

Entwicklung eines Messverfahrens zur Quantifizierung der CO₂-Absorption in Alkanolaminen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Monika Vogt

aus

Wesel am Niederrhein

Referent: Univ.-Prof. Dr. Bathen

Korreferent: Univ.-Prof. Dr. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 2024

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/82805

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20250109-072142-8

Alle Rechte vorbehalten.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energie & Umwelt, Technik & Analytik (IUTA) e.V. sowie am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Bathen für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Das entgegengebrachte Vertrauen und die eingeräumten Freiheiten bei der Bearbeitung des Promotionsthemas waren für mich sehr motivierend und haben zum Erfolg der Arbeit maßgeblich beigetragen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Christoph Wieland, dem Inhaber des Lehrstuhls für Energieverfahrenstechnik und Energiesysteme der Universität Duisburg-Essen, danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt dem Oberrat des Lehrstuhls Dr. rer. nat. Christoph Pasel für die fachlichen Diskussionen und zahlreichen Anregungen, die mir den Einstieg in das herausfordernde Thema sehr erleichtert haben. Hervorzuheben ist die große Hilfsbereitschaft der Kollegen am Lehrstuhl bei der Durchführung von Vorversuchen, die erst eine erfolgreiche Beantragung von Fördermitteln für das Promotionsvorhaben ermöglicht haben. Daher gilt mein besonderer Dank auch den technischen Angestellten Guido Schraven und Anja Elsner. Für das kollegialen Umfeld während meiner Zeit am Lehrstuhl TVT danke ich Martin Helmich, Bernd Burrichter, Bastian Steuten, Volkmar Chowanietz, Julian Treese, Roman Ortman, Christoph Cox sowie Christian Bläker. Der Sekretärin des Lehrstuhls, Frau Iris di Nisio, danke ich herzlich für die organisatorische Unterstützung.

Zu den experimentellen Ergebnissen, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, haben die studentischen Hilfskräfte und Bachelor- und Masterarbeiter Christoph Daniels, Markus Bormke und Timo Härig maßgeblich beigetragen.

Das Promotionsthema ergab sich aus der Projektarbeit an der Gaswäsche des IUTA. Für die kollegiale Zusammenarbeit, den fachlichen Austausch und die tatkräftige Unterstützung bei der Bearbeitung der zugrundeliegenden Forschungsprojekte danke ich auch meinen Kollegen am IUTA, besonders Andrew Berry, Inga Flieter, Ralf Goldschmidt, Dennis Kasper, Christine Kube, Waldemar Sowinski und Björn Wölk. Auch für die vielen aufmunternden Worte, die es mir leichter gemacht haben, diese Promotion doch noch abzuschließen, bedanke ich mich herzlich. Besonders motivierend war für mich die stetige Unterstützung durch meinen Vorgesetzten und Geschäftsführer des IUTA, Herrn Dr. Haep.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und das Verständnis für mein eingeschränkte zeitliche Verfügbarkeit in den vergangenen Jahren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre mentale Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit. Mein Vater hat die Fertigstellung der Arbeit leider nicht mehr erlebt, hätte sich aber sicher sehr gefreut.

Duisburg, im Dezember 2024

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungen	VIII
Formelzeichen	IX
1. Einleitung und Motivation	1
1.1. Aufgabenstellung	5
2. Theoretischer Hintergrund	6
2.1. Grundlagen der Absorption von CO ₂	6
2.1.1. Messgrößen zur Beschreibung des Waschmittelzustands	6
2.1.2. Physikalische Absorption	7
2.1.3. Chemische Absorption	9
2.1.4. Stoffübertragung	23
2.2. Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts	26
2.2.1. Elektrolyt-NRTL-Modell	28
2.3. Prozessanalytik bei der absorptiven Gasreinigung mit Alkanolaminen	31
2.3.1. Raman-Spektroskopie	33
2.4. Multivariate Datenverarbeitung	38
2.4.1. Hauptkomponenten-Analyse	40
2.4.2. Hauptkomponenten-Regression	44
2.4.3. Partial Least Squares Regression	46
2.4.4. Weitere Multivariate Verfahren	50
2.4.5. Validierung	50
2.4.6. Kenngrößen zur Beurteilung der Kalibriermodelle	51
3. Experimentelles Vorgehen	54
3.1. Experimenteller Aufbau	55
3.1.1. Verwendetes Raman-Spektrometer	55
3.1.2. Laborapparaturen zur Untersuchung im thermodynamischen Gleichgewicht	57
3.1.3. Technikumsanlage zur Untersuchung der Gasabsorption	59
3.2. Durchführung der Experimente	62
3.2.1. Qualifizierung des Waschmittelsystems MEA-H ₂ O-CO ₂ mit Raman-Spektroskopie	62
3.2.2. Aufnahme von Kalibrierdaten im Labor	65
3.2.3. Untersuchungsprogramm zur Anwendung in einem Gaswäscher	68

3.2.4.	Bestimmung der Messunsicherheit	70
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	77
4.1.	Spektrometrische Bewertung des Stoffsystems	77
4.2.	Vorbehandlung der Spektren	81
4.3.	Einflüsse aus dem realen Absorptionsprozess	83
4.4.	Thermodynamische Modellierung.....	97
4.4.1.	Validierung der thermodynamischen Modellierung	100
4.5.	Entwicklung der Kalibriermodelle für MEA-H ₂ O-CO ₂	103
4.5.1.	Kalibriermodelle für Waschmittel-Spezies.....	106
4.5.2.	Kalibriermodelle für die Beladung und den Amingehalt.....	109
4.5.3.	Kalibriermodelle für die Beladung und den Amingehalt aus Mittelwertspektren	110
4.5.4.	Erfassung von Fluideigenschaften mit Hilfe von Artefakten im Raman-Spektrum	111
4.6.	Anwendung in einem Gaswäscher.....	121
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
5.1.	Zusammenfassende Darstellung der erzielten Ergebnisse	125
5.2.	Kritische Diskussion der Arbeit	127
5.3.	Ausblick	130
	Literaturverzeichnis.....	131
	Anhang A: Labormethoden	146
	Titration zur Bestimmung des Amingehaltes.....	146
	Manometrische CO ₂ -Bestimmung	147
	Anhang B: Chemikalien.....	148
	Anhang C: Spezifikationen Geräte	148
	Raman-Spektrometer RXN 4.....	148
	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik	149
	Massedurchflussregler	149
	Anhang D: Ergebnisse.....	151

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einfaches Prozessfließbild eines Gaswäschers zur CO ₂ -Abscheidung aus Abgas	2
Abbildung 2: primäre, sekundäre und tertiäre Amine sowie Strukturformeln ausgewählter Alkanolamine	10
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Stofftransportmodelle unter Berücksichtigung chemischer Reaktionen in der Flüssigphase	24
Abbildung 4: Darstellung der Raman-Streuung - Energie der Anregungs- und Raman-Streustrahlung	35
Abbildung 5: Darstellung der Energieniveaus bei der Lichtstreuung an Molekülen	36
Abbildung 6: Hauptachsentransformation (links) und Ermittlung der relativen Position der PCs (rechts)	41
Abbildung 7: Erklärte Varianz in Abhängigkeit von der Anzahl der Hauptkomponenten	43
Abbildung 8: Erklärte Varianz bei 4 PCs für unterschiedliche Spektren	43
Abbildung 9: Abnahme der Restvarianz für die Y-Variablen für Kalibration und Validierung	45
Abbildung 10: Verlauf des mittleren Vorhersagefehlers RMSECV über die PCs für vier Spezies	46
Abbildung 11: Multivariate Datenanalyse – Regressionsanalyse.....	47
Abbildung 12: Score-Plots für eine PLS2-Regression von 45 Spektren – X-Scores (rechts) und Y-Scores (links) ..	49
Abbildung 13: Regressionskoeffizient von MEA für PLS2-Regression aus 45 Spektren	49
Abbildung 14: Darstellung des experimentellen Vorgehens	54
Abbildung 15: Blockschaltbild RXN4 mit Raman-Sonde in Rührkesselreaktor	55
Abbildung 16: Aufbau der Tauchsonde und Strahlengang	56
Abbildung 17: Rührkesselreaktoren zur Untersuchung des VLE mittels Raman-Spektroskopie	57
Abbildung 18: Prozessfließbild der Laboranlage am IUTA	58
Abbildung 19: Prozessfließbild des Gaswäschers bei IUTA.....	60
Abbildung 20: a) Fotografie der IUTA-Technikumsanlage b) Zeichnung Frontalansicht.....	61
Abbildung 21: Einbau der Tauchsonden a) vor und b) nach Absorber sowie c) Sicht auf eingebaute Sonde.....	61
Abbildung 22: Versuchsanordnung zur Untersuchung des Einflusses von Gasblasen	63
Abbildung 23: MEA-H ₂ O-Lösung nach Wärmebehandlung bei 95°C (unbehandelt sowie nach 1 bzw. 2 h)	64
Abbildung 24: Raman-Messungen im Phasen- und Reaktionsgleichgewicht von MEA-H ₂ O-CO ₂	66
Abbildung 25: Verlauf von Druck und Temperatur im Rührkesselreaktor nach CO ₂ -Einleitung	67
Abbildung 26: Versuchsaufbau zur Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC	73
Abbildung 27: Abhängigkeit des gemessenen Volumenstroms von der Öffnung des MFC	74
Abbildung 28: Raman-Spektren (roh) zur Identifizierung charakteristischer Raman-Banden	77
Abbildung 29: Spektren von MEA und MEA·HCl in Wasser bei identischer Molalität (Rohspektren)	79
Abbildung 30: Raman-Spektren von wässrigen Lösungen MEA-MEA·HCl bei identischer Molalität.....	79
Abbildung 31: Raman-Spektren (roh) von H ₂ O mit KHCO ₃	80
Abbildung 32: Raman-Spektren von 0,3 g MEA g ⁻¹ bei der Beladung mit CO ₂ (0 bis 0,6 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA).....	81
Abbildung 33: Identifizierung charakteristischer Raman-Banden MEA-H ₂ O-CO ₂	83
Abbildung 34: Einfluss des Fließprozesses auf Raman-Spektren (S1 nach Absorber, S2 vor Absorber)	85
Abbildung 35: Einfluss des Fließprozesses auf Raman-Spektren (S1 vor Absorber, S2 nach Absorber)	86
Abbildung 36: Einbau der Raman-Sonde in die Waschmittelleitung	87
Abbildung 37: Vorverarbeitung von inline aufgezeichneten Spektren bei unterschiedlichen Sondenpositionen und Variation des Waschmittel-Volumenstroms	88

Abbildung 38: Einfluss der Restbeladung im Absorbereinlauf auf den Spektrenuntergrund (800 l h^{-1} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$).....	89
Abbildung 39: Partikeleinfluss auf Raman-Spektren (roh) - $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ mit und ohne $5 \text{ mg CaCO}_3 \text{ g}^{-1}$	90
Abbildung 40: Partikeleinfluss auf Raman-Spektren (roh) - $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ mit und ohne $1 \text{ mg SiO}_2 \text{ NP g}^{-1}$	90
Abbildung 41: Raman-Spektren des Systems MEA-H ₂ O ($0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$) bei der Begasung mit N ₂	91
Abbildung 42: Einfluss der Messketten auf Raman-Spektren einer MEA-Wasser-Lösung.....	92
Abbildung 43: Einfluss der Messkette auf Dunkelspektren	92
Abbildung 44: Einfluss der Spektren-Vorverarbeitung	93
Abbildung 45: Temperaturverlauf im Waschmittelkreislauf im Ein- und Auslauf des Absorbers	94
Abbildung 46: Einfluss der Temperatur auf Raman-Spektren von $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$	94
Abbildung 47: Einfluss der Temperatur auf Spektren des Waschmittelblends MDEA:MEA:H ₂ O:CO ₂	95
Abbildung 48: Raman-Spektren realer Waschmittelproben aus einer Pilotanlage	95
Abbildung 49: Einfluss thermische Alterung auf Rohspektren	96
Abbildung 50: Einfluss von O ₂ auf einen Waschmittelblend MDEA:MEA:H ₂ O:CO ₂ bei $55 \text{ }^\circ\text{C}$ über 6 Tage.....	96
Abbildung 51: Speziesverteilung des Systems MEA-H ₂ O-CO ₂ mit $0,3 \text{ g g}^{-1}$ MEA in H ₂ O $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (eNRTL)	98
Abbildung 52: Dichte der Flüssigphase $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,1 \text{ MPa}$ und Abweichung eNRTL-Modell .	101
Abbildung 53: Vergleich von Modellierung und experimentellen Daten - CO ₂ -Partialdruck über der Beladung	102
Abbildung 54: Validierung des PLS2 Modells für die Spezies MEA, MEAH ⁺ , MEACOO ⁻ und HCO ₃ ⁻	107
Abbildung 55: Validierung der PLS1 Modelle für die Spezies MEA, MEAH ⁺ , MEACOO ⁻ und HCO ₃ ⁻	108
Abbildung 56: Speziesverteilung Vorhersage und Modellierung.....	109
Abbildung 57: Ergebnisse der Validierung der PLS1 Modelle für den Amingehalt und die CO ₂ -Beladung.....	110
Abbildung 58: Ergebnisse der Kreuzvalidierung der PLS1 Modelle für den Amingehalt und die CO ₂ -Beladung	111
Abbildung 59: Temperatureinfluss auf Verschiebung der Saphirbanden	113
Abbildung 60: Dichte (@ $298,15 \text{ K}$) und Brechzahl (@ $293,15 \text{ K}$) von MEA-H ₂ O-CO ₂	115
Abbildung 61: relative Brechzahl und relative Intensität @ 751 cm^{-1} für MEA-H ₂ O @ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ beide Sonden	119
Abbildung 62: Brechzahl und Intensität @ 751 cm^{-1} von MEA-H ₂ O-CO ₂ @ $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Sonde 2	120
Abbildung 63: Amingehalt und Beladung im Absorbereinlauf (1. Versuchstag)	122
Abbildung 64: Amingehalt und Beladung im Absorborauslauf (2. Versuchstag)	123
Abbildung 65: Beladung im Ein- und Auslauf des Absorbers (3. Versuchstag)	124
Abbildung 66: Amingehalt im Ein- und Auslauf des Absorbers (3. Versuchstag)	124
Abbildung 67: Häufigkeitsverteilung (links) Kalibrierproben und Vorhersageintervall Validierproben(rechts) .	129
Abbildung 68: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für den CO ₂ -Austreibversuch	147
Abbildung 69: Funktionsprinzip thermischer Massedurchflussregler EL-FLOW	149
Abbildung 70: Kalibrierprotokoll MFC Bronkhorst F-201CV-5K0-AAD-33-E	150

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Parameter für die Dichte-Korrelation des Stoffsystems MEA-H ₂ O-CO ₂	15
Tabelle 2: Übersicht über den Gaswäscher im Technikum des IUTA	62
Tabelle 3: Untersuchungsumfang zum Einfluss von Gasblasen	64
Tabelle 4: Versuchsprogramm der ersten Kampagne zur Anwendung der Raman-Spektroskopie.....	68
Tabelle 5: Versuchsprogramm der zweiten Kampagne zur Anwendung der Raman-Spektroskopie	70
Tabelle 6: Messgenauigkeit MFC EL-Flow und Sensidyne Gilibrator 2.....	73
Tabelle 7: Zuordnung einiger Raman-Banden in der Flüssigphase des Stoffsystems MEA-H ₂ O-CO ₂	78
Tabelle 8: Zusammenfassung von Parametern der entwickelten PLS-Modelle	105
Tabelle 9: Brechzahl von MEA-H ₂ O-CO ₂ ermittelt mit der Gladstone-Dale-Korrelation	117
Tabelle 10: Mess-, Steuer- und Regeltechnik Rührkesselreaktor am Lehrstuhl TVT	149
Tabelle 11: Mess-, Steuer- und Regeltechnik Rührkesselreaktor am IUTA	149
Tabelle 12: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol ⁻¹ (PLS2).....	151
Tabelle 13: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol ⁻¹ (PLS2) (Fortsetzung)	152
Tabelle 14: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol ⁻¹ (PLS1).....	153
Tabelle 15: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol ⁻¹ (PLS1) (Fortsetzung)	154
Tabelle 16: Vorhersage für Laborproben - Amingehalt und Beladung (PLS1)	155
Tabelle 17: Vorhersage für Laborproben – Amingehalt und Beladung (PLS1 Mittelwerte).....	156
Tabelle 18: Vorhersage Amingehalt im Einlauf des Absorbers	157
Tabelle 19: Amingehalt im Auslauf des Absorbers	157
Tabelle 20: Beladung im Einlauf des Absorbers	158
Tabelle 21: Beladung im Auslauf des Absorbers	158

Abkürzungen

aMDEA.....	aktiviertes MDEA
AMP	2-Amino-2-Methyl-1-Propanol
ATR	Attenuated Total Reflection
BIAS	systematischer Fehler
CCD.....	Charge Coupled Device
CCSU	Carbon Capture, Storage and Usage
CE	Capillary Electrophoresis
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DAD	Diode Array Detection
DEA.....	Diethanolamin
DGA	2-(2-Aminoethoxy) ethanol, auch Diglykolamin®
DIPA.....	Diisopropanolamin
EDTA.....	Ethylendiamintetraacetat
eNRTL	Elektrolyt Non-Random-Two-Liquid
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transformierte Infrarot-Spektroskopie
GC.....	Gaschromatografie
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
H ₂ O	Wasser
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
i. N.	im Normzustand

IC	Ionen-Chromatographie
IHM.....	Indirect Hard Modeling
IUPAC.....	International Union of Pure and Applied Chemistry
KNN	Künstliche Neuronale Netze
L/G-Verhältnis.....	Verhältnis der Massenströme von Flüssig- und Gasphase
LC.....	Liquid-Chromatographie
LOD.....	Limit of Detection
LOQ.....	Limit of Quantification
MCR.....	Multivariate Curve Resolution
MDEA.....	Methyldiethanolamin
MEA.....	Monoethanolamin
MFC.....	Mass Flow Controller
MIR.....	mittleres Infrarot
MS	Massenspektrometrie
MSR.....	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
NaOH.....	Natronlauge
NDIR.....	nicht dispersive Infrarot-Spektroskopie
NIPALS.....	Nonlinear Iterative Partial Least Square
NIR.....	nahes Infrarot
NMR.....	Nuclear Magnetic Resonance
NO _x	Stickoxid
PC.....	Principal Component
PCA.....	Principal Component Analysis
PCR.....	Principal Component Regression
PLSR.....	Partial Least Square Regression
PZ.....	Piperazin
RID.....	Refractive Index Detector
RMSE.....	Root Mean Standard Error
RMSECV.....	Root Mean Square Error of Cross Validation
SE.....	Standard Error
SEC.....	Standard Error of Calibration
SEP.....	Standard Error of Prediction
SEV.....	Standard Error of Validation
SO _x	Schwefeloxid
VLE.....	Vapour Liquid Equilibrium
WLD.....	Wärme-Leitfähigkeits-Detektor

Formelzeichen

Griechische Buchstaben

α	Beladung in mol CO ₂ (mol MEA) ⁻¹
$\alpha_{j,k}$	Non-Randomness-Faktor (eNRTL-Modell)
α_p	Polarisierbarkeit der Moleküle
γ	Aktivitätskoeffizient
$\gamma_{i,\infty}$	Grenzaktivitätskoeffizient
δ	effektive Filmdicke in m
ϵ_0	elektrischen Feldkonstante
ϵ_r	relativen Dielektrizitätszahl bzw. Permittivität
η	dynamische Viskosität in Pa s
λ	Wellenlänge in nm
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_i	chemisches Potenzial einer Komponente i in J mol ⁻¹
μ_r	relativen Permeabilität
ν	Frequenz in Hz bzw. s ⁻¹

v_i	stöchiometrischer Faktor der Komponente i
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
ρ	Dichte in g cm^{-3}
σ	Wirkungs- bzw. Streuquerschnitt
τ_a	Eigenwert des Vektors der Faktoren für die Hauptkomponente a
$\tau_{j,k}$	Energieparameter (eNRTL-Modell)
φ_i	Fugazitätskoeffizient einer Komponente i
Φ	Volumenexpansion
ω	Ventilöffnung in %

Lateinische Buchstaben

a_i	Aktivität der Komponente i
$A(\tilde{\nu})$	Absorption des gestreuten Lichts der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in der Probe
A_φ	osmotischer Koeffizient der Debye-Hückel-Gleichung
a, b, c	Parameter der Temperaturkorrektur der Dichtekorrelation nach Weiland
b	empirischer Parameter der Pitzer-Debye-Hückel-Gleichung
b_k	Regressionskoeffizienten der k unabhängigen Variablen
C	Konzentration in mol m^{-3}
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($299.792.458 \text{ m s}^{-1}$)
c_i	Sensitivitätsfaktor
D	Dielektrizitätskonstante
D_j	Diffusionskoeffizient der Komponente j in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
E	Energie in J
E_A	Aktivierungsenergie in J
e	Elementarladung
E, F	Residuenmatrix
e und f	Parameter der Dichtekorrelation nach Weiland
f	Fugazität in Pa
G	freie Enthalpie bzw. Gibbs-Energie in J mol^{-1}
$G_{j,k}$	Parameter (eNRTL-Modell)
g^E	freie Exzessenthalpie
g_{PDH}^{E*}	freie Exzessenthalpie, Anteil elektrostatische Wechselwirkungen Ionen
g_{BORN}^E	freie Exzessenthalpie, Anteil Übergang unendliche Verdünnung gemischtes Lösungsmittel auf die unendliche Verdünnung in Wasser
g_{NRTL}^{E*}	freie Exzessenthalpie, Anteil Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite
ΔH_{abs}	Absorptionsenthalpie in $\text{kJ mol}^{-1} \text{ CO}_2$
H_i, H_i^*	Henry-Konstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,6267015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
h_j	Hebelwirkung bzw. Vorhersageintervall einer Probe j
I	Ionenstärke
I_0	Intensität des anregenden Lichts in counts
$I_R(\tilde{\nu})$	Intensität einer Raman-Bande bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in counts
$J(\tilde{\nu})$	molarer Streuparameter
J_j	Diffusionsstromdichte der Komponente j in $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante
$K(\tilde{\nu})$	Quantenausbeute des optischen Aufbaus
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	Boltzmann-Konstante
k	Erweiterungsfaktor der kombinierten Messunsicherheit
k_1, k_2, k_3, k_4	Parameter zur Bestimmung des Exzess-Volumens
k_0	präexponentieller Faktor

k_L	flüssigkeitsseitige Stoffübergangswiderstand
L	Korrekturfaktor für den Lokalfeldeffekt
M	molare Masse in g mol^{-1}
m	Masse in kg
N_A	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge in mol
n	Brechzahl bzw. Brechungsindex
n	Anzahl der gemessenen Proben
p	Druck in Pa
p_i, p_j	Partialdruck der Komponenten i bzw. j in Pa
Q	Amplitude der angeregten Schwingung
R	allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R	Korrelation in %
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_j	Restvarianz der Probe j
r	Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
r_i	Ionenradius
S	Entropie in J K^{-1}
s	Standardabweichung
T	Temperatur in Kelvin
t	statistischer Faktor nach Student
U	erweiterte Messunsicherheit
u_{bias}	systematische Messunsicherheit
u_{stat}	statistische Messunsicherheit
$u_c(y)$	kombinierte Messunsicherheit der zu bestimmenden Größe y
V	molares Volumen in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V^E	molaren Exzess-Volumen
VB_x	Vertrauensbereich der Einzelwerte
\dot{V}	Volumenstrom in $\text{l (i. N.) min}^{-1}$
$V_{i,p}$	partielles molares Volumen
x	Stoffmengenanteil in mol mol^{-1} in der Gasphase
y	Wert einer Messgröße
y	Stoffmengenanteil in mol mol^{-1} in der Gasphase
z_i	absolute Ionenladung

Matrizen und Vektoren

E, F	Matrix der Residuen
P^T	transponierte Matrix der Faktorladungen bzw. Loadings
Q^T	transponierte Matrix der Faktorladungen bzw. Loadings (PLS)
q	Zeilenvektor der Regressionskoeffizienten b
T	Matrix der Faktoren oder Scores
U	Matrix der Faktoren oder Scores (PLS)
W^T	Matrix der Gewichts-Loadings bzw. PLS-Gewichte
w_a^T	Zeilenvektor der gewichteten Faktorladungen bzw. Loadings der Hauptkomponente a
X	Datenmatrix der unabhängigen Variablen, Prädiktoren oder Spektrenwerte
Y	Datenmatrix der abhängigen Variablen, Komponenten oder Konzentrationen

Indizes

0	im Vakuum oder Normzustand
-1	Rückreaktion
a	Anion
a	Index der ersten Haupt- oder PLS-Komponente
as	asymmetrisch
B	Base
bias	systematisch
c	Kation
c	kombiniert
cal	Kalibration
D	bei Wellenlänge einer Natrium-Dampflampe (589 nm)
d	Spalte der Scoresmatrix, Anzahl der Hauptkomponenten bzw. PLS-Faktoren
f	flüssigkeitsseitig
g, G	gaseitig
i, j, k	Laufvariable für Variablen wie Komponente, Spezies, Ionen oder Wellenlängen
k	Anzahl der Regressionskoeffizienten
L	flüssigkeitsseitig (englisch Liquid)
LM	Lösungsmittel
M	Medium
m	Spalte der Datenmatrix, Anzahl der Spektrenwerte oder Messgrößen
m	Mittelwert, Mischung oder Molekül
MFC	Mass Flow Controller
n	Zeile der Datenmatrix, Anzahl der Spektren oder Objekte
P	Perzentil
p	Druckmessung bzw. bei konstantem Druck
R	Reaktion bzw. Reaktor
r	relativ
ref	Referenz
s	Stokes-Streuung
s	symmetrisch
s	Sättigungszustand
stat	statistisch
T	Temperaturmessung
val	Validierung
W	Wasser
x	bezogen auf die Gasphase

1. Einleitung und Motivation

Um die Auswirkungen des Klimawandels zu begrenzen, sind in den vergangenen Jahrzehnten internationale Abkommen zur Minderung der Emission von CO₂ und weiteren Treibhausgasen getroffen worden. Neben einer Senkung des Einsatzes fossiler Brenn- und Kraftstoffe nimmt die Abscheidung, Speicherung und Verwertung von CO₂ (Carbon Capture, Storage and Usage – CCSU) aus der Abluft von industriellen Produktionsanlagen wie Thermoprozessen einen großen Stellenwert ein, um die angestrebte Klimaneutralität zu erreichen. Im vergangenen Jahrzehnt hat auch die Bereitstellung von CO₂ aus Industrieabgasen für die Synthese von Kohlenwasserstoffen unter Nutzung regenerativ gewonnener elektrischer Energie im Rahmen des Power-to-X-Konzeptes an Bedeutung gewonnen.

Zur Abtrennung von CO₂ sowie weiterer saurer Gase wie SO₂ und H₂S kommt die Absorption zum Einsatz. Bei der Absorption werden Gase (Absorptiv) von einer Waschflüssigkeit (Absorbens oder Waschmittel) aufgenommen. Nach Art der Bindung zwischen Absorptiv und Absorbens unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Absorption. Bei den Gaswäschen, die zur selektiven Entfernung saurer Gase wie CO₂ zum Einsatz kommen, wird häufig die chemische Absorption mit wässrigen Lösungen von Aminen eingesetzt.

Zu den aminhaltigen Waschmitteln gehören neben den Alkanolaminen auch Aminosäuresalze, sterisch gehinderte sowie zyklische Amine.

Bei den Alkanolaminen wird zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen unterschieden. Primäre Alkanolamine sind durch zwei Wasserstoffatome gekennzeichnet, die direkt mit dem Stickstoffatom verbunden sind. Zu den primären Aminen gehören z.B. Monoethanolamin (MEA) und Diglykolin (DGA). Die sekundären Amine besitzen nur ein Wasserstoffatom, welches direkt mit dem Stickstoffatom desamins verbunden ist. Zu dieser Gattung gehören z.B. Diethanolamin (DEA) und Diisopropanolamin (DIPA). Methyldiethanolamin (MDEA) ist ein tertiäres Amin, bei dem kein Wasserstoffatom direkt mit dem Stickstoffatom verbunden ist.

Es kommen zur CO₂-Abscheidung häufig Waschmittelgemische zum Einsatz, um die spezifischen Vorteile der unterschiedlichen aminhaltigen Waschmittel zu nutzen und insbesondere den spezifischen Energiebedarf bei der Waschmittelregeneration zu mindern. Dies gilt auch für die proprietären Waschmittel (Cansolv™, OASE Blue™). Neuere Entwicklungen richten sich auf die vollständige oder anteilige Substitution des Wasseranteils z. B. durch organische Lösemittel mit einer geringeren spezifischen Wärmekapazität als Wasser. In der Regel dient eine wässrige Lösung des Alkanolamins Monoethanolamin (MEA) (0,3 g MEA g⁻¹) als Referenz.

Nachfolgende Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Prozessfließbild eines Gaswäschers zur CO₂-Abscheidung aus einem Abgasstrom mit den typischen Betriebsdaten einer chemischen Absorption bei Umgebungsdruck unter Verwendung des primären Alkanolamins Monoethanolamin (MEA).

Die Beschreibung des Verfahrens der CO₂-Absorption sowie der Regeneration beruht auf Angaben in der Literatur (Notz 2013, S. 31–34; Behr et al. 2016, S. 97–99; Brigman et al. 2014; Schmidt und Moser 2013) und Erfahrungen aus dem Betrieb der Absorptionsanlage im Technikum des Instituts für Energie & Umwelt, Technik & Analytik (IUTA) e.V.

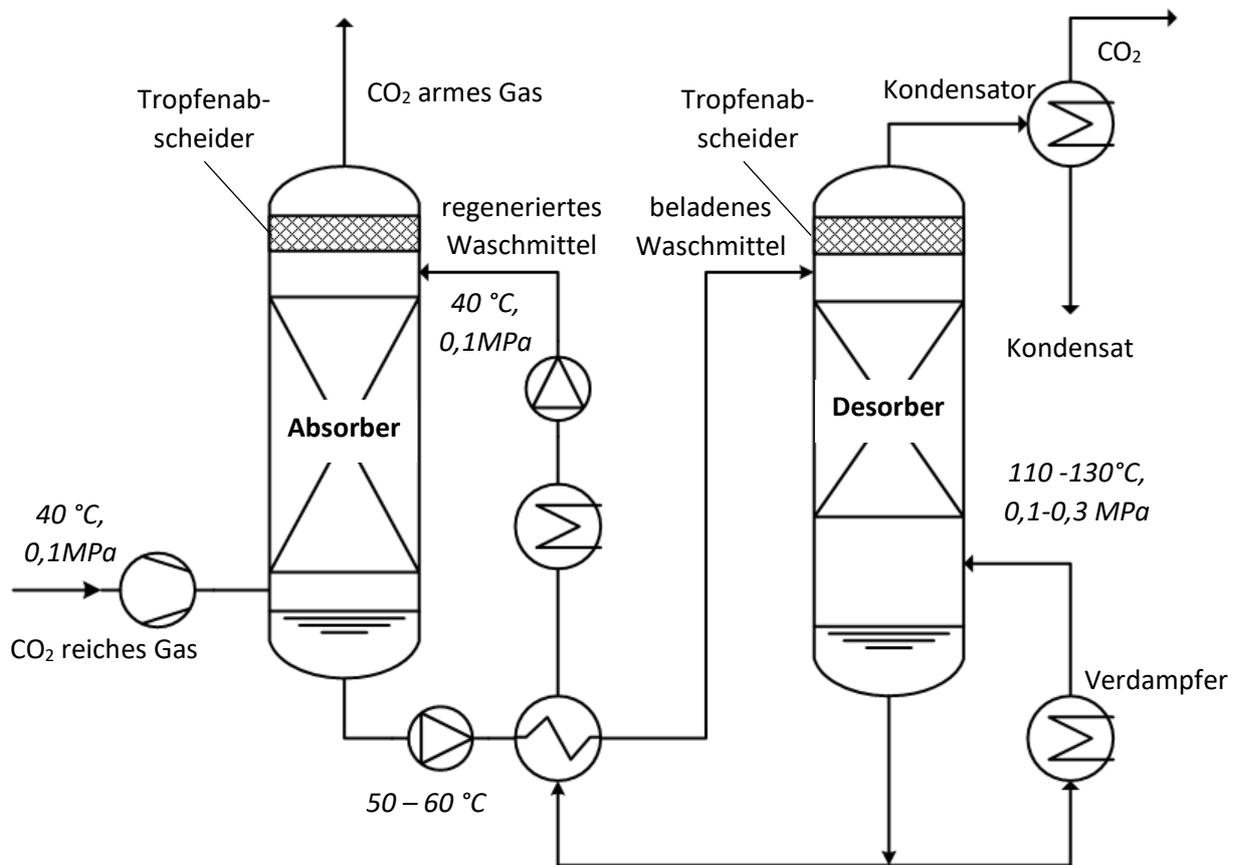


Abbildung 1: Einfaches Prozessfließbild eines Gaswäschers zur CO₂-Abscheidung aus Abgas

Das CO₂-reiche Gas wird nach einer Konditionierung von unten in eine Absorptionskolonne eingeleitet und im Gegenstrom zu dem Absorbens (wässrige Lösung von Alkanolamin) geführt. Zur Überwindung des Druckverlustes über der Absorptionskolonne wird ein Gebläseverdichter verwendet. Die Konditionierung des CO₂-reichen Gases hängt von der Zusammensetzung des zu reinigenden Gasstroms ab und besteht häufig aus einer Partikel- und Schwefelabscheidung über einen NaOH-Wäscher sowie einer Kühlung des Gases auf Temperaturen von ca. 40 °C.

Zur Verbesserung des Stoffübergangs von der Gas- in die Flüssigphase werden Gas und wässrige Alkanolaminlösung innerhalb der Absorptionskolonne im Gegenstrom geführt. Dabei kommen oft Füllkörperkolonnen unter Verwendung von strukturierten Packungen zum Einsatz.

In der Absorptionskolonne wird CO₂ in die wässrige Alkanolaminlösung aufgenommen. Dabei erfolgt zunächst eine physikalische Absorption des CO₂. Die physikalische Absorption wird von der Löslichkeit des CO₂ und anderer Gase in der Waschflüssigkeit bestimmt und hängt maßgeblich von deren Partialdruck in der Gasphase ab. Die CO₂-Abscheidung aus Abgasen durch Absorption in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen findet in der Regel bei Atmosphärendruck statt. Aus diesem Grund ist die Löslichkeit von CO₂ gering.

Allerdings reagiert das physikalisch gelöste CO₂ mit der wässrigen Alkanolaminlösung unter Bildung charakteristischer ionischer Spezies. Mit zunehmender CO₂-Beladung ändert sich die Zusammensetzung des Waschmittels. Die thermischen Zustandsgrößen beeinflussen die Kinetik der zugrundeliegenden Reaktionen und die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts.

Die Reaktion von CO₂ mit den Alkanolaminen ist exotherm, so dass sich vor allem der Waschmittelstrom innerhalb der Absorptionskolonne auf bis zu 60 °C erwärmt. Dabei bildet sich über der Höhe der Absorptionskolonne ein Temperaturgradient aus.

Die mit CO₂ beladene wässrige Alkanolaminlösung (Absorbat) verlässt die Absorptionskolonne am Fuß bei 50 bis 60 °C und wird über verschiedene Wärmeübertrager weiter erwärmt und schließlich dem Kopf einer Desorptionskolonne zugeführt. Dabei wird der Druck auf Werte bis zu 0,3 MPa erhöht. Bei der anschließenden Desorption werden die Gase wieder vom Absorbens getrennt und dieses damit regeneriert, so dass es für einen weiteren Absorptionszyklus zur Verfügung steht.

Wie bei der Absorption lässt sich zwischen physikalischer und chemischer Regeneration unterscheiden. Für die physikalische Regeneration müssen die Betriebsbedingungen geändert werden. Zur Überführung des Gases (CO₂) in die Gasphase sind eine Temperaturerhöhung durch Wärmezufuhr sowie eine Partialdruckerniedrigung durch Entspannen auf niedrige Drücke bzw. Verdünnung durch einen Hilfsstoff wie Dampf (Strippen) möglich. Bei der chemischen Regeneration wird durch veränderte thermische Zustandsgrößen das Gleichgewicht der chemischen Reaktionen von CO₂ mit den Alkanolaminen verschoben oder das beladene Waschmittel in eine Verbindung umgewandelt, die sich leichter abtrennen lässt. Die Desorption kann daher durch Drucksenkung, Temperaturerhöhung, Strippen bzw. Kombinationen dieser Prozessschritte erfolgen. Die Desorption erfolgt bei der Alkanolaminwäsche nicht durch eine Druckerniedrigung, um den Partialdruck an Wasser und Alkanolamin im CO₂-Gasstrom zu begrenzen und damit den Energiebedarf zur Kondensation zu senken. (Schmidt und Moser 2013)

Der Aufbau der Desorptionskolonne ist vergleichbar mit dem der Absorptionskolonne. Durch aufsteigenden Dampf erfolgt eine Temperaturerhöhung des Waschmittels, wodurch die chemischen Reaktionen der Alkanolamine mit dem CO₂ umgekehrt werden. Gleichzeitig führt die Temperaturerhöhung zu einer geringeren Löslichkeit des CO₂ in Wasser. Damit steigen innerhalb der Desorptionskolonne CO₂-reiche Brüden auf. Durch eine Kondensation des Wasserdampfes innerhalb der Desorptionskolonne werden große Anteile des verdampften Wassers zurückgehalten und CO₂ verlässt die Kolonne wasserdampfgesättigt am Kopf.

Die regenerierte Alkanolaminlösung verlässt die Desorptionskolonne am Fuß und wird über verschiedene Wärmeübertrager wieder auf die Eingangstemperatur der Absorption gebracht und am Kopf der Absorptionskolonne eingeleitet. Dabei werden Verluste an Wasser sowie Alkanolamin durch Rückführung von Kondensat und Zugabe von Wasser sowie frischer Waschmittellösung ausgeglichen. Wasserverluste sind im Wesentlichen auf den Austrag mit den wasserdampfgesättigten Gasströmen, die die Absorptions- und Desorptionskolonne verlassen, zurückzuführen. Verluste an Alkanolaminen resultieren zu einem Teil aus der Verdampfung und Austragung mit den Gasströmen, zu einem anderen Teil aus der Degradation des Waschmittels durch thermische, oxidative und chemische Prozesse.

Die regenerierte Waschmittellösung weist eine Restbeladung auf, so dass sich die erzielte CO₂-Abscheidung aus der Differenz der CO₂-Beladung des Waschmittels am Aus- und Eingang des Absorbers ergibt.

Die CO₂-Abscheidung mit wässrigen Lösungen von Alkanolaminen zeichnet sich durch eine hohe Selektivität und Abscheideleistung auf. Allerdings ist der Energiebedarf für die Regeneration der beladenen wässrigen Aminlösung beträchtlich.

Um die Effizienz der CO₂-Abscheidung sowie den spezifischen Energiebedarf zu optimieren, stehen verschiedene Maßnahmen wie die Anpassung der Zusammensetzung der wässrigen Alkanolaminlösung (Aminauswahl und -konzentration) oder der Prozessführung der Gaswäsche zur Verfügung. Der Prozess lässt sich beispielsweise über die umlaufende Waschmittelmenge, eine Zwischenkühlung im Absorber, Druck und Temperatur im Desorber sowie die eingesetzte Dampfmenge zur Regeneration optimieren.

Dabei korrespondiert jeder Zustand der reaktiven Waschmittellösung mit einer charakteristischen Speziesverteilung, so dass die Kenntnis der Waschmittelzusammensetzung an relevanten Positionen im Waschmittelkreislauf zur Prozesskontrolle und -führung genutzt werden kann. Hierfür wird jedoch eine Inline-Analytik des Waschmittels benötigt.

Eine Inline-Analytik des Waschmittels ermöglicht die unmittelbare Beobachtung der Auswirkungen veränderlicher Betriebszustände des Gaswäschers auf das Waschmittel. Dabei wird ein vertieftes Prozessverständnis ermöglicht und Optimierungspotenziale, z.B. hinsichtlich des Energiebedarfs, können identifiziert werden. Bislang ist die Inline-Analytik des Waschmittels in Gaswäschen nicht etabliert.

Eine geeignete Methode zur Inline-Analytik des Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ ist die Raman-Spektroskopie. Vorteilhaft sind die geringe Intensität der Wasserbanden und die gute Auflösung der charakteristischen Banden im so genannten Fingerprint-Bereich (ca. 300 bis 1800 cm⁻¹). Damit sind auch bei hohen Wasserkonzentrationen keine Überlagerung der für die Auswertung interessanten Bereiche im Raman-Spektrum zu erwarten. Ferner ist keine spezielle Probenvorbereitung erforderlich. Zusammen mit der Möglichkeit, sowohl das Laserlicht (Anregung) als auch das Raman-Streulicht (Messsignal) nahezu verlustfrei durch Lichtwellenleiter über weite Strecken übertragen zu können, ermöglicht dies den Einsatz der Raman-Spektroskopie zur Prozesskontrolle (Souchon et al. 2011; Vogt et al. 2011; Samarakoon et al. 2013; Kachko et al. 2016; Puxty et al. 2016; Jinadasa et al. 2017).

Die Raman-Spektroskopie ist geeignet, einzelne Spezies im Waschmittel nachzuweisen und so das Reaktionsgeschehen detailliert zu verfolgen (Samarakoon et al. 2013; Wong et al. 2015; Wong et al. 2016; Suleman et al. 2015; Shahid et al. 2015; Idris et al. 2014). Ein quantitativer Nachweis gelingt mittels multivariater Verfahren (Hanafiah et al. 2021; Shahid et al. 2018; Halstensen et al. 2017). Die für den Betrieb einer Gaswäsche zur CO₂-Abscheidung charakteristischen Parameter wie CO₂-Beladung oder Amingehalt des Waschmittels lassen sich aus den Konzentrationen der ionischen Spezies bestimmen.

Für den quantitativen Nachweis ist es jedoch erforderlich, dass die Konzentrationen der einzelnen Spezies bekannt sind und den zeitgleich aufgezeichneten Raman-Spektren eindeutig zugeordnet werden können.

Bei der Ab- und Desorption von CO₂ in wässrigen Alkanolaminen finden komplexe thermodynamische und kinetische Prozesse statt. Dabei müssen für eine Bestimmung der Spezieskonzentrationen in der Flüssigphase sowohl die Verteilung auf die Gas- und Flüssigphase als auch der Fortschritt der beteiligten Reaktionen einschließlich aller Zwischenprodukte in Abhängigkeit vom thermischen Zustand des reaktiven Gemisches bekannt sein. Dies gelingt unter der Annahme, dass sich zum Zeitpunkt der Spektrenaufzeichnung das untersuchte Stoffsystem im thermodynamischen und chemischen Gleichgewicht befindet. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Verteilung auf die Gas- und Flüssigphase sowie die Spezieszusammensetzung in der Flüssigphase mit Hilfe einer Modellierung vorhersagen.

1.1. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer Nachweismethode zur quantitativen Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung im kontinuierlichen Betrieb eines Gaswäschers mittels Raman-Spektroskopie.

Zur Ermittlung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Waschmittelzusammensetzung und Raman-Spektren müssen die Einflüsse auf die Reaktionen im Waschmittel ermittelt werden. Diese sind durch Reaktionen der ionischen Spezies in der Flüssigphase, die dort nach der physikalischen Absorption von CO_2 stattfinden, gekennzeichnet. Gleichzeitig stehen Gas- und Flüssigphase über das Verdampfungsgleichgewicht (Vapour Liquid Equilibrium – VLE) miteinander im Austausch. Der Gleichgewichtszustand soll genutzt werden, um mittels einer thermodynamischen Modellierung definierte Zustände des Waschmittels zu beschreiben und damit auch quantitative Aussagen zur Speziesverteilung in der Flüssigphase zu machen.

Die Entwicklungsarbeiten sollen beispielhaft für das ternäre Waschmittelsystem Monoethanolamin (MEA) in Wasser bei der CO_2 -Absorption ($\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$) durchgeführt werden.

Sie sollen die Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands im ternären Stoffsystem $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$, die Durchführung von Raman-Messungen zur Charakterisierung des Stoffsystems sowie zur Erfassung quantitativer Zusammenhänge, die Entwicklung von Kalibriermodellen mit multivariaten Methoden sowie deren Anwendung beim Betrieb in einem Gaswäscher umfassen.

Die Entwicklung der Kalibriermodelle soll an Laborapparaturen erfolgen, an denen binäre und ternäre Stoffsysteme bei der Reaktion mit CO_2 untersucht werden. Die Raman-Spektren müssen hier im thermodynamischen Gleichgewicht aufgezeichnet werden. Die Validierung der thermodynamischen Modellierung soll mit Daten zum VLE und weiteren Stoffdaten durchgeführt werden.

Für einen Transfer von Kalibriermodellen vom Labor in die technische Anwendung, insbesondere bei Messungen im stationären Fließprozess, abweichenden Fluideigenschaften und variierenden Messketten (Sonde und Lichtwellenleiter), müssen unter anderem geeignete Methoden zur Vorverarbeitung der Raman-Spektren gefunden werden.

Die Fluideigenschaften können sich durch abweichende Temperaturen sowie Degradationsprozesse im Gaswäscher gegenüber den Bedingungen bei der Entwicklung der Kalibriermodelle ändern. Insbesondere der Brechungsindex (Brechzahl) des untersuchten Fluids hat einen Einfluss auf die Intensität von Raman-Banden. Daher sollen die Raman-Spektren mit Daten zur Brechzahl korreliert und daraus die Anwendungsgrenzen der im Labor entwickelten Kalibriermodelle ermittelt werden.

Da nur wenige Daten zur Brechzahl des reaktiven $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$ -Stoffsystems unter den realen Prozessbedingungen in einem Gaswäscher publiziert sind, ist ferner zu prüfen, ob in den Raman-Spektren Informationen enthalten sind, die mit der Brechzahl korrelieren.

2. Theoretischer Hintergrund

Nachfolgend werden die Grundlagen der Ab- und Desorption von CO₂ in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen sowie des Betriebs von Gaswäschen dargestellt (Kapitel 2.1).

Die für den quantitativen Nachweis der Spezies im Waschmittel erforderlichen Konzentrationen werden in dieser Arbeit mit Hilfe der Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmt. Die methodischen Ansätze zur Modellierung werden in Kapitel 2.2 beschrieben.

In Kapitel 2.3 werden unterschiedliche Methoden zur Prozessanalytik bei der Beurteilung des aktuellen Betriebszustandes von Gaswäschen zusammenfassend erläutert. Die Raman-Spektroskopie zur in situ Beobachtung der Reaktionen im Waschmittel und ihre theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2.4 beschrieben. Abschließend erfolgt eine Erläuterung der verwendeten Methoden der multivariaten Datenanalyse in Kapitel 2.5.

2.1. Grundlagen der Absorption von CO₂

2.1.1. Messgrößen zur Beschreibung des Waschmittelzustands

Der Gehalt des Amins MEA w_{MEA} gibt den Gewichtsanteil des Alkanolamins an der Waschmittellösung an und ergibt sich in einer beladenen Waschmittellösung aus der Massenbilanz zu

$$w_{\text{MEA}} = \frac{m_{\text{MEA}}}{m_{\text{MEA}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

Dabei entsprechen m_{MEA} und $m_{\text{H}_2\text{O}}$ in erster Näherung den jeweiligen Einwaagen. Abhängig von den thermischen Zustandsgrößen muss auch für MEA und H₂O die Verteilung auf Gas- und Flüssigphase berücksichtigt werden. Die im Waschmittel absorbierte Masse an CO₂ ist m_{CO_2} .

Die Masse des Amins MEA lässt sich aus der molaren Masse M_{MEA} und der Summe der Stoffmengen der Spezies MEA, MEAH⁺ sowie MEACOO⁻ ermitteln:

$$m_{\text{MEA}} = M_{\text{MEA}} \cdot (n_{\text{MEA}} + n_{\text{MEA}^{\text{H}^+}} + n_{\text{MEACOO}^-}) \quad (2)$$

Analog können auch die Massen an Wasser und CO₂ bestimmt werden als

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{OH}^-}) \quad (3)$$

$$m_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} \cdot (n_{\text{CO}_2,\text{aq}} + n_{\text{MEACOO}^-} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (4)$$

Die Beladung α in mol CO₂ mol⁻¹ MEA wird definiert als:

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{aq}} + n_{\text{MEACOO}^-} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}}{n_{\text{MEA}} + n_{\text{MEA}^{\text{H}^+}} + n_{\text{MEACOO}^-}} \quad (5)$$

Sie ergibt sich auch aus den Stoffmengenanteilen x_i der Waschmittelspezies

$$\alpha = \frac{x_{\text{CO}_2,\text{aq}} + x_{\text{MEACOO}^-} + x_{\text{HCO}_3^-} + x_{\text{CO}_3^{2-}}}{x_{\text{MEA}} + x_{\text{MEA}^{\text{H}^+}} + x_{\text{MEACOO}^-}} \quad (6)$$

Der Stoffmengenanteil x_i der Waschmittelspezies ist definiert zu

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (7)$$

wobei das betrachtete Waschmittel insgesamt j Waschmittelspezies aufweist. Typischerweise liegen einige Spezies (wie CO_{2, aq}, H₃O⁺ und OH⁻) nur in sehr geringen Konzentrationen vor, so dass sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Spezies oft ohne Einschränkung der Genauigkeit reduzieren lässt.

Analog zu der Definition des Amingehaltes lässt sich auch der Wassergehalt $w_{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmen

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{MEA}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CO}_2}} \quad (8)$$

Der Wassergehalt lässt sich bei bekanntem Amingehalt w_{MEA} und bekannter Beladung α über eine Massenbilanz berechnen mit

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - (w_{\text{MEA}} + w_{\text{CO}_2}) \quad (9)$$

und

$$w_{\text{CO}_2} = w_{\text{MEA}} \cdot \alpha \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{MEA}}} \quad (10)$$

folgt

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - w_{\text{MEA}} \cdot \left(1 + \alpha \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{MEA}}}\right) \quad (11)$$

2.1.2. Physikalische Absorption

Die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten erfolgt zunächst physikalisch, wobei die Gaslöslichkeit proportional mit dem Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit ansteigt (Behr et al. 2016, S. 97–99).

Bei der Abtrennung einer Gaskomponente aus einem Gasgemisch durch physikalische Absorption werden in der Regel Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur dieser Gaskomponente erreicht, so dass eine Lösung im Waschmittel als Gas erfolgt. Eine Kondensation beim Übergang des Gases in die Flüssigkeit erfolgt nicht (Sattler 2001, S. 47–51).

Um diesen Zustand beschreiben zu können, wurde die Modellvorstellung einer unendlichen Verdünnung der Gaskomponente in einer idealen Lösung entwickelt. Unter der Voraussetzung, dass der Stoffmengenanteil x_i der Gaskomponente in der Lösung gegen Null geht, gilt dann bei konstanter Temperatur das Henry'sche Gesetz:

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (12)$$

Der Partialdruck p_i einer Gaskomponente i ist demnach ihrem Stoffmengenanteil x_i in einer idealen Lösung proportional. Der Proportionalitätsfaktor H_i wird auch Henry-Konstante genannt und ist von Temperatur, Druck sowie dem Lösemittel (hier Absorbens oder Waschmittel) abhängig. Sie beschreibt die Löslichkeit eines Gases i in einer verdünnten wässrigen Lösung und wird als Verhältnis des Partialdrucks des Gases p_i in der Gasphase zu seiner Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase x_i definiert. In (Majer et al. 2008) wird eine thermodynamische Herleitung der Henry-Konstante vorgestellt, die über diese Definition als Verteilungskoeffizient im Verdampfungsgleichgewicht hinausgeht. In der modernen chemischen Thermodynamik wird die Henry-Konstante H_i^* als limitierendes Verhältnis von Fugazität f_i und Molanteil x_i eines gelösten Gases definiert und hat daher die Einheit eines Drucks.

$$H_i^*(T, p) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \text{ in Pa} \quad (13)$$

Darüber hinaus wird in (Majer et al. 2008) eine erweiterte Gruppenbeitragsmethode zur Bestimmung der Henry-Konstante für CO_2 , CH_4 und H_2S vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen. Besonderes Augenmerk wird auf die Abhängigkeit vom Druck gelegt. Dabei zeigt sich, dass die Abhängigkeit der Henry-Konstante vom Druck erst bei Drücken oberhalb von 10 MPa signifikant ist.

Die Gaskomponente i wird aufgrund von Van-der-Waals-Kräften physikalisch in Lösung gehalten. Die Druckabhängigkeit der Henry-Konstante lässt sich mit der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln H_i}{\partial p}\right)_T = \frac{v_{i,p}}{R \cdot T} \quad (14)$$

beschreiben, wobei $v_{i,p}$ das partielle molare Volumen des gelösten Gases bezeichnet. Die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes ist auf sehr geringe Stoffmengenanteile x_i des Gases in der Lösung beschränkt. Die Abweichungen des realen Verhaltens vom postulierten linearen Zusammenhang werden durch eine Korrektur des Stoffmengenanteils x_i mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_{i,\infty}$ berücksichtigt:

$$p_i = H_i \cdot \gamma_{i,\infty} \cdot x_i \quad (15)$$

Für ein ideales Gemisch ist ferner das Raoult'sche Gesetz gültig

$$p_i = y_i \cdot p \text{ und } p_i = p_{0,i} \cdot x_i \quad (16)$$

Der Partialdruck der Gaskomponente i ist demnach nach Einstellung des Phasengleichgewichts proportional dem Stoffmengenanteil x_i des Gases in der Lösung mit dem auf die Gleichgewichtstemperatur bezogenen Satttdampfdruck $p_{i,0}$ als Proportionalitätsfaktor.

Damit lässt sich nach Einstellung des Gleichgewichts folgender Zusammenhang ableiten:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i \cdot \gamma_{i,\infty}}{p} \quad (17)$$

Ferner gilt

$$p_i = y_i \cdot p \text{ und } p_i = p_{0,i} \cdot x_i \Rightarrow \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_{0,i}}{p} \quad (18)$$

und damit

$$p_{0,i} = H_i \cdot \gamma_{i,\infty} \quad (19)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lassen sich die Henry-Konstanten verschiedener schwerlöslicher Gase in unterschiedlichen Lösemitteln bzw. Waschmitteln ermitteln.

Sind mehrere Gase j an der physikalischen Absorption beteiligt, so werden sie unabhängig voneinander entsprechend ihrem jeweiligen Partialdruck p_j dem Henry-Dalton'schen Verteilungssatz gemäß gelöst:

$$p = \sum_j p_j \text{ und } p_j = H_j \cdot x_j \quad (20)$$

2.1.3. Chemische Absorption

Während die physikalische Absorption ausschließlich auf der Löslichkeit des Gases im Waschmittel beruht, reagiert im Fall der chemischen Absorption das absorbierte Gas noch zusätzlich mit dem Waschmittel bzw. den Waschmittelinhaltsstoffen.

Bei den Gaswäschen, die zur selektiven Entfernung saurer Komponenten wie Kohlendioxid zum Einsatz kommen, werden häufig wässrige Lösungen von Alkanolaminen eingesetzt.

Insbesondere der Einsatz von Monoethanolamin (MEA) ist verbreitet (Böttinger 2005, S. 4) und wird auch bei der Bewertung von neu entwickelten Waschmitteln als Benchmark verwendet (Benquet et al. 2021; Luis 2016; Da Silva und Hoff, K. A. and Svendsen, H. F. 2009).

Bei den Alkanolaminen wird zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen unterschieden. Primäre Alkanolamine sind durch zwei Wasserstoffatome gekennzeichnet, die direkt mit dem charakteristischen Stickstoffatom verbunden sind. Zu diesen gehören z. B. die Amine 2-Aminoethan-1-ol (Bezeichnung nach IUPAC-Nomenklatur) bzw. Monoethanolamin (MEA) und 2-(2-Aminoethoxy) Ethanol bzw. Diglykollamin® (DGA).

Zu den sekundären Aminen gehört Diethanolamin (2-[(2-Hydroxyethyl) amino] ethan-1-ol nach IUPAC), bei dem eine weitere organische Molekülgruppe mit dem Stickstoffatom verbunden ist und damit ein Wasserstoffatom ersetzt.

Methyldiethanolamin (MDEA, 2,2'-(Methylimino)diethanol) ist ein tertiäres Amin, bei dem kein Wasserstoffatom direkt mit dem Stickstoffatom verbunden ist. Die drei Bindungen des Stickstoffs sind hier mit organischen Molekülgruppen besetzt (siehe Abbildung 2).

Bei der Absorption von CO₂ in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen erfolgt zunächst die Dissoziation des Wassers und die Bildung von HCO₃⁻ sowie CO₃²⁻.



Die Protonierung der primären, sekundären oder tertiären Amine nach



verschiebt das Gleichgewicht der Reaktionen 2 und 3 auf die Seite der Produkte HCO₃⁻ und CO₃²⁻, und fördert damit die CO₂-Absorption (Böttinger 2005, S. 4).

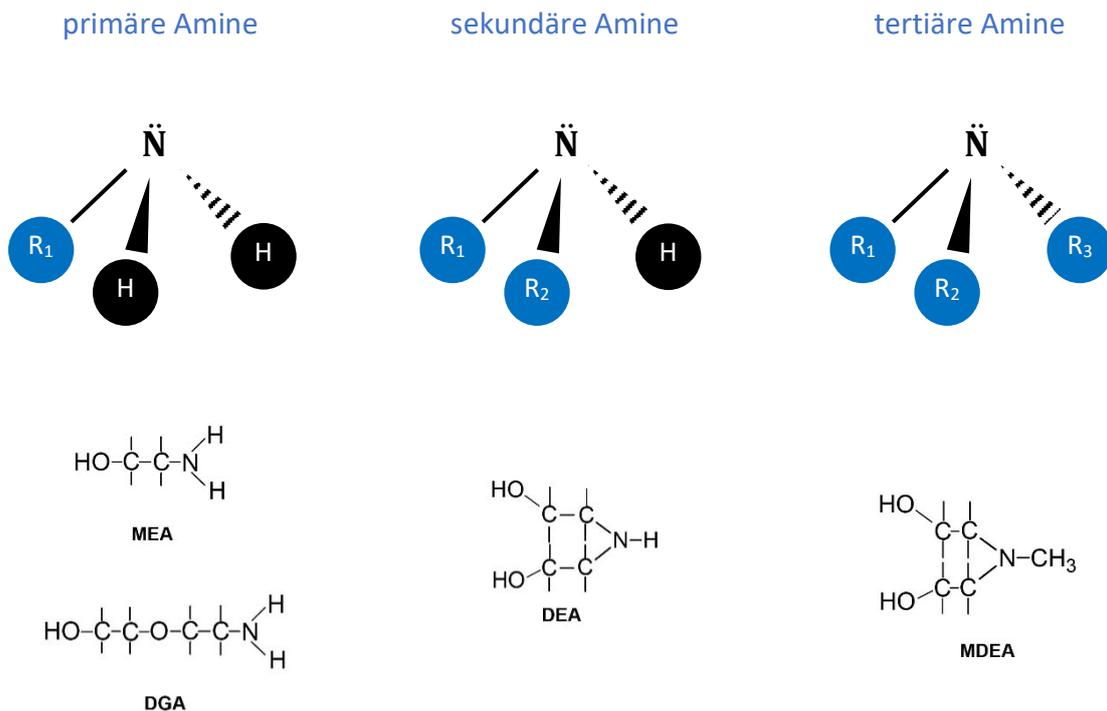
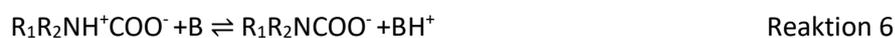


Abbildung 2: Struktur primärer, sekundärer und tertiärer Amine (oben, eigene Darstellung) sowie Strukturformeln einiger Alkanolamine (unten (Kohl, A.L., Nielsen, R.B. 1997))

Bei primären und sekundären Aminen reagiert CO_2 mit dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoff zu einem Carbamat-Ion und begünstigt die CO_2 -Absorption zusätzlich (Böttiger 2005, S. 4).

Tertiäre Amine wie Methyldiethanolamin (MDEA) bilden mit CO_2 kein Carbamat. Das CO_2 reagiert in wässriger Lösung mit MDEA zu Hydrogencarbonat und protoniertem MDEA (Rinker et al. 1996; Bishnoi und Rochelle 2000).

Zunächst bildet sich durch die Reaktion des CO_2 mit dem primären oder sekundären Amin ein Zwitterion (Reaktion 5), das in einer weiteren Reaktion (Reaktion 6) mit der Base B zum Carbamat sowie zur protonierten Base umgesetzt wird. Als Base B können Wasser, das OH^- -Ion sowie das Amin reagieren.



Der Umsatz der Reaktionen 1 bis 7 wird im Gleichgewicht von der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Damit können die molekularen und ionischen Bestandteile der Flüssigphase bestimmt werden. (Notz 2013, S. 22).

Die für aminhaltige Waschmittel charakteristischen Reaktionen 1 bis 7 erhöhen gegenüber der physikalischen Absorption von CO_2 die Aufnahmekapazität des Waschmittels signifikant und beschleunigen zusätzlich den Stoffübergang in das Waschmittel hinein. Dies ist auf die unmittelbare Reaktion des CO_2 in der Phasengrenzschicht und den daraus resultierenden Konzentrationsgradienten zurückzuführen. Die chemische Bindung zwischen der abzutrennenden Gaskomponente und dem chemischen Absorptionsmittel ist reversibel, so dass das Absorptionsmittel regeneriert und die abgeschiedene Gaskomponente desorbiert werden kann. Der Energieaufwand für die Regeneration des Waschmittels (Desorption) hängt von der Stärke der chemischen Bindung ab (Notz 2013, S. 17).

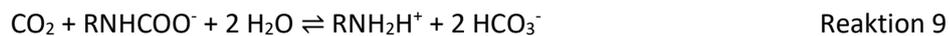
Aufgrund seiner Bedeutung als Referenzwaschmittel wird in dieser Arbeit das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ untersucht. Die Beladung α des Waschmittels mit CO₂ wird zur Beschreibung von physikalischen und chemischen Vorgängen in der Flüssigphase als Verhältnis der Stoffmenge an CO₂ bezogen auf die Stoffmenge des unreaktierten Amins, hier MEA, angegeben.

Je nach Beladung α des Waschmittels MEA dominieren nachfolgende Reaktionsgleichungen (Aboudheir et al. 2003):

$\alpha \leq 0,5$ mol CO₂ (mol MEA)⁻¹:



$0,5 < \alpha < 0,7$ mol CO₂ (mol MEA)⁻¹:



mit R: C₂H₄OH

Die Reaktionen 8 und 9 stellen dabei eine Kombination der Reaktionen 1 bis 7 dar.

Einen vergleichbaren Reaktionsmechanismus zeigt 2-(2-Aminoethoxy) ethanol (auch Diglykolamin®-DGA). DGA weist gegenüber MEA eine geringere Korrosivität und Viskosität sowie höhere Waschmittelstabilität auf und kann daher in wässriger Lösung bis zu einem Massenanteil von 60 %- eingesetzt werden (Huntsman Corporation 2005). Dadurch erhöht sich die Abscheideleistung für CO₂ gegenüber einer typischen MEA-Massenkonzentration von 15 – 30 % deutlich.

Zu den aminhaltigen Waschmitteln gehören neben den oben erwähnten Alkanolaminen, Aminosäuresalze, sterisch gehinderte und zyklische Amine in wässriger Lösung.

Untersuchungen zum Einfluss der Struktur des Waschmittels auf dessen Reaktivität in Bezug auf CO₂ sind beispielsweise von (Aronu 2009; Singh 2007; Da Silva und Svendsen; Da Silva und Hoff, K. A. and Svendsen, H. F. 2009) durchgeführt worden.

Zur CO₂-Abscheidung werden wässrige Lösungen der Kaliumsalze von Glycin, Sarcosin, β -Alanin, Prolin, Arginin, der Glutaminsäure, der Aminosulfonsäure Taurin und anderer Aminosäuren verwendet. Vorteilhaft ist der geringe Dampfdruck, die hohe Stabilität gegenüber der Sauerstoffoxidation bei hoher Reaktivität bezüglich CO₂ (Portugal et al. 2007; Portugal et al. 2009; Feron und Asbrock 2005; Ayoub et al. 2018; Majchrowicz et al. 2009; Majchrowicz 2014).

Sterisch gehinderte Amine sind generell primäre oder sekundäre Amine, die bei der CO₂-Absorption keine stabilen Carbamate bilden. Charakteristisch ist es, dass an einer Aminogruppe eine große Alkylgruppe angelagert ist. Bei der Reaktion mit CO₂ entsteht vor allem Bicarbonat, wobei intermediäres Carbamat wieder in Bicarbonate umgewandelt wird. Sterisch gehinderte Amine wie 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) weisen gegenüber Alkanolaminen wie MEA eine höhere Absorptionskapazität bei niedrigerem Energiebedarf für die Regeneration auf. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Absorption von CO₂ niedriger als beispielsweise bei MEA. (Sakwattanapong et al. 2009; Bishnoi 2000, S. 43–47).

Unter zyklischen Aminen werden Piperazin und seine Derivate wie 2-Methyl-Piperazin, 2-(1-Piperazinyl)-Ethylamin verstanden. In (Singh 2007) werden für Piperazin Absorptionskapazitäten von 1,22 mol CO₂/mol Amin angegeben, für 2-(1-Piperazinyl)-Ethylamin sogar Werte von 1,81 mol CO₂/mol Amin. Piperazin ist daher in niedrigen Konzentrationen aufgrund seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit sowie Absorptionskapazität in verschiedenen Untersuchungen als Promoter für die Absorption von CO₂ in Gemischen mit Alkanolaminen wie MEA (Dang und Rochelle 2001) sowie MDEA (Bishnoi und Rochelle 2002; Bishnoi 2000, S. 43–47) im Gespräch. In (Aronu et al. 2009) wird auch von einer verbesserten Absorptionskapazität für

CO₂ bei Mischungen von Piperazin und AMP berichtet. Nach Untersuchungen von (Rochelle et al. 2008) ist Piperazin ferner auch weniger einer thermischen und oxidativen Degradation ausgesetzt als MEA.

Die oben genannten Eigenschaften von Piperazin haben in den vergangenen Jahren zu intensiven Entwicklungsarbeiten zur Nutzung von Piperazin oder Waschmittelgemischen mit Piperazin zur CO₂-Abscheidung geführt (Suresh Babu und Rochelle 2021; Freeman et al. 2014; Pun et al. 2018; Otitoju et al. 2021; Abreu und Rochelle 2021; Closmann et al. 2021; Gaspar et al. 2016). In (Yuan und Rochelle 2019) wird von Waschmittelgemischen von Piperazin (5 Mol kg⁻¹ Lösemittel), Wasser und einem physikalischen Waschmittel wie Sulfolan oder Imidazol berichtet. Dabei zeigt sich, dass durch die Substitution von Wasser durch die beiden physikalischen Waschmittel das Ausfällen von Piperazin auch bei CO₂-Beladungen von 0,15 bis 0,45 mol CO₂ mol⁻¹ vermieden wird.

Es werden auch Waschmittelgemische (englisch: blends) verwendet, wobei man sich den gegenüber primären und sekundären Alkanolaminen geringen Absorptionswärmebedarf des einen Waschmittels (z.B. MDEA oder AMP) zunutze macht, um den Energiebedarf zur Regeneration im Desorber zu mindern. Durch weitere Komponenten wie z.B. Piperazin oder MEA wird gleichzeitig eine hohe Absorptionsrate und Selektivität für CO₂ erzielt. Wässrige Waschmittelgemische von MDEA mit geringen Anteilen (maximal 15 % Massenanteile) an MEA werden beispielsweise als aktiviertes MDEA (aMDEA) kommerziell vertrieben. (Weiland 2018; Bishnoi 2000, S. 47–52; Mandal et al. 2001; Idem et al. 2009; Dey und Aroonwilas 2009; Sakwattanapong et al. 2009; Derks 2006). Auch Gemische anderer Waschmittel wie AMP mit Piperazin (Benquet et al. 2021) werden eingesetzt. Bei verschiedenen proprietäre Waschmittelgemische wie CAN-SOLV™ (Tednes et al. 2021) oder OASE blue™ (Moser et al. 2018) ist die Zusammensetzung im Detail nicht bekannt.

Auch Waschmittelgemische, die im beladenen, CO₂-reichen Zustand zwei Phasen bilden bzw. zu einer Fällungsreaktion neigen, sind Gegenstand von Forschungsarbeiten (Aronu et al. 2019). Neuere Entwicklungen betreffen Waschmittel basierend auf Aminosäuresalzen, bei denen es bei Beladung mit CO₂ zu Fällungsreaktionen und damit zu einer Aufkonzentration in einem Teilstrom des Waschmittels kommt (Sanchez-Fernandez et al. 2013; Feron und Asbrock 2005; Majchrowicz et al. 2009; Majchrowicz 2014). Durch die Phasenbildung bzw. die Fällung reichert sich in einer Phase CO₂ an, während der Rest des Waschmittels weiterhin eine hohe Aufnahmekapazität für CO₂ zur Verfügung stellt. Der mit CO₂ hoch beladene Waschmittelteilstrom kann aufgrund seines geringeren Anteils mit reduziertem Energieeinsatz regeneriert werden. Das ist im Wesentlichen auf eine Reduktion des Energiebedarfs zur Waschmittelaufheizung zurückzuführen (Feron und Asbrock 2005).

Neuere Entwicklungen befassen sich mit der vollständigen oder anteiligen Substitution des enthaltenen Wassers durch Aminosilikone, Alkohole und andere organische Lösemittel (Chowdhury et al. 2021; Chowdhury et al. 2019; Alkhatib et al. 2021; Adeyemi et al. 2021). Ziel der Entwicklungsarbeiten ist vor allem eine Reduzierung des Energiebedarfs für die Regeneration des Waschmittels, der bei wässrigen Waschmitteln durch die hohe spezifische Wärmekapazität des Wassers dominiert wird. Dabei werden die Potenziale dieser neuen Generation an Waschmitteln für die CO₂-Abscheidung aufgrund ihrer mit der CO₂-Beladung zunehmenden Viskosität kontrovers diskutiert (Just et al. 2021).

Bei der Beurteilung der Eignung von Waschmitteln oder Waschmittelgemischen für die CO₂-Absorption dient in der Regel eine wässrige Lösung von Monoethanolamin mit einem Massenanteil von 30 % als Referenz (Benquet et al. 2021; Koeijer et al. 2021; Da Silva und Hoff, K. A. and Svendsen, H. F. 2009; Alkhatib et al. 2021; Apaiyakul et al. 2021; Garcia et al. 2021).

Degradation

Durch die Reaktion mit weiteren Gaskomponenten wie SO_x , NO_x , Sauerstoff und Partikeln sowie Zersetzungsreaktionen, können sich Abbauprodukte bilden. Diese senken sukzessive die CO_2 -Aufnahmekapazität des Waschmittels. Darüber hinaus begünstigen sie gegebenenfalls die Korrosion und verändern die Fließeigenschaften des Waschmittels. Für die CO_2 -Abscheidung in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen sind die thermische, die CO_2 -induzierte, die oxidative sowie die säureinduzierte Degradation von Bedeutung. (Braakhuis et al. 2022; Fredriksen und Jens 2013; Davis und Rochelle 2009; Goff und Rochelle 2004; Strazisar et al. 2003; Epp et al. 2011)

Umfangreiche Untersuchungen zum Degradationsgeschehen in MEA sind von (Strazisar et al. 2003) durchgeführt worden. Durch Neutralisationsreaktionen mit starken Säuren kann es in den basischen Waschmitteln zur Bildung von thermisch stabilen Salzen aus Präkursoren wie SO_x und NO_x kommen (Thompson et al. 2014; Moser et al. 2018; Hatcher et al. 2020).

Durch die CO_2 -Abscheidung in MEA bildet sich u. a. Hydroxyethylethylendiamin (HEED), das einerseits sehr korrosiv ist, andererseits mit MEA eine Polymerisationsreaktion einleitet und zur Bildung langer Ketten von Ethylendiaminen (Ethan-1,2-diamin) führt.

Initiiert durch Sauerstoff im Abgas und die daraus resultierende Säurebildung können in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen Komplexbildner entstehen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff sinkt der pH-Wert im Absorber und führt zum Abbau der eingesetzten Amine z.B. zu Essigsäure. Schließlich entsteht beispielsweise Ethylendiamintetraacetat (EDTA). EDTA bildet als organischer Komplexbildner stabile Verbindungen mit Metallionen wie z.B. Eisen und leitet damit Korrosionsvorgänge ein. Im Desorber wird Eisen abgeschieden, EDTA jedoch bleibt in der Waschlösung, in der es sich anreichert und damit die Korrosionsproblematik verschärft.

Die oxidative Degradation von Alkanolaminen und Piperazin wurde mehrfach untersucht. (Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Saiwan, C. 2006) vergleichen und bewerten verschiedene Analyseverfahren zur Untersuchung der oxidativen Abbauprodukte (GC-MS, HPLC-RID, CE-DAD). Sie liefern eine ausführliche Liste mit über 30 Abbauprodukten (z. B. Carboxylate, stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe) und stellen deren Konzentration in der Messlösung als Funktion der Reaktionszeit des Amins mit Sauerstoff dar. (Sexton und Rochelle 2006) untersuchen den oxidativen Abbau von MEA und Piperazin in Sauerstoff mit und ohne Inhibitor.

Eine Degradationsstudie zum Einfluss von Temperatur, CO_2 und O_2 auf verschiedene Alkanolamine, Diamine (N, N'-Dimethylpiperazin) und Triamine wird in (Lepaumier et al. 2009) vorgestellt. Von (Davis und Rochelle 2009) werden Ergebnisse zur thermischen Degradation von MEA unter Desorptionsbedingungen und der Bildung charakteristischer Degradationsprodukte beschrieben.

Einen Überblick über den Einfluss von Degradationsprodukten auf das Betriebsverhalten von Gaswäschen geben (Dux und Schallert 2016; Isogai et al. 2021; Thompson et al. 2014; Veronezi Figueiredo et al. 2021; Read et al. 2019; Preston et al. 2018; Koeijer et al. 2021; Khakharia et al. 2015; Hume et al. 2021). Mit den Nachweis von Degradationsprodukten befassen sich (Vevelstad und Svendsen 2016; Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Saiwan, C. 2006; Puxty et al. 2020; Languille et al. 2021; Reynolds und Verheyen 2018). Bei längeren Einsatzzeiten des Waschmittels ist mit einem Anstieg der Konzentration an Degradationsprodukten sowie einer Veränderung der Fluideigenschaften zu rechnen, so dass eine Waschmittelanalytik auch Hinweise auf einen notwendigen Austausch oder eine erforderliche Aufbereitung geben kann.

Stoffdaten

Zur Beschreibung des Wärme- und Stoffaustauschs in Absorptions- und Desorptionskolonnen sind Stoffdaten der reaktiven Phasen wie die Fluidichte, die Viskosität, die Oberflächenspannung, die spezifische Wärmekapazität sowie weitere Parameter relevant. Auch auf die optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Fluids und damit die spektroskopische Bewertung des Stoffsystems haben diese und weitere Stoffeigenschaften wie z.B. der Brechungsindex (Brechzahl) einen maßgeblichen Einfluss.

Dabei bilden die experimentell erhobenen Daten auch die Grundlage zur Validierung von Modellierungsansätzen, wie sie zur Vorhersage des Verdampfungsgleichgewichts oder zur Prozesssimulation von Gaswäschen eingesetzt werden (siehe Kapitel 4.4).

Für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ liegen umfangreiche experimentelle Daten zur Dichte sowie zur Viskosität in der Literatur vor.

In (Weiland et al. 1998) werden experimentelle Daten von wässrigen Lösungen der Alkanolanamine MEA, DEA und MDEA bei der Beladung mit CO₂ (0 bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ Amin) bei 25 °C angegeben. Sowohl Dichte als auch Viskosität nehmen mit der Beladung zu. Auf dieser Datenbasis und weiteren Literaturdaten wird eine Korrelation zur Vorhersage der Dichte ρ und Viskosität als Funktion der Aminkonzentration, der CO₂-Beladung sowie der Temperatur hergeleitet. Für die Dichte ρ in g/cm³ des ternären Systems MEA-H₂O-CO₂ ergibt sich damit

$$\rho = \frac{x_{\text{MEA}}M_{\text{MEA}} + x_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2}M_{\text{CO}_2}}{V} \quad (21)$$

mit dem molaren Volumen V der Lösung und x_i sowie M_i dem Stoffmengenanteil bzw. der molaren Masse von MEA, H₂O und CO₂. Dieser Zusammenhang wird für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ für Beladungen bis 0,6 mol CO₂ (mol MEA)⁻¹ und bis zu 398 K zur Anwendung empfohlen und deckt damit das für den technischen Betrieb einer CO₂-Gaswäsche relevanten Bereich ab. Dabei ist das molare Volumen V in cm³/mol des reaktiven Waschmittelsystems definiert als

$$V = x_{\text{MEA}}V_{\text{MEA}} + x_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2}V_{\text{CO}_2} + x_{\text{MEA}}x_{\text{H}_2\text{O}}V^* + x_{\text{MEA}}x_{\text{CO}_2}V^{**} \quad (22)$$

Für das molare Volumen V_{MEA} in cm³/mol wird eine Korrelation in Abhängigkeit von der Temperatur in Kelvin nach

$$V_{\text{MEA}} = \frac{M_{\text{MEA}}}{aT^2 + bT + c} \quad (23)$$

verwendet. Das molare Volumen V^{**} , das der Interaktion von CO₂ und MEA unterworfen ist, ergibt sich aus:

$$V^{**} = d + e \cdot x_{\text{MEA}} \quad (24)$$

Angegeben werden auch die Parameter für die Dichte-Korrelation, die auszugsweise für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ in Tabelle 1 aufgeführt werden.

Tabelle 1: Parameter für die Dichte-Korrelation des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ (Weiland et al. 1998)

Parameter	Wert
a	$-5,35162 \cdot 10^{-7}$
b	$-4,51417 \cdot 10^{-4}$
c	1,19451
d	0
e	0
M	61,09
V _{CO2}	0,04747
V*	-1,8218

Für die Dichte einer mit CO₂-beladenen wässrigen MEA-Lösung gibt auch (Hartono et al. 2014) Korrelationen an. Ausgehend von der Dichte der unbeladenen, binären Lösung

$$\rho_{\text{unbeladen}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{MEA}}M_{\text{MEA}}}{V^E + \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{x_{\text{MEA}}M_{\text{MEA}}}{\rho_{\text{MEA}}}} \quad (25)$$

mit einem polynominalen Fit des molaren Exzess-Volumens V^E

$$V^E = (k_1 + k_2t + k_3x_{\text{MEA}} + k_4x_{\text{MEA}}^2) \cdot x_{\text{MEA}}x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-6} \quad (26)$$

mit den Parametervektoren k_i, lässt sich die Dichte der beladenen MEA-Lösung nach

$$\rho_{\text{beladen}} = \frac{\rho_{\text{unbeladen}}}{1 - w_{\text{CO}_2} \cdot (1 - \Phi)} \quad (27)$$

bestimmen. Dabei ergeben sich

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{\alpha x_{\text{MEA}}M_{\text{CO}_2}}{x_{\text{MEA}}M_{\text{MEA}} + (1 - x_{\text{MEA}} - \alpha x_{\text{MEA}}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha x_{\text{MEA}}M_{\text{CO}_2}} \quad (28)$$

und die Volumenexpansion Φ durch CO₂ zu

$$\Phi = \frac{\alpha a_1 x_{\text{MEA}} + a_2 x_{\text{MEA}}}{a_3 + x_{\text{MEA}}} \quad (29)$$

mit $a_1 = 0,29 \pm 0,05$, $a_2 = 0,18 \pm 0,02$ und $a_3 = 0,66 \pm 0,03$. Zur Validierung werden eigene experimentelle Daten (0 bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA, 20 bis 80 °C) sowie Literaturdaten herangezogen. In (Hartono et al. 2014) werden darüber hinaus neben Messungen und Korrelationen für die Viskosität auch Messungen für die Absorption von N₂O und daraus abgeleitete Henry-Konstanten für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ bei unterschiedlichen Beladungen und Temperaturen angegeben.

Erkennbar ist der Aufwand zur analytischen Beschreibung von Korrelationen für die Dichte und weitere Stoffdaten aufgrund des nichtidealen Verhaltens des reaktiven Waschmittelgemisches MEA-H₂O-CO₂ hoch und erfordert umfassende experimentelle Daten zur Validierung.

Die Arbeit von (Amundsen et al. 2009) stellt experimentelle Daten zur Dichte ρ sowie dynamischen Viskosität η für MEA-H₂O-CO₂ zur Verfügung. Dabei beträgt der Massenanteil an MEA 20, 30 bzw. 40 % und die Beladung α liegt zwischen 0 und 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA. Die Temperatur wird zwischen 25 und 80 °C variiert. Die Daten bestätigen, dass sowohl Dichte als auch Viskosität bei allen Temperaturen mit der Beladung α signifikant ansteigen. Der Vergleich mit den von (Weiland et al. 1998) gefundenen Korrelationen

zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung mit geringen Abweichungen, die mit der Aminkonzentration, der Beladung α sowie der Temperatur ($\leq 1,1\%$ @ 25 °C und $\leq 1,6\%$ @ 80 °C) zunehmen.

(Han et al. 2012) untersuchen den Temperatureinfluss auf die Dichte (298,15 bis 413,15 K) sowie die Oberflächenspannung des Systems MEA-H₂O-CO₂. Festgestellt wird eine Zunahme der Dichte mit zunehmender Beladung α (bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) sowie eine Abnahme mit zunehmender Temperatur. Der Einfluss der Beladung auf die Dichte steigt ferner mit der Konzentration des Amins (30 bis 50 % Massenanteil). Darüber hinaus wird eine Korrelation zur Bestimmung des Exzess-Volumens einer wässrigen MEA-Lösung über eine Regression der Redlich-Kister-Gleichung vorgestellt, die eine lineare Temperaturkorrektur beinhaltet. Dieser Ansatz wird auf die von (Weiland et al. 1998) vorgeschlagene Korrelation der Dichte nach Formel (21) und (22) angewandt, um V_{CO_2} , V^* , d und e durch eine Regression zu bestimmen. Die Übereinstimmung dieser Korrelation mit angepassten Parametern mit den experimentellen Daten für die Dichte einer MEA-H₂O-CO₂-Lösung ist im gesamten untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich gut, mit einer mittleren Abweichung von 3,8 kg m⁻³.

Eine Erweiterung der Arbeiten von (Han et al. 2012) auf Konzentrationen des MEA zwischen 20 und 70 % Massenanteil bei Temperaturen zwischen 303,15 und 333,15 K stellt (Jayarathna et al. 2013c) vor. Der Vergleich experimenteller Daten mit den Ergebnissen der Dichtekorrelation mittels angepasster Parameter ergibt für die Dichte einer MEA-H₂O-CO₂-Lösung geringe Abweichungen von 0,91 bis 2,03 kg m⁻³. Der Ansatz wird von (Jayarathna et al. 2013b) auf 80 % Massenanteil von MEA und den Temperaturbereich 303,15 und 343,15 K erweitert. Auch für die Oberflächenspannung enthalten (Jayarathna et al. 2013c; Jayarathna et al. 2013b) experimentelle Daten und Korrelationen.

Daten zur dynamischen Viskosität für MEA-H₂O-CO₂ für einen Massenanteil an MEA bis 50 % und Temperaturen von 20 bis 150 °C bei Beladungen bis 0,5 mol CO₂ / mol MEA finden sich in (Arachchige et al. 2019). Die dynamische Viskosität steigt mit der Beladung und sinkt mit steigender Temperatur. Die experimentellen Daten werden mit Literaturdaten sowie Daten aus der Korrelation von (Weiland et al. 1998) verglichen. Während sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die dynamische Viskosität aus (Amundsen et al. 2009) ergibt, sind die korrelierten Werte nach (Weiland et al. 1998) tendenziell zu hoch.

(Karunarathne et al. 2019) untersucht die Veränderungen von Dichte und Viskosität bei der CO₂-Absorption in einer Pilotanlage. Die Untersuchungen werden mit einer MEA-H₂O Lösung bei der CO₂-Beladung (0,213 bis 0,425 mol CO₂/mol MEA) im Temperaturbereich von 15 bis 35 °C durchgeführt. Für jeweils drei Waschmittelproben am Kopf und Sumpf der Absorptionskolonne werden die Vorhersagen basierend auf den Korrelationen von (Weiland et al. 1998) und (Hartono et al. 2014) mit experimentellen Daten verglichen. Die Abweichungen der Vorhersagen betragen für die Dichte jeweils weniger als 1 % von den experimentellen Daten. Die Ergebnisse der Korrelationen von (Weiland et al. 1998) und (Hartono et al. 2014) für die Viskosität weichen hingegen bis zu 10 % ab.

(Karunarathne et al. 2020a) beschreibt die Anwendung künstlicher neuronaler Netze (KNN) zur Vorhersage von Stoffdaten. Die KNN werden mit Daten zur Dichte und Viskosität von MEA-H₂O, MEA-H₂O-CO₂ sowie MEA-AMP-H₂O-CO₂ trainiert und die erhaltenen Ergebnisse mit den Vorhersagen mit denen oben genannter Korrelationen verglichen. Für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ werden experimentelle Daten für die Dichte und Viskosität für 30 bis 50 % Massenanteil MEA, CO₂-Beladungen bis 0,548 mol CO₂ mol⁻¹ MEA und 293,15 bis 353,15 K angegeben. Zum Training des Modells mit KNN werden die Temperatur sowie die Stoffmengenanteile der Lösung als Input verwendet und jeweils ein einzelnes Outputsignal (Dichte oder Viskosität) zugeordnet. Für das Training werden 70 % der zuvor experimentell ermittelten Stoffdaten verwendet, die restlichen Daten werden zu gleichen Teilen zur Validierung des Modells sowie für den Vergleich mit den Korrelationen nach (Weiland et al. 1998) und (Hartono et al. 2014) verwendet. Die Aufteilung des Datensatzes erfolgt zufällig. Für das trainierte KNN wird eine mittlere relative Abweichung von

0,12 % von den experimentellen Daten erreicht. Die Anwendung der Korrelationen von (Han et al. 2012) bzw. (Hartono et al. 2014) ergeben für den gleichen Datensatz Abweichungen von 0,4 bzw. 0,3 %.

(Karunarathne et al. 2020c) befassen sich in ihrem Review mit den veröffentlichten experimentellen Daten zur Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂. Dabei werden die experimentellen Herausforderungen, die sich insbesondere bei der Bestimmung physikalischer Eigenschaften der wässrigen MEA-Lösungen bei hohen Beladungen und Temperaturen durch Verdampfung von MEA bzw. CO₂-Desorption ergeben können, hervorgehoben. Die Einflussfaktoren auf die Messunsicherheit werden dargestellt. Betrachtet wird auch, inwieweit die von verschiedenen Forschergruppen entwickelten empirischen und halbempirischen Korrelationen zur genauen Vorhersage der Dichte und weiterer Eigenschaften geeignet sind. Festgestellt wird beim Vergleich mit experimentellen Daten für eine beladene MEA-Lösung mit 0,3 g MEA g⁻¹ aus verschiedenen Literaturquellen, dass die Vorhersage mit allen Korrelationen mit einer hohen Genauigkeit gelingt. Die Abweichungen betragen weniger als 1 %.

Die Löslichkeit von CO₂ in Alkanolaminlösungen ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Der überwiegende Teil der experimentellen Gleichgewichtsdaten bezieht sich auf die Löslichkeit von CO₂ in binären Gemischen von Wasser und einem Amin. Eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Arbeiten zur Löslichkeit von CO₂ in wässrigen Gemischen mit MEA, DEA, DGA und MDEA wird in der Arbeit von (Weiland et al. 1993) gegeben. Darüber hinaus findet man verschiedene experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von CO₂ in Gemischen z. B. von CO₂ in MEA/MDEA/H₂O sowie in DEA/MDEA/H₂O (z.B. (Austgen et al. 1991a), CO₂ in MEA/MDEA (Jou et al. 1994) sowie (Shen, K.-P. und Li, M.-H. 1992)). Eine Literaturübersicht über VLE-Messungen unter anderem im System MEA-H₂O-CO₂ enthält (Böttlinger 2005, S. 7).

Mit der experimentellen Bestimmung des Absorptionsgleichgewichts von CO₂ in wässrigen Lösungen von MEA befassen sich unter anderem (Lee et al. 1976; Lee et al. 1974; Li und Shen 1992; Jou et al. 1995; Tong et al. 2012; Aronu et al. 2011a; Aronu et al. 2011b; Xu und Rochelle 2011; Hartono et al. 2014; Jayarathna et al. 2013a; Idris et al. 2014).

(Jayarathna et al. 2013a) befassen sich mit der experimentellen Bewertung der Genauigkeit bei Messungen des Absorptionsgleichgewichts und geben auch eigene Messungen des CO₂-Partialdrucks bei der Beladung einer wässrigen MEA-Lösung mit 0,3 g g⁻¹ an. Diese Messwerte werden unter Berücksichtigung der ermittelten Messgenauigkeit für den CO₂-Partialdruck sowie die CO₂-Beladung mit den Ergebnissen der oben genannten Literaturquellen verglichen. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten untereinander. Festgestellt wird jedoch auch, dass es insbesondere bei Beladungen ab 0,35 mol CO₂ mol⁻¹ MEA zum Teil zu signifikanten Abweichungen kommt. Die Messgenauigkeit wird für die Arbeiten von (Shen, K.-P. und Li, M.-H. 1992; Tong et al. 2012; Jou et al. 1995; Aronu et al. 2011b) als vergleichbar mit der von (Jayarathna et al. 2013a) ermittelten angenommen. Es wird geschlossen, dass das gewählte experimentelle Vorgehen unmittelbar einen Einfluss auf das Absorptionsgleichgewicht hat. Dies wird darin begründet, dass die besten Übereinstimmungen erzielt werden, wenn sich der Versuchsaufbau gleicht und jeweils dieselben Nachweismethoden (Gaschromatografie oder Titration) zur Bestimmung des Partialdrucks bzw. der Beladung verwendet werden. Dies gilt auch für die Arbeiten von (Jou et al. 1995) sowie (Tong et al. 2012), die eine hohe Übereinstimmung untereinander aufweisen. Auch die Ergebnisse von (Aronu et al. 2011b) und (Jayarathna et al. 2013a) stimmen gut überein. Beide Arbeiten werden mit den gleichen Nachweismethoden sowie vergleichbarem Versuchsaufbau durchgeführt.

Zur Erstellung von Energiebilanzen für die CO₂-Wäsche werden die spezifischen Wärmekapazitäten der gasförmigen Komponenten, des eingesetzten Lösungsmittels oder Gemisches sowie die AbsorptionSENTHALPIE (Absorptionswärme, Lösungswärme) benötigt.

Die spezifische Wärmekapazität bzw. Enthalpie der Gasphase kann in dem für die Absorption und Desorption relevanten Zustandsbereich mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung und den Idealgaswerten

mit guter Genauigkeit ermittelt werden. Die Bestimmung der entsprechenden Werte für die Flüssigphase ist hingegen aufwändig.

Die Berechnung der Enthalpien in der Waschlösung setzt die Kenntnis der Konzentration, der Bildungsenthalpien und spezifischen Wärmekapazitäten aller relevanten Spezies, insbesondere der Ionen in der Flüssigkeit voraus. Diese Daten sind nur vereinzelt verfügbar. Zugänglich sind in der Regel experimentell ermittelte, pauschale kalorische Daten wässriger Lösungen von Alkanolaminen.

Experimentelle Daten für die spezifische Wärmekapazität c_p von wässrigen Lösungen von MEA, DEA und MDEA sowie den wässrigen Gemischen von MDEA-MEA und MDEA-DEA sind in (Weiland et al. 1997) für 25 °C angegeben. Für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ sind Werte für 10 bis 40 % Massenanteil MEA und eine CO₂-Beladung bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA verfügbar. Die spezifische Wärmekapazität nimmt mit steigender MEA-Konzentration und Beladung ab, wobei der Einfluss der Beladung mit der Aminkonzentration zunimmt.

Die Absorptionswärme des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ setzt sich aus den Beiträgen der Reaktion 8 und Reaktion 9 sowie der Lösungswärme von CO₂ in der wässrigen MEA-Lösung zusammen. Sie lässt sich durch kalorimetrische Untersuchungen messen oder aus VLE-Daten über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\left[\frac{\partial \ln p_{\text{CO}_2}}{\partial (1/T)} \right]_{p,x} = \frac{\Delta H_{\text{abs}}}{R} \quad (30)$$

schätzen (Jonassen et al. 2014). Für wässrige Lösungen von MDEA wird die Absorptionswärme in (Jonassen et al. 2014) als Funktion der CO₂-Beladung bei Temperaturen von 313, 353 und 393 K in einem Kalorimeter bestimmt. Dabei wird gefunden, dass die Absorptionswärme, insbesondere bei niedrigen Beladungen, von der Temperatur abhängt.

Weitere Messwerte für die Absorptionswärmen als Funktion der Amin- und der CO₂-Konzentration findet man z. B. in (Carson, J. K., Marsh, K. N., Mather, A. E. 2000) (MEA, DEA, MDEA, MEA/MDEA bei 25 °C, unendliche Verdünnung), (Christensen, S. P., Christensen, J. J., Izatt, R. M. 1986) (DGA 15 – 150 °C), (Kim, I., Svendsen, H. F. 2007) (MEA, 40 – 120 °C), (Oscarson, J. L., van Dam, R. H., Christensen, J. J., Izatt, R. M. 1989) (DEA, 25 – 125 °C) sowie (Merkley, K. E., Christensen, J. J., Izatt, R. M. 1987) (MDEA, 15 – 150 °C).

In (Xu und Rochelle 2011) wird die Absorptionswärme von CO₂ in wässrigen Lösungen von MEA und anderen Aminen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Verwendet werden empirische Modelle, die die CO₂-Löslichkeit in Aminlösungen bei 40 bis 160 °C vorhersagen. Die Absorptionswärme von MEA wird mit 71 kJ mol⁻¹ vorhergesagt und zeigt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Ferner schließen die Autoren, dass die Aminkonzentration keinen offensichtlichen Einfluss auf die CO₂-Löslichkeit hat, so dass zur Entwicklung des empirischen Modells Daten aus Experimenten mit MEA-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen (3,5 bis 13 mol MEA kg⁻¹ H₂O) verwendet werden (Xu und Rochelle 2011, S. 122).

Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert wird, hat die Brechzahl n einen signifikanten Einfluss auf die Intensität von Raman-Banden, so dass die verfügbare Literatur nachfolgend dargestellt wird. Die Brechzahl n beschreibt den Einfluss eines durchstrahlten Mediums M auf die Wellenlänge λ_M und die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_M des durchstrahlenden Lichts. Er ist definiert als

$$n = \frac{c_0}{c_M} \quad (31)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 und im untersuchten Medium c_M .

Die Brechzahl ist dabei von der Wellenlänge λ der anregenden Lichtquelle abhängig. Typischerweise wird zur Bestimmung der Brechzahl das Licht einer Natrium-Dampfampe mit einer Wellenlänge von 589 nm (λ_D) verwendet. Für viele Medien liegen z. B. bei den Anbietern von Refraktometern tabellierte Werte für n_D aus Messungen bei dieser Wellenlänge und einer Referenztemperatur (20 °C) vor.

Da die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 für alle Wellenlängen $\lambda_{0,j}$ konstant ist, ergibt sich daraus

$$c_0 = \lambda_{0,D} \cdot \nu_D \Leftrightarrow c_0 = \lambda_{0,j} \cdot \nu_j \quad (32)$$

mit der Frequenz ν_j . Damit gilt für die Brechzahl n_j bei Verwendung einer Lichtquelle mit der Wellenlänge λ_j

$$n_j = \frac{\lambda_{0,j} \cdot \nu_j}{\lambda_{M,j} \cdot \nu_j} = \frac{\lambda_{0,j}}{\lambda_{M,j}} \quad (33)$$

Die Frequenz ν_j bleibt bei der Lichtbrechung in einem Medium unverändert, da für die Energie der Photonen E_j einer anregenden Lichtquelle mit einer Wellenlänge λ_j gilt

$$E_j = h \cdot \nu_j = \text{const.} \quad (34)$$

(Razavizadeha S.A. et al. 2017) befassen sich mit der Messung von Dichte ρ , Viskosität η und Brechzahl n_D von Diethanolamin (DEA), Methyldiethanolamin (MDEA) und Wasser. Dabei werden sowohl Daten der Reinstoffe sowie der binären und ternären Mischungen bei 288,15 bis 323,15 K und das molare Exzess-Volumen V^E durch den Vergleich der experimentellen Daten, mit denen einer idealen Lösung ermittelt. Beschrieben wird, dass die Brechzahl n_D mit zunehmender Aminkonzentration (DEA, MDEA bzw. DEA+MDEA) ansteigt. Hingegen nimmt die Brechzahl bei steigender Temperatur bei allen untersuchten Stoffsystemen ab.

(Tseng und Thompson 1964) enthält Daten zur Brechzahl n_D und zur Dichte ρ für wässrige Lösungen der Amine MEA, DEA und Triethanolamin (TEA) im Konzentrationsbereich von 0 bis 1 g g⁻¹ und bei Temperaturen von 20, 25 und 30 °C.

Daten zur Brechzahl einer wässrigen MDEA-Lösung bei 298,15 bis 338,15 K finden sich in (Muhammad et al. 2008). Beschrieben wird auch eine Korrelation zur Berücksichtigung der Temperatur T nach

$$n_D = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (35)$$

mit Angaben zu den Parametern A_0 , A_1 und A_2 in Abhängigkeit von der Aminkonzentration ($w_{MDEA} = 1, 0,3228$ und $0,488$ g MDEA/g Lösung).

In (Ju et al. 2018) wird der Einfluss der Waschmitteldegradation auf die Dichte, die Viskosität, die Brechzahl sowie die elektrische Leitfähigkeit von MEA-Lösungen untersucht. Enthalten sind experimentelle Daten von nicht degradierten, künstlich und industriell degradierten MEA-H₂O-CO₂-Lösungen. Die MEA-Konzentration wird zwischen 20 und 40 % Massenanteil variiert, die Beladung zwischen 0 und 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA. Alle Daten werden bei 293,15 K und 0,1 MPa erhoben. Es ergibt sich sowohl für die nicht degradierten als auch die degradierten Proben für die Brechzahl n_D ein linearer Anstieg mit der Beladung α . Der Einfluss von Degradationsprodukten bis zu 2 % Massenanteil führt nur zu einer geringen Erhöhung der Brechzahl (maximal 0,003) und ist vernachlässigbar.

(Isehunwa et al. 2015) beschreibt die Anwendung verschiedener Korrelationen zur Herleitung von Brechungsindizes bei fehlenden experimentellen Daten. Die Ergebnisse der Korrelationen von Lorentz-Lorenz, Weiner, Heller, Gladstone-Dale und Arago-Biot werden mit denen experimentell ermittelter Brechungsindizes für verschiedene Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen (Benzen-Toluen, Heptan-Hexan, Hexan-Aceton, Heptan-Essigsäure) bei Temperaturen zwischen 20 und 60 °C verglichen sowie eine

modifizierte Arago-Biot-Korrelation durch Berücksichtigung der Volumenänderung bei der Mischung reiner Komponenten entwickelt, die auch den Temperatureinfluss erfasst.

Während die Korrelationen nach Lorentz-Lorenz, Weiner, Heller und Arago-Biot ausschließlich die Brechungsindizes sowie die Stoffmengen- und Volumenanteile der Mischungskomponenten berücksichtigen, fließt in die Korrelation nach Gladstone-Dale auch die Dichte der Komponenten sowie der Mischung ein.

Der empirische Ansatz zur Korrelation der Brechzahl n (Gladstone und Dale 1863; Kragh 2018) wird in der optischen Analytik zur Bestimmung der Zusammensetzung flüssiger Proben verwendet und ergibt sich für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ zu

$$\frac{(n_m - 1)}{\rho_m} = \frac{(n_{\text{MEA}} - 1)}{\rho_{\text{MEA}}} \cdot w_{\text{MEA}} + \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}} - 1)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot w_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{(n_{\text{CO}_2} - 1)}{\rho_{\text{CO}_2}} \cdot w_{\text{CO}_2} \quad (36)$$

mit der Brechzahl n_i und der Dichte ρ_i der Komponenten i in der Mischung m sowie den entsprechenden Massenanteilen w_i der Komponenten in der Mischung.

(Pouryousefi und Idem 2008) führen experimentelle Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Korrelationen für die Dichte und der Brechzahl durch. Betrachtet werden die binären Stoffgemische MEA-H₂O und MDEA-H₂O über den gesamten Konzentrationsbereich (0 bis 1 mol Amin mol⁻¹) sowie die ternären Stoffgemische MEA-H₂O-CO₂, MEA-MDEA-H₂O und MDEA-H₂O-CO₂ bei 22, 35, 45 und 60 °C. Die Autoren finden in den binären Stoffsystemen einen nichtlinearen Zusammenhang der Dichte ρ mit zunehmendem Anteil an Amin. Die maximale Dichte weist die MEA-H₂O-Lösung für alle Temperaturen bei einer Aminkonzentration von ca. 0,4 mol mol⁻¹ bzw. ca. 0,7 g g⁻¹ auf. Der Zusammenhang lässt sich durch ein Polynom beschreiben. Dieser nichtlineare Zusammenhang wird auch von anderen Forschergruppen berichtet (Tseng und Thompson 1964; Han et al. 2012; Ju et al. 2018; Amundsen et al. 2009).

Für die Brechzahl n_D finden (Pouryousefi und Idem 2008) eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten für die binären Stoffgemische mit der empirischen Korrelation von Gladstone-Dale. Die mittleren Abweichungen über alle Aminkonzentrationen (0 bis 1 mol MEA mol⁻¹) betragen für das Stoffsystem MEA-H₂O im untersuchten Temperaturbereich maximal 0,07 %. Angewandt werden weitere Korrelationen zur Vorhersage der Brechzahl wie Arago-Biot, Weiner, Lorentz-Lorenz und Heller, die jedoch deutlich größere Abweichungen von 0,37 % (Arago-Biot) bis 18,1 % (Heller) aufweisen.

Auch für das ternäre System MEA-H₂O-CO₂ ergibt sich für die Gladstone-Dale Korrelation eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei einer Beladung bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA. Die mittlere Abweichung über alle Beladungen und Amin-Konzentrationen (0,1 bis 0,6 mol MEA mol⁻¹) beträgt für alle Temperaturen weniger als 1 %. Auch für die Stoffsysteme MEA-MDEA-H₂O sowie MDEA-H₂O-CO₂ zeigt die Gladstone-Dale Korrelation die geringsten mittleren Abweichungen der Brechzahl von den jeweiligen experimentell ermittelten Daten.

Angaben zur Dichte und weiteren Stoffdaten anderer aminhaltiger Waschmittel zur CO₂-Absorption finden sich ebenfalls in der Literatur (Paul und Mandal 2006; Zhang et al. 2015; Neumann et al. 2022; Rinker et al. 1994; Al-Ghawas et al. 1989; Karunarathne et al. 2020b; Murshid et al. 2011; Shokouhi et al. 2015).

Die vorgestellten Korrelationen zur Vorhersage von Stoffdaten beruhen auf der Anpassung von Parametern in Polynomen höherer Ordnung an experimentelle Daten. Sie müssen bei Veränderungen des Stoffsystems (Konzentration an Amin, CO₂-Beladungen oberhalb von 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA, Waschmittel-Degradation) auf ihre Gültigkeit hin geprüft und gegebenenfalls angepasst werden.

Kinetik der Ab- und Desorption von CO₂ in Alkanolaminlösungen

Die Geschwindigkeit der Absorption und Desorption von CO₂ in Alkanolaminlösungen wird wesentlich durch die Reaktionskinetik in der Flüssigkeit beeinflusst.

Die Kinetik der Ab- und Desorption beschreibt den zeitlichen Verlauf der Reaktion 8 und Reaktion 9 und ist damit für den quantitativen Ablauf in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen grundlegend (Behr et al. 2016, 44 ff). Die Geschwindigkeit einer Reaktion r ist von der Temperatur T sowie der Zusammensetzung des Waschmittels (hier MEA-H₂O-CO₂) $\bar{C} = (C_{\text{MEA}}, C_{\text{H}_2\text{O}}, \dots, C_j)$ abhängig.

$$r = f(T) \cdot g(\bar{C}) \quad (37)$$

Der Arrhenius-Ansatz beschreibt die Modellvorstellung, dass die Moleküle des Edukts ausreichend Energie aufweisen müssen, um beim Zusammenstoß die sogenannten Aktivierungsenergie E_A zu überwinden und damit eine Reaktion einzuleiten. Damit gilt

$$\begin{aligned} f(T) &= k \\ \Leftrightarrow f(T) &= k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \end{aligned} \quad (38)$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , dem präexponentiellen Faktor k_0 , der universellen Gas-konstanten R (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) und der Temperatur T in Kelvin. Der präexponentielle Faktor k_0 beschreibt dabei die theoretisch maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter der Annahme, dass jeder Stoß der Eduktmoleküle zu einer Reaktion führt. Dies entspricht in der Modellvorstellung des Arrhenius-Ansatzes einer unendlich hohen Temperatur. Daher wird der präexponentielle Faktor k_0 als temperaturunabhängig angenommen.

Die Aktivierungsenergie E_A ist die minimale Energie, die beim Zusammenstoß von Molekülen für eine Reaktion notwendig ist. Durch eine höhere Temperatur nimmt die Anzahl der Eduktmoleküle zu, die eine höhere Energie als die Aktivierungsenergie aufweisen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k lässt sich Formel (38) auch schreiben als

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (39)$$

Reaktion 8 und Reaktion 9 sind Gleichgewichtsreaktionen, so dass jeweils die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- als auch der Rückreaktion betrachtet werden muss. Die Differenz der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion stellt die Reaktionsenthalpie ΔH_R dar. Diese lässt sich auch aus der Differenz der Enthalpien der Produkte und Edukte bestimmen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r hängt wie in Formel (37) dargestellt auch von den Konzentrationen C_i der Spezies i ab. Diese können als Produkt der Konzentrationen C_i unter Berücksichtigung der Reaktionsordnungen m_i beschrieben werden, so dass für die Reaktionsgeschwindigkeit r gilt

$$r = k \cdot \prod_{i=1}^j C_i^{m_i} \quad (40)$$

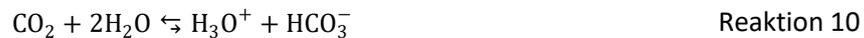
Die Reaktionsordnung der Gesamtreaktion ergibt sich aus der Summe der Reaktionsordnungen der einzelnen Reaktanden m_i . Die Gesamtreaktion besteht aus mehreren Teilschritten. So fassen die Reaktionen 8 und 9 die Reaktionen 1 bis 7 zusammen. Geschwindigkeitsbestimmend ist die langsamste Reaktion.

Nachfolgende Ausführungen beschränken sich auf Untersuchungen zur Reaktionskinetik der binären und ternären Gemische des Systems MEA-H₂O-CO₂.

Die Kinetik der Reaktionen von CO₂ in der Flüssigphase wird von der Protonierung des Amins, der Carbamat-Bildung sowie der Bildung von HCO₃⁻ bestimmt (Böttinger 2005, S. 10).

Erst bei hohen Beladungen α ist neben der Bildung von Hydrogenkarbonat und Carbamat auch die Rückbildung von Carbamat nach Reaktion 9 relevant.

In wässriger Lösung reagiert CO₂ in einer Hydrolyse oder direkt mit OH⁻-Ionen unter Bildung von Hydrogencarbonat gemäß Reaktion 10 oder Reaktion 11



In Aminlösungen mit MEA und weiteren primären und sekundären Aminen spielen beide Reaktionen aufgrund ihrer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch eine untergeordnete Rolle.

Primäre und sekundäre Amine reagieren mit CO₂ unter Bildung von Carbamat nach einer Reaktion zweiter Ordnung. Von den meisten Autoren wird dabei ein Zwischenschritt über ein instabiles Zwitterion angenommen (Caplow 1968; Glasscock 1990; Danckwerts 1979), das dann mit den vorhandenen Basen (z. B. Amine, OH⁻ oder H₂O) zu Carbamat weiterreagiert (Sakwattanapong et al. 2009):



mit R₁R₂NH⁺COO⁻ als Zwitterion, B als Base, R₁ = CH₃CH₂OH und R₂ = H für MEA und weitere primäre Amine. Daraus lässt sich die pauschale Reaktionsrate r_{CO₂} der Hinreaktion unter Verwendung der Stoffmengenkonzentration in mol l⁻¹

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_B \cdot [\text{B}]}} \quad (41)$$

mit den Reaktionskonstanten k₂, k₋₁ und k_B formulieren. Für primäre und sekundäre Amine gilt k₋₁ ≪ k_B · [B], womit sich für das in dieser Arbeit betrachtete Stoffsystem die Bestimmung der Reaktionsrate r_{CO₂,MEA} zu

$$r_{\text{CO}_2,\text{MEA}} = k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{MEA}] \quad (42)$$

vereinfacht. Da die Reaktionsrate für die Bildung von HCO₃⁻ unabhängig vom Stoffsystem ist, wird für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ die Reaktionsgeschwindigkeit durch die pseudo-first-order-Reaktionskonstante k₂ der Zwitterionenbildung bestimmt (Böttinger 2005, S. 10).

Damit wird deutlich, dass die Bildung des Zwitterions als kinetisch gehemmte Reaktion einen Einfluss auf die Absorptionsgeschwindigkeit hat (Notz 2013, S. 28–29).

Die eingeführten Vereinfachungen stellen eine Vernachlässigung der Rückreaktionen der Carbamat- (Reaktion 13) und der Zwitterionenbildung (Reaktion 12) dar und sind nur unter den typischen Bedingungen der Absorption zulässig. Bei der Desorption ist grundsätzlich die Rückreaktion der Zwitterionbildung von Bedeutung, deren kinetische Konstante k₋₁ aus Desorptionsversuchen zusammen mit den anderen Konstanten bestimmt werden muss. Nach (Notz 2013, S. 28–29) wird jedoch vor allem die Geschwindigkeit

der Absorption durch die Kinetik der beteiligten Reaktionen beeinflusst. Bei den bei höheren Temperaturen im Desorber ablaufenden Rückreaktionen kann hingegen in erster Näherung davon ausgegangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich hoch ist und damit Gleichgewichtsreaktionen vorliegen.

Die chemische Umwandlung des CO₂ in Alkanolaminlösungen findet bevorzugt in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht statt und limitiert dort die Absorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit. Zur experimentellen Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten muss der reaktionskinetische Ansatz daher grundsätzlich mit einem Stofftransportmodell kombiniert werden. Zusätzlich müssen die Aktivitätskoeffizienten aller in der flüssigen Phase auftretenden Spezies verfügbar sein. Ferner werden Daten für die Viskosität und Dichte der betrachteten Aminlösungen sowie die Diffusionskoeffizienten des CO₂ und der jeweiligen Amine in der Lösung benötigt. Weiterhin müssen der gasseitige Stofftransportkoeffizient und die Größe der Stoffaustauschoberfläche bekannt sein.

Diese Herausforderungen führen dazu, dass in der Literatur veröffentlichte Daten aus Absorptionsversuchen für die reaktionskinetische Konstante k_2 stark voneinander abweichen. So zeigen (Aboudheir et al. 2003) in einer umfassenden Literaturlauswertung, dass die veröffentlichten Messwerte der reaktionskinetischen Konstante k_2 für MEA bei 298 K zwischen 3,88 und 8,4 m³ mol⁻¹ s⁻¹ liegen.

Untersuchungen zur Reaktionskinetik weiterer Waschmittel sowie Waschmittelblends für die CO₂-Absorption finden sich in der Literatur (Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M. 1977; Blauwhoff et al. 1983; Haimour, N., Bidarian, A., Sandall, O. C. 1987; Versteeg und van Swaaij 1988; Alper 1990; Austgen et al. 1991b; Rochelle et al. 1991; Rangwala, H. A., Morell, B. R., Mather, A. E., Otto, F. D. 1992; Littel, R. J., Versteeg, G. F., Swaaij, W. M. 1992; Rinker et al. 1995; Hagewiesche et al. 1995b; Hagewiesche et al. 1995a; Rinker et al. 1996; Ko, J.-J., Li, M.-H. 2000; Pacheco, M. A., Kaganoi, S., Rochelle, Gary T. 2000; Ramachandran et al. 2006; Sakwattanapong et al. 2009).

2.1.4. Stoffübertragung

Bei realen Prozessen in Absorptions- und Desorptionskolonnen handelt es sich um stationäre Fließprozesse, bei denen die Gas-, Dampf- und Flüssigphase über eine Phasengrenzfläche miteinander im Kontakt stehen.

Die Stoffübertragung ist ein wesentlicher Einflussfaktor auf den erreichbaren Abscheidegrad für eine Zielkomponente wie CO₂ durch Absorption. Sie ist abhängig vom treibenden (Konzentrations-) Gefälle, den Diffusionsstrecken, der Ausbildung der Phasengrenzfläche sowie der verfügbaren Kontaktzeit.

Die Stoffübertragung fasst den Transport innerhalb der einzelnen Phasen, den Stoffübergang, sowie den Stoffdurchgang an der Phasengrenzfläche zusammen. (Baehr und Stephan 2010, S. 72ff).

Für den Stoffübergang innerhalb einer Phase sind Gradienten von Konzentration, Temperatur oder Druck erforderlich. Das thermodynamische Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb einer Phase keine Unterschiede dieser drei Zustandsgrößen bestehen (siehe Kapitel 2.2)

Zur Beschreibung des Stoffdurchgangs zwischen zwei bewegten Fluiden stehen verschiedene Modelle wie das Zweifilmmodell von Lewis und Whitman oder das Penetrations- und Oberflächenerneuerungsmodell von Higbie bzw. Danckwerts zur Verfügung. (Behr et al. 2016, S. 54ff)

Das Zweifilmmodell geht davon aus, dass der Stoffübergangswiderstand durch einen stagnierenden Film auf beiden Seiten der Phasengrenze bestimmt wird. Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangswiderstand k_L ergibt sich dann aus

$$k_L = \frac{D_j}{\delta} \quad (43)$$

Gleichzeitig wird angenommen, dass an der Phasengrenzfläche die Phasen identische Werte für Druck und Temperatur aufweisen und sich daher im Phasengleichgewicht befinden. Der Stofftransport durch die beiden Filme mit der effektiven Filmdicke δ_L bzw. δ_G wird damit durch den Konzentrationsgradienten zwischen der Konzentration einer Komponente j in der Kernströmung der Flüssigphase $C_{j,0}$ und an der Phasengrenzfläche C_j^* bestimmt und kann durch das 1. Fick'sche Gesetz als molekulare Diffusion beschrieben werden.

$$J_j = \frac{D_j}{\delta} \cdot (C_j^* - C_{j,0}) \quad (44)$$

Die Diffusionsstromdichte J_j der Komponente j in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ergibt sich dabei aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_j ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), der effektiven Filmdicke δ (m) und der Differenz der Konzentration von Komponente j an der Phasengrenzfläche C_j^* und in der Kernphasenströmung $C_{j,0}$ in mol m^{-3} . Für den gasseitigen Stoffübergang gilt Formel (44) analog mit der Partialdruckdifferenz ($p_{j,0} - p_j^*$).

Das Oberflächenenerneuerungsmodell hingegen geht von einem instationären Verhalten von Oberflächenelementen aus. Nach der Penetrationstheorie von Higbie werden die Oberflächenelemente nach einer konstanten Verweilzeit ausgetauscht. Die Modifikation zur Oberflächenenerneuerungstheorie durch Danckwerts berücksichtigt eine stochastische Oberflächenenerneuerung mit der Wahrscheinlichkeit s , so dass sich für die Diffusionsstromdichte J_j der Komponente j ergibt

$$J_j = \sqrt{D_j s} \cdot (C_j^* - C_{j,0}) \quad (45)$$

Der Beitrag der Konvektion wird in den Oberflächenenerneuerungs- und Penetrationsmodellen durch die Austauschwahrscheinlichkeit bzw. die Verweilzeit eines Fluidelements berücksichtigt. Eine schematische Darstellung der beiden Modellvorstellungen zum Stoffdurchgang zeigt Abbildung 3.

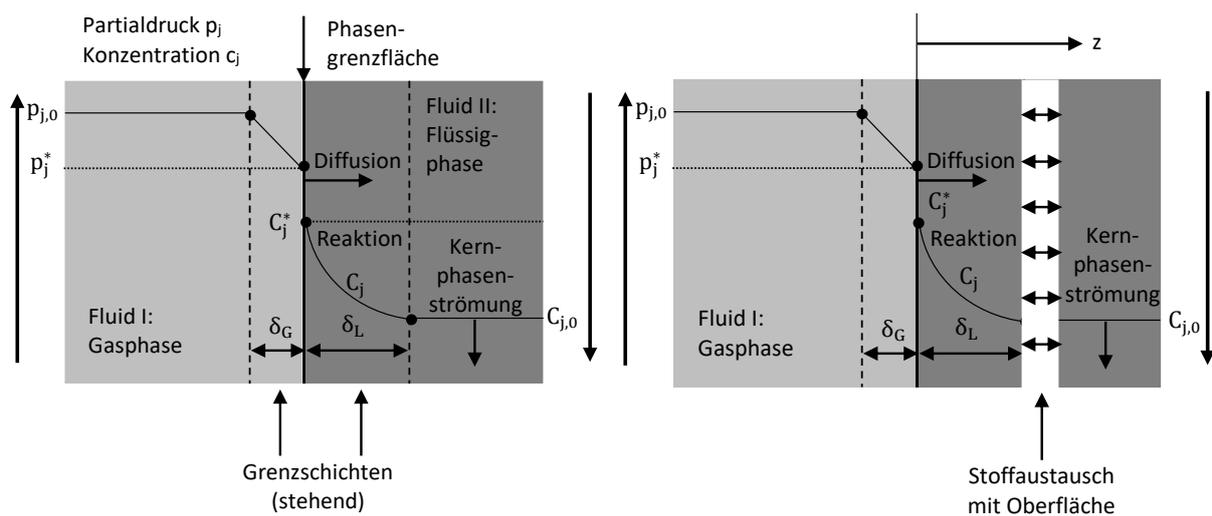


Abbildung 3: Stofftransportmodelle mit chemischen Reaktionen in der Flüssigphase: Zweifilmmodell (links) und Oberflächenenerneuerungsmodell (rechts). Eigene Darstellung nach (Behr et al. 2016, S. 55 Abb. 5.14)

Beim betrachteten Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ finden zwischen dem absorbierten CO₂ und dem Waschmittel Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten statt. Dabei dominiert die kinetisch gehemmte Zwitterionenbildung die Reaktionsgeschwindigkeit (Böttinger 2005, S. 10).

Wie bereits ausgeführt, findet nach (Notz 2013, S. 28–29) die chemische Umwandlung des CO₂ bevorzugt in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht statt. Dies gilt auch für die bei hohen Temperaturen im Desorber ablaufenden Rückreaktionen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass in den Kernphasenströmungen nur die Diffusion der für die Reaktion erforderlichen Edukte stattfindet (Behr et al. 2016, S. 56).

Zur Optimierung der Stoffübertragung wird die Phasengrenzfläche (Stoffübergangsfläche) durch technische Maßnahmen vergrößert. Gleichzeitig wirkt sich eine Reduzierung der Diffusionsstrecken und -widerstände vorteilhaft aus. Diese beiden Ziele werden in realen Absorbern durch Kolonneneinbauten und die Einstellung der Volumenströme der fluiden Phasen erreicht. Das Verhältnis von umlaufender Waschmittelmenge und im Absorber zu reinigender Gasmenge wird dabei als L/G-Verhältnis bezeichnet und oft als Verhältnis der Massenströme ausgedrückt.

Zur Vergrößerung der Austauschfläche sind strukturierte Packungen als Kolonneneinbauten in der Absorptions- und Desorptionskolonne verbreitet. Dabei überströmt die Flüssigkeit die Oberfläche der strukturierten Packung, während das Gas (Absorber) bzw. der Dampf (Desorber) durch die Lücken aufsteigt und den Flüssigkeitsfilm an der Packungsoberfläche überströmt.

In Abhängigkeit von den Volumenströmen der fluiden Phasen können beim Einsatz von strukturierten Packungen bzw. Füllkörperkolonnen Belastungsgrenzen auftreten. Diese sind abhängig von der eingesetzten Packung (Geometrie, Typ) sowie von Eigenschaften der Gas- und Waschmittelfase. Die obere Belastungsgrenze wird auch Flutgrenze genannt und ist durch eine Gas- und Flüssigkeitsbelastung der Packung gekennzeichnet, bei der die Waschflüssigkeit in oder oberhalb der Packung durch das entgegenströmende Gas bis zum vollständigen Überfluten aufgestaut wird. Eventuell wird auch Waschmittel mit dem Gas mitgerissen. Eine Überschreitung der Flutgrenze hat eine Abnahme der Trennwirkung und eine Steigerung des Druckverlustes zur Folge. Die untere Belastungsgrenze wird auch Entnetzungsgrenze genannt und entspricht der minimalen Flüssigkeitsbelastung, die gerade zur vollständigen Benetzung der Oberfläche ausreicht. Aus empirischen Untersuchungen ist bekannt, dass der optimale Betrieb einer Füllkörperkolonne in der Nähe der Flutgrenze erreicht wird. Dabei überströmt die Gasphase nicht mehr den Rieselfilm, sondern emulgiert in die Flüssigphase und staut diese auf. Es existieren unterschiedliche Berechnungsmodelle zur Bestimmung der Flutgrenze (Sattler 2001, 251ff). In der Praxis arbeitet man mit empirisch bestimmten Flutbelastungskurve (Green 2008, 14-55ff) um geeignete Betriebsparameter eines Absorbers zu bestimmen. Auf diese Weise lässt sich der Arbeitsbereich einer Kolonne in Abhängigkeit von der verwendeten strukturierten Packung und den Eigenschaften der fluiden Phasen ermitteln.

Die Auslegung von Absorptions- und Desorptionskolonnen erfolgt über die verfügbare Phasengrenzfläche und Kontaktzeit durch Variation des Kolonnenvolumens und der Verteilung der fluiden Phasen. Die Auslegung der Absorptions- und Desorptionskolonnen kann auf Basis von Stoffbilanzen und daraus abgeleiteten Arbeitsgeraden in einem Gleichgewichtsdiagramm nach dem McCabe-Thiele-Verfahren (Behr et al. 2016, S. 84–89) erfolgen. Dabei dienen experimentell ermittelte Gleichgewichtskurven zwischen gasförmiger und flüssiger Phase bei konstanter Temperatur als Datengrundlage. Die Anzahl der theoretischen Stufenzahl entspricht der Anzahl an Gleichgewichtseinstellungen. Unter Verwendung des HETP-Wertes (engl. height equivalent to a theoretical plate) einer strukturierten Packung ergibt sich daraus die Kolonnenhöhe. Der HETP-Wert gibt die notwendige Höhe einer strukturierten Packung an, um für das Stoffsystem eine der oben erwähnten Gleichgewichtseinstellungen zu erreichen. Einfluss auf den HETP-Wert einer strukturierten Packung haben neben den spezifischen Eigenschaften der Packung vor allem die Fluidgeschwindigkeiten und damit das L/G-Verhältnis. (Sattler 2001, 95ff)

Weitere Angaben zum Vorgehen bei der Auslegung von Kolonnen finden sich in (Green 2008, 14-7 ff.) und (Sattler 2001, 342 ff.).

2.2. Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts

Bei der Absorption von CO₂ in eine wässrige MEA-Lösung stehen Gas- und Flüssigphase über das Verdampfungsgleichgewicht (Vapour-Liquid-Equilibrium – VLE) miteinander im Austausch. Nach der Absorption von CO₂ finden in der Flüssigphase verschiedene Reaktionen mit ionischen Spezies statt. In der Flüssigphase muss daher auch die Einstellung von Elektrolyt-Gleichgewichten berücksichtigt werden. Hierfür wird in der vorliegenden Arbeit das Aktivitätskoeffizienten-Modell Elektrolyt Non-Random-Two-Liquid (eNRTL) Modell verwendet.

Ein System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn es sich gleichzeitig im thermischen, mechanischen und chemischen Gleichgewicht befindet. Bei Vernachlässigung äußerer Felder folgt daraus, dass Temperatur, Druck sowie das chemische Potenzial konstant sind.

Die Modellierung des VLE des chemisch reagierenden Systems MEA-H₂O-CO₂ erfolgt entsprechend unter der Voraussetzung, dass sich Flüssig- (f) und Gasphase (g) im thermischen, mechanischen und stofflichen Gleichgewicht befinden und damit gilt (Böttlinger 2005, 24 ff)

$$\begin{aligned} T^f &= T^g \\ p^f &= p^g \\ \mu_i^f &= \mu_i^g \end{aligned} \quad (46)$$

Hierbei gilt für das chemische Potenzial μ_i einer Komponente i in J mol⁻¹ bei konstanten Werten für Temperatur T , Druck p und der Stoffmenge n_j der anderen Komponenten im System

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} \quad (47)$$

Die freie Enthalpie G beschreibt die Fähigkeit eines Systems, Arbeit über die Volumenarbeit hinaus zu leisten. Sind gleichzeitig Temperatur und Druck konstant und leistet das betrachtete System keine Arbeit (z. B. Volumenänderungsarbeit), ist die Gibbs-Energie minimal. Durch Bildung des totalen Differenzials der freien Enthalpie G ergibt sich die Fundamentalgleichung der Gibbs-Energie

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i \quad (48)$$

Daraus folgt, dass ein System unter isothermen und isobaren Bedingungen im Gleichgewicht ist, wenn für die Gibbs-Energie ΔG_R einer Reaktion R gilt

$$\Delta G_R = \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \mu_i = 0 \quad (49)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren ν_i

Im System MEA-H₂O-CO₂ finden in der Flüssigphase verschiedene Reaktionen $R=1 \dots N$ unter Bildung ionischer Spezies statt, so dass im chemischen Gleichgewicht Formel (49) für alle Reaktionen gelten muss (Böttlinger 2005, 24 ff)

Das chemische Potenzial μ_i einer Komponente i lässt sich in einem idealen System in Abhängigkeit vom Partialdruck der Komponente bezogen auf einen frei wählbaren Referenzzustand, z. B. den Standardzustand, ausdrücken

$$\mu_i = \mu_{i,0}(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \quad (50)$$

Dabei bezeichnet $\mu_{i,0}(T, p_0)$ das temperaturabhängige chemische Potenzial der Komponente i beim Standarddruck p_0 (0,1 MPa). Allgemein gilt mit den Aktivitäten a_i auch

$$\mu_i = \mu_{i,0}(T, p_0) + RT \ln(a_i) \quad (51)$$

oder für reale Gase

$$\mu_i = \mu_{i,0}(T, p_0) + RT \ln(f_i) \quad (52)$$

mit den Fugazitäten f_i . Aus Formel (50) in Verbindung mit (49) ergibt sich

$$\begin{aligned} RT \sum_{i=1}^k v_i \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) &= - \sum_{i=1}^k v_i \mu_{i,0}(T, p_0) \\ \stackrel{(48)}{\implies} \sum_{i=1}^k v_i \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) &= \frac{-\Delta G_{R,0}(T)}{RT} \end{aligned} \quad (53)$$

mit der temperaturabhängigen Standard-Gibbs-Energie $\Delta G_{R,0}(T)$ in kJ mol^{-1} für eine Reaktion R . Nach Umformung in die exponentielle Schreibweise resultiert daraus das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{v_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R,0}(T)}{RT}\right) = K \quad (54)$$

Diese Beziehung ermöglicht die Bestimmung der Zusammensetzung über den Partialdruck p_i einer Komponente i in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K . Für nichtideale Systeme wie MEA-H₂O-CO₂ wird der Partialdruck durch die Aktivität a_i bzw. die Fugazität f_i ersetzt. (Behr et al. 2016, S. 32–40)

Aus Formel (46) in Verbindung mit Formel (52) lässt sich schließen, dass in einem realen System dann Phasengleichgewicht herrscht, wenn für jede Komponente i in der Flüssig- und Gasphase gilt

$$f_i^f = f_i^g \quad (55)$$

Die Fugazität f_i lässt sich durch die Hilfsgröße des Fugazitätskoeffizienten φ_i darstellen, so dass sich für die Gasphase ergibt

$$f_i^g = y_i \cdot \varphi_i^g \cdot p \quad (56)$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i gibt das Verhältnis der Fugazitätskoeffizienten φ_i einer Komponente i in einer nichtidealen Mischung zu der in einem Reinstoff $\varphi_{i,0}$ wieder

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{i,0}} \quad (57)$$

so dass für die Fugazität der Flüssigphase auch gilt

$$f_i^l = x_i \cdot \gamma_i^l \cdot f_{i,0} \quad (58)$$

mit der Standardfugazität $f_{i,0}$. (Gmehling und Kolbe 1992, S. 103) Die Aktivität a_i ergibt sich analog aus dem Verhältnis der Fugazität f_i einer Komponente i zu ihrer Standardfugazität $f_{i,0}$.

$$a_i = \frac{f_i}{f_{i,0}} \quad (59)$$

Die Aktivitäten der Spezies a_i in der Flüssigphase lassen sich auch unter Bezug auf den Molanteil in der Flüssigphase x_i durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i ausdrücken

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (60)$$

Damit lässt sich für die Gleichgewichtskonstante K nach Formel (54) auch schreiben

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^k (x_i \cdot \gamma_i)^{v_i} \quad (61)$$

Der Gleichgewichtszustand einer Reaktion wird durch die Gleichgewichtskonstante K beschrieben. Sie ist für jede Reaktion charakteristisch und temperaturabhängig.

Bei der Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten nach Formel (55) wird das reale Verhalten durch die Fugazitäts- (Dampfphase) bzw. die Aktivitätskoeffizienten (Flüssigphase) erfasst. Mit Formel (56) und Formel (58) ergibt sich (Gmehling und Kolbe 1992, S. 110)

$$x_i \cdot \gamma_i^l \cdot f_{i,0} = y_i \cdot \varphi_i^g \cdot p \quad (62)$$

2.2.1. Elektrolyt-NRTL-Modell

Zur Beschreibung des nichtidealen Verhaltens starker Elektrolytlösungen, wie sie beim reaktiven Waschmittelgemisch MEA-H₂O-CO₂ vorliegen, ist das Elektrolyt-NRTL Modell nach (Chen, C., Evans, L. B. 1986) geeignet. Es wurde zunächst zur Beschreibung von zum Teil dissoziierten Systemen entwickelt und für gemischte Lösungsmittel von (Mock et al. 1986) weiterentwickelt.

Grundlage ist der NRTL-Ansatz von (Renon und Prausnitz 1968), der die Struktur der Flüssigphase berücksichtigt. Molekulare Elektrolyte dissoziieren oder reagieren in der Flüssigphase unter Bildung ionischer Spezies bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts. Für die Umgebung eines Moleküls m in der Flüssigphase wird Elektroneutralität angenommen, so dass sich die Anionen a und Kationen c entsprechend verteilen. Die Abstoßung zwischen gleichartig geladenen Ionen führt ferner zu der Annahme, dass die Konzentration von Kationen in der Umgebung eines Kations zu vernachlässigen ist. Dies gilt sinngemäß auch für Anionen.

Das Elektrolyt-NRTL-Modell ist ein generalisiertes Modell der freien Exzessenthalpie, welches die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Ionen aller Spezies in der Flüssigphase berücksichtigt. Dabei werden die Reaktions- sowie die VLE-Gleichgewichte betrachtet, wobei die ionische Spezies als nicht volatil gelten. (Austgen et al. 1989) Das reale Verhalten in der Flüssigkeit wird durch anpassbare Wechselwirkungsparameter zwischen den auftretenden Spezies erfasst.

Im System MEA-H₂O-CO₂ werden sowohl MEA als auch Wasser als Lösungsmittel betrachtet, während die in der Flüssigphase entstehenden Spezies als gelöste oder ionische Komponenten aufgefasst werden. Zur Bezugnahme auf einen allgemein gültigen Referenzzustand aller ionischen Spezies wird als Standardzustand die unendliche Verdünnung der ionischen Spezies in Wasser gewählt.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i der Komponenten i im Lösungsmittel wird nach Raoult normiert

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ für } x_i \rightarrow 1 \quad (63)$$

und für die gelösten und ionischen Komponenten ergibt sich γ_i^* unter der Annahme einer unendlichen Verdünnung in Wasser (* - Normierung nach Henry)

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ für } x_w \rightarrow 1 \quad (64)$$

Zur Beschreibung der Abweichung vom idealen Verhalten der Flüssigphase wird die freie Exzessenthalpie g^E eingeführt

$$g^E = R \cdot T \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (65)$$

Die freie Exzessenthalpie setzt sich unter der Annahme einer unendlichen Verdünnung in Wasser aus drei Anteilen zusammen (Austgen et al. 1989)

$$g^{E*} = g_{PDH}^{E*} + g_{BORN}^E + g_{NRTL}^{E*} \quad (66)$$

g_{PDH}^{E*} beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen mit langen Reichweiten zwischen Ionen, g_{BORN}^E den Übergang vom Referenzzustand bei unendlicher Verdünnung im gemischten Lösungsmittel (Index LM) auf die unendliche Verdünnung in Wasser und g_{NRTL}^{E*} die Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite.

Für die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten i gilt mit dem von Pitzer erweiterten Debye-Hückel-Ansatz

$$g_{PDH}^{E*} = -R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \left(\frac{1000}{M_{LM}} \right)^{0,5} \cdot \frac{4 \cdot A_\phi \cdot I}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \quad (67)$$

mit dem osmotischen Koeffizienten der Debye-Hückel-Gleichung A_ϕ , der die relative Dielektrizitätskonstante und Dichte des gemischten Lösungsmittels erfasst, der Ionenstärke I sowie dem empirischen Parameter b der Pitzer-Debye-Hückel-Gleichung (hier 14,9).

Ferner ergibt sich für die Korrektur der Verdünnung mit der Dielektrizitätskonstante D des gemischten Lösungsmittels und des reinen Wassers, der Elementarladung e , der Boltzmann-Konstanten k , dem Radius r_i (hier $3 \cdot 10^{-10}$ m) sowie der absoluten Ionenladung z_i

$$g_{BORN}^E = R \cdot T \cdot \left(\frac{e^2}{2 \cdot k \cdot T} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_{LM}} - \frac{1}{D_W} \right) \cdot \left(\sum_i x_i \cdot z_i^2 \right) \cdot 10^{-2} \quad (68)$$

Die Formeln (67) und (68) beschreiben zusammengefasst den Einfluss von Wechselwirkungen mit langen Reichweiten.

Für die Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite zwischen Molekülen m , Kationen c und Anionen a gilt der NRTL-Term nach

$$\frac{g_{NRTL}^{E*}}{R \cdot T} = \sum_m X_m \cdot \frac{\sum_i X_i \cdot G_{im} \cdot \tau_{im}}{\sum_i X_i \cdot G_{im}} + \sum_c X_c \cdot \frac{\sum_{i \neq c} X_i \cdot G_{ic} \cdot \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i \cdot G_{ic}} + \sum_a X_a \cdot \frac{\sum_{i \neq a} X_i \cdot G_{ia} \cdot \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i \cdot G_{ia}} \quad (69)$$

mit $i = m, c$ oder a (Aspen Technology, Inc. 2022a). Die Konzentrationen X_i sind effektive Molanteile und ergeben sich zu

$$X_i = x_i \cdot C_i \quad (70)$$

wobei für Ionen für die Ladung $C_i = z_i$ und für Moleküle $C_m = 1$ gilt. Die Parametern G im Elektrolyt-NRTL-Modell berechnen sich unter Verwendung der Parameter Non-Randomness-Faktor α sowie Energieparameter τ mit j bzw. $k = m, c$ oder a nach

$$G_{j,k} = \exp(\alpha_{j,k} \cdot \tau_{j,k}) \quad (71)$$

Die Wechselwirkungsparameter zwischen Molekül m und Kation c bzw. Anion a werden berechnet aus

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a \cdot G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \text{ bzw. } G_{am} = \frac{\sum_c X_c \cdot G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (72)$$

Der Non-Randomness-Faktor α wird aus den Molanteilen bestimmt und ergibt sich entsprechend zu

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \cdot \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \text{ bzw. } \alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \cdot \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (73)$$

Für die Energieparameter ergibt sich für die Wechselwirkungen von Molekül mit Ion und Ionenpaar (Anion und Kation)

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \text{ bzw. } \tau_{mc,ca} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad (74)$$

und für die Wechselwirkungen von Ionenpaaren

$$\tau_{ca,c'a} = -\tau_{c'a,ca} \text{ bzw. } \tau_{ca,ca'} = -\tau_{ca',ca} \quad (75)$$

Diese ternären Wechselwirkungsparameter werden jedoch oft vernachlässigt (Hessen et al. 2009).

Für die Wechselwirkung von Ionenpaaren gilt, dass jeweils nur ein Anion oder Kation geteilt wird. Zur Unterscheidung von den variablen Bestandteilen der Ionenpaare werden diese entsprechend gekennzeichnet (a' bzw. c'). Dies gilt sinngemäß auch für die Wechselwirkungen eines Moleküls m mit unterschiedlichen Molekülen m'.

Für den Non-Randomness-Faktor $\alpha_{i,j}$ für die Wechselwirkungen zwischen Molekülen ($\alpha_{m,m'}$) sowie Wasser und einem Ionenpaar (z. B. $\alpha_{w,ac}$) wird nach (Chen, C., Evans, L. B. 1986) ein Wert von 0,2 festgelegt, für die Wechselwirkung von Alkanolaminen wie MEA mit einem Ionenpaar (z. B. $\alpha_{MEA,ac}$) schlägt (Mock et al. 1986) einen Wert von 0,1 vor. Die Energieparameter $\tau_{j,k}$ zwischen Molekülen ($\tau_{m,m'}$) sowie Molekül und Ionenpaar ($\tau_{m,ac}$ bzw. $\tau_{ac,m}$) werden an experimentelle Daten angepasst und weisen eine Temperaturabhängigkeit auf

$$\tau_{j,k} = A_{j,k} + \frac{B_{j,k}}{T} \quad (76)$$

wobei die Wechselwirkungen zwischen Ionenpaaren nach (Chen, C., Evans, L. B. 1986) ebenfalls vernachlässigt werden (Böttlinger 2005, S. 138; Pinto et al. 2013)

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in der Flüssigphase lässt sich aus Formel (65) folgern

$$\ln \gamma_i^* = \frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\partial(n \cdot g^{E*})}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} \Leftrightarrow \quad (77)$$

$$\ln \gamma_i^* = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial}{\partial n_i} (g_{PDH}^{E*} + g_{BORN}^E + g_{NRTL}^{E*})$$

wobei G_{cm} und G_{am} nach Formel (72) als Konstanten behandelt werden und ihre Konzentrationsabhängigkeit unberücksichtigt bleibt. Damit ist die Darstellung der Aktivitätskoeffizienten nach (Chen, C., Evans, L. B. 1986) unvollständig.

Zur Beschreibung der Gasphase wird die kubische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong angewandt (Gmehling und Kolbe 1992, S. 33–34)

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} + \frac{a(T)}{v^2 + b \cdot v} \quad (78)$$

Für die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten in der Gasphase ergibt sich daraus (Böttlinger 2005, S. 29)

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{R \cdot T} \int_0^p \left(v_i - \frac{R \cdot T}{p} \right) dp \quad (79)$$

Zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts reaktiver Waschmittelgemische durch Aktivitätskoeffizienten-Modelle wie das Elektrolyt-NRTL-Modell müssen eine hohe Anzahl an Wechselwirkungsparametern ermittelt werden. Diese werden oft an experimentelle Daten durch Regression angepasst. Dies gilt auch für die Anwendung des Elektrolyt-NRTL-Modells in der verwendeten Simulationsumgebung Aspen Plus™ auf das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ und wird in Kapitel 4.4 beschrieben.

In der Regel stehen für die betrachteten Stoffsysteme nur kleine Datensätze mit einem begrenzten Wertebereich zur Verfügung. Dies führt ggf. zu einer Überanpassung der Wechselwirkungsparameter an die verwendeten Datensätze und schränkt die Übertragbarkeit auf einen größeren Wertebereich ein. (Puxty und Maeder 2013)

2.3. Prozessanalytik bei der absorptiven Gasreinigung mit Alkanolaminen

Für die Prozesskontrolle heutiger Gaswäschen zur Abscheidung von CO₂ und weiteren Gasen in wässrigen Alkanolaminen stehen nur wenige Analyseverfahren zur Auswahl.

Wenn die Qualität des von den Sauergaskomponenten gereinigten Produktgases im Zentrum des wirtschaftlichen Interesses steht, wird dessen Qualität beispielsweise über einen Online-Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor überwacht. Es besteht die Möglichkeit, die Gaszusammensetzung auch mittels Multikomponenten-Gasanalytoren zu bestimmen, die beispielsweise nichtdispersive Infrarotspektrometrie (NDIR) oder nichtdispersive UV/VIS-Spektrometrie zum quantitativen Nachweis von CO₂ bzw. Stickoxiden verwenden. Zur Verifizierung der Online-Messwerte und Untersuchung des Ab- und Desorptionsverhaltens werden offline GC-WLD-Untersuchungen durchgeführt. Eine kontinuierliche Überprüfung der Abscheideleistung einer Gaswäsche für Sauergase erfolgt bisher also vornehmlich über eine Bilanz des CO₂-Anteils im Roh- und Reingas. Die Anlagenzustände werden darüber hinaus mittels Aufzeichnung von Temperaturen und Druck an verschiedenen Messstellen sowie der Massenströme von Gas und Waschmittel kontinuierlich erfasst.

Zur Beschreibung der komplexen physikalischen, chemischen und technischen Einflüsse auf die Ab- und Desorption von industriellen Gaswäschern sowie zur Aufklärung der Ursachen für eine nachlassende CO₂-Beladungsfähigkeit und einen steigenden Energiebedarf sind jedoch auch analytische Untersuchungen des Waschmittels erforderlich.

Bislang wird die Qualität des Waschmittels oft durch Probenahme und Überprüfung z.B. der CO₂-Beladung, des Amingehaltes sowie die Bestimmung des Summenparameters Heat Stable Salts im Labor beurteilt (van der Ham et al. 2014; Carlson, St., Canter, J., Jenkins, J. 2001; Amine Best Practices Group 2007; Vogt et al. 2014, S. 4–6).

Die Waschmittelqualität wird im Wesentlichen anhand der Konzentration an freiem Amin im Absorber beurteilt. Hierzu wird im einfachsten Fall eine Säuretiteration unter Einsatz eines pH-Meters oder Farbindikators verwendet. Es sind aber auch automatische Titrationsapparate mit potentiometrischem oder konduktometrischem Messprinzip im Einsatz. Allerdings sind bei hohen Gehalten an Natrium oder anionischen organischen Säuren Einflüsse auf die pH-Wert Bestimmung oder den Farbabgleich zu berücksichtigen. Anionische organische Säuren (wie z.B. Acetate oder organische Sulfate) verhalten sich bei der Titration ähnlich wie Amine. Diese Untersuchungen werden einmal pro Arbeitstag durchgeführt, manchmal sogar nur einmal wöchentlich und eignen sich daher nicht zur Anlagensteuerung (Amine Best Practices Group 2007).

Eingesetzt werden kann zum Nachweis des freienamins neben oben genannten titrimetrischen Verfahren die Ionenchromatographie (IC) und die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) (Hatcher und Weiland 2010).

(Weiland und Trass 1969) schlagen zur Bestimmung von CO₂ und weiteren sauren Gasen in einer wässrigen alkalischen Lösung wie z.B. MEA eine quantitative Fällungsreaktion des gelösten Gases als Metallsalz

bei gleichzeitiger Säurebildung vor. Bei Zugabe des Metallsalzes BaCl_2 bei gleichzeitiger Erwärmung der Probe fällt BaCO_3 aus und es bildet sich $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.

Zum Nachweis von Degradationsprodukten finden die Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS), die Flüssigkeitschromatografie in Kopplung mit Massenspektrometrie (LC/MS) und die Ionen-Chromatografie Verwendung (Carlson, St., Canter, J., Jenkins, J. 2001; Amine Best Practices Group 2007).

Für die Untersuchung flüssiger Proben mit der Gaschromatographie oder der Massenspektrometrie müssen diese zunächst vollständig verdampft werden.

Hierfür geeignet ist beispielsweise eine Kopplung der Elektrospray-Verdampfung z.B. mit einem Massenspektrometer (ESI-MS) (Iocobucci et al. 2016) oder einem Ionenmobilitätspektrometer (IMS) (Zühlke et al. 2017). Elektrospray-Ionisations-Verfahren werden eingesetzt, um die Reaktionsabläufe bei chemischen Umsetzungen detailliert zu untersuchen. Untersucht werden Ionen und ionisierbare Spezies (ggfs. unter Zugabe von ionischen Markern), die aus einer flüssigen Probe in die Gasphase überführt werden können. Möglich sind sowohl die zeitliche Auflösung der Messungen sowie der Nachweis sehr geringer Konzentrationen. Trotz der schonenden Ionisierung bei der Überführung in die Gasphase kann es zu einer Veränderung der reaktiven Probe kommen. Durch die Verdampfung verändern sich außerdem der pH-Wert und die Ionenkonzentrationen in der flüssigen Probe.

Durch eine Probenentnahme kommt es bei den oben beschriebenen Verfahren generell zu einer Veränderung der Reaktionsbedingungen, weshalb die Probenmenge möglichst gering zu halten ist. Auch die entnommene Probe kann sich bis zur Durchführung der Analytik durch die Lagerung, die Aufbereitung sowie die Überführung in das Analysengerät verändern.

Für eine unmittelbare Beobachtung der Waschmittelzusammensetzung mittels Inline-Analytik stehen bisher nur wenige Analyseverfahren zur Auswahl.

Einen potenziellen Ansatz bietet die Infrarot-Spektroskopie (IR) mit den beiden Varianten nahes IR (NIR) und mittleres IR (MIR). Beide Methoden erlauben die Untersuchung von fluiden Stoffgemischen. Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) beruht auf der Anregung von Energiezuständen in Molekülen durch IR-Strahlung. Für die Untersuchung von wässrigen Alkanolaminlösungen bei der Reaktion mit CO_2 ist vor allem der Wellenzahlbereich 400 bis 4000 cm^{-1} (MIR) interessant.

Bei Reaktionen in Flüssigkeiten ist die FT-IR-Spektroskopie in Verbindung mit der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) geeignet. Dazu wird über eine faseroptische ATR-Sonde die IR-Strahlung in das Reaktionsgefäß geleitet (Greiner 2007). Der Lichtwellenleiter dient dabei als Reflexionselement für die Totalreflexion und an der Grenzfläche zur Probe kommt es zu einer Wechselwirkung mit den Probenmolekülen (Absorption). Die absorbierten Bereiche fehlen nun im Spektrum des reflektierten Strahls, der über einen Lichtwellenleiter zum Detektor geführt wird. Auf dem Markt sind FTIR-ATR Spektrometer verfügbar, die über eine Eintauchsonde unmittelbar in einer Flüssigkeit messen können. In Laboruntersuchungen wurde zuletzt die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie im mittleren IR (FT-MIR) mit ATR-Sonden für den Nachweis von Beladung und Amingehalt eingesetzt (Richner und Puxty 2012; Puxty et al. 2020).

Bei der FTIR-Spektroskopie wird während der Spektrenaufnahme der gesamte Wellenlängenbereich durchfahren. Dabei verändert sich bei der ATR-Technik auch die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe, so dass es bei ATR-Spektren zu einer von der Wellenlänge abhängigen Bandenintensität kommt. Aus diesem Grund werden für den Vergleich von Transmissions- und ATR-Spektren mathematische Korrekturmethode eingesetzt.

Zur Aufklärung der Bildung von Waschmittelspezies bei der Absorption von CO_2 in verschiedenen Waschmitteln und Waschmittelmischungen wird die hochauflösende NMR-Spektroskopie verwendet (Jens et al. 2019; Richner und Puxty 2012; Fan et al. 2009; Yang et al. 2009; Böttinger et al. 2008; Böttinger 2005). Die

Untersuchungen zielen vor allem auf den Nachweis des Reaktionsverlaufs sowie chemisch-strukturelle Aussagen über entstehende Degradationsprodukte ab.

Die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) untersucht die Wechselwirkungen einzelner Atome mit ihren Nachbaratomen. Sie basiert auf der resonanten Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment von Atomkernen in der Probe, die sich in einem starken statischen Magnetfeld befindet, mit einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld (Maiwald 2012).

Die NMR-Spektroskopie wird beim Reaktionsmonitoring von kontinuierlichen Synthesen eingesetzt (La Hoz und Gomez 2017). Sie ermöglicht die strukturelle Aufklärung von Molekülen sowie der Dynamik von Reaktionen. Auch die quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung ist möglich. Bei der Untersuchung von Reaktionen in Flüssigkeiten und Lösungen gehört sie zu den wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung und der Untersuchung der Reaktionskinetik. Ein wesentlicher Nachteil der NMR-Spektroskopie ist die geringe analytische Empfindlichkeit, der man typischerweise durch stärkere Magnetfelder oder eine applikationsspezifische Probenkammer begegnet. Beide Maßnahmen führen zu komplexen und teuren NMR-Aufbauten (La Hoz und Gomez 2017). Mittlerweile sind auch Benchtop-Geräte mit reduzierter Feldstärke (Niederfeld-NMR-Spektrometer) für die Online-Analytik verfügbar (Elife und Milburn 2016; Farley, K. A. et al. 2017). Bei entsprechender Größe der Messkammer kann bei einem kontinuierlich betriebenen Prozessen der vollständige Volumenstrom des Reaktionsfluids untersucht werden (inline Analytik) (La Hoz und Gomez 2017).

2.3.1. Raman-Spektroskopie

Eine weitere geeignete Methode zur Waschmittelanalytik stellt die in dieser Arbeit angewandte Raman-Spektroskopie dar (Hanafiah et al. 2021; Syukri Na'im Bin Mohd Hanafiah und Shah Maulud 2020; Wong et al. 2016; Shahid et al. 2015; Wong et al. 2015; Beumers et al. 2016; Halstensen et al. 2017; Idris et al. 2014; Samarakoon et al. 2013). Vorteilhaft sind die geringe Intensität der Wasserbanden und die gute Auflösung der charakteristischen Banden im so genannten Fingerprint-Bereich (ca. 400 bis 1.800 cm^{-1}). Damit ist auch bei hohen Wasserkonzentrationen keine Überlagerung der für die Auswertung interessanten Spektrenbereiche zu erwarten.

Dies ist in Abbildung 32 anhand der exemplarischen Darstellung der Raman-Spektren des Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ bei zunehmender CO₂-Beladung α erkennbar. Hervorgehoben sind Raman-Banden von charakteristischen Streck- (ν) und Deformationsschwingungen (δ) (Swartzwelder 2006; Wong et al. 2015; Larkin 2017; Jinadasa et al. 2017). Auch die aus der Sonde stammenden Raman-Banden des Saphirs bei $418, 578$ bzw. 751 cm^{-1} sind gekennzeichnet. Die Raman-Banden des künstlichen Saphirs ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sind in (Adar 2014; Kadleíková et al. 2001; Xie et al. 2001) dargestellt.

Ferner ist keine spezielle Probenvorbereitung erforderlich. Zusammen mit der Möglichkeit, sowohl das Laserlicht (Anregung) als auch das Raman-Streulicht (Messsignal) nahezu verlustfrei durch Lichtwellenleiter über weite Strecken zu übertragen, ermöglicht dies den Einsatz der Raman-Spektroskopie zur Prozesskontrolle mit unmittelbarer Messung im Waschmittel (Souchon et al. 2011; Vogt et al. 2011; Samarakoon et al. 2013; Esche et al. 2014; Kachko et al. 2016; Puxty et al. 2016; Jinadasa et al. 2017; Vogt 2022).

Ein weiterer Vorteil der Raman-Spektroskopie ist es, dass prinzipiell der simultane Nachweis verschiedener Moleküle möglich ist, auch wenn die einzelnen Komponenten in sehr unterschiedlichen Konzentrationen im Fluid vorliegen (Hanf et al. 2014). Sie erlaubt damit ein zeitaufgelöstes Monitoring der Konzentration an CO₂-Spezies sowie der Reaktionsprodukte unter den Betriebsbedingungen eines Gaswäschers. Die Raman-Spektroskopie ist geeignet, einzelne Spezies im Waschmittel nachzuweisen und so das Reaktionsgeschehen detailliert zu verfolgen (Wong et al. 2015; Wong et al. 2016; Suleman et al. 2015; Hanafiah et al. 2021; Shahid et al. 2018; Idris et al. 2014; Halstensen et al. 2017; Vogt 2022; Shahid et al. 2015).

In (Kiefer 2015) werden die Einsatzmöglichkeiten der IR- und Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen verglichen. Der Autor kommt in dem Review zu dem Schluss, dass für die Untersuchung der Gasphase die Raman-Spektroskopie vorteilhaft ist. Dies beruht darauf, dass alle relevanten Spezies einschließlich H_2 , O_2 und N_2 ramanaktiv (IR-inaktiv) sind und die Intensität der Ramanbanden von Wasserdampf so gering ist, dass es nicht zu Überlagerungen mit anderen Banden kommt. Bei der Untersuchung von transparenten flüssigen Reaktionsmedien ist die Raman-Spektroskopie der ATR-FTIR gleichwertig. Ferner sind aufgrund der Fortschritte bei der Entwicklung geeigneter Lichtquellen und Detektoren nach (Kiefer 2015) zukünftig miniaturisierte und voll automatisierte Raman-Spektrometer zu erwarten.

Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Grundlage der Raman-Spektroskopie sind inelastische Streuvorgänge von Licht bzw. Photonen an den Molekülen in einer Probe. In der optischen Spektroskopie wird die Energie von Photonen E durch die Wellenlänge λ bzw. deren Kehrwert, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, beschrieben. Dabei gilt

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (80)$$

mit der Planck-Konstante h , der Frequenz ν , der Lichtgeschwindigkeit c im untersuchten Medium und der Wellenlänge λ . (Beumers 2019, S. 6) Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ergibt sich daraus zu

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (81)$$

Trifft monochromatisches Licht der Frequenz ν_0 und der Intensität I_0 auf eine Probe, so wird ein Teil der Photonen elastisch oder inelastisch an den Molekülen der Probe gestreut.

Der Raman-Effekt bezeichnet die inelastische Streuung an den Molekülen in einer Probe. Die Frequenz des gestreuten Lichts bzw. Photons ist entweder um die Frequenz ν_{Raman} niedriger (Stokes-Streustrahlung) oder höher (Anti-Stokes-Streustrahlung) als die Frequenz der Anregungsstrahlung ν_0 . Damit ist nach Formel (80) eine entsprechende Änderung der Energie des gestreuten Lichts verbunden. Diese Zusammenhänge werden in Abbildung 4 grafisch dargestellt.

Die Frequenz ν_{Raman} der Raman-Streustrahlung ist charakteristisch für die Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände eines Moleküls gegenüber deren Frequenz ν_0 im Grundzustand. Diese Raman-Verschiebung wird in einem Spektrum als Raman-Shift in cm^{-1} angegeben. Sie ergibt sich aus der Differenz der Wellenzahlen von Raman-Streustrahlung zu der Wellenzahl der Anregungsstrahlung mit der Frequenz ν_0 . Die Proportionalität zwischen der Energie des Photons und der Wellenzahl ergibt sich aus Formel (80). Hieraus folgt unmittelbar, dass auch die Raman-Shift, d. h. die Änderung der Wellenzahl des Photons zwischen Anregungs- und gestreutem Zustand einer Energiedifferenz entspricht. Die Verschiebung (Raman-Shift) in Wellenzahlen ist unabhängig von der Anregungswellenlänge, da die Energiedifferenz eine Eigenschaft des jeweiligen Moleküls und nicht der anregenden Strahlung ist. Damit sind die Raman-Shift und die Position charakteristischer Raman-Banden in einem Spektrum ausschließlich von den intramolekularen Vibrationen und Rotationen der Moleküle abhängig. Allerdings können sich die Schwingungsniveaus in Mischungen mehrerer Spezies beispielsweise durch Wasserstoffbrücken leicht ändern. (Tuschel 2014a; Beumers 2019, S. 6–9; Kaiser Optical Systems Inc. 2004, S. 27–32).

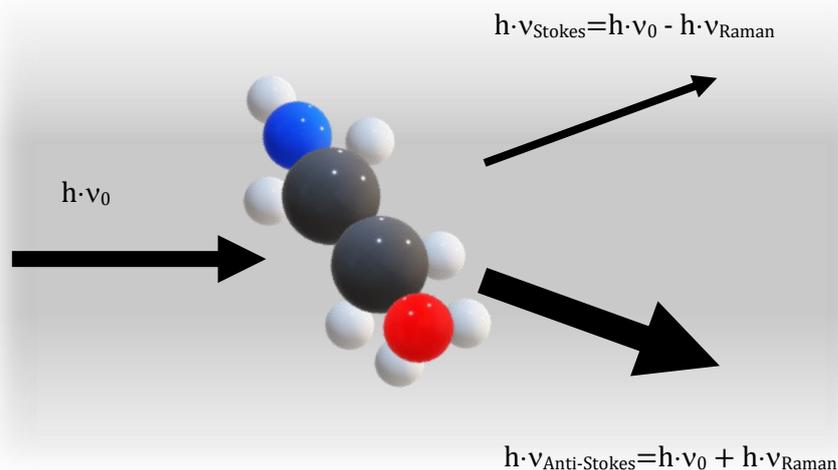


Abbildung 4: Darstellung der Raman-Streuung - Energie der Anregungs- und Raman-Streustrahlung

Die Stokes-Streuung tritt auf, wenn bei der Streuung Energie vom Photon auf das Molekül übertragen wird und sich das Molekül somit nach der Streuung auf einem energetisch höheren Niveau befindet. Es wird dabei Energie vom anregenden Photon auf die Moleküle der Probe übertragen. Das gestreute Photon weist dementsprechend eine geringere Energie und Frequenz auf. Dementsprechend kann die Stokes-Streuung auch als inelastische Streuung eines Photons an einem Molekül mit einer Anfangsenergie aufgefasst werden, bei der das Molekül in einen höheren Energiezustand übergeht. Das gestreute Photon überträgt also auf das Molekül Energie, die sich als Rotations-, Schwingungs- oder elektronische Energie des Moleküls zeigt. Der Energiezustand von Molekül und Photon zum Zeitpunkt der Streuung wird als virtueller Zustand bezeichnet (Demtröder 2013, S. 124–125).

Stokes-Streuung tritt vor allem bei Molekülen auf, die sich vor der Streuung im Vibrations-Grundzustand befinden. Dies ist bei den meisten Molekülen bei Raumtemperatur der Fall, so dass die Stokes-Streuung häufiger als die Anti-Stokes-Streuung auftritt und intensiver ist (Spieß und Klapötke 1999). Das in dem Vorhaben verwendete Raman-Spektrometer detektiert ausschließlich den Stokes-Anteil der Raman-Strahlung.

Befindet sich das Molekül z. B. aufgrund von thermischen Einflüssen (Spieß und Klapötke 1999) bereits in einem angeregten Schwingungszustand, kann beim Streuvorgang Energie vom Molekül auf die Streustrahlung übergehen. Dies wird als Anti-Stokes-Strahlung bezeichnet, die Frequenz und Energie der Streustrahlung ist höher als die der Anregungsstrahlung.

Die elastische Streuung von Photonen an Molekülen wird Rayleigh-Streuung genannt. Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn das Molekül in den gleichen Schwingungszustand wie vor der Streuung zurückfällt und das elastisch gestreute Photon keine Änderung in der Frequenz erfährt. Im Spektrum weist die Rayleigh-Streuung die gleiche Frequenz und damit Energie wie die Anregungsstrahlung auf. Da dieser Prozess der wahrscheinlichste ist, ist die Rayleigh-Strahlung im Raman-Spektrum sehr intensiv und wird daher durch ein sogenanntes Notch-Filter weitgehend eliminiert.

Die Auswirkungen der Lichtstreuung auf die Energieniveaus der Vibrationszustände von Molekülen sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Bei der Raman-Spektroskopie wird die Anregungswellenlänge so gewählt, dass die Moleküle auf ein Energieniveau angehoben werden, welches keinem erlaubten Schwingungszustand bzw. Anregungsniveau entspricht (Stratmann 2003). Zum Zeitpunkt der Streuung befindet sich das Molekül vielmehr auf einem Energieniveau, das jeden beliebigen Wert zwischen dem Vibrations-

Grundzustand des Moleküls und dessen erstem elektronischen Zustand bzw. Schwingungszustand annehmen kann. Entsprechend wird das Energieniveau des Moleküls zum Zeitpunkt der Streuung eines Photons in Abbildung 5 als „virtuelles Niveau“ bezeichnet.

Die Intensität der Raman-Streustrahlung I_R ist direkt mit der Konzentration c des entsprechenden Moleküls im erfassten Volumeninkrement der Probe proportional.

Die Intensität I_0 der anregenden Lichtquelle (Laser), die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der gestreuten Photonen, die Absorption $A(\tilde{\nu})$ von gestreutem Licht in der Probe, die molaren Streuparameter $J(\tilde{\nu})$ sowie die Quantenausbeute $K(\tilde{\nu})$ des optischen Aufbaus (optisches Gitter und Kamera des Spektrometers) haben ebenfalls Einfluss auf die Intensität der Raman-Banden im Spektrum (Beumers 2019, S. 7–8). Die Intensität einer Raman-Bande $I_R(\tilde{\nu})$ bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ergibt sich damit zu

$$I_R(\tilde{\nu}) = K(\tilde{\nu}) \cdot A(\tilde{\nu}) \cdot \tilde{\nu}^4 \cdot I_0 \cdot J(\tilde{\nu}) \cdot c \quad (82)$$

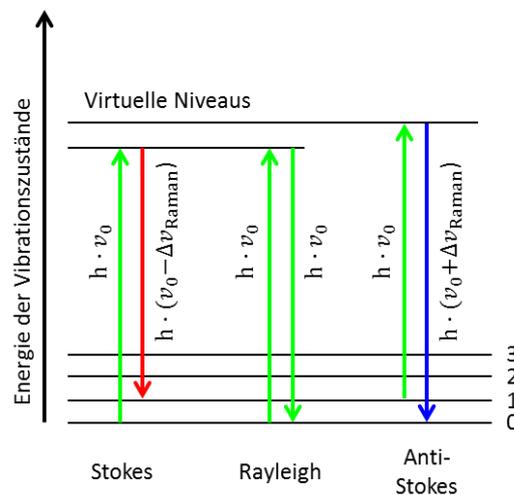


Abbildung 5: Energieniveaus bei der Lichtstreuung an Molekülen (eigene Darstellung nach (Larkin 2017, S. 18))

Nach (Larkin 2017, S. 17–18) lässt sich die Intensität einer Raman-Bande $I_R(\nu)$ im Spektrum auch nach

$$I_R(\nu) \propto \nu^4 \cdot I_0 \cdot N \cdot \left(\frac{\delta\alpha_p}{\delta Q} \right)^2 \quad (83)$$

beschreiben. Hierin bezeichnet N die Anzahl der streuenden Moleküle (Konzentration), ν die Frequenz des Lasers, α_p die Polarisierbarkeit der Moleküle und Q die Amplitude der angeregten Schwingungen. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls bestimmt, ob es ramanaktiv ist und beschreibt, in welchem Umfang sich negative und positive Ladungen im Molekül oder Molekülgitter gegeneinander verschieben lassen. Entsprechend der Auswahlregel für ramanaktive Moleküle muss gelten

$$\left(\frac{\delta\alpha_p}{\delta Q} \right) \neq 0 \quad (84)$$

Nach (Wong et al. 2015, S. 142) bezeichnet $\left(\frac{\delta\alpha_p}{\delta Q} \right)$ den Wirkungs- bzw. Streuquerschnitt σ , so dass sich Formel (83) umformen lässt zu

$$I_R(\nu) \propto \nu^4 \cdot I_0 \cdot N \cdot \sigma^2 \quad (85)$$

Der Wirkungs- bzw. Streuquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der das anregende Laserlicht inelastisch an einem bestimmten Molekül gestreut wird. Er wird von der Laserleistung sowie

dem optischen Aufbau des Raman-Spektrometers beeinflusst, so dass der Wirkungsquerschnitt und damit das Nachweisvermögen für einzelne Analyten gerätespezifisch sind. Da sich ferner die Wirkungsquerschnitte der unterschiedlichen Moleküle in einem Fluid unterscheiden, weicht auch die Intensität der charakteristischen Raman-Banden zweier Analyten gleicher Konzentration voneinander ab. Durch den Vergleich der Formeln (82) und (85) lässt sich schließen, dass der Wirkungsquerschnitt σ die Einflüsse der molaren Streuparameter $J(\tilde{\nu})$ sowie der Quantenausbeute $K(\tilde{\nu})$ des Spektrometers erfasst. Die Absorption gestreuten Lichts in der Probe sowie weitere Einflüsse auf die Intensität der Raman-Banden sind in Formel (85) nicht erfasst.

Wie in Formel (31) dargestellt ist, ergibt sich die Brechzahl eines Mediums aus dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 und der Lichtgeschwindigkeit im untersuchten Medium c . Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht im Vakuum lässt sich nach

$$c_0 = (\epsilon_0 \cdot \mu_0)^{-1/2} \quad (86)$$

mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und magnetischen Feldkonstante μ_0 bestimmen. (Meschede 2004; Vogel 1995, S. 428; Universität Leipzig o. J.) Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c von Licht in einem Medium mit der relativen Dielektrizitätszahl bzw. Permittivität ϵ_r und der relativen Permeabilität μ_r ergibt sich nach

$$c = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_0 \cdot \mu_r)^{-1/2} \quad (87)$$

Dabei wird die Absorption von Licht im Medium vernachlässigt und die relative Permittivität ϵ_r bei der Frequenz des Lichts ν (des Lasers) verwendet. Für die meisten transparenten Materialien beträgt die relative Permeabilität $\mu_r \approx 1$, so dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Laserlichts z. B. in einer wässrigen Waschmittellösung durch Umformung von Formel (87) unter Verwendung des Ausdrucks in Formel (86) auch ausdrücken lässt durch

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (88)$$

Damit ergibt sich unter Bezug auf die Formel (31) die Maxwell-Relation

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (89)$$

zur Ermittlung der Brechzahl n des Mediums. Die relative Permittivität ϵ_r ist stoffspezifisch und weist eine Abhängigkeit von der optischen Frequenz des jeweils wirkenden Feldes, also des Lichts, auf. Die Lorentz-Lorenz-Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{M} \cdot \alpha_p \quad (90)$$

stellt einen Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit α_p der Moleküle in dem untersuchten Medium und der Brechzahl des Mediums n her. Dabei bezeichnen N_A die Avogadro-Konstante, ρ die Dichte und M die molare Masse des Mediums (hier: Waschmittel) (Kragh 2018; Schenk et al. 2014, S. 269).

Idealerweise weisen die mit Raman-Spektroskopie zu untersuchenden Proben keine Kolloide wie Partikel oder Gasblasen auf, da auch an diesen das monochromatische Licht der Anregungsstrahlung gestreut werden kann.

Die Brechzahl n des untersuchten Fluids hat einen Einfluss auf die Intensität der Raman-Streustrahlung (Woodward und George 1951a, 1951b; Beumers et al. 2016), so dass eine Korrektur der beobachteten zur realen Intensität einer Raman-Bande nach

$$I_{\text{beobachtet}} = K \cdot \frac{I_{\text{real}}}{n^2} \quad (91)$$

erfolgen kann. Die Brechzahl n der untersuchten Waschmittellösung hängt von der Zusammensetzung, der Temperatur und der Wellenlänge des anregenden Lichts ab. Im Faktor K sind experimentelle Einflüsse aus dem optischen Aufbau, den Prozessbedingungen und dem untersuchten Stoffsystem subsummiert, die im Rahmen experimenteller Untersuchungen ermittelt werden müssen.

Aus der Literatur ist es bekannt, dass sich sowohl die Position als auch die Form der Raman-Banden in Abhängigkeit von der Temperatur und der Fluidichte verändern (Brunsgaard Hansen et al. 2002; Lin et al. 2007; Shang et al. 2014; Chou 2015). Dieses Verhalten zeigen auch Raman-Spektren, die in flüssigen Proben (Fujiyama 1973; Pattenau et al. 2018) sowie an festen Proben wie künstlicher Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Xie et al. 2001) aufgezeichnet werden.

(Fujiyama 1973) zeigt eine Korrektur des Temperatureinflusses auf die Intensität der Raman-Banden unter Berücksichtigung der Fluidichte, statistischer Effekte sowie dem Lokalfeldeffekt. Eine Beschreibung des Lokalfeldeffekts und seinen Einfluss auf die Polarisierbarkeit eines Moleküls enthält (Boyd 2007, S. 194–197). Für den Korrekturfaktor L des Lokalfeldeffekts wird von (Eckhardt und Wagner 1966) vorgeschlagen, die Brechzahl n zu berücksichtigen, mit

$$L = \frac{\left(\frac{n_s}{n_0}\right)(n_s + 2)^2(n_0 + 2)^2}{81} \quad (92)$$

Dabei bezeichnet n_s die Brechzahl bei der Wellenlänge der Stokes-Streuung und n_0 die Brechzahl des Fluids bei Anregungswellenlänge (hier 785 nm). Vernachlässigt man in erster Näherung die Abhängigkeit der Brechzahl von der Wellenlänge, so vereinfacht sich der Korrekturfaktor des Lokalfeldeffektes auf die Raman-Streuung zu

$$L = \frac{(n + 2)^4}{81} \quad (93)$$

Unter Lokalfeldeffekt wird der Beitrag der benachbarten Moleküle in einem Medium auf die Polarisierbarkeit α_p eines Moleküls durch Veränderungen des lokalen elektrischen Feldes verstanden. Die Polarisierbarkeit α_p ergibt sich aus dem Verhältnis des induzierten Dipolmoments und dem elektrischen Feld, das sich aus einem äußeren und dem lokalen Anteil zusammensetzt. Eine anschauliche Darstellung des Lokalfeldeffekts enthält (Goertz 2019, S. 2–3). Danach wird das lokale Feld durch die Sekundärstrahlung von Nachbar-Molekülen verstärkt, indem sie auf der Oberfläche des zu untersuchenden Moleküls ein elektrisches Feld (Lorentz-Feld) erzeugen. Da Form und Größe des zu untersuchenden Moleküls nicht bekannt sind, kann das Lorentz-Feld nur näherungsweise berechnet werden. Weitere Informationen zur Raman-Spektroskopie können der Fachliteratur entnommen werden (Larkin 2017; Workman 2016; Vandenabeele 2013; Smith und Dent 2013; Demtröder 2013).

2.4. Multivariate Datenverarbeitung

Für die Bestimmung der Konzentration einzelner Spezies, des Amingehaltes oder der CO_2 -Beladung werden Kalibrierfunktionen benötigt. Sie erlauben es, aus den Spektrenwerten eines Raman-Spektrums auf die jeweilige Analyt-Konzentration im untersuchten Fluid zu schließen. Dabei werden die Spektrenwerte auch als unabhängige Variablen oder Prädiktoren bezeichnet. Die Konzentrationen der Analyten, für die durch die Kalibration der Zusammenhang mit den Spektrenwerten ermittelt werden soll, heißen entsprechend abhängige Variablen.

Unter Kalibration versteht man die Entwicklung der zugrundeliegenden Kalibrierfunktion oder eines Kalibriermodells sowie dessen Validierung. Dafür werden in Raman-Spektren von Proben bekannter Zusammensetzung charakteristische Banden einzelnen Analyten zugeordnet und der Zusammenhang zwischen

den Intensitäten und der Konzentration ermittelt. Dies erfordert oft eine Vorverarbeitung der Raman-Spektren.

Sofern bei der Kalibration ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Analyten und einer Raman-Bande hergestellt werden kann, spricht man von einer univariaten Kalibration. Dies ist in der Regel jedoch nur bei Raman-Spektren mit wenigen Banden möglich, wie sie in der Gasphase auftreten. Für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ werden hingegen multivariate Verfahren unter Verwendung einer Vielzahl von Spektrenwerten zur Herleitung von Kalibriermodellen verwendet.

Um Zusammenhänge zwischen Variablen zu analysieren und zu modellieren, werden Regressionsverfahren eingesetzt. Sie werden auch dazu genutzt, die unabhängigen und abhängigen Variablen miteinander in Beziehung zu setzen. Das mittels Regression entwickelte Modell kann schließlich zur Vorhersage von abhängigen Variablen aus unbekanntem Raman-Spektren eingesetzt werden. An der Regression beteiligt sind in der Regel zwei Datenmatrizen X (unabhängige Variablen, Prädiktoren oder Spektrenwerte) und Y (abhängige Variablen, Komponenten oder Konzentrationen), für die ein Zusammenhang der Form

$$Y = f(X) \quad (94)$$

hergestellt werden soll. Dafür wird ein Datensatz benötigt, der sowohl Informationen zu den unabhängigen als auch den abhängigen Variablen enthält. Das entwickelte Modell ist geeignet, die Variationen der abhängigen Variablen bei veränderlichen unabhängigen Variablen zu erklären oder vorherzusagen. Bei einer univariaten Regression wird nur eine unabhängige Variable zur Herleitung der Beziehung mit einer abhängigen Variablen verwendet. Es ergibt sich ein lineares Gleichungssystem der Form

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X \quad (95)$$

mit dem Achsenabschnitt b_0 und dem Regressionskoeffizienten b_1 . In diesem Fall lässt sich die (n,m) -Matrix X als Spaltenvektor der unabhängigen Variablen m $(x_{m1}, \dots, x_{mn})^T$ für die n unabhängigen Spektren schreiben. Auch die Matrix der Zielgrößen vereinfacht sich zu einem Spaltenvektor der abhängigen Variablen k (y_{k1}, \dots, y_{kn}) . Eine univariate Regression ist z.B. bei Raman-Spektren in der Gasphase anwendbar.

Bei einer multivariaten Regression werden mehrere unabhängige Variablen k aus den m unabhängigen Variablen der n Spektren in der Datenmatrix X zur Modellbildung verwendet und es ergibt sich

$$Y = b_0 + \sum_{k=1}^m b_k \cdot x_k \quad (96)$$

mit den Regressionskoeffizienten b_k für die k unabhängigen Variablen. Wird nur der Zusammenhang mit einer Zielgröße gesucht (entspricht der in dieser Arbeit hauptsächlich durchgeführten PLS1-Regression), lässt sich die Matrix der Zielgrößen Y erneut als Spaltenvektor der abhängigen Variablen k (y_{k1}, \dots, y_{kn}) darstellen.

Nach der Zusammenstellung eines geeigneten Datensatzes aus unabhängigen und abhängigen Variablen werden für diesen mathematischen Zusammenhang die optimalen Parameter b_0 und b_k gesucht. Hierfür wird eine Minimierung der Summe der Fehlerquadrate zwischen gemessenen und mit dem Regressionsmodell vorhergesagten Werten für die abhängigen Variablen angewandt. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich multivariate Regressionsverfahren unter Verwendung des **Nonlinear Iterative Partial Least Square (NIPALS)**-Algorithmus zur Bestimmung der Hauptkomponenten sowie der PLS-Faktoren eingesetzt.

In realen Datensätzen, die z.B. unter Verwendung von Raman-Spektren und weiteren experimentell ermittelten Daten zusammengestellt werden, sind in der Regel neben den interessierenden Informationen über den Zusammenhang zwischen den unabhängigen und abhängigen Variablen auch irrelevante Informationen und zufällige Variationen (Rauschen) enthalten.

Multivariate Verfahren zur Datenanalyse trennen in den Spektrendaten die Informationen über die Eigenschaften der Probenmatrix wie z. B. die Konzentrationen einzelner Spezies vom Rauschen.

Nachfolgend werden die Hauptkomponenten-Analyse (2.5.1), die Hauptkomponenten-Regression (2.5.2) sowie die Partial-Least-Square-Regression (2.5.3) beschrieben.

Darüber hinaus werden von anderen Forschergruppen auch weitere Verfahren wie die Multivariate Curve Resolution und das Indirect Hard Modeling eingesetzt. Daher werden diese Verfahren ebenfalls kurz beschrieben (2.5.4). Auch die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Validierung der multivariaten Kalibriermodelle (2.5.5) werden erläutert. Abschließend werden die Kennzahlen zur Bewertung von Kalibriermodellen (2.5.6) vorgestellt.

2.4.1. Hauptkomponenten-Analyse

Jedes Spektrum n lässt sich als Zeilenvektor (x_{n1}, \dots, x_{nm}) der Spektrenwerte $1 \dots m$ darstellen. Werden mehrere Spektren aufgezeichnet und für die Entwicklung eines Kalibriermodells zusammengefasst, ergibt sich das Datensatz der unabhängigen Variablen X als (n, m) -Matrix mit der Anzahl der Spektren n . Dabei können sehr große Datensätze entstehen, die neben den Informationen über die gesuchten Merkmale auch solche über weitere Einflussfaktoren auf die Spektren sowie das Rauschen enthalten.

Als Information werden in diesem Zusammenhang Variationen der Variablen, d. h. der einzelnen Spektrenwerte im Datensatz verstanden. Treten für einen Spektrenwert m nur geringe Abweichungen im Datensatz auf, handelt es sich voraussichtlich um Rauschen, tritt hingegen eine große Variation auf, so ist dieser Spektrenwert voraussichtlich signifikant für ein Merkmal im Datensatz.

In spektroskopischen Daten ist oft nicht unmittelbar erkennbar, welche Spektrendaten bzw. Wellenzahlen (Variablen) für die Unterscheidung von Spektren (Proben) signifikant und welche Spektrenbereiche miteinander korreliert sind.

Hier kann die Hauptkomponenten-Analyse (englisch Principal Component Analysis – PCA) eingesetzt werden. Sie ist die Grundlage weiterer multivariater Verfahren zur Datenanalyse wie der Hauptkomponenten-Regression (PCR) und der Regression der kleinsten Quadrate (Partial Least Squares Regression - PLSR).

Die Hauptkomponentenanalyse ist geeignet, aus großen Datensätzen relevante Informationen z.B. in Spektrendaten zu ermitteln. Sie zielt darauf ab, die in den Spektren enthaltenen Informationen über die Zusammensetzung des Waschmittels vom Rauschen zu trennen und damit einer Interpretation zugänglich zu machen. Dabei werden Daten mit gleichem Informationsgehalt zu sogenannten Hauptkomponenten zusammengefasst und damit eine Reduzierung des Datenraums erreicht. Die Hauptkomponenten ergeben sich aus einer mathematischen Transformation und können in der Regel nicht unmittelbar Eigenschaften realer Stoffsysteme zugeordnet werden. Mathematisch entspricht dies einer Projektion eines hochdimensionalen Datensatzes (Spektrum) in ein Koordinatensystem, das durch die Hauptkomponenten aufgespannt wird (Kessler 2007; CAMO Process AS 2001, 2006; Aspen Technology, Inc. 2022b). Jede Hauptkomponente beinhaltet einen Anteil der gesuchten Informationen, wobei die erste Hauptkomponente den größten Anteil repräsentiert und dieser mit jeder weiteren Hauptkomponente abnimmt.

Eine Hauptkomponentenanalyse erlaubt es, umfangreiche Datensätze wie z. B. Spektren zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen. Die Hauptkomponenten sind dabei nicht direkt messbar und nur indirekt in den korrelierten x -Variablen erkennbar. Sie stellen eine Näherung der Vielzahl x -Variablen (Spektrendaten) dar und sollen die interessierenden Eigenschaften (z.B. CO₂-Beladung bzw. Amingehalt) des untersuchten Objekts (z.B. einer Waschmittelprobe) möglichst vollständig beschreiben. Das Hauptkomponentenmodell lässt sich in der Form

$$X = T \cdot P^T + E \quad (97)$$

schreiben. Dabei gibt die (n, m) -Matrix X die Messwerte x_{nm} nach einer Mittenzentrierung nach

$$x_{\text{zentriert},nm} = x_{nm} - \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N x_{nm} \quad (98)$$

wieder und N bezeichnet die Anzahl an Datensätzen n (Spektren oder Objekten) sowie m die Messwerte (Spektrwerte) pro Datensatz (Spektrum bzw. Objekt). Durch die Mittenzentrierung wird jeder Spektrenwert auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums bezogen. Damit liegt der Ursprung des neuen Koordinatensystems im Schwerpunkt der Daten in der Messdatenmatrix X .

Für die Messdatenmatrix X soll durch eine Hauptkomponentenanalyse eine Darstellung in einem neuen Datenraum hergeleitet werden, der durch die Hauptkomponenten aufgespannt wird. Die Anzahl der Hauptkomponenten d sollte deutlich geringer sein als die Anzahl der Messwerte m (Spektrwerte).

Die Matrix T der Form (n, d) enthält die Faktoren d (Scores) und beschreibt die Projektion der Datenpunkte (Proben bzw. Spektren) auf die Hauptkomponenten d im neuen Koordinatensystem.

Die transponierte Matrix P^T der Form (m, d) enthält hingegen die Faktorladungen (Loadings) und beschreibt, wie die Transformation vom alten in das neue Koordinatensystem vollzogen wird.

Die Messdatenmatrix X wird also bei der Hauptkomponentenanalyse in eine Scores- und Loadingsmatrix zerlegt. Die Residuenmatrix E erfasst die nicht erklärte Varianz bzw. die Abweichungen der reproduzierten Datenmatrix X' von der ursprünglichen Messdatenmatrix X . Im Wesentlichen besteht eine Hauptkomponentenanalyse also in einer Transformation der Datenmatrix X in die Scoresmatrix T .

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix} \Rightarrow T = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1d} \\ s_{21} & s_{22} & \dots & s_{2d} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{n1} & s_{n2} & \dots & s_{nd} \end{bmatrix} \quad (99)$$

Dabei kennzeichnen die Score-Werte s_{nd} den Abstand des jeweiligen Objektes n (Spektrums) vom Ursprung des neuen Koordinatensystems, ausgedrückt in den Einheiten der Hauptkomponenten.

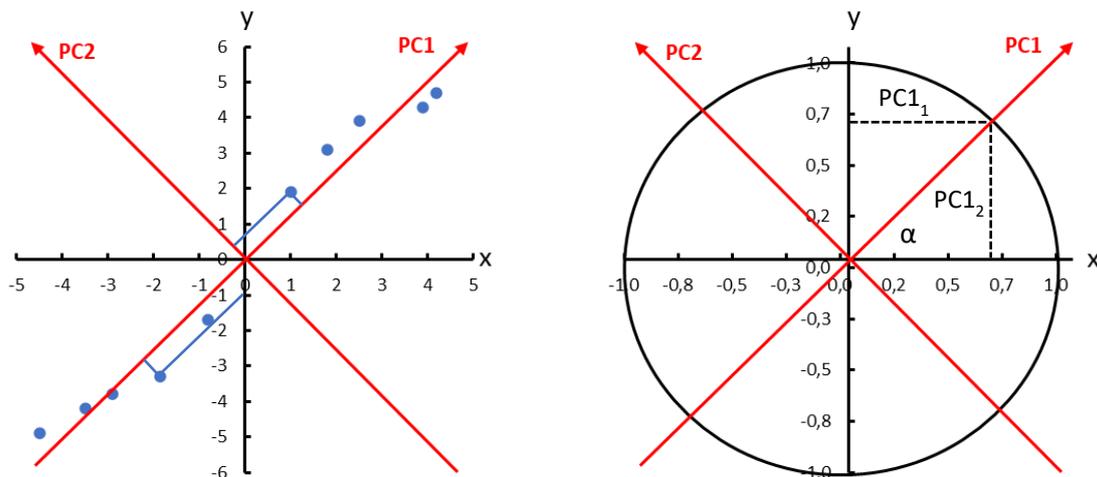


Abbildung 6: Hauptachsentransformation (links) und Ermittlung der relativen Position der PCs (rechts)

Die Faktorenwerte (Scores), d. h. die Elemente s_{nd} der Matrix T , ergeben sich durch die Projektion der Datenpunkte in Abbildung 6 (links) auf die neuen Achsen des durch die Hauptkomponenten PC1 und PC2 aufgespannten Koordinatensystems. Die Lage des neuen Koordinatensystems in den ursprünglichen Koordinaten lässt sich über trigonometrische Beziehungen über den Winkel α zwischen der ersten Hauptkomponente und der x -Achse des ursprünglichen Koordinatensystems ermitteln. Hierzu wird zunächst um

den Koordinatenursprung ein Einheitskreis gezogen. Damit ergibt sich für die Koordinaten (PC1₁ und PC1₂) der ersten Hauptkomponente $PC1_1 = 1 \cdot \cos \alpha$ bzw. $PC1_2 = 1 \cdot \sin \alpha$. Die Bestimmung der relativen Position der zweiten und weiteren Hauptkomponenten erfolgt analog und die so bestimmten Werte stellen die Elemente der transponierten Matrix P^T , die Faktorladungen (loadings) dar. Die Lage einer Hauptkomponente richtet sich dabei nach der größten Varianz der Datenmatrix X nach Berücksichtigung der durch die vorhergehenden PCs erklärten Varianz. Ferner spannen die PC ein orthogonales Koordinatensystem auf, stehen also senkrecht aufeinander.

Zur Berechnung der Hauptkomponenten kommt der NIPALS-Algorithmus zum Einsatz (Kessler 2007, S. 40–42). Dieser wird in angepasster Form auch zur Bestimmung der Faktoren bei der PLS-Regression eingesetzt. Das Verfahren schätzt zunächst eine Lösung und verbessert diese bis zum Erreichen einer vorgegebenen Fehlerschwelle durch Iteration.

Ausgehend von der mittenzentrierten Datenmatrix X wird zunächst zur Bestimmung der ersten Hauptkomponente die Spalte (Variable) mit der höchsten Varianz als Schätzung für den Scorevektor t_a gewählt und der Loadingsvektor durch Projektion der Datenmatrix X darauf bestimmt. Mit den Startwerten für die erste Schätzung $a = 1$ und $X_a = X$ ergibt sich der Loadingsvektor p'_a

$$p'_a = \frac{X_a^T \cdot t_a}{|t_a^T \cdot t_a|} \quad (100)$$

Für die Bildung eines Koordinatensystems mit der Hauptkomponente a wird der Loadingsvektor auf den Betrag eins normiert

$$p_a = \frac{p'_a}{\sqrt{p_a'^T \cdot p'_a}} \quad (101)$$

Die Datenmatrix X_a wird auf den neuen Loadingsvektor p_a projiziert und der Scorevektor

$$t_a = \frac{p_a \cdot X_a}{p_a \cdot p_a^T} \quad (102)$$

neu geschätzt. Durch Bildung des Eigenwertes τ_a

$$\tau_a = t_a^T \cdot t_a \quad (103)$$

wird der neue Scorevektor mit dem alten verglichen. Dazu wird die Differenz zum Eigenwert der vorherigen Iteration gebildet und geprüft, ob ein Schwellenwert unterschritten wird. Dieser liegt typischerweise bei 10^{-6} . Wird dieser Schwellenwert unterschritten, hat der Algorithmus konvergiert und die gesuchte Hauptkomponente a ist durch den Scorevektor t_a sowie den zugehörigen Loadingsvektor p_a gefunden. Andernfalls wird eine neue Iteration gestartet, wobei in Formel (103) der neue Scorevektor t_a eingesetzt wird.

Nach dem Erreichen der Konvergenz, wird der Einfluss der Hauptkomponente a aus der Datenmatrix X_a entfernt

$$X_{a+1} = X_a - t_a \cdot p_a^T \quad (104)$$

und die nächste Hauptkomponente $a+1$ ermittelt, in dem in der Datenmatrix X_{a+1} erneut die Variable mit der höchsten Varianz ausgewählt wird und die oben beschriebene Abfolge wiederholt wird, bis die erforderliche Anzahl an Hauptkomponenten ermittelt ist.

Bei der Modellierung mit einer größeren Anzahl an Hauptkomponenten nimmt auch die Übereinstimmung mit der ursprünglichen Datenmatrix zu. Dies wird ausgedrückt in der sogenannten erklärten Varianz. Den Einfluss der Anzahl an Hauptkomponenten auf die erklärte Varianz zeigt Abbildung 7 als Ergebnis

einer PCA mit anschließender Kreuzvalidierung einer Datenmatrix X. Diese Datenmatrix von 38 Raman-Spektren wässriger Lösungen von MEA mit unterschiedlichen CO₂-Beladungen enthält 4701 Spektrenwerte. Deutlich wird, dass die Übereinstimmung (erklärte Varianz) ab vier Hauptkomponenten nur noch geringfügig zunimmt. Dies ist ein Hinweis auf die optimale Anzahl an Hauptkomponenten und gilt sinngemäß auch für die nachfolgend dargestellten Regressionsverfahren.

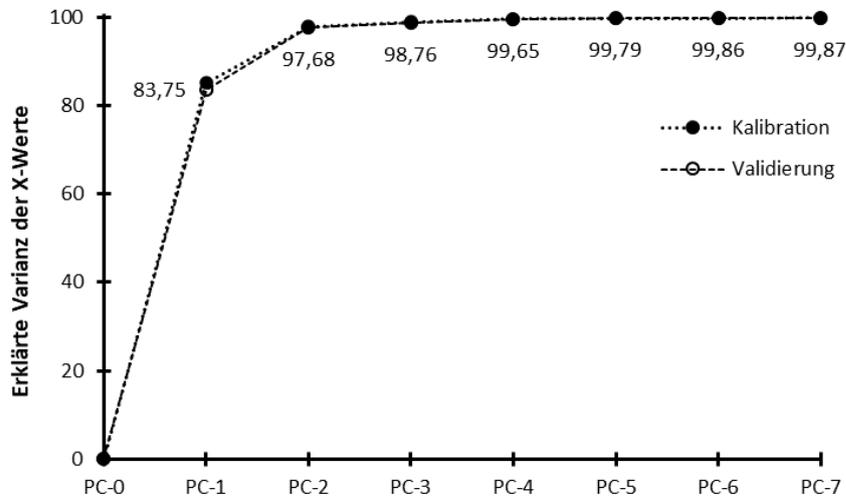


Abbildung 7: Erklärte Varianz in Abhängigkeit von der Anzahl der Hauptkomponenten

Eine Hauptkomponentenanalyse kann auch durchgeführt werden, um zu untersuchen, ob es innerhalb der Messdatenmatrix X eine Klassifizierung von Proben (Spektren) mit ähnlichen Eigenschaften gibt. Wie in Abbildung 8 am Beispiel von 8 Spektren dargestellt ist, wird bei der untersuchten Datenmatrix X (38,4701) (38 Spektren und 4701 Spektrenwerten) die Varianz mit vier PC in unterschiedlichem Maß erklärt und der Beitrag der einzelnen PCs variiert. Die erste Hauptkomponente trägt bei Spektrum 5 nicht zur erklärten Varianz bei, die Beiträge der ersten Hauptkomponente sind auch für die Spektren 4, 6 und 7 signifikant niedriger als für die Spektren 1, 2, 3 und 8. Damit ist die PCA geeignet, signifikante Unterschiede in den Spektren zu identifizieren. Auch zur Aufteilung auf unabhängige Datensätze für die Kalibration und Validierung ist die PCA hilfreich.

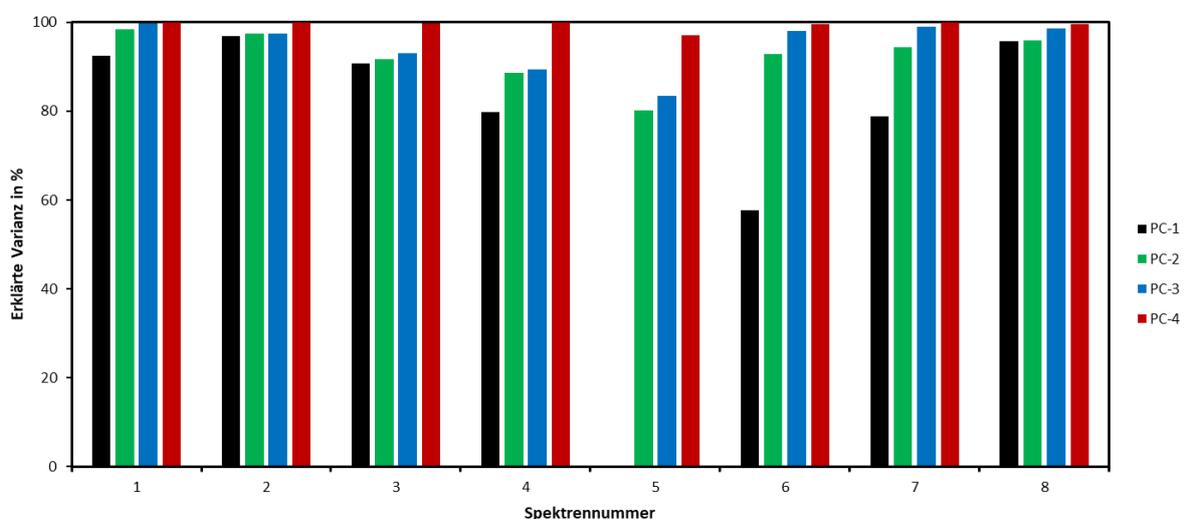


Abbildung 8: Erklärte Varianz bei 4 PCs für unterschiedliche Spektren

2.4.2. Hauptkomponenten-Regression

Zur Kalibrierung des Einflusses der Hauptkomponenten auf die Eigenschaften bzw. y -Variablen kann anschließend eine Regression durchgeführt werden. Die Hauptkomponenten-Regression (PCR) ist zur Analyse von Datensätzen, die deutlich mehr Variablen in der X -Matrix aufweisen, als Proben zur Verfügung stehen, besonders geeignet. Dies ist bei der Untersuchung spektroskopischer Daten der Fall, bei denen die Spektrenwerte eine hohe Kollinearität (lineare Abhängigkeit) untereinander aufweisen können. In der Praxis ist es oft nicht möglich, in einem Spektrum die Zusammenhänge zwischen einzelnen Spektrenwerten zu identifizieren und damit den zu betrachtenden Bereich einzugrenzen. Durch die PCR lassen sich jedoch vollständige Spektren analysieren. Die erhaltenen Regressionskoeffizienten geben schließlich einen Hinweis auf die relevanten Wellenlängen. (Kessler 2007, S. 103–111).

Zunächst erfolgt bei der PCR die Analyse der großen Datensätze der Spektren hinsichtlich untereinander korrelierter x -Variablen (z.B. Spektrenwerten) und deren Zusammenfassung zu möglichst aussagefähigen Linearkombinationen von Hauptkomponenten. Die mittenzentrierte X -Matrix wird entsprechend Formel (98) in die Scores-Matrix T und die transponierte Loadings-Matrix P^T umgewandelt. Die nicht erklärte Varianz wird in der Residuenmatrix E erfasst. Hierzu wird der bereits beschriebene NIPALS-Algorithmus verwendet. Es ergibt sich die Scoresmatrix $T(n, d)$ aus der Datenmatrix $X(n, m)$ und der Loadingsmatrix $P(m, d)$ zu

$$T = X \cdot P \quad (105)$$

Anstelle der Originaldaten werden die Spektren nun durch die Scorewerte der ersten Hauptkomponenten beschrieben. Dabei werden die Hauptkomponente, die nur einen geringen Beitrag zur Gesamtvarianz in den Originaldaten leisten, nicht berücksichtigt. Auf diese Weise wird der Einfluss der Abhängigkeit von Spektrenwerten untereinander (Kollinearität) beschränkt.

Für die mittels PCA bestimmten Hauptkomponenten wird über eine Regression der Zusammenhang zu den abhängigen Variablen (Zielgrößen) in der Matrix Y hergestellt. Die Daten des Spaltenvektors y für eine Zielgröße lassen sich mit

$$y = T \cdot q + f \quad (106)$$

ermitteln. Dabei bezeichnet q den Spaltenvektor der Regressionskoeffizienten für jede der m Variablen (Spektrenwert) der (n, m) -Datenmatrix X . Die Zeilenanzahl von q entspricht der Anzahl an Hauptkomponenten d . Der Fehlerterm f erfasst den Kalibrierfehler und soll minimiert werden.

Der Zusammenhang mit der Datenmatrix X lässt sich durch Einsetzen von Formel (105) in Formel (106) herleiten, so dass folgt

$$y = X \cdot P \cdot q + f \quad (107)$$

mit dem Zeilenvektor der Regressionskoeffizienten b

$$b = P \cdot q \quad (108)$$

für ein Objekt bzw. Spektrum der mittenzentrierten Datenmatrix X .

Mit den Regressionskoeffizienten lässt sich aus den unabhängigen Variablen (Messwerte bzw. Spektrenwerte) die Zielgröße für ein neues Objekt bestimmen. Dabei ergibt sich der erste Regressionskoeffizient b_0 , der den Offset des Modells beschreibt, bei mittenzentrierten Daten aus dem Mittelwert des Zielgrößenvektors y bei der Modellentwicklung.

Zur Bestimmung des Wertes einer Zielgröße \hat{y} wird der Zusammenhang

$$\hat{y} = b_0 + x^T \cdot b \quad (109)$$

verwendet, wobei x^T den Zeilenvektor der unabhängigen Variablen (Spektrenwerte) des neuen Spektrums (Objektes) beschreibt.

In Abhängigkeit von der Anzahl an Hauptkomponenten verändern sich die Werte der Residuenmatrix E in Formel (97), der Wert des ersten Regressionskoeffizienten b_0 sowie der Fehlerterm f der Vorhersage. Die Regression zielt darauf ab, den Vorhersagefehler durch die geeignete Anzahl an Hauptkomponenten zu optimieren und so eine zu geringe Anpassung (underfitting) des Kalibriermodells an die Datenmatrix X zu vermeiden. Um den Vorhersagefehler weiter zu minimieren, kann die Anzahl an Hauptkomponenten erhöht werden. Damit wird jedoch in erster Linie eine bessere Anpassung an die zur Modellerstellung verwendeten Daten erreicht und es besteht die Gefahr der Überanpassung (overfitting). Bei der Anwendung auf unbekannte Datensätze kann dann die Vorhersage verschlechtert werden. Für die Entwicklung eines robusten Kalibriermodells, welches auf reale Messdaten angewandt werden kann, ist die Wahl der Anzