito et al. [1]; ▲ Roberts et al. [66];

○ Jhaveri, Robinson [39]; □ Deaton, Frost [20]; △ De Roo et al. [19];

▼ Thakore, Holder [85]; ◀ Nakamura et al. [52]; ▶ Servio, Englezos [74];

(—) Rechenergebnisse, diese Arbeit.

Von Roberts et al. [66] liegen drei Messwerte vor. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Rechenmethode beschreibt diese experimentellen Werte mit einer Abweichung von nur 0,8 %, während die Vorhersagen von Sloan bzw. von Parrish und Prausnitz um 6,8 bzw. 8,7 % abweichen.

Die relative Abweichung der Vorhersage der vorliegenden Arbeit für die vier Messwerte von Jhaveri und Robinson [39] beträgt 1,9 % (0,074 MPa) im Vergleich zu den Vorhersagen von Sloan (3,8 %) und Parrish und Prausnitz (7,4 %) ist somit eine deutliche Verbesserung gelungen.

Die relative Abweichung der Messwerte von Deaton und Frost [20] und den in der vorliegenden Arbeit berechneten Werte beträgt 3,5 %.

De Roo et al. [19] publizierten 9 Messwerte für das L_W -H-V-Gleichgewicht des Systems ($CH_4 + H_2O$). Diese Messwerte werden von der Vorhersage der vorliegenden Arbeit mit einem relativen Fehler von 2,2 % wiedergegeben. Die Vorhersagen von Sloan [77] liefern einen mittleren relativen Fehler von 4,4 %, die von Parrish und Prausnitz weichen mit 7,1 % deutlich von den experimentellen Werten ab.

Nakamura, Makino und Sugahara [52] geben 17 Messwerte zum Hydratgleichgewicht des Systems ($CH_4 + H_2O$) an. Die mit dem Modell berechneten Hydratgleichgewichtsdrücke besitzen eine relative Abweichung von 2,5 %, die identisch zu der Vorhersage von Sloan [77] ist, jedoch beträgt die mittlere absolute Abweichung im Vergleich zu Sloan nur 0,125 MPa anstatt 0,179 MPa (vgl. Tabelle 6.13).

Servio und Englezos [74] publizierten 2002 15 Messwerte zu den Phasengleichgewichten L_W -H, L_W -H-V und L_W -V, davon drei im relevanten Temperatur- und Druckbereich der vorliegenden Arbeit. Die mit dem vorliegenden Modell berechneten Hydratgleichgewichtsdrücke weichen um 2,9 % (mit ähnlicher Genauigkeit wie mit der Vorhersage von Sloan [77] mit 2,9 %) von den experimentellen Untersuchungen ab. Die Vorhersage von Parrish und Prausnitz [53] liefert in diesem Fall die größte relative Abweichung mit 5,6 %.

Die Tabelle 6.13 gibt einen Gesamtüberblick über die mittleren relativen bzw. mittleren absoluten Abweichungen der vorliegenden Arbeit, der Vorhersagen von Sloan [77] und Parrish und Prausnitz [53] von den in der Literatur publizierten experimentellen Untersuchung zum L_W -H-V-Gleichgewicht des Systems ($CH_4 + H_2O$).

Tabelle 6.13: L_w-H-V-Gleichgewicht des Systems (CH₄ + H₂O): Vergleich von Literaturangaben für den Hydratgleichgewichtsdruck und Rechenwerten

T K	N [*]	p MPa	Literatur
273,4 - 286,4	11	2,68 - 10,57	Adisasmito et al. [1]
280,9 - 286,7	3	5,847 - 10,80	Roberts et al. [66]
273,2 - 284,7	4	2,65 - 8,67	Jhaveri, Robinson [39]
273,7 - 285,9	13	2,77 - 9,78	Deaton, Frost [20]
273,3 - 286,0	9	2,69 - 10,04	De Roo et al. [19]
275,4 - 281,2	5	3,37 - 6,10	Thakore, Holder [85]
274,3 - 285,8	17	2,92 - 9,54	Nakamura et al. [52]
276,3 - 282,1	3	3,5 - 6,5	Servio, Englezos [74]

mittlere relative/absolute Abweichung						Literatur
diese Arbeit		Sloan [76]		Parrish, Prausnitz [52]		
$\overline{ \Delta p }_{\text{rel}}$ %	$\overline{ \Delta p }_{\text{abs}}$ MPa	$\overline{ \Delta p }_{\text{rel}}$ %	$\overline{ \Delta p }_{\text{abs}}$ MPa	$\overline{ \Delta p }_{\text{rel}}$ %	$\overline{ \Delta p }_{\text{abs}}$ MPa	
2,5	0,130	3,0	0,221	6,3	0,406	Adisasmito et al. [1]
0,8	0,072	6,8	0,587	8,7	0,783	Roberts et al. [66]
1,9	0,074	3,8	0,244	7,4	0,420	Jhaveri, Robinson [39]
3,5	0,144	1,8	0,121	5,1	0,286	Deaton, Frost [20]
2,2	0,097	4,4	0,311	7,1	0,475	De Roo et al. [19]
3,3	0,129	4,3	0,205	6,4	0,317	Thakore, Holder [85]
2,5	0,126	2,5	0,179	5,9	0,374	Nakamura et al. [52]
2,9	0,119	2,4	0,140	5,6	0,300	Servio, Englezos [74]

7 Untersuchungen zur Löslichkeit von CO₂/H₂S in wässrigen, aktivierten Aminlösungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen experimentellen Untersuchungen waren Bestandteil einer zweieinhalbjährigen Industriekooperation mit der BASF AG, Ludwigshafen. Ziel dieser Untersuchungen war es, thermodynamische Grundlagen bereitzustellen, im Zusammenhang mit Bestrebungen ein bestehendes Aminsistem zur simultanen Abtrennung von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff aus industriellen Abgasströmen aufgrund veränderter, gesetzlicher Rahmenbedingungen zu ersetzen.

7.1 Untersuchungen am System (Kohlendioxid + Amin A + Amin B + Wasser)

7.1.1 Ergebnisse

Die Tabelle 7.2 enthält die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen aus den Aminen A und B für unterschiedliche Aminkonzentrationen im Temperaturbereich von 313 K bis 393 K bei Gesamtdrücken bis 9,8 MPa. Diese Untersuchungen waren Teil einer Industriekooperation zur Thematik der sauren Gaswäsche von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in wässrigen, aktivierten Aminlösungen mit der BASF AG, Ludwigshafen. Aus vertragsrechtlichen Gründen können die verwendeten Amine und Aktivatoren nicht näher charakterisiert bzw. benannt werden.

Es wurden insgesamt 95 Messpunkte in drei Konzentrationsbereichen der Amine A und B aufgenommen. Die Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen am System (CO₂ + A + B + H₂O).

Tabelle 7.1: Überblick über die experimentellen Untersuchungen für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Amin A und B

Lösungsmittel und (Zusammensetzung der Lösungen in Massenprozent)	Untersuchte Temperaturen und (Anzahl der durchgeführten Experimente)
A (33,5) + B (6,5) + H ₂ O (60)	313 K (11); 353 K (11), 393 K (10)
A (36) + B (3) + H ₂ O (61)	313 K (12); 353 K (11), 393 K (10)
A (40) + B (10) + H ₂ O (60)	313 K (10); 353 K(10); 393 K (10)

Tabelle 7.2: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO₂ in wässrigen
Lösungen von Amin A und B

$\bar{m}_A = 4,6958 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 1,2495 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_A = 6,2966 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 2,1665 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_A = 4,8926 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 0,5364 \text{ mol/kg}$		
T K	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p MPa	T K	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p MPa	T K	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p MPa
313,14	5,632	0,372	313,14	8,842	0,553	313,18	4,805	0,300
313,13	6,084	0,792	313,13	9,470	1,068	313,18	4,806	0,305
313,12	6,821	2,206	313,13	10,057	1,782	313,18	5,149	0,434
313,12	6,847	2,300	313,15	10,509	2,677	313,18	5,289	0,533
313,13	7,081	3,194	313,14	10,739	3,530	313,18	5,417	0,849
313,13	7,267	3,872	313,26	10,941	4,281	313,20	5,643	1,166
313,13	7,284	3,940	313,15	11,246	5,309	313,18	6,013	2,250
313,14	7,665	6,444	313,15	11,444	6,433	313,18	6,206	3,313
313,12	7,665	6,465	313,16	11,622	7,854	313,20	6,224	3,313
313,13	7,755	7,584	313,16	11,800	9,300	313,18	6,508	5,433
313,12	7,849	8,582	353,21	6,927	0,921	313,18	6,731	8,836
353,11	4,510	0,773	353,22	7,501	1,348	313,18	6,785	9,768
353,17	5,303	1,607	353,22	8,047	1,944	353,12	3,527	0,600
353,18	5,628	2,229	353,22	8,070	1,969	353,13	3,869	0,743
353,23	6,012	3,327	353,21	8,565	2,734	353,12	4,281	1,134
353,17	6,090	3,746	353,22	8,796	3,228	353,10	4,297	1,164
353,21	6,260	4,340	353,22	9,045	3,843	353,12	4,986	2,612
353,19	6,325	4,630	353,23	9,396	5,033	353,10	5,222	3,493
353,20	6,537	5,771	353,21	9,887	6,923	353,13	5,437	4,384
353,21	6,652	6,432	353,21	10,138	8,365	353,12	5,516	4,506
353,18	6,807	7,378	$\bar{m}_A = 6,8383 \text{ mol/kg}$			353,13	5,625	5,283
353,20	7,013	9,248	$\bar{m}_B = 2,3723 \text{ mol/kg}$			353,12	5,874	6,520
393,07	3,091	1,462				353,12	6,045	8,399
393,09	3,543	2,096	393,07	3,884	1,123	393,19	1,640	0,952
393,08	3,841	2,587	393,08	4,485	1,720	393,18	2,288	1,386
393,08	4,394	3,931	393,07	4,695	1,962	393,17	2,531	1,705
393,09	4,613	4,634	393,08	5,106	2,571	393,18	2,711	1,982
393,08	4,828	5,341	393,07	5,216	2,690	393,18	3,031	2,536
393,08	4,962	5,733	393,06	5,670	3,501	393,18	3,798	4,249
393,09	5,271	7,381	393,08	5,841	3,839	393,18	4,368	6,344
393,08	5,454	8,152	393,07	6,106	4,493	393,20	4,499	6,751
393,08	5,609	9,334	393,06	6,742	6,423	393,19	4,642	7,655
			393,08	7,138	8,219	393,19	4,932	9,233

In den Abbildungen 7.1-7.3 sind die experimentellen Ergebnisse in einem p - \bar{m}_{CO_2} -Diagramm für das System (CO₂ + A + B + H₂O) aufgetragen. Man erkennt, dass der Löslichkeitsdruck im Bereich niedriger Gasmolalitäten bedingt durch die chemischen Reaktionen in der Flüssigphase zunächst sehr gering ist und mit steigender CO₂-Molalität ansteigt. Ist das Amin nahezu verbraucht, löst sich Kohlendioxid nur noch in molekularer Form. Durch diese physikalische Lösung von CO₂ erfolgt ein steiler Anstieg des Gesamtdruckes.

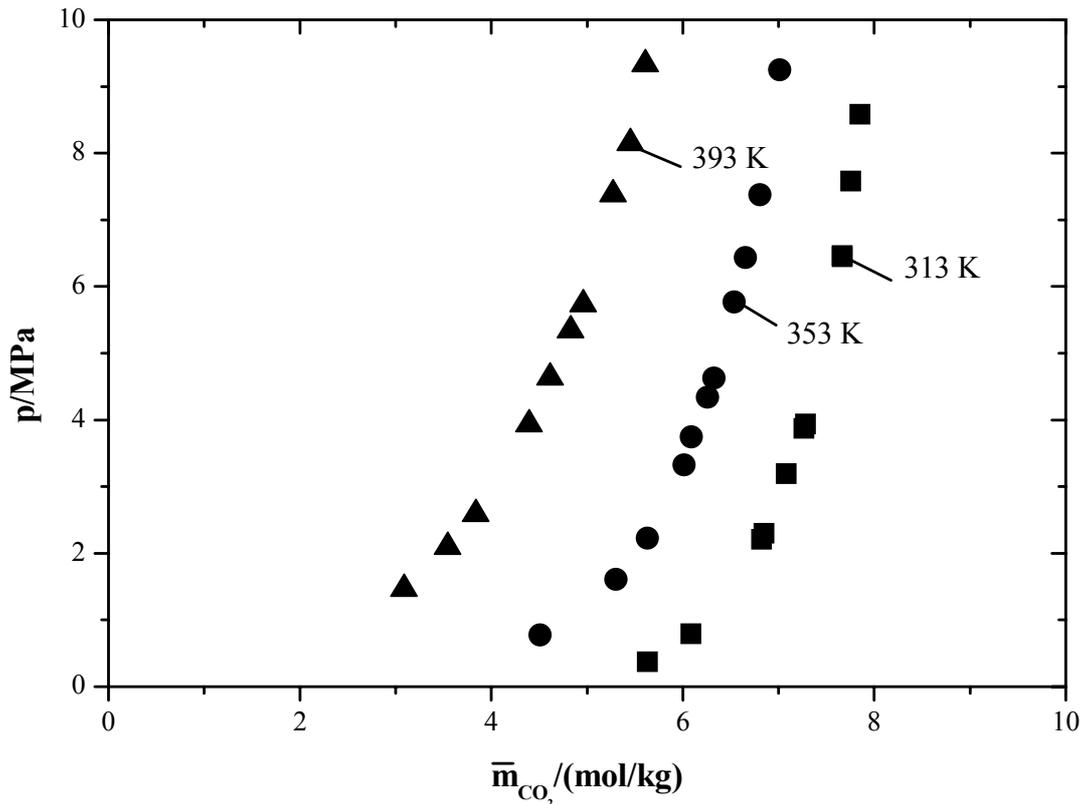


Abbildung 7.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System (CO₂ + A + B + H₂O)

$\bar{m}_A = 4,696$ mol/kg, $\bar{m}_B = 1,249$ mol/kg, (■, ●, ▲): Messwerte

In der Abbildung 7.2 wird der Verlauf des Gesamtdruckes gegen die pauschale, stöchiometrische Molalität von Kohlendioxid für eine Konzentration der Amine A und B von ($\bar{m}_A = 6,297$ mol/kg, $\bar{m}_B = 2,167$ mol/kg) bzw. ($\bar{m}_A = 6,838$ mol/kg, $\bar{m}_B = 2,372$ mol/kg) gezeigt. Die maximale pauschale CO₂-Molalität beträgt bei 313 K ca. 11,8 mol/kg im Vergleich zu der maximalen Molalität von ca. 7,8 mol/kg für eine Konzentration an den Aminen A und B von $\bar{m}_A = 4,696$ mol/kg bzw. $\bar{m}_B = 1,249$ mol/kg (vgl. Abb. 7.1).

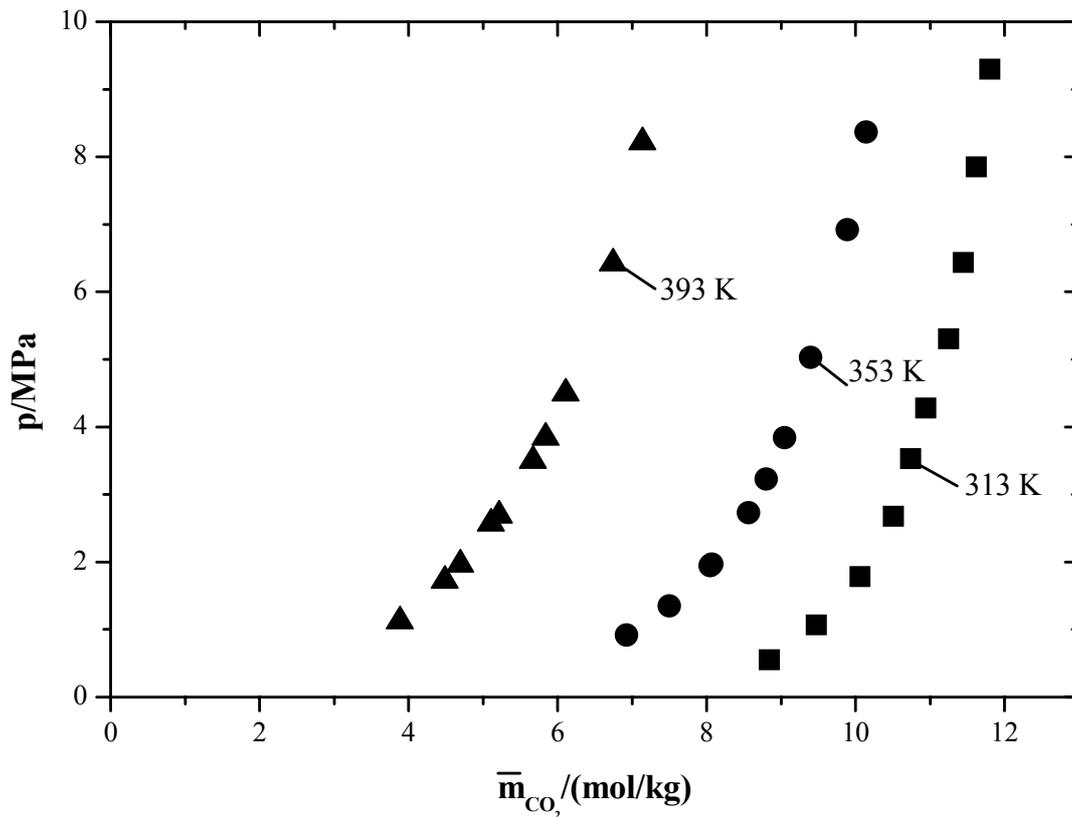


Abbildung 7.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System ($\text{CO}_2 + \text{A} + \text{B} + \text{H}_2\text{O}$)

$\bar{m}_A = 6,297 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 2,167 \text{ mol/kg}$ bzw.

$\bar{m}_A = 6,838 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 2,372 \text{ mol/kg}$

(■, ●, ▲): Messwerte

Die Abbildung 7.3 zeigt die Löslichkeit von Kohlendioxid in einer wässrigen Aminlösung (Amin A + Amin B) bei einer pauschalen, stöchiometrischen Molalität der Amine A und B von $\bar{m}_A = 4,893 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 0,536 \text{ mol/kg}$. Die maximale CO_2 -Beladung für dieses System beträgt bei 313 K ca. 298,5 g $\text{CO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$.

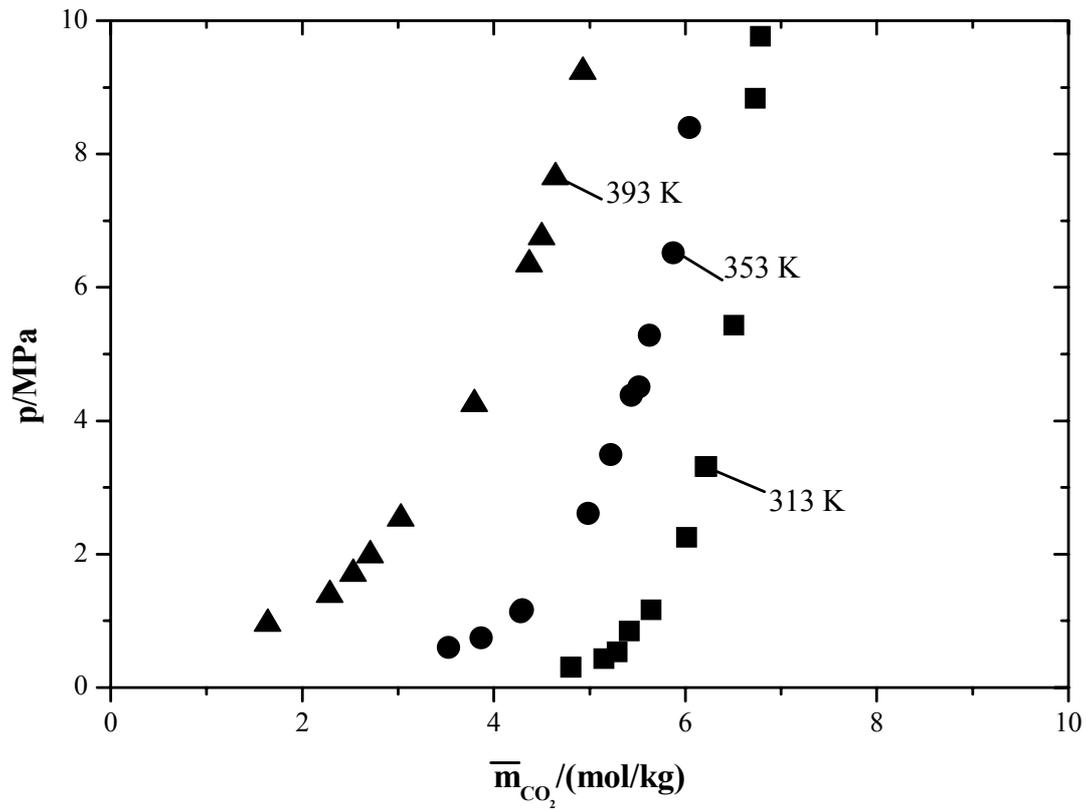


Abbildung 7.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System (CO₂ + A + B + H₂O)

$\bar{m}_A = 4,893 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 0,536 \text{ mol/kg}$, (■, ●, ▲): Messwerte

7.2 Untersuchungen am System (CO₂ + Amin C + Amin B + H₂O)

7.2.1 Ergebnisse

Die Messwerte zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen der Amine C und B im Temperaturbereich von 313 bis 393 K sind bei Molalitäten der Amine ($\bar{m}_C = 4,4842 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 1,5854 \text{ mol/kg}$) bzw. ($\bar{m}_C = 5,2595 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 0,6639 \text{ mol/kg}$) bis zu Löslichkeitsdrücken von ca. 10, 5 MPa in der Tabelle 7.5 dargestellt.

Es wurden insgesamt Messpunkte in drei Konzentrationsbereichen der Amine A und B aufgenommen. Die Untersuchungen waren ebenfalls Teil der Kooperation mit der BASF AG, daher können die Amine B und C nicht näher charakterisiert werden. Die Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen am System (CO₂ + Amin C + Amin B + H₂O).

Tabelle 7.4: Überblick über die experimentellen Untersuchungen für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von C und B

Lösungsmittel und (Zusammensetzung der Lösungen in Massenprozent)	Untersuchte Temperaturen und (Anzahl der durchgeführten Experimente)
C (31,5) + B (8,5) + H ₂ O (60)	313 K (12); 353 K (10); 393 K (10)
C (37) + B (3) + H ₂ O (60)	313 K (11); 353 K (10), 393 K (10)

In der Tabelle 7.5 sind die Ergebnisse für die Konzentrationen von 31,56 Mass.-% C und 8,39 Mass.-% B ($\bar{m}_C = 4,4842 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 1,5854 \text{ mol/kg}$) und 36,80 Mass.-% C und 3,49 Mass.-% B ($\bar{m}_C = 5,2595 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 0,6639 \text{ mol/kg}$) dargestellt.

Tabelle 7.5: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von CO₂ in wässrigen
Lösungen der Amine C und B

$\bar{m}_C = 4,4842 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 1,5854 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_C = 5,2595 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 0,6639 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$		
T	\bar{m}_{CO_2}	p	T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa	K	mol/kg	MPa
313,21	6,125 ± 0,061	0,312 ± 0,011	313,17	7,683 ± 0,075	0,539 ± 0,011
313,22	6,355 ± 0,062	0,509 ± 0,011	313,17	7,714 ± 0,077	0,596 ± 0,011
313,23	6,837 ± 0,067	1,329 ± 0,014	313,18	8,205 ± 0,081	1,407 ± 0,014
313,22	6,856 ± 0,068	1,334 ± 0,014	313,17	8,370 ± 0,082	1,699 ± 0,014
313,22	7,222 ± 0,072	2,437 ± 0,014	313,17	8,367 ± 0,082	1,707 ± 0,014
313,24	7,480 ± 0,073	3,296 ± 0,014	313,17	8,555 ± 0,085	2,321 ± 0,014
313,21	7,485 ± 0,074	3,469 ± 0,014	313,17	9,052 ± 0,089	4,060 ± 0,014
313,22	7,751 ± 0,076	4,903 ± 0,020	313,18	9,285 ± 0,092	5,012 ± 0,020
313,21	7,782 ± 0,077	4,909 ± 0,020	313,17	9,436 ± 0,094	6,197 ± 0,020
313,21	7,950 ± 0,078	6,954 ± 0,020	313,18	9,565 ± 0,095	7,456 ± 0,020
313,21	8,058 ± 0,079	8,319 ± 0,020	313,17	9,676 ± 0,096	8,734 ± 0,020
313,22	8,219 ± 0,081	9,548 ± 0,020	353,12	6,325 ± 0,063	0,435 ± 0,011
353,16	5,231 ± 0,051	0,387 ± 0,011	353,12	6,601 ± 0,066	0,637 ± 0,011
353,24	5,302 ± 0,052	0,454 ± 0,011	353,13	7,123 ± 0,071	0,973 ± 0,014
353,38	5,866 ± 0,057	1,006 ± 0,014	353,17	7,538 ± 0,075	1,572 ± 0,014
353,48	6,342 ± 0,063	2,146 ± 0,014	353,18	8,063 ± 0,080	3,257 ± 0,014
353,22	6,545 ± 0,064	3,015 ± 0,014	353,13	8,356 ± 0,083	4,545 ± 0,020
353,21	6,683 ± 0,066	3,777 ± 0,014	353,17	8,540 ± 0,084	5,750 ± 0,020
353,34	6,829 ± 0,067	4,436 ± 0,020	353,13	8,853 ± 0,087	8,034 ± 0,020
353,23	7,180 ± 0,070	6,875 ± 0,020	353,12	8,966 ± 0,088	8,859 ± 0,020
353,22	7,290 ± 0,071	7,767 ± 0,020	353,12	9,119 ± 0,091	10,388 ± 0,020
353,24	7,353 ± 0,073	8,795 ± 0,020	393,13	3,812 ± 0,036	0,790 ± 0,014
393,09	4,127 ± 0,041	1,209 ± 0,014	393,14	4,583 ± 0,044	1,323 ± 0,014
393,11	4,319 ± 0,043	1,355 ± 0,014	393,12	5,417 ± 0,055	1,950 ± 0,014
393,07	4,862 ± 0,047	2,009 ± 0,014	393,14	5,683 ± 0,056	2,151 ± 0,014
393,13	5,124 ± 0,051	2,447 ± 0,014	393,15	6,395 ± 0,062	3,103 ± 0,014
393,34	5,254 ± 0,052	2,739 ± 0,014	393,17	6,978 ± 0,068	4,294 ± 0,014
393,3	5,715 ± 0,056	4,088 ± 0,014	393,13	7,517 ± 0,076	6,092 ± 0,020
393,29	5,925 ± 0,058	5,045 ± 0,020	393,14	8,043 ± 0,079	8,698 ± 0,020
393,26	6,139 ± 0,060	6,140 ± 0,020	393,14	8,088 ± 0,081	8,944 ± 0,020
393,31	6,348 ± 0,063	7,284 ± 0,020	393,15	8,311 ± 0,083	10,466 ± 0,020
393,31	6,586 ± 0,064	9,033 ± 0,020			

In der Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen am System (CO₂ + Amin C + Amin B + H₂O) bei einer pauschalen (stöchiometrischen) Molalität der Amine C und B von $\bar{m}_c = 4,4842 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_b = 1,5854 \text{ mol/kg}$ dargestellt. Die maximale Molalität von CO₂ beträgt bei 313 K ca. 8,2 mol/kg, dieses entspricht einem Gesamtdruck von 8,734 MPa.

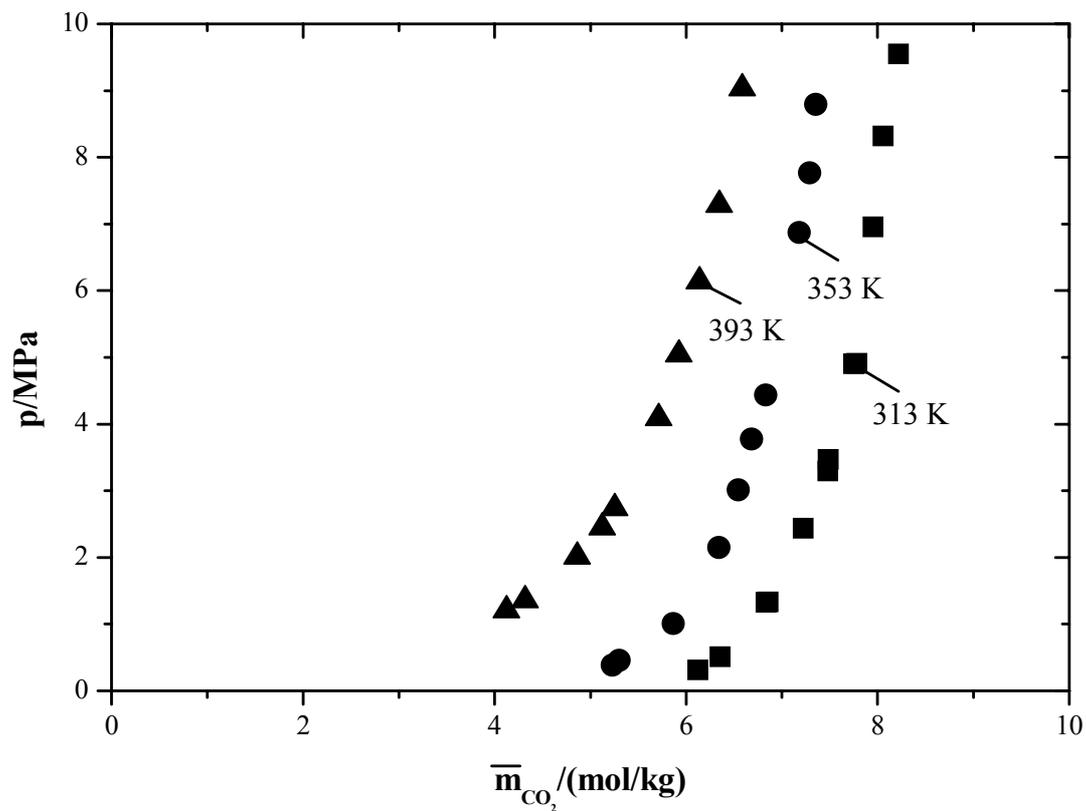


Abbildung 7.4: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System (CO₂ + Amin C + Amin B + H₂O): $\bar{m}_c = 4,4842 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_b = 1,5854 \text{ mol/kg}$, (■, ●, ▲): Messwerte

Die Abbildung 7.5 zeigt die Löslichkeit von Kohlendioxid bei einer Molalität der Amine C und B von $\bar{m}_C = 5,2595 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_B = 0,6639 \text{ mol/kg}$. Die maximale CO₂-Beladung für dieses System beträgt bei 313 K ca. 425,7 g CO₂/kg H₂O.

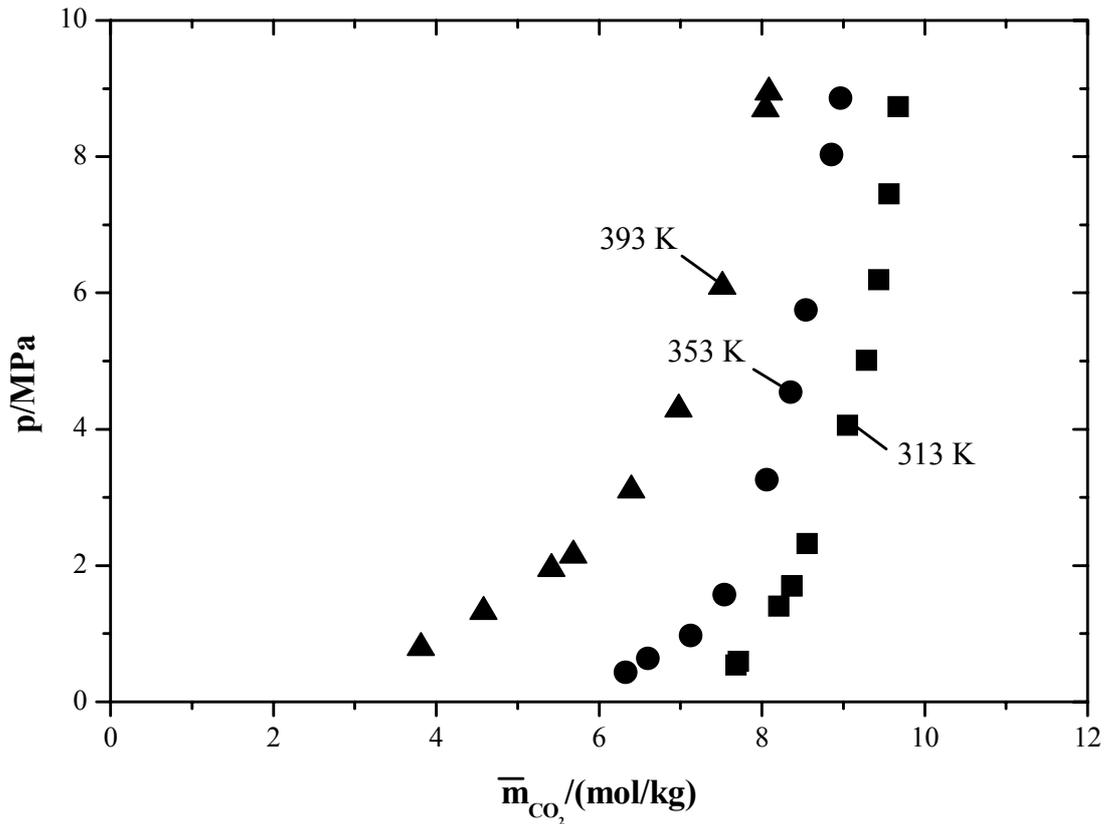


Abbildung 7.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System (CO₂ + Amin C + Amin B + H₂O): $\bar{m}_C = 5,2595 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_B = 0,6639 \text{ mol/kg}$, (■, ●, ▲): Messwerte

7.3 Untersuchungen am System ($\text{H}_2\text{S} + \text{Amin A} + \text{Amin D} + \text{H}_2\text{O}$)

7.3.1 Vorbemerkungen

Für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System ($\text{H}_2\text{S} + \text{Amin A} + \text{Amin D} + \text{H}_2\text{O}$) wurde eine auf Nickelbasislegierung basierende Hastelloy C₄ Hochdrucksichtzelle eingesetzt. Die maximale Einfüllmasse an Schwefelwasserstoff betrug 5,14 g ($T = 353 \text{ K}$), während der Messungen bei 313 K wurde bei einer Molalität größer als 9,66 mol/kg das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase beobachtet. Diese schwefelwasserstoffreiche Phase limitiert die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in wässrigen Aminlösungen aus den Aminen A und D.

7.3.2 Ergebnisse

In Tabelle 7.6 sind die Messergebnisse für die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff (H_2S) in wässrigen Lösungen der Amine A ($\bar{m}_A = 4,4456 \text{ mol/kg}$) und D ($\bar{m}_D = 1,5375 \text{ mol/kg}$) im Temperaturbereich von 313 K bis 393 K bei Gesamtdrücken bis 5,5 MPa dargestellt. Es wurden insgesamt 45 Messwerte aufgenommen, die maximal erreichte Molalität von Schwefelwasserstoff betrug ca. 10,01 mol/kg bei 353 K, dieses entspricht einer Beladung von 341,15 g H_2S pro kg H_2O .

Tabelle 7.6: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von H₂S in wässrigen Lösungen der Amine A und D (33,51 Mass.-% A + 6,59 Mass.-% D)

$\bar{m}_A = 4,4456 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$					
$\bar{m}_D = 1,5375 \pm 0,001 \text{ mol/kg}$					
T	\bar{m}_{CO_2}	p	T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa	K	mol/kg	MPa
313,18	5,460 ± 0,055	0,225 ± 0,011	393,15	3,076 ± 0,031	0,568 ± 0,011
313,16	6,422 ± 0,064	0,609 ± 0,011	393,15	3,076 ± 0,031	0,568 ± 0,011
313,17	6,422 ± 0,064	0,603 ± 0,011	393,14	3,899 ± 0,037	0,866 ± 0,014
313,22	7,016 ± 0,069	0,914 ± 0,014	393,14	3,900 ± 0,038	0,865 ± 0,014
313,20	7,214 ± 0,072	1,104 ± 0,014	393,16	4,476 ± 0,045	1,21 ± 0,014
313,20	7,214 ± 0,072	1,122 ± 0,014	393,16	4,476 ± 0,045	1,212 ± 0,014
313,16	7,872 ± 0,077	1,532 ± 0,014	393,15	4,816 ± 0,048	1,374 ± 0,014
313,21	8,168 ± 0,080	1,810 ± 0,014	393,17	5,206 ± 0,052	1,655 ± 0,014
313,2	8,508 ± 0,086	2,134 ± 0,014	393,15	5,206 ± 0,052	1,655 ± 0,014
313,22	8,968 ± 0,088	2,471 ± 0,014	393,17	5,494 ± 0,055	1,844 ± 0,014
313,20	9,660 ± 0,095	2,852 ± 0,014	393,16	6,115 ± 0,062	2,542 ± 0,014
353,12	3,494 ± 0,034	0,204 ± 0,011	393,16	6,376 ± 0,063	2,779 ± 0,014
353,12	3,493 ± 0,034	0,207 ± 0,011	393,15	6,908 ± 0,069	3,353 ± 0,014
353,12	3,490 ± 0,034	0,206 ± 0,011	393,15	6,994 ± 0,069	3,572 ± 0,014
353,12	3,691 ± 0,036	0,250 ± 0,011	393,15	6,993 ± 0,069	3,572 ± 0,014
353,12	3,692 ± 0,036	0,251 ± 0,011			
353,12	4,246 ± 0,043	0,303 ± 0,011			
353,12	4,259 ± 0,043	0,327 ± 0,011			
353,12	5,094 ± 0,049	0,523 ± 0,011			
353,12	5,624 ± 0,055	0,760 ± 0,014			
353,12	5,746 ± 0,057	0,844 ± 0,014			
353,12	6,857 ± 0,068	1,770 ± 0,014			
353,12	6,861 ± 0,068	1,762 ± 0,014			
353,11	8,162 ± 0,081	3,184 ± 0,014			
353,12	8,162 ± 0,081	3,186 ± 0,014			
353,12	9,641 ± 0,095	5,045 ± 0,020			
353,12	9,642 ± 0,096	5,045 ± 0,020			
353,11	10,01 ± 0,099	5,473 ± 0,020			
353,11	10,012 ± 0,100	5,477 ± 0,020			

In der Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen am System (H₂S + Amin A + Amin D + H₂O) graphisch dargestellt.

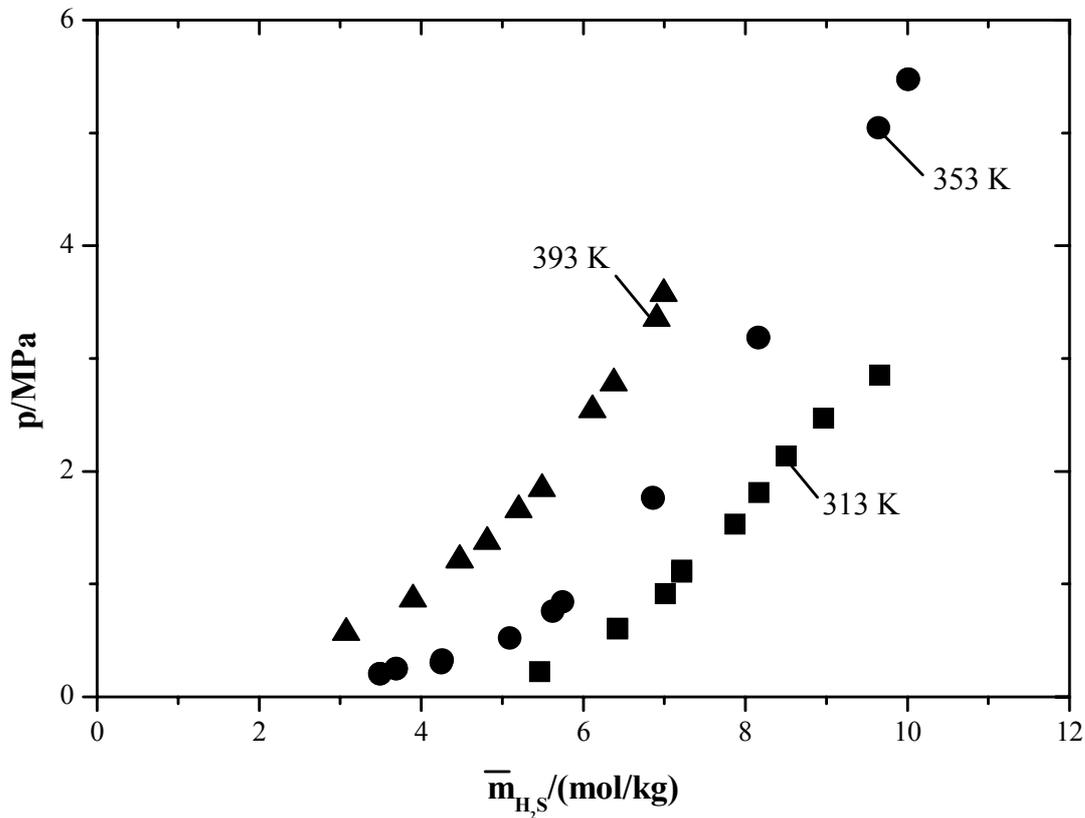


Abbildung 7.6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System (CO₂ + Amin A + Amin D + H₂O): $\bar{m}_A = 4,4456 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_D = 1,5375 \text{ mol/kg}$, (■, ●, ▲): Messwerte

8 Untersuchungen am System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

In diesem Abschnitt werden die Mess- und Rechenergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen der Amine N-Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin (PIPH₂) vorgestellt. Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 313 K bis 393 K durchgeführt. In früheren Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der TU Kaiserslautern ([24, 25], [56-60], [95]) wurden die Untersysteme (CO₂ + H₂O + MDEA, CO₂ + H₂O + PIPH₂) sowie das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (H₂S + MDEA + PIPH₂ + H₂O) untersucht. Pérez-Salado Kamps et al. [60] publizierten 2003 die ersten experimentellen Untersuchungen des vorliegenden Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) bei 353,14 K und Drücken bis 6,4 MPa (entsprechen einer maximalen CO₂-Molalität von ca. 4,478 mol/kg).

Das von Pérez-Salado Kamps et al. 2001 [57] entwickelte Modell diente zur ergänzenden Parametrisierung im Hoch- und Niederdruckbereich des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) unter Verwendung der Messergebnisse der vorliegenden Arbeit sowie der experimentellen Untersuchungen von Speyer [80] und Pérez-Salado Kamps et al. [60].

Das ursprüngliche Modell von Pérez-Salado Kamps [57] et al. zur Vorhersage der Löslichkeit von Kohlendioxid im System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) berücksichtigte nur die Wechselwirkungsparameter der Untersysteme (CO₂ + H₂O + MDEA) und (CO₂ + H₂O + PIPH₂). Ermatchkov [24] optimierte diese Pitzer-Parameter des G^E-Ansatzes [61, 62] durch ergänzende Messungen im Niederdruckbereich und eine Parameterstudie [24] für die jeweiligen Untersysteme.

In der vorliegenden Arbeit werden ergänzende experimentelle Untersuchungen zur Optimierung des von Pérez-Salado Kamps [57] entwickelten Modells vorgestellt. Anhand dieser Messungen wurde von Ermatchkov [26] eine Parametrisierung der Wechselwirkungsparameter für das System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) durchgeführt.

Ein Vergleich der Vorhersagenergebnisse von Ermatchkov [24] und der vorliegenden Arbeit für die in der Literatur vorhandenen experimentellen Messwerte zeigt eine deutliche Verbesserung der Wiedergabe des Gesamtdruckes bzw. des Partialdruckes von Kohlendioxid über der aminhaltigen wässrigen Lösung (vgl. Kapitel 8.2).

8.1 Ergebnisse

Die Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen am System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Tabelle 8.1: Überblick über die experimentellen Untersuchungen für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von MDEA und Piperazin

Lösungsmittel (Zusammensetzung der Lösungen in Massenprozent)	Untersuchte Temperaturen und (Anzahl der durchgeführten Experimente)
MDEA (18,5) + PIPH ₂ (11,8) + H ₂ O (69,7)	313 K (5); 393 K (10)
MDEA (30,0) + PIPH ₂ (10,3) + H ₂ O (59,7)	313 K (4); 333 K (9); 353 K (10), 393 K (9)
MDEA (44,2) + PIPH ₂ (8,5) + H ₂ O (47,3)	333 K (10); 353 K(9); 393 K (9)

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind in der Tabelle 8.2 zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten (vgl. Anhang B.3) dargestellt. Bei 313 K tritt bei einer Kohlendioxid- Molalität größer als ca. 4,75 mol/kg die Bildung von Piperazin-Hexahydrat auf (siehe mit * markierte Messdaten in Tabelle 8.2). Diese Hydratbildung wurde bereits von Schwarzenbach [73] und Bishnoi et al. [9] berichtet. Piperazin-Hexahydrat besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 316 K [9].

Tabelle 8.2: Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von MDEA und Piperazin

$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,2274 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9656 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 7,8309 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0718 \text{ mol/kg}$		
T	\bar{m}_{CO_2}	p	T	\bar{m}_{CO_2}	p	T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa	K	mol/kg	MPa	K	mol/kg	MPa
313,03	4,2367	0,953	313,28	5,3933	0,218	333,14	6,6762	0,294
313,05	4,6230	2,109	313,30	5,6973	0,344	333,13	7,6346	0,634
313,04	4,7494	2,651	313,31	6,4583	3,814*	333,15	8,2675	1,032
313,04	4,8471	3,603*	313,27	6,8210	8,525*	333,15	8,9577	1,851
313,05	8,2286	8,060*	333,24	5,2775	0,561	333,13	9,7650	3,651
393,08	1,9021	0,518	333,22	5,7084	1,001	333,15	9,7941	3,834
393,10	2,7079	1,512	333,23	6,0343	1,600	333,14	10,1358	5,013
393,11	2,9850	1,988	333,24	6,3497	2,846	333,14	10,3066	6,024
393,11	3,5165	3,660	333,24	6,6067	4,347	333,13	10,5300	7,500
393,07	3,5785	3,965	333,22	6,7750	5,392	333,13	10,7259	8,997
393,06	3,7567	4,797	333,23	6,9317	6,692	353,09	5,3901	0,457
393,09	3,9388	6,002	333,24	7,0688	8,172	353,07	6,1445	0,711
393,06	4,1014	7,229	333,23	7,2304	10,261	353,08	7,0898	1,254
393,09	4,1930	8,186	353,28	4,5598	0,722	353,07	7,7311	1,825
393,10	4,3057	9,353	353,30	5,1068	1,225	353,07	8,4700	2,975
			353,29	5,4926	1,918	353,08	9,0352	4,466
			353,28	5,7645	2,677	353,07	9,3747	5,657
			353,28	6,0511	3,646	353,10	9,6213	6,826
			353,28	6,3813	5,686	353,07	9,9156	8,832
			353,27	6,6103	7,414	393,06	2,9738	0,889
			353,29	6,6585	7,781	393,10	3,7999	1,393
			353,28	6,8111	9,682	393,08	4,8637	2,485
			353,27	7,0102	11,880	393,07	5,3555	3,200
			393,20	2,5752	0,783	393,07	5,6501	3,726
			393,20	3,4599	1,604	393,09	6,2126	4,866
			393,18	3,7932	2,107	393,08	6,7298	6,240
			393,18	4,2592	3,095	393,08	7,0079	7,179
			393,19	4,5911	4,005	393,08	7,4073	8,729
			393,19	4,8098	4,811			
			393,19	5,2372	6,640			
			393,19	5,5406	8,519			
			393,18	5,6922	9,748			

In der Abbildung 8.1 sind die experimentellen Ergebnisse für eine Zusammensetzung des Lösungsmittels von 18,5 Mass.-% MDEA + 11,8 Mass.-% PIPH₂ + 69,7 Mass.-% H₂O graphisch dargestellt.

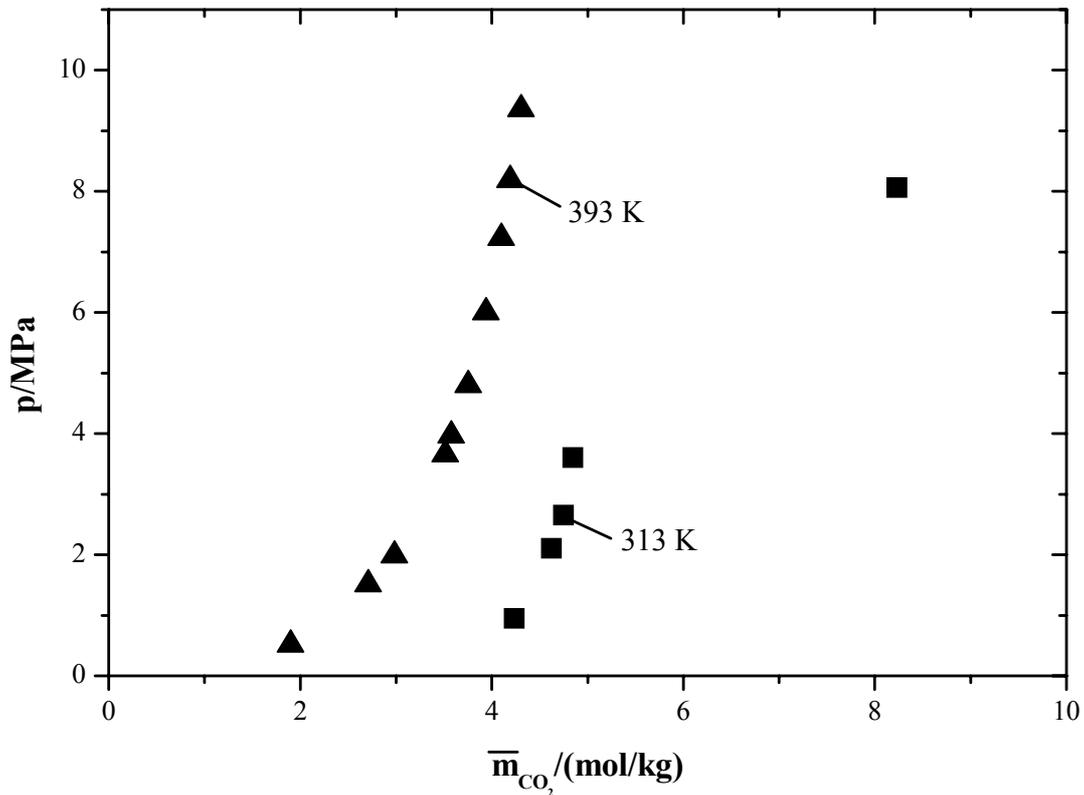


Abbildung 8.1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)
bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,2274 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9656 \text{ mol/kg}$, (■, ▲): Messwerte

In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind die Ergebnisse für die Aminkonzentrationen (30,0 Mass.-% MDEA und 10,3 Mass.-% PIPH₂) sowie (44,2 Mass.-% MDEA und 8,5 Mass.-% PIPH₂) dargestellt.

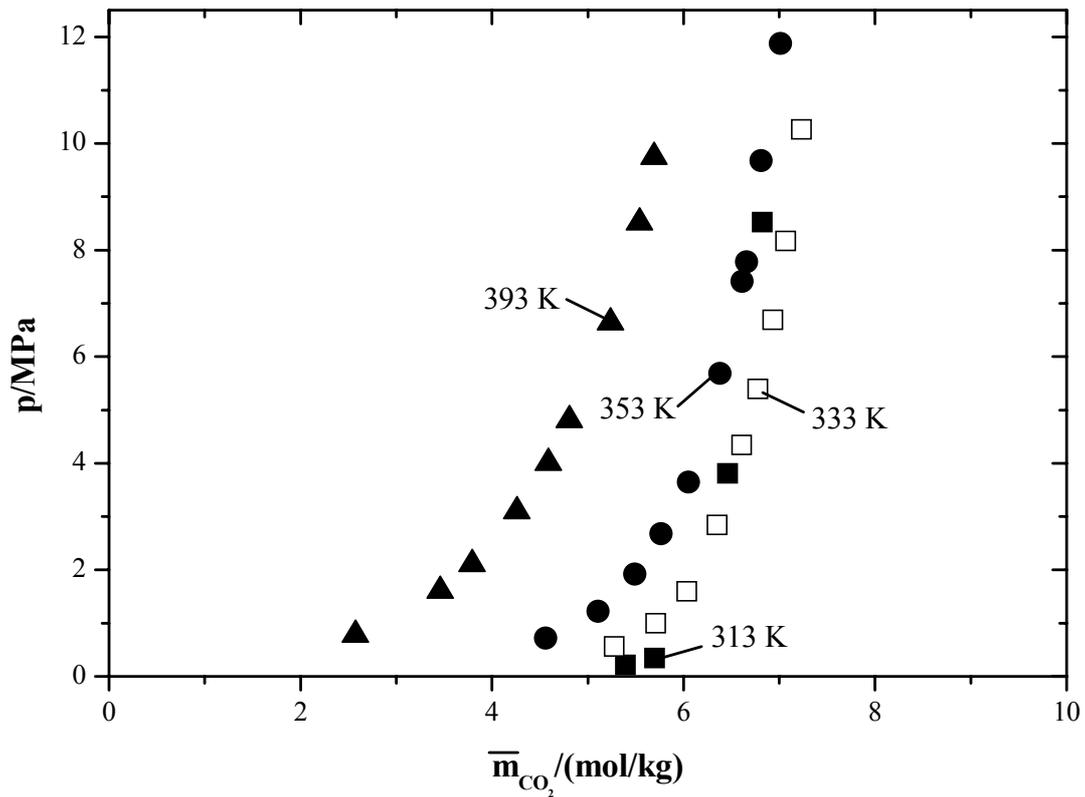


Abbildung 8.2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$, (■, □, ●, ▲): Messwerte

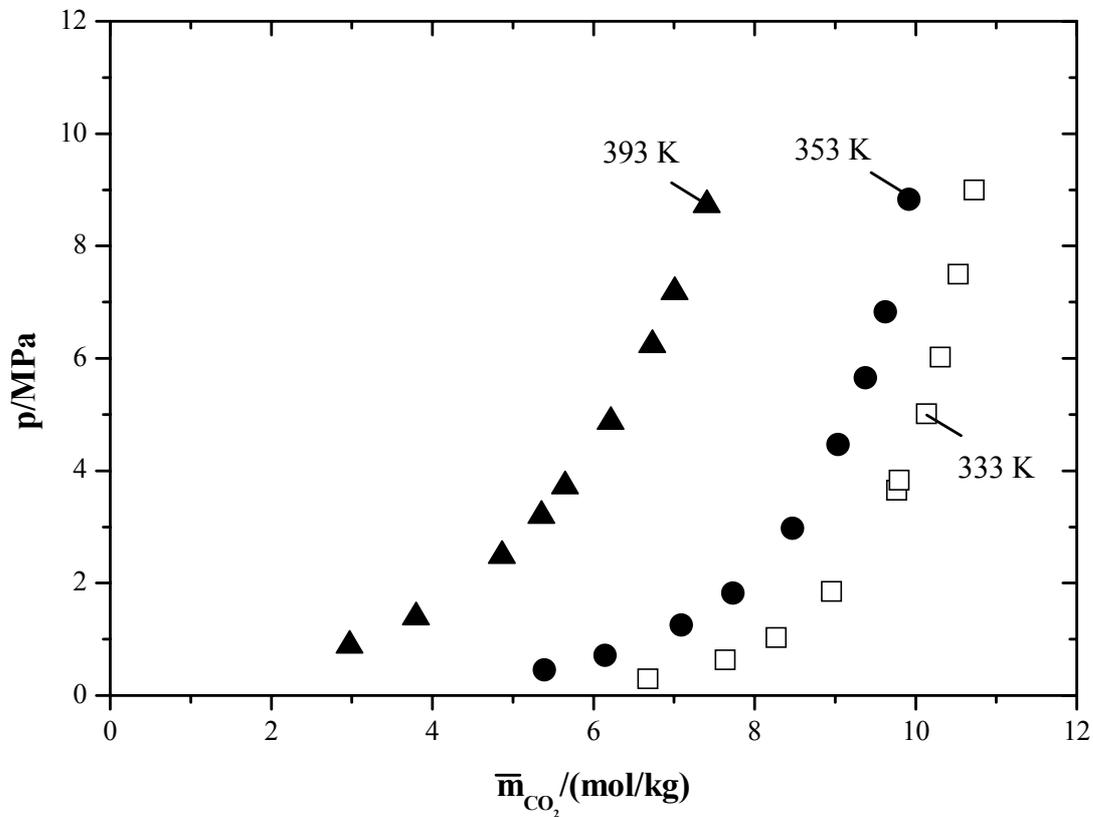


Abbildung 8.3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 7,8309 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0718 \text{ mol/kg}$, (□, ●, ▲): Messwerte

8.2 Modellierung

Durch die chemischen Reaktionen kommt es in der flüssigen Phase im System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) zur Bildung einer Vielzahl von Spezies. In der Abbildung 8.4 ist die Vorhersage der Spezieskonzentration in einer wässrigen Lösung mit $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$ bei 353 K dargestellt.

Im Hochdruckbereich (hohe Beladung, $\bar{m}_{\text{CO}_2} / \bar{m}_{\text{Amine}} > 1$) kann die Flüssigkeit als eine wässrige Mischung der Elektrolyte $\text{MDEAH}(\text{HCO}_3)$, $(\text{MDEAH})_2\text{CO}_3$, $\text{PIPH}_3\text{HCO}_3$, $(\text{MDEAH})_2\text{PIP}(\text{COO}^-)_2$, $(\text{PIPH}_3)_2\text{CO}_3$, $(\text{PIPH}_3)_2\text{PIP}(\text{COO}^-)_2$, $\text{PIPH}_4(\text{HCO}_3)_2$, PIPH_4CO_3 , $\text{PIPH}_4\text{PIP}(\text{COO}^-)_2$ und der ungeladenen Spezies CO_2 und $\text{PIPH}_2^+\text{COO}^-$ angesehen werden.

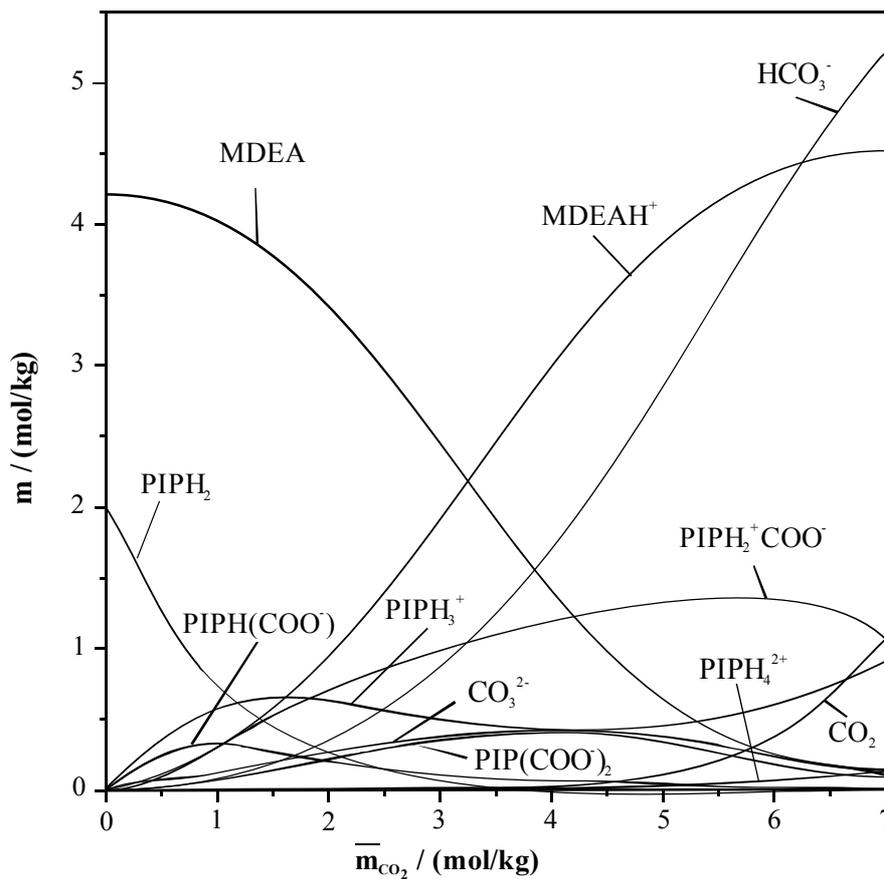


Abbildung 8.4: Speziesverteilung im System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) bei

$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$ bei 353 K

Im Bereich mittlerer und niedriger Beladungen ($\bar{m}_{\text{CO}_2} / \bar{m}_{\text{Amine}} < 1$) kann die flüssige Mischung als eine wässrige Lösung der Elektrolyte MDEAH(HCO₃), (MDEAH)₂CO₃, (MDEAH)₂PIP(COO⁻)₂, PIPH₃HCO₃, (PIPH₃)₂CO₃, (PIPH₃)₂PIP(COO⁻)₂ und der ungeladenen Spezies (molekulares MDEA und Piperazin, PIPH₂⁺COO⁻) beschrieben werden.

In der Tabelle 8.3 sind die Gleichgewichtskonstanten für die in der flüssigen Phase stattfindenden Reaktionen im System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) zusammengestellt (vgl. Abschnitt 2.4). Die Gleichgewichtskonstante für die Autoprotolyse von Wasser (R1) wurde von Edwards et al. [23], diejenigen für die Bildung und Dissoziation von Bicarbonat (R2, R3) von Patterson et al. [54] und [55], für die Protolyse von MDEA (R4) von Pérez-Salado Kamps und Maurer [58], für die ein- bzw. zweifache Protolyse von Piperazin (R5, R6) von Hetzer et al. [33] und für die drei Reaktionen mit Carbamat (R7-R9) von Ermatchkov et al. [25] übernommen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird durch folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$\ln K_R = A_R + \frac{B_R}{(T/K)} + C_R \cdot \ln(T/K) + D_R (T/K) + \frac{E_R}{(T/K)^2} \quad (87)$$

Tabelle 8.3: Gleichgewichtskonstanten für die chemischen Reaktionen im System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

Reaktion R	A	B	C	10 ² · D	10 ⁻⁵ · E	T/K	Literatur
1	140,932	-13445,9	-22,4773	–	–	273–498	[23]
2	-1203,01	68359,6	188,44	-20,6424	-47,1291	273–673	[54]
3	175,36	-7230,6	-30,6509	1,31478	-3,72805	273–523	[55]
4	79,474	819,7	-10,9756	–	–	278–422	[58]
5	14,119	3814,4	–	-1,5096	–	273–323	[33]
6	10,113	2192,3	–	-1,7396	–	273–323	[33]
7	-8,635	3616,1	–	–	–	283–333	[25]
8	-3,655	1322,3	–	–	–	283–333	[25]
9	10,026	3493,1	–	–	–	283–333	[25]

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase, d.h. der Beschreibung der Wechselwirkungen in der wässrigen Aminlösung, wird der bereits beschriebene G^E -Ansatz nach Pitzer [61] verwendet. Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase erfolgt mit einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung. Die dafür notwendigen zweiten Virialkoeffizienten $B_{i,i}$ der reinen Komponenten CO_2 und H_2O werden mit den von Rumpf [67] angegebenen empirischen Korrelationsgleichung berechnet, der zweite gemischte Virialkoeffizient $B_{i,j}$ wird mit der Methode nach Hayden und O'Connell abgeschätzt [31]. Die Henrysche Konstante für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser wurde von Rumpf und Maurer [68] übernommen. Einzelheiten zur Berechnung dieser Größen sowie dafür verwendete Reinstoffdaten der Komponenten sind in den Anhängen A.1 bis A.6 zusammengestellt. Die Wechselwirkungsparameter (Pitzer-Parameter) für die Untersysteme ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$) sowie ($\text{CO}_2 + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) wurden von Ermatchkov [24] übernommen (siehe die Tabellen 8.4 und 8.5). Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter wird in der vorliegenden Arbeit durch folgende Funktion beschrieben:

$$f(T) = q_1 + \frac{q_2}{(T/\text{K})}. \quad (88)$$

Tabelle 8.4: Wechselwirkungsparameter für das Untersystem ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$) [24]

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

Tabelle 8.5: Wechselwirkungsparameter für das Untersystem (CO₂ + PIPH₂ + H₂O)
[24] (vgl. Glg. (88))

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

Für das System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) wurden zwölf weitere temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter zwischen Spezies aus MDEA und Piperazin in einem Optimierungsverfahren bestimmt [26]. Dabei wurde der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Werten für den Gesamt- bzw. den Partialdruck von Kohlendioxid über der wässrigen Aminlösung minimiert. Die Parameter sind in der Tabelle 8.6 angegeben. Die Messwerte für die Löslichkeit von Kohlendioxid im System (MDEA + PIPH₂ + H₂O) werden in den Abbildungen 8.5 bis 8.7 mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit (durchgezogene Kurven) sowie mit den Vorhersageergebnissen von Ermatchkov [24] (unterbrochene Kurven) verglichen.

Tabelle 8.6: Wechselwirkungsparameter für das System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
(siehe Glg. (88))

Parameter	q_1	q_2
$\beta_{\text{MDEA,PIPHCOO}^-}^{(0)}$	0,30737	-26,213
$\beta_{\text{MDEA,PIPHCOO}^-}^{(1)}$	-0,54068	-157,73
$\beta_{\text{MDEA,PIPH}_2\text{COO}^-}^{(0)}$	-0,03894	111,79
$\beta_{\text{MDEA,PIPH}_2\text{COO}^-}^{(1)}$	0,48478	-165,74
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{PIPHCOO}^-}^{(0)}$	-0,09529	-422,09
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{PIPH}_2^+\text{COO}^-}^{(0)}$	0,07371	-27,709
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{PIPH}_2^+\text{COO}^-}^{(1)}$	-0,10131	-438,44
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{PIP}(\text{COO}^-)_2}^{(0)}$	-0,00932	-92,205
$\beta_{\text{MDEAH}^+, \text{PIP}(\text{COO}^-)_2}^{(1)}$	8,5817	-3904,2
$\mu_{\text{MDEAH}^+, \text{MDEAH}^+, \text{PIPH}_2^+\text{COO}^-}^{(0)}$	-0,00436	10,774
$\mu_{\text{CO}_2, \text{MDEAH}^+, \text{PIPH}_2^+\text{COO}^-}^{(0)}$	-0,00182	18,055
$\mu_{\text{MDEAH}^+, \text{MDEAH}^+, \text{PIPH}_2^+\text{COO}^-}^{(0)}$	0,01089	53,431

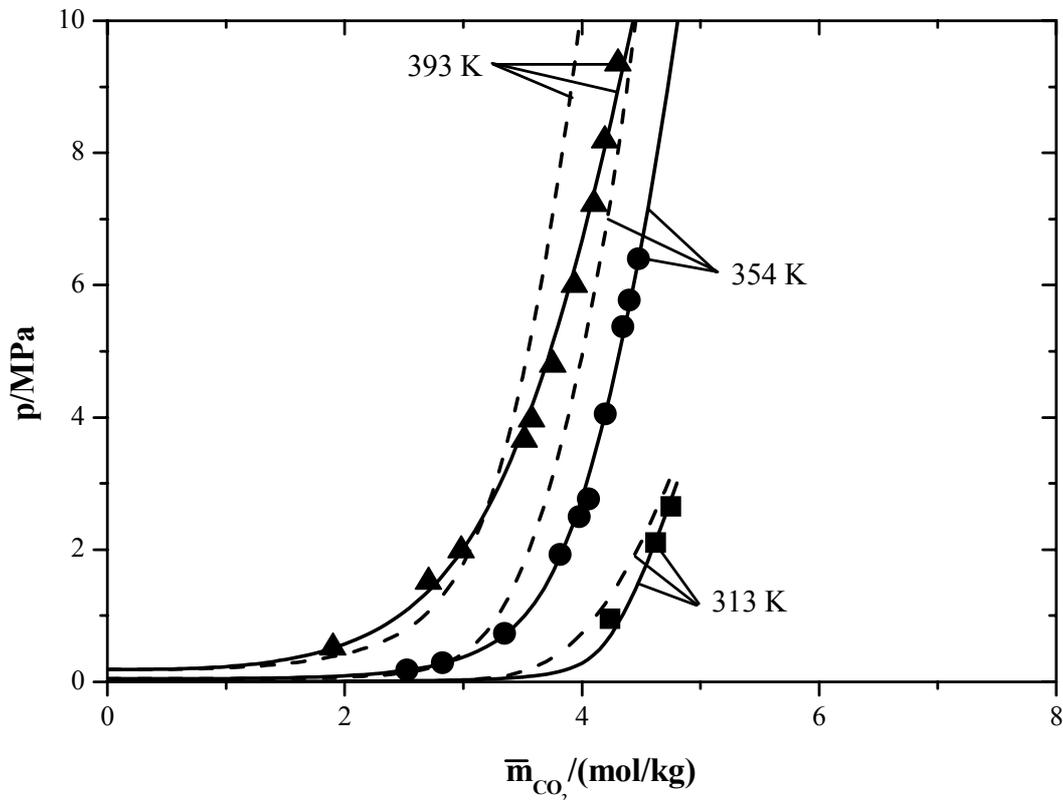


Abbildung 8.5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,2274 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9656 \text{ mol/kg}$:

(■, ▲) Messwerte, vorliegende Arbeit; (●) Messwerte, Pérez-Salado Kamps et al. [60]; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit; (----) Vorhersage, Ermatchkov [24]

In der Abbildung 8.5 sind die Korrelationsergebnisse der vorliegenden Arbeit sowie die Vorhersageergebnisse von Ermatchkov [24] für eine Aminkonzentration von $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,2274 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9656 \text{ mol/kg}$ bei 313, 354 und 393 K dargestellt. Die Messwerte von Xia et al. [95] wurden bei 354 K für eine Aminkonzentration von $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 1,9754 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9658 \text{ mol/kg}$ aufgenommen. Die Abweichung zwischen den von Xia et al. publizierten und hier berechneten Werten des Gesamtdrucks liegt bei 3,4 % bzw. 0,0825 MPa. Die Vorhersage von Ermatchkov [24] liefert einen mittleren relativen Fehler von 60,5 % (absolu-

ter Fehler: 2,03 MPa). Diese Vergleiche zeigen, dass Wechselwirkungsparameter zwischen Spezies, die aus MDEA bzw. Piperazin entstehen, bei der Modellierung berücksichtigt werden müssen.

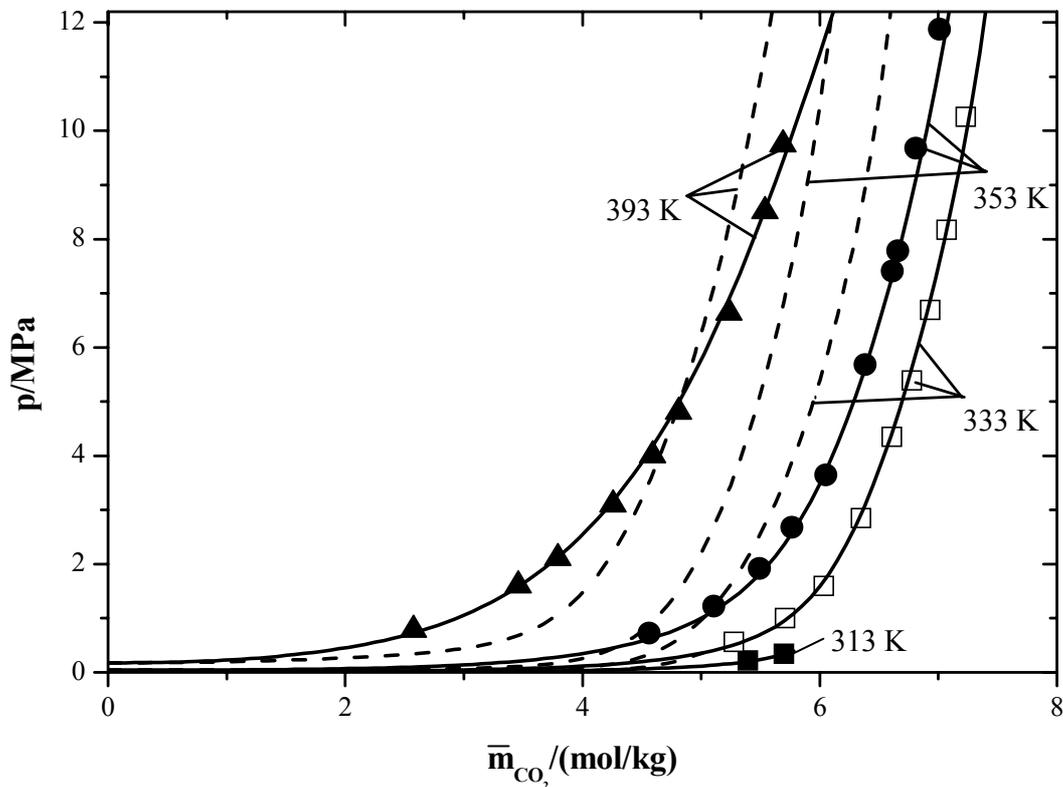


Abbildung 8.6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$: (■, □, ●, ▲) Messwerte; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit; (----) Vorhersage, Ermatchkov [24]

Die Abbildung 8.6 zeigt die Messdaten der vorliegenden Arbeit zusammen mit den Korrelationsergebnissen und den Vorhersageergebnissen von Ermatchkov [24] für eine Aminkonzentration von $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \text{ mol/kg}$ bei 333, 353 und 393 K.

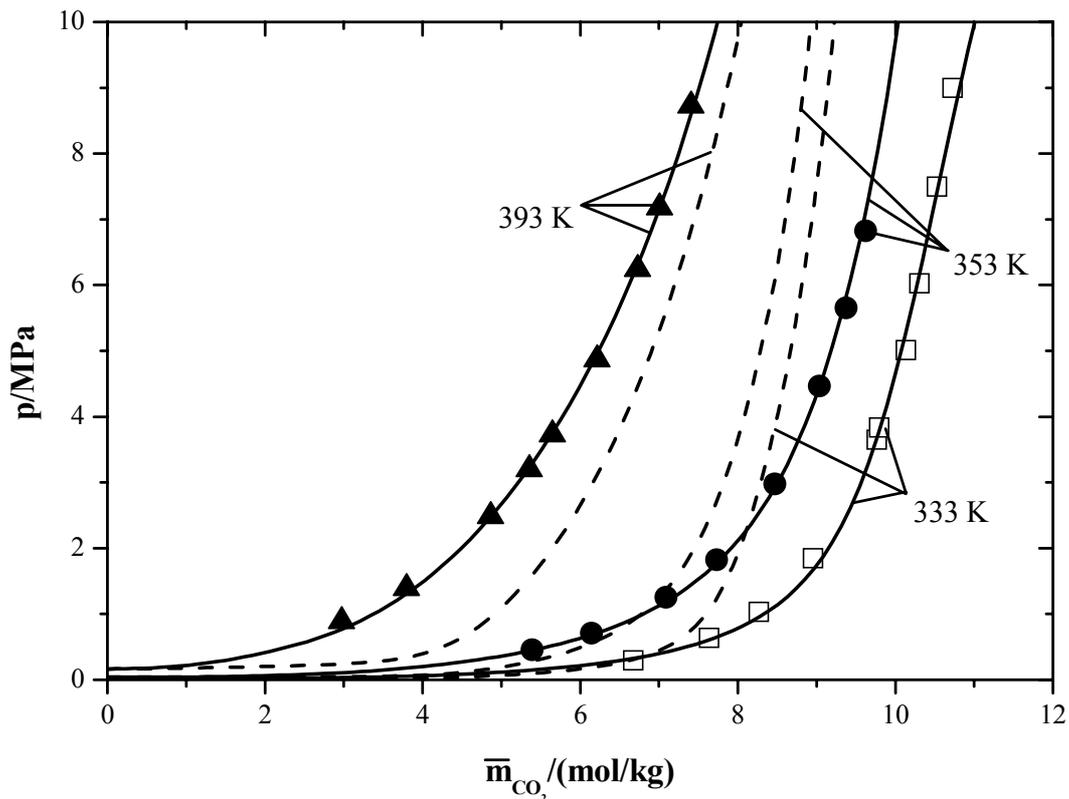


Abbildung 8.7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) bei $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 7,8309 \text{ mol/kg}$, $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0718 \text{ mol/kg}$: (\square , \bullet , \blacktriangle) Messwerte; (—) Korrelation, vorliegende Arbeit, (-----) Vorhersage, Ermatchkov [24]

In der Abbildung 8.7 sind Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zusammen mit der Korrelation der vorliegenden Arbeit sowie den Vorhersageergebnissen von Ermatchkov [24] für eine Aminkonzentration von $\bar{m}_{\text{MDEA}} = 7,8309 \text{ mol/kg}$ und $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0718 \text{ mol/kg}$ bei 333, 353 und 393 K dargestellt. Die Messergebnisse der vorliegenden Arbeit werden von der Korrelation mit einem mittleren relativen Fehler von 4,09 % (absoluter Fehler: 0,13 MPa) wiedergegeben.

Die Vorhersage von Ermatchkov [24] liefert erwartungsgemäß wesentlich schlechtere Ergebnisse. Der mittlere relative Fehler beträgt hier 90,85 %, die mittlere absolute Abweichung ist 2,485 MPa.

8.3 Vergleich mit Literaturangaben

Es liegen in der Literatur bisher nur wenige publizierte experimentelle Daten zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen aus MDEA und PIPH₂ vor. In der Tabelle 8.7 sind diese Literaturdaten zusammengefasst.

Tabelle 8.7: Experimentelle Angaben in der Literatur für das System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

T K	N	\bar{m}_{MDEA} mol/kg	\bar{m}_{PIPH_2} mol/kg	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p_{CO_2} kPa	P kPa	Literatur
313–353	45	2,26–2,53	0,01–0,13	0,11–2,19	0,06–96	-	Ali, Aroua [2]
313–343	13	7,74	1,16	0,05–2,53	0,03–7,5	-	Bishnoi, Rochelle [9]
313–343	103	2,96–4,64	0,56–2,02	1,43–6,92	30–3673	-	Jenab et al. [38]
303–363	80	1,64–10,92	0,21–3,31	0,72–9,22	13–935	-	Liu et al. [49]
354	10	1,98	1,97	2,53–4,48	-	181–6400	Xia et al. [95]
343	11	8,13–8,67	0,20–1,04	0,44–2,81	3,8–77	-	Xu et al. [96]

Die Daten von Ali und Aroua [2], Bishnoi und Rochelle [9], Liu et al. [49] sowie Xu et al. [96] beschreiben das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des Systems (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O) ausschließlich im Bereich niedriger Gasbeladungen, d.h. im Unterdruckbereich.

Die von Jenab et al. [38] angegebenen Partialdrücke von CO₂ über der wässrigen Aminlösung aus MDEA und PIPH₂ wurden in einem Druckbereich von 0,03 bis 3,673 MPa aufgenommen.

Die von Xia et al. [95] publizierten Daten wurden im Überdruck- bzw. Hochdruckbereich bei 354 K und Gesamtdrücken von 0,181 bis 6,4 MPa durchgeführt.

Die Arbeitsgruppe von Ali und Aroua [2] gibt 45 Messwerte an. Die gemessenen Partialdrücke von CO₂ weichen sehr stark von den mit dem hier vorgestellten Modell berechneten Daten ab, insbesondere im Bereich geringer Beladungen. Bis auf einen Messwert sagt das vorliegende Modell systematisch einen höheren CO₂-Partialdruck voraus. Die Vorhersageer-

gebnisse von Ermatchkov [24] (vgl. Tabelle 8.8) konnten für diese Messdaten nicht verbessert werden.

Bishnoi und Rochelle [10] haben 13 Messpunkte in einem CO₂-Partialdruckbereich von 0,03 bis 7,5 kPa aufgenommen. Die berechneten Werte weichen hier um ca. 40 % von den experimentellen ab, da sich alle Messpunkte in einem Bereich sehr niedriger CO₂-Molalitäten (0,05–2,53 mol/kg) befinden. Gegenüber der Vorhersage von Ermatchkov [24] wurde allerdings eine deutliche Verbesserung erreicht (relativer Fehler: 85 %).

Jenab et al. [38] veröffentlichten im Jahr 2005 103 Messwerte für die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen aus (MDEA + PIPH₂). Die mit dem neuen Modell berechneten Werte für den Partialdruck von CO₂ weichen um ca. 56 % von den experimentellen Angaben ab, die Vorhersage von Ermatchkov [24] mit Berücksichtigung nur der Wechselwirkungsparameter der Untersysteme weicht um ca. 135 % ab.

Liu et al. [49] führten 80 Messungen zur Ermittlung des Partialdrucks von CO₂ über der wässrigen Aminlösung durch. Die mittlere relative Abweichung zwischen den Rechenwerten der vorliegenden Arbeit und den Messwerten beträgt 31,5 %. (Vorhersage Ermatchkov: 40,7 %)

Die geringste Abweichung liefern die Messwerte von Xu et al. [96]. Sie publizierten 11 Messungen im CO₂-Partialdruckbereich von 3,8–77 kPa, die mittlere relative Abweichung beträgt nur 16,6 % im Vergleich zu den Vorhersageergebnissen von Ermatchkov von ca. 40%.

Tabelle 8.8: Mittlere relativer/absolute Abweichung für den Vergleich der Literaturangaben für den Partial- bzw. Gesamtdruck mit Rechenwerten

Literatur	diese Arbeit		Ermatchkov [24]	
	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{kPa}$	$ \overline{\Delta p} _{\text{rel.}} / \%$	$ \overline{\Delta p} _{\text{abs.}} / \text{kPa}$
Ali, Aroua [2]	430	7,71	369	7,95
Bishnoi, Rochelle [10]	40,9	0,226	85,0	1,10
Jenab et al. [38]	55,9	784	135	2015
Liu et al. [49]	31,5	71,8	40,7	65,6
Xia et al. [95]	3,3	82,5	60,5	2030
Xu et al. [96]	16,5	3,12	39,9	12,6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle und theoretische Untersuchungen für die Löslichkeiten von Methan in den organischen Lösungsmitteln Petroleumbenzin, 1-Oktanol, n-Hexan und n-Dodekan sowie Untersuchungen des L_W -H-V-Gleichgewichts des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) vorgestellt.

Im Vergleich zu den Vorhersageergebnissen von Sloan [77] sowie Parrish und Prausnitz [53] wurde mit dem in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelten, thermodynamischen Modell [88] für das Hydratgleichgewicht des Systems ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) durch Berücksichtigung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts gerade im Bereich erhöhter Drücke eine wesentlich bessere Übereinstimmung der berechneten Hydratgleichgewichtsdrücke mit den Messdaten der vorliegenden Arbeit sowie mit Literaturdaten erreicht.

Die Untersuchungen zur physikalischen Löslichkeit von Methan in den organischen Lösungsmitteln und Wasser wurden in einem Temperaturbereich von 273,2 K bis 293 K bei Gesamtdrücken bis maximal 10 MPa durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit Rechenwerten verglichen, die mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell erhalten wurden. Die maximale Konzentration von Methan in der organischen Lösemittelphase betrug im System ($\text{CH}_4 + \text{n-Hexan}$) bei max. 8,7 Mol CH_4 pro Kilogramm Hexan. Dieses entspricht einer Beladung des Lösungsmittels von 140 Gramm Methan pro Kilogramm Hexan.

Die Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid (CO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S) in wässrigen Aminlösungen (Amine A, B, C, D) waren Teil einer Industriekooperation mit der BASF AG, Ludwigshafen. Ziel des Gesamtprojekts war es, ein bestehendes Aminsistem zu ersetzen. Die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in diesen Aminmischungen liefern fundierte Grundlagen zur Thermodynamik solcher Lösungen in einem industriellen Absorptionsprozess.

Die Untersuchungen am System ($\text{CO}_2 + \text{MDEA} + \text{PIPH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) stellen eine Weiterentwicklung des von Pérez-Salado Kamps [57] entwickelten thermodynamischen Modells dar. Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit und von Speyer [81] erweitern den Konzentrationsbereich dieses Modells und führten zu einer Neuparametrisierung im Hoch- und Niederdruckbereich. Dabei wurden auch Wechselwirkungen zwischen den aus MDEA und Piperazin entstehenden Spezies berücksichtigt. Die Korrelations- und Vorhersageergebnisse werden im Vergleich zu den Vorhersagen von Ermatchkov [24] deutlich verbessert.

Die Messungen erfolgten in einer Phasengleichgewichtsapparatur, die nach der synthetischen, d.h. mit bekannter Zusammensetzung des Lösungsmittels/-gemisches und bekannter

Gasmenge, Methode arbeitet. Bei der experimentellen Vorgehensweise wurde die evakuierte Hochdrucksichtzelle mit dem zu lösenden Gas bei gemessenem Druck und konstanter Temperatur und einem Teil des Lösungsmittels befüllt. Mit einem Hochdruckverdränger wird gerade soviel Lösungsmittel in die Zelle nachgepresst, bis sich gerade eine homogene Phase bildet, d.h. bis keine Gasphase mehr sichtbar ist. Damit ist die gesamte Menge an Gas in der flüssigen Phase gelöst, allerdings liegt der Druck deutlich über dem Löslichkeitsdruck. Durch Entnehmen geringer Menge der Lösung (Herausdrehen der Verdrängerspindel) wird der Druck schrittweise gesenkt. Bei Erreichen der Siedelinie beginnt das Gas aus dem Lösungsmittel auszugasen. Der sich einzustellende Gleichgewichtsdruck ist derjenige Druck, der notwendig ist, um die gesamte Menge an Gas in der in die Zelle eingebrachte Lösungsmittelmenge zu lösen.

Die Modellierung der gemessenen Gaslöslichkeiten erfolgte für die flüssigen Phasen mit dem von Edwards, Maurer und Newman [23] modifizierten G^E -Ansatz von Pitzer zur Berücksichtigung der Nichtidealitäten und Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.

Die Abweichungen von dem idealen Gasverhalten in der Gasphase wurden durch die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten mit der nach dem zweiten Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung ausgedrückt.

A Ergänzungen zur Modellierung

A.1 Dampfdruck und Siededichte von reinem Wasser

Zur Berechnung des Dampfdruckes und der Siededichte von reinem Wasser wurden die folgenden von Saul und Wagner [72] angegebenen Gleichungen verwendet:

$$\ln\left(\frac{p^S}{p_c}\right) = \frac{T_c}{T} \cdot (a_1 \cdot \theta + a_2 \cdot \theta^{1,5} + a_3 \cdot \theta^3 + a_4 \cdot \theta^{3,5} + a_5 \cdot \theta^4 + a_6 \cdot \theta^{7,5}) \quad (\text{A1})$$

$$\frac{\rho'_W}{\rho_c} = 1 + b_1 \cdot \theta^{1/3} + b_2 \cdot \theta^{2/3} + b_3 \cdot \theta^{5/3} + b_4 \cdot \theta^{16/3} + b_5 \cdot \theta^{43/3} + b_6 \cdot \theta^{110/3} \quad (\text{A2})$$

Hierbei ist:

$$\theta = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (\text{A3})$$

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:

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

A.2 Siededichte der reinen Lösungsmittel

Zur Berechnung der Siededichte der reinen Lösungsmittel wurde folgende Gleichung von Cibulka [14] verwendet:

$$\frac{\rho'_w}{\rho_c} = 1 + a_1 \cdot \theta^{1/3} + a_2 \cdot \theta^{2/3} + a_3 \cdot \theta^{5/3} + a_4 \cdot \theta^{6/3} + a_5 \cdot \theta^{7/3} + a_6 \cdot \theta^{8/3} \quad (\text{A4})$$

Hierbei ist:

$$\theta = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (\text{A5})$$

mit den Koeffizienten:

	Lösungsmittel i		
	1-Oktanol	n-Hexan	n-Dodekan
a ₁	-3,533725	1,597561	-0,03049462
a ₂	54,85805	1,842657	8,325350
a ₃	-199,6525	-1,726311	-10,82684
a ₄	345,7972	0,4943082	5,551783
a ₅	-285,0304	0,6463138	–
a ₆	90,54450	–	–

A.3 Debye-Hückel-Parameter

Bradley und Pitzer [12] geben folgende Gleichung zur Berechnung der relativen dielektrischen Konstanten von reinem Wasser an:

$$\begin{aligned} \varepsilon_w(T, p) = U_1 \cdot \exp \left[U_2 \left(\frac{T}{K} \right) + U_3 \left(\frac{T}{K} \right)^2 \right] \\ + \left\{ U_4 + \frac{U_5}{U_6 + (T/K)} \right\} \ln \left[\frac{B(T) + 10 \cdot (p/\text{MPa})}{B(T) + 1000} \right] \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

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

$$B(T) = U_7 + \frac{U_8}{(T/K)} + U_9 \left(\frac{T}{K} \right) \quad (\text{A7})$$

mit den Koeffizienten:

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

A.4 Henrysche Konstanten

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

$$\ln \left[\frac{H_{i,W}^{(m)}(T)}{\text{MPa}} \right] = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) + \frac{E}{(T/K)^2} \quad (\text{A8})$$

mit den Koeffizienten entsprechend der Tabelle A.1.

Tabelle A.1: Koeffizienten zur Berechnung der Henryschen Konstanten

	Gas i CO ₂
A	192,876
B	-9624,4
C	-28,749
D	0,01441
E	-
T(K)	273 – 473
Literaturquelle	Rumpf, Maurer [68]

A.5 Partielle molare Volumina

Die partiellen molaren Volumina v_i^∞ werden nach der Methode von Brelvi und O'Connell [13] abgeschätzt. Dazu werden sog. charakteristische Molvolumina v_i^\ddagger für Kohlendioxid, Methan, n-Dodekan, n-Hexan, 1-Oktanol und Wasser benötigt (siehe Tabelle A.2). Die Werte

wurden von Brelvi und O'Connell [13] übernommen bzw. mit dem kritischen molaren Volumen [63] abgeschätzt.

Tabelle A.2: Charakteristische Molvolumina

i	$v_i^+ / (\text{cm}^3/\text{mol})$	Literatur
CO ₂	80,0	[13]
H ₂ O	46,4	[13]
CH ₄	99,5	[13]
C ₆ H ₁₄	386,2	[63]
C ₁₂ H ₂₆	755,8	[63]
C ₈ H ₁₈ O	478,92	[63]

A.6 Die zweiten Virialkoeffizienten

Die zweiten Virialkoeffizienten $B_{i,i}$ der reinen Komponenten CO₂ und H₂O werden mit den von Rumpf [67] angegebenen empirischen Korrelationsgleichungen (siehe auch Rumpf, Maurer [71]) berechnet:

$$\frac{B_{ii}}{\text{cm}^3/\text{mol}} = a + b \cdot \left(\frac{c}{(T/\text{K})} \right)^d \quad (\text{A9})$$

mit den Koeffizienten entsprechend der Tabelle A3.

Tabelle A.3: Koeffizienten zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase

Gas i	a	b	c	d
CO ₂	65,703	-184,854	304,16	1,4
H ₂ O	-53,527	-39,287	647,3	4,3

Die zweiten gemischten Virialkoeffizienten $B_{i,j}$ dieser Komponenten werden nach der Methode von Hayden und O'Connell [31] abgeschätzt. Dazu müssen die kritischen Temperaturen T_c , die kritischen Drücke p_c , die Dipolmomente μ und die mittleren Trägheitsradien R_D der reinen Gase sowie die Assoziationsparameter $\eta_{i,j}$ bekannt sein. Sie sind in den Tabellen A4 bis A5 zusammengestellt und wurden von Rumpf übernommen [67].

Tabelle A.4: Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten

Gas i	T_c K	p_c MPa	μ 10^{-30} Cm	R_D 10^{-10} m
CO ₂	241,0	5,380	5,37	0,9918
H ₂ O	647,3	22,13	6,10	0,615

Tabelle A.5: Assoziationsparameter $\eta_{i,j}$ zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten

Gas j	Gas i	
	CO ₂	H ₂ O
CO ₂	0,16	0,3
H ₂ O	0,3	1,7

Die zweiten Virialkoeffizienten der reinen Komponenten Methan, n-Hexan und n-Dodekan werden mit der Software Thermofluids [93] berechnet. Mit der Methode nach Tsonopoulos [86] wird der zweite Virialkoeffizient der reinen Komponente 1-Oktanol abgeschätzt und die zweiten gemischten Virialkoeffizienten zwischen den Komponenten Methan und organischen Lösungsmittel sowie Methan und Wasser berechnet. Dazu müssen die kritischen Temperaturen T_c , die kritischen Drücke p_c , die kritischen Volumina V_c , der azentrische Faktor ω sowie das Dipolmoment μ der Reinstoffe vorliegen. Diese Daten sind in der Tabelle A.6 dargestellt.

Tabelle A.6: Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten Virialkoeffizienten

	T_c /K	p_c /bar	v_c /(cm ³ /mol)	ω /-	μ /(10^{-30} Cm)	Lit.
CH ₄	190,56	45,99	98,60	0,011	0,0	[63]
H ₂ O	647,14	220,64	55,95	0,344	1,8	[63]
C ₆ H ₁₄	507,60	30,25	368,00	0,300	0,0	[63]
C ₁₂ H ₂₆	658,26	18,20	754,00	0,576	0,0	[63]
C ₈ H ₁₈ O	652,50	28,60	490,00	0,594	6,671	[63]

B Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

B.1 Verwendete Chemikalien

Die Angaben über die Reinheit und Hersteller zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien sind in der Tabelle B.1 zusammengestellt. Die Amine, die organischen Lösungsmittel und destilliertes Wasser wurden (zur Herstellung der Versuchslösungen) entgast. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

Tabelle B.1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Amine A, B, C, D	-	BASF AG
H ₂ O (destilliertes Wasser)	-	TU Kaiserslautern
C ₁₂ H ₂₆ (n-Dodekan)	≥ 99 Mass.-%	Sigma-Aldrich
C ₆ H ₁₄ (n-Hexan)	≥ 99 Mass.-%	Sigma-Aldrich
CO ₂ (Kohlendioxid)	≥ 99,995 Vol.-%	Messer-Griesheim
C ₅ H ₁₃ NO ₂ (MDEA, N-Methyldiethanolamin)	≥ 98,5 Mass.-%	Riedel-de Haën
CH ₄ (Methan)	≥ 99,5 Mass.-%	Air Liquide
C ₈ H ₁₈ O (1-Oktanol)	≥ 99 Mass.-%	Sigma-Aldrich
Petroleumbenzin (Siedebereich 60-80°C)	-	Merck KGaA
C ₄ H ₁₀ N ₂ (PIPH ₂ , Piperazin)	≥ 99 Mass.-%	Sigma-Aldrich
H ₂ S (Schwefelwasserstoff)	≥ 99,5 Mass.-%	Air Liquide
N ₂ (Stickstoff)	≥ 99,996 Vol.-%	Messer-Griesheim

B.2 Experimentelle Bestimmung der Dichten der verwendeten Lösungsmittel/-gemische

Die Dichtemessungen wurden mit einem Dichtemessgerät der Fa. Heraeus/Paar, Graz, Österreich (Typ DMA 60/ 602 HP) mit einer vom Hersteller angegebenen typischen Messunsicherheit von $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ durchgeführt. In den Tabellen B.2 bis B.4 sind die aus jeweils drei Einzelmessungen bestimmten Zahlenwerte für die experimentell ermittelten Dichten zusammengestellt.

Tabelle B.2: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte der organischen Lösungsmittel

T/K	Komponente	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	T/K	Komponente	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
289,02	C ₆ H ₁₄	0,664	288,98	C ₈ H ₁₈ O	0,828
291,03		0,662	290,99		0,826
293,05		0,660	293,00		0,825
295,06		0,659	295,02		0,824
297,07		0,657	297,03		0,822
299,08		0,656	299,05		0,821
301,10		0,655	301,06		0,820
303,11		0,654	303,08		0,818
288,98	C ₁₂ H ₂₆	0,752	288,99	PB	0,675
290,99		0,751	291,22		0,673
293,00		0,749	293,01		0,671
295,02		0,748	295,03		0,669
297,03		0,746	297,04		0,668
299,05		0,745	299,05		0,666
301,06		0,743	301,07		0,664
303,08		0,742	303,09		0,662

Tabelle B.3: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte der wässrigen Lösungen von MDEA und Piperazin

T K	\bar{m}_{MDEA} mol/kg	\bar{m}_{PIPH_2} mol/kg	ρ g/cm ³	T K	\bar{m}_{MDEA} mol/kg	\bar{m}_{PIPH_2} mol/kg	ρ g/cm ³
289,01	2,2274	1,9656	1,026	289,01	7,8309	2,0718	1,049
291,03			1,025	291,03			1,047
293,04			1,024	293,04			1,046
295,05			1,023	295,05			1,045
297,06			1,023	297,06			1,044
299,07			1,022	299,07			1,042
301,08			1,021	301,08			1,041
303,10			1,020	303,09			1,040
289,01	4,2163	2,0095	1,037				
291,03			1,036				
293,03			1,035				
295,05			1,034				
297,06			1,033				
299,07			1,032				
301,08			1,031				
303,09			1,030				

Tabelle B.4: Experimentelle Ergebnisse für die Dichte der wässrigen Lösungen aus den Aminen A und B, C und B sowie A und D

T K	\bar{m}_A mol/kg	\bar{m}_B mol/kg	ρ g/cm ³	T K	\bar{m}_C mol/kg	\bar{m}_B mol/kg	ρ g/cm ³
293,05	4,6958	1,2495	1,027	293,00	4,4842	1,5854	0,983
298,08			1,024	298,05			0,979
303,10			1,021	303,11			0,976
308,13			1,018	308,17			0,972
293,02	4,8926	0,5364	1,027	293,00	5,2595	0,6639	0,983
298,04			1,024	298,04			0,979
303,06			1,021	303,08			0,976
308,08			1,018	308,11			0,972
293,00	6,2966	2,1665	1,030	T	\bar{m}_A	\bar{m}_D	ρ
298,02			1,026	K	mol/kg	mol/kg	g/cm ³
303,05			1,023	292,99	4,4456	1,5375	1,035
308,07			1,020	298,02			1,032
293,01	6,8383	2,3723	1,031	303,05			1,030
298,04			1,028	308,07			1,027
303,03			1,026				
308,04			1,023				

B.3 Experimentelle Unsicherheiten

Tabelle B.5: Experimentelle Unsicherheiten im System (CO₂ + Amin A + Amin B + H₂O)

$\bar{m}_A = 4,6958 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 1,2495 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_A = 6,2966 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_B = 2,1665 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
T K	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p MPa	T K	\bar{m}_{CO_2} mol/kg	p MPa
313,14	5,632 ± 0,055	0,372 ± 0,011	313,14	8,842 ± 0,088	0,553 ± 0,011
313,13	6,084 ± 0,059	0,792 ± 0,014	313,13	9,470 ± 0,093	1,068 ± 0,014
313,12	6,821 ± 0,067	2,206 ± 0,014	313,13	10,057 ± 0,102	1,782 ± 0,014
313,12	6,847 ± 0,068	2,300 ± 0,014	313,15	10,509 ± 0,104	2,677 ± 0,014
313,13	7,081 ± 0,070	3,194 ± 0,014	313,14	10,739 ± 0,106	3,530 ± 0,014
313,13	7,267 ± 0,072	3,872 ± 0,014	313,26	10,941 ± 0,109	4,281 ± 0,020
313,13	7,284 ± 0,073	3,940 ± 0,014	313,15	11,246 ± 0,116	5,309 ± 0,020
313,14	7,665 ± 0,075	6,444 ± 0,020	313,15	11,444 ± 0,117	6,433 ± 0,020
313,12	7,665 ± 0,076	6,465 ± 0,020	313,16	11,622 ± 0,119	7,854 ± 0,020
313,13	7,755 ± 0,076	7,584 ± 0,020	313,16	11,800 ± 0,121	9,300 ± 0,020
313,12	7,849 ± 0,077	8,582 ± 0,020	353,21	6,927 ± 0,069	0,921 ± 0,014
353,11	4,510 ± 0,044	0,773 ± 0,014	353,22	7,501 ± 0,074	1,348 ± 0,014
353,17	5,303 ± 0,053	1,607 ± 0,014	353,22	8,047 ± 0,079	1,944 ± 0,014
353,18	5,628 ± 0,055	2,229 ± 0,014	353,22	8,070 ± 0,080	1,969 ± 0,014
353,23	6,012 ± 0,059	3,327 ± 0,014	353,21	8,565 ± 0,083	2,734 ± 0,014
353,17	6,090 ± 0,060	3,746 ± 0,014	353,22	8,796 ± 0,086	3,228 ± 0,014
353,21	6,260 ± 0,061	4,340 ± 0,020	353,22	9,045 ± 0,089	3,843 ± 0,020
353,19	6,325 ± 0,062	4,630 ± 0,020	353,23	9,396 ± 0,091	5,033 ± 0,020
353,20	6,537 ± 0,064	5,771 ± 0,020	353,21	9,887 ± 0,097	6,923 ± 0,020
353,21	6,652 ± 0,066	6,432 ± 0,020	353,21	10,138 ± 0,099	8,365 ± 0,020
353,18	6,807 ± 0,067	7,378 ± 0,020	$\bar{m}_A = 6,8383 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
353,20	7,013 ± 0,069	9,248 ± 0,020	$\bar{m}_B = 2,3723 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
393,07	3,091 ± 0,028	1,462 ± 0,014	393,07	3,884 ± 0,035	1,123 ± 0,014
393,09	3,543 ± 0,034	2,096 ± 0,014	393,08	4,485 ± 0,041	1,720 ± 0,014
393,08	3,841 ± 0,037	2,587 ± 0,014	393,07	4,695 ± 0,044	1,962 ± 0,014
393,08	4,394 ± 0,042	3,931 ± 0,014	393,08	5,106 ± 0,049	2,571 ± 0,014
393,09	4,613 ± 0,045	4,634 ± 0,020	393,08	5,216 ± 0,051	2,690 ± 0,014
393,08	4,828 ± 0,047	5,341 ± 0,020	393,07	5,670 ± 0,055	3,501 ± 0,014
393,08	4,962 ± 0,048	5,733 ± 0,020	393,06	5,841 ± 0,056	3,839 ± 0,014
393,09	5,271 ± 0,051	7,381 ± 0,020	393,08	6,106 ± 0,061	4,493 ± 0,020
393,08	5,454 ± 0,054	8,152 ± 0,020	393,07	6,742 ± 0,066	6,423 ± 0,020
393,08	5,609 ± 0,055	9,334 ± 0,020	393,06	7,138 ± 0,070	8,219 ± 0,020
			393,08		

$\bar{m}_A = 4,8926 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
$\bar{m}_B = 0,5364 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$		
T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa
313,18	4,805 ± 0,046	0,300 ± 0,011
313,18	4,806 ± 0,046	0,305 ± 0,011
313,18	5,149 ± 0,049	0,434 ± 0,011
313,18	5,289 ± 0,051	0,533 ± 0,011
313,18	5,417 ± 0,053	0,849 ± 0,014
313,20	5,643 ± 0,055	1,166 ± 0,014
313,18	6,013 ± 0,059	2,250 ± 0,014
313,18	6,206 ± 0,062	3,313 ± 0,014
313,20	6,224 ± 0,062	3,313 ± 0,014
313,18	6,508 ± 0,065	5,433 ± 0,020
313,18	6,731 ± 0,066	8,836 ± 0,020
313,18	6,785 ± 0,066	9,768 ± 0,020
353,12	3,527 ± 0,033	0,600 ± 0,011
353,13	3,869 ± 0,037	0,743 ± 0,011
353,12	4,281 ± 0,041	1,134 ± 0,014
353,10	4,297 ± 0,042	1,164 ± 0,014
353,12	4,986 ± 0,048	2,612 ± 0,014
353,10	5,222 ± 0,052	3,493 ± 0,014
353,13	5,437 ± 0,053	4,384 ± 0,020
353,12	5,516 ± 0,055	4,506 ± 0,020
353,13	5,625 ± 0,055	5,283 ± 0,020
353,12	5,874 ± 0,058	6,520 ± 0,020
353,12	6,045 ± 0,060	8,399 ± 0,020
393,19	1,640 ± 0,015	0,952 ± 0,014
393,18	2,288 ± 0,022	1,386 ± 0,014
393,17	2,531 ± 0,024	1,705 ± 0,014
393,18	2,711 ± 0,027	1,982 ± 0,014
393,18	3,031 ± 0,030	2,536 ± 0,014
393,18	3,798 ± 0,037	4,249 ± 0,020
393,18	4,368 ± 0,043	6,344 ± 0,020
393,20	4,499 ± 0,044	6,751 ± 0,020
393,19	4,642 ± 0,045	7,655 ± 0,020
393,19	4,932 ± 0,049	9,233 ± 0,020

Tabelle B.6: Experimentelle Unsicherheiten im System (CO₂ + MDEA + PIPH₂ + H₂O)

$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 2,2274 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 1,9656 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$			$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 4,2163 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$ $\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0095 \pm 0,0001 \text{ mol/kg}$		
T	\bar{m}_{CO_2}	p	T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa	K	mol/kg	MPa
313,03	4,2367 ± 0,0188	0,953 ± 0,014	313,28	5,3933 ± 0,0231	0,218 ± 0,011
313,05	4,6230 ± 0,0194	2,109 ± 0,014	313,30	5,6973 ± 0,0236	0,344 ± 0,011
313,04	4,7494 ± 0,0196	2,651 ± 0,014	313,31	6,4583 ± 0,0255	3,814* ± 0,014
313,04	4,8471 ± 0,0200	3,603* ± 0,014	313,27	6,8210 ± 0,0259	8,525* ± 0,020
313,05	8,2286 ± 0,0297	8,060* ± 0,020	333,24	5,2775 ± 0,0230	0,561 ± 0,011
393,08	1,9021 ± 0,0167	0,518 ± 0,011	333,22	5,7084 ± 0,0238	1,001 ± 0,014
393,10	2,7079 ± 0,0174	1,512 ± 0,014	333,23	6,0343 ± 0,0244	1,600 ± 0,014
393,11	2,9850 ± 0,0177	1,988 ± 0,014	333,24	6,3497 ± 0,0249	2,846 ± 0,014
393,11	3,5165 ± 0,0184	3,660 ± 0,014	333,24	6,6067 ± 0,0254	4,347 ± 0,020
393,07	3,5785 ± 0,0184	3,965 ± 0,014	333,22	6,7750 ± 0,0257	5,392 ± 0,020
393,06	3,7567 ± 0,0186	4,797 ± 0,020	333,23	6,9317 ± 0,0261	6,692 ± 0,020
393,09	3,9388 ± 0,0189	6,002 ± 0,020	333,24	7,0688 ± 0,0263	8,172 ± 0,020
393,06	4,1014 ± 0,0191	7,229 ± 0,020	333,23	7,2304 ± 0,0267	10,261 ± 0,020
393,09	4,1930 ± 0,0192	8,186 ± 0,020	353,28	4,5598 ± 0,0220	0,722 ± 0,014
393,10	4,3057 ± 0,0194	9,353 ± 0,020	353,30	5,1068 ± 0,0229	1,225 ± 0,014
			353,29	5,4926 ± 0,0235	1,918 ± 0,014
			353,28	5,7645 ± 0,0240	2,677 ± 0,014
			353,28	6,0511 ± 0,0246	3,646 ± 0,014
			353,28	6,3813 ± 0,0251	5,686 ± 0,020
			353,27	6,6103 ± 0,0256	7,414 ± 0,020
			353,29	6,6585 ± 0,0257	7,781 ± 0,020
			353,28	6,8111 ± 0,0260	9,682 ± 0,020
			353,27	7,0102 ± 0,0263	11,880 ± 0,020
			393,20	2,5752 ± 0,0201	0,783 ± 0,011
			393,20	3,4599 ± 0,0210	1,604 ± 0,014
			393,18	3,7932 ± 0,0214	2,107 ± 0,014
			393,18	4,2592 ± 0,0221	3,095 ± 0,014
			393,19	4,5911 ± 0,0226	4,005 ± 0,014
			393,19	4,8098 ± 0,0229	4,811 ± 0,020
			393,19	5,2372 ± 0,0236	6,640 ± 0,020
			393,19	5,5406 ± 0,0241	8,519 ± 0,020
			393,18	5,6922 ± 0,0243	9,748 ± 0,020

$\bar{m}_{\text{MDEA}} = 7,8309 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
$\bar{m}_{\text{PIPH}_2} = 2,0718 \pm 0,0002 \text{ mol/kg}$		
T	\bar{m}_{CO_2}	p
K	mol/kg	MPa
333,14	6,6762 ± 0,0283	0,294 ± 0,011
333,13	7,6346 ± 0,0299	0,634 ± 0,011
333,15	8,2675 ± 0,0310	1,032 ± 0,014
333,15	8,9577 ± 0,0323	1,851 ± 0,014
333,13	9,7650 ± 0,0339	3,651 ± 0,014
333,15	9,7941 ± 0,0339	3,834 ± 0,014
333,14	10,1358 ± 0,0347	5,013 ± 0,020
333,14	10,3066 ± 0,0350	6,024 ± 0,020
333,13	10,5300 ± 0,0354	7,500 ± 0,020
333,13	10,7259 ± 0,0358	8,997 ± 0,020
353,09	5,3901 ± 0,0266	0,457 ± 0,011
353,07	6,1445 ± 0,0277	0,711 ± 0,014
353,08	7,0898 ± 0,0292	1,254 ± 0,014
353,07	7,7311 ± 0,0303	1,825 ± 0,014
353,07	8,4700 ± 0,0316	2,975 ± 0,014
353,08	9,0352 ± 0,0326	4,466 ± 0,014
353,07	9,3747 ± 0,0333	5,657 ± 0,020
353,10	9,6213 ± 0,0338	6,826 ± 0,020
353,07	9,9156 ± 0,0344	8,832 ± 0,020
393,06	2,9738 ± 0,0244	0,889 ± 0,014
393,10	3,7999 ± 0,0252	1,393 ± 0,014
393,08	4,8637 ± 0,0264	2,485 ± 0,014
393,07	5,3555 ± 0,0270	3,200 ± 0,014
393,07	5,6501 ± 0,0274	3,726 ± 0,014
393,09	6,2126 ± 0,0282	4,866 ± 0,020
393,08	6,7298 ± 0,0290	6,240 ± 0,020
393,08	7,0079 ± 0,0294	7,179 ± 0,020
393,08	7,4073 ± 0,0300	8,729 ± 0,020

B.4 Fehlerrechnung

Bei der Bestimmung des Gesamtdruckes der Löslichkeitsuntersuchungen ist dessen Abhängigkeit als Funktion der Temperatur (T), der Gasmolalität (m_G) und der Molalität des/der Lösungsmittel(s) (m_i) zu berücksichtigen. Damit ergibt sich für die Abschätzung für den maximal auftretenden Gesamtfehler im Löslichkeitsdruck:

$$|\Delta p|_{\max} = |\Delta p|_{\text{Mess}} + \left| \frac{\partial p}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial p}{\partial m_G} \right| \Delta m_G + \sum_{i \neq W, G} \left| \frac{\partial p}{\partial m_i} \right| \Delta m_i \quad (\text{B1})$$

Die Größe $|\Delta p|_{\text{Mess}}$ bezeichnet den vom Hersteller angegebenen absoluten Druckmessfehler (hier typische Messgenauigkeit: 0,1% vom Messbereichsendwertes). Die Molalität des gelösten Gases folgt aus Gleichung (B2):

$$m_G = \frac{\tilde{m}_G}{M_G \cdot \tilde{m}_W} \quad (\text{B2})$$

wobei \tilde{m}_W die in die Zelle eingebrachte Masse Wasser ist:

$$\tilde{m}_W = \frac{\rho_{LM} \cdot C_V \cdot (X_A - X_E)}{1 + \sum_{i \neq W, G} M_i \cdot m_i} \quad (\text{B3})$$

Aus den Gleichungen (B2) und (B3) folgt somit für die maximale relative Unsicherheit in der Bestimmung der Gasmolalität:

$$\left| \frac{\Delta m_G}{m_G} \right| = \left| \frac{\Delta \tilde{m}_G}{\tilde{m}_G} \right| + \left| \frac{\Delta \rho_{LM}}{\rho_{LM}} \right| + \left| \frac{\Delta C_V}{C_V} \right| + \frac{|\Delta X_A| + |\Delta X_E|}{X_A - X_E} + \frac{\sum_{i \neq W, G} |\Delta m_i| \cdot M_i}{1 + \sum_{i \neq W, G} m_i \cdot M_i} \quad (\text{B4})$$

Dabei sind in Gleichung (B4) $\Delta \tilde{m}_G$, $\Delta \rho_{LM}$, ΔC_V , ΔX , und Δm_i die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gasmasse, Dichte des Lösungsmittels, Verdrängerkonstante, Position des

Verdrängerkolbens und Lösungsmittelmolalitäten. Die Fehler ΔC_V (aus Angaben des Herstellers bei der Bestimmung der Verdrängerkonstanten) und ΔX wurden wie folgt abgeschätzt:

$$\Delta C_V = 0,00033$$

$$\Delta X = 0,01 \text{ Einheiten}$$

Für die die Unsicherheit in der Bestimmung der Lösungsmittelmolalitäten Δm_i gilt:

$$\left| \frac{\Delta m_i}{m_i} \right| = \left| \frac{\Delta \tilde{m}_i}{\tilde{m}_i} \right| + \left| \frac{\Delta \tilde{m}_w}{\tilde{m}_w} \right| \quad (\text{B5})$$

Die Größen $\Delta \tilde{m}_i$ und $\Delta \tilde{m}_w$ sind die Unsicherheiten bei der Wägung der Lösungsmittel- bzw. Wassermasse. Die Unsicherheit bei der Wägung betrug für die Lösungsmittel ($\Delta \tilde{m}_{LM}$) und für Wasser ($\Delta \tilde{m}_w$) in der Vorlagenbürette aufgrund zweifacher Wägungen jeweils $\pm 0,013$ g.

Zur Berechnung der in Gleichung (B1) auftretenden Ableitungen wurde das Modell numerische differenziert und aus den oben angegebenen Unsicherheiten und den Gleichungen (B4) und (B5) der maximal auftretende Fehler in der Bestimmung des Löslichkeitsdruckes zu jedem Messpunkt berechnet.

Die Fehlerrechnung liefert erwartungsgemäß im Bereich niedriger Gesamtdrucke relativ große maximale Unsicherheiten. Bei erhöhten Drücken liegen die typischen Messungsgenauigkeiten bei ca. 1 bis 3 %.

B.4.1 Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Henryschen Konstante

Der Fehler bei der Bestimmung der Henryschen Konstante $H_{i,LM}^{(m)}(T)$ wird aus den isothermen Messreihen der vorliegenden Arbeit als Mittelwert des Fehlers des Quotienten aus Fugazität und Molalität des Gases abgeschätzt:

$$H_{i,LM}^{(m)}(T) = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta \left(\frac{f_i''}{m_i / m_i^0} \right)}{N} \quad (\text{B6})$$

Die Fugazität f_i'' der Komponente i in der Gasphase (") hängt von dem Fugazitätskoeffizienten $\varphi''(T, m_i)$ und dem Gesamtdruck p ab. Für den Fehler der Fugazität $\Delta f_i''$ gilt dann:

$$\Delta f_i'' = \sqrt{(\varphi_i'' \cdot \Delta p)^2 + (p \cdot \Delta \varphi_i'')^2} \quad (\text{B7})$$

Da der Fehler bei der Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten gegenüber dem Fehler im Löslichkeitsdruck vernachlässigbar klein ist, erhält man in guter Näherung:

$$\Delta f_i'' \approx \varphi_i'' \cdot \Delta p \quad (\text{B8})$$

Für den abgeschätzten Fehler bei der Bestimmung der Henryschen Konstante ergibt sich somit:

$$\Delta \left(\frac{f_i''}{m / m^0} \right) = \sqrt{\left(\frac{1}{m / m^0} \cdot \Delta f_i'' \right)^2 + \left(\frac{f_i''}{(m / m^0)^2} \cdot \Delta m / m^0 \right)^2} \quad (\text{B9})$$

Für alle untersuchten Systeme aus Gas und organischem Lösungsmittel beträgt die Unsicherheit in der Henryschen Konstante zwischen 1 und 1,5 %.

B.4.2 Experimentelle Unsicherheiten bei der Bestimmung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung in organischen Lösungsmitteln nach der volumetrischen Betrachtung

Das partielle molare Volumen von Methan in unendlicher Verdünnung in den organischen Lösungsmitteln Petroleumbenzin, 1-Oktanol, n-Hexan und n-Dodekan wird nach Gleichung (71) bestimmt. Zur Abschätzung der experimentellen Unsicherheiten dieser Größe werden die abgeschätzten maximalen Fehler in der Bestimmung der Molalität von Methan, Δm_{CH_4} , der Masse des eingebrachten Lösungsmittels, Δm_{LM} , und des Zellenvolumens, ΔV_{Zelle} bestimmt. Die maximale Abweichung des partiellen molaren Volumens von Methan in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel abgeschätzt:

Für jede isotherme Messreihe wird mit den abgeschätzten maximalen Fehlern $(\Delta m_{\text{CH}_4}, \Delta m_{\text{LM}}, \Delta V_{\text{Zelle}})$ für jeden Messwert das Verhältnis von
$$\frac{(V_{\text{Zelle}} \pm \Delta V_{\text{Zelle}}) / (\tilde{m}_{\text{LM}} \pm \Delta \tilde{m}_{\text{LM}})}{m_{\text{CH}_4} \pm \Delta m_{\text{CH}_4}}$$
 bestimmt.

Das daraus neu berechnete partielle molare Volumen von Methan in unendlicher Verdünnung in dem organischen Lösungsmittel wird als maximale experimentelle Unsicherheit abgeschätzt.

Literaturverzeichnis

- 1 Adisasmito, S., Frank, R. J., Sloan E. D. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 68.
- 2 Ali, B. Si, Aroua, M. K. *Int. J. Thermophys.* 2004, 25, 1863-1870.
- 3 Atkins, P. W. „Physikalische Chemie“, Wiley VCH, London, 2002.
- 4 Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Chen, C.-C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 543-555.
- 5 Brunner, E., Maier, S., Windhaber, K. *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 1984, 17, 44-48.
- 6 Battino, R., Wilcock, R. J., Danforth, W. F., Wilhelm, E. *J. Chem. Thermodynamics*, 1978, 10, 817-822.
- 7 Battino, R., Bo, S., Wilhelm, E. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, 38, 611-616.
- 8 Bender, E. *Proc 5th Symp. Thermophys. Prop.* (ASME, New York), 1970, 227-235.
- 9 Bishnoi, S., Rochelle, G. T. *Chem. Eng. Science* 2000, 55, 5531-5543.
- 10 Bishnoi, S., Rochelle, G. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 604-612.
- 11 Boyer, F. L., Bircher, L. J. *J. Phys. Chem* 1960, 64, 1330-1331.
- 12 Bradley, D. J., Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 1599-1603.
- 13 Brelvi, S. W., O'Connell, J. P. *AIChE J.* 1972, 18, 1239-1243.
- 14 Cibulka, I. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 89, 1-18.
- 15 Clegg, A. L., Rard, J. A., Pitzer, K. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, 90, 1875-1894.
- 16 Connick, R. E., Tam, T. M., von Deuster, E. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 103-107.
- 17 Davy, H., *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 1811, 101, 1.
- 18 De Forcrand, R. *Compt. Rend.* 1902, 135, 959.
- 19 De Roo, J. L., Peters, C. J., Lichtenthaler, R. N., Diepen, G. A. *AIChE J.* 1983, 29, 651
- 20 Deaton, W. M., Frost, E. M. “Gas hydrates and relation to the operation of natural-gas pipe lines, U.S. Bureau of Mines Monograph 8, 1946, 101.
- 21 *Detherm Thermophysical Properties of Pure Substances & Mixtures*, Dechema e.V., <http://i-systems.dechema.de>.
- 22 Dharmawardhana, P. B., Parrish, W. R., Sloan, E. D. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, 19, 410-414
- 23 Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J. M. *AIChE J.* 1978, 24, 966-976.
- 24 Ermatchkov, V. „Phasengleichgewichte in komplexen, chemisch reagierenden Systemen $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Salze}$ und $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MDEA/Piperazin}$ 2006, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern.
- 25 Ermatchkov, V., Pérez-Salado Kamps, Á., Maurer, G. *J. Chem. Thermodyn.* 2003, 35, 1277-1289.
- 26 Ermatchkov, V. persönliche Mitteilung.
- 27 Gunn, R. D., McKetta, J. J. *AIChE J.* 1974, 20 (2), 347-352.
- 28 Hála, E., Boublik, T. „Einführung in die statistische Thermodynamik“ Vieweg Verlag, Braunschweig, 1970

- 29 Hammerschmidt, E. G. *Ind. Eng. Chem.* 1934, 26, 851-855.
- 30 Hammerschmidt, E. G. *Gas* 1939, 15, 30-35.
- 31 Hayden, J. G., O'Connell, J. P. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1975, 14, 209-216.
- 32 Hayduk, W., Buckley, W. D. *Can. J. Chem. Eng.* 1971, 49, 667-671.
- 33 Hetzer, H. B., Robinson, R. A., Bates R. G. *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2081-2086.
- 34 Holder, G. D., Corbin, G., Papadopoulos, K. D., *Ind. Chem. Fundam.* 1980, 19, 282-286.
- 35 Holder, G. D., Malekar, S. T., Sloan, E. D. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984, 23, 126-128.
- 36 Holder, G. D., Zetts, S. P., Pradhan, N. *Rev. Chem. Eng.* 1988, 5, 1-70.
- 37 Huo, Z., Hester, K., Miller, K. T., Sloan, E. D. *AIChE J.* 2003, 49, 1300-1306.
- 38 Jenab, M. H., M. H., Abdi, Najibi, S. H., Vahidi, M., Matin, N. S. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 583-586.
- 39 Jhaveri, J., Robinson D. B. *Can. J. Chem Eng.* 1965, 43, 75-78.
- 40 Katz, D. L. „Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases” 1944, Technical Paper No. 1748, Petroleum Technology.
- 41 Klauda, J. B., Sandler, S. I. *Ind. Eng. Res.* 2000, 39, 3377-3386.
- 42 Klauda, J. B., Sandler, S. I. *Chem. Eng. Sci.* 2002, 58, 27-41.
- 43 Kobayashi, R., Katz, D. L. *Trans AIME* 1949, 186, 66.
- 44 Kvenvolden, K. A. *Chemical Geology* 1988, 71, 41-51.
- 45 Kvenvolden, K. A. „Natural gas hydrate: introduction and history of discovery“, in: „Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments“, Kluwer Academic Publishers, London, 9-16, 2003.
- 46 Kvenvolden, K. A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1999, 96, 3420-3426.
- 47 Lee, S.-Y., Holder, G. D. *AIChE* 2002, 48, 161-167.
- 48 Lin, Y-N., Chen, R. J. J., Chappellear, P. S., Kobayashi, R. J. *Chem. Eng. Data* 1977, 22, 402-408.
- 49 Liu, H.-B., Zhang, C.-F., Xu, G.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 4032-4036.
- 50 Matin, N. S., Goharrokhi, M., Vahidi, M., Jenab, M. H., Abdi, M. A., Najibi, S. H. *J. Chem. Eng. of Japan* 2007, 40, 1-10.
- 51 Munck, J., Skjold-Jørgensen, S., Rasmussen, P. *Chem. Eng. Sci.* 1988, 43, 2661-2672.
- 52 Nakamura, T., Makino, T., Sugahara, T., Ohgaki, K. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 269.
- 53 Parrish, W. R., Prausnitz, J. M. *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.* 1972, 11, 26-34.
- 54 Patterson, C. S., Busey, R. H., Mesmer, R. E. *J. Solution Chem.* 1984, 13, 647-661.
- 55 Patterson, C. S., Slocum, G. H., Busey, R. H., Mesmer, R. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982, 46, 1653-1663.
- 56 Pérez-Salado Kamps, Á. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 201-225.
- 57 Pérez-Salado Kamps, Á., Balaban, A., Jödecke, M., Kuranov, G., Smirnova, N. A., Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 696-706.
- 58 Pérez-Salado Kamps, Á., Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* 1996, 41, 1505-1513.

- 59 Pérez-Salado Kamps, Á., Meyer, E., Ermatchkov, V., Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 2005, 230, 153-169.
- 60 Pérez-Salado Kamps, Á., Xia, J., Maurer, G. *AIChE J.* 2003, 49, 2662-2670.
- 61 Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268–277.
- 62 Pitzer, K. S. „Thermodynamics”, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1995.
- 63 Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O’Connell, J. P. „The properties of gases and liquids”, McGraw-Hill, New York, 5th Edition, 2001.
- 64 Poston, R. S., McKetta, J. J. *J. Chem. Eng. Data* 1966, 11, 362-363.
- 65 Ripmeester, J. A., Tse, J. S.; Ratcliff, C. I., Powell, B. M. *Nature* 1987, 325, 135.
- 66 Roberts, O. L., Brownscombe, E. R., Howe, L. S. *Oil Gas J.*, 1940, 39, 37.
- 67 Rumpf, B. „Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen“, 1992, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
- 68 Rumpf, B., Maurer, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993, 97, 85-97.
- 69 Rumpf, B., Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1992, 81, 241-260.
- 70 Rumpf, B., Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 91, 113-131.
- 71 Rumpf, B., Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1780-1789.
- 72 Saul, A., Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1987, 16, 893-901.
- 73 Schwarzenbach, D. *J. Chem. Physics* 1968, 48, 9, 4134-4140.
- 74 Servio, P., Englezos, P. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 87.
- 75 Setzman, U., Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991, 20, 1061-1155.
- 76 Shim, J., Kohn, J.P. *J. Chem. Eng. Data* 1962, 7, 3-8.
- 77 Sloan, E. D., Koh, C. A. „Clathrate Hydrates of Natural Gases”, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- 78 Sloan, E. D. in Letcher, T. M. *Chemical Thermodynamics for industry*, 2004, 57-75, Royal Society of Chemistry, London.
- 79 Sloan, E. D. *Energy & Fuels* 1998, 12, 191-196.
- 80 Span, R., Wagner, W. *Int. J. Thermophysics* 2003, 24, 41-109.
- 81 Speyer, D. persönliche Mitteilung.
- 82 Srivastan, S., Darwish, N. A., Gasem, K. M., Robinson, R. L. *J. Chem. Eng. Data* 1992, 37, 516-520.
- 83 Tee, L. S., Gotoh, S., Stewart, W. E. *I & EC Fundam.* 1966, 5, 356-363.
- 84 Tee, L. S., Gotoh, S., Stewart, W. E. *I & EC Fundam.* 1966, 5, 363-366.
- 85 Thakore, J. L., Holder, G. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 462.
- 86 Tsonopoulos, C., Dymond, J. H., Szafranski, A. M. *Pure & Appl. Chem.* 1989, 61(8), 1387-1394.
- 87 Van der Waals, J. H., *Trans. Faraday Soc.* 1956, 52, 184 – 193.
- 88 Van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., *Adv. Chem. Phys.*, 1959, 2, 1-57.
- 89 Villard, P. *Compt. Rend.* 1888, 106, 1602.
- 90 Von Stackelberg, M. *Naturwissenschaften* 1949, 36, 327-359.

-
- 91 Von Stackelberg, M. Zeitschrift für Elektrochemie 1954, 58 (1).
 - 92 Wagner, W., Pruß, A. J. Phys. Chem. Ref. Data 2002, 31, 387-535.
 - 93 Wagner, W., Overhoff, U. Thermofluids Interactive Software for the calculation of thermodynamic properties for more than 60 pure substances, 2006, Springer Verlag.
 - 94 Xia, J. „Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wässrigen Lösungen“, 1998, Dissertation, Universität Kaiserslautern.
 - 95 Xia, J., Pérez-Salado Kamps, Á., Maurer, G. Fluid Phase Equilib. 2003, 207, 23-34.
 - 96 Xu, G.-W., Zhang, C.-F., Qin, S.-J., Gao, W.-H., Liu, H.-B. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 1473-1477.

Folgende Studienarbeit lieferte einen wichtigen Beitrag zu der vorliegenden Arbeit:

Ying Feng „ Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Methan in den organischen Lösungsmitteln 1-Oktanol, n-Dodekan und Petroleumbenzin “, 2007, Technische Universität Kaiserslautern.

Lebenslauf

Geburtsdatum: 25. April 1972
Geburtsort: Lübeck, Schleswig-Holstein
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1979 - 1982 Mathias-Claudius Grundschule in Reinfeld/Holstein
1983 - 1992 Theodor-Mommsen Gymnasium in Bad Oldesloe
Abschluss: Abitur (allgemeine Hochschulreife)
1989 - 1990 South Lakes High School in Reston, Virginia, U.S.A
Abschluss: High School Diploma

Studium:

1994 - 2003 Studium an der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Hamburg
Studiengang: Verfahrenstechnik
Abschluss: Dipl.-Ing. (TU)

Berufliche Tätigkeit:

Oktober 2003 - Dezember 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. habil. G. Maurer
Januar 2008 Eintritt in die Wacker Chemie AG, Burghausen
Projektingenieur in der Zentralen Ingenieurstechnik, Process Development and Simulation (ZI-E-PD)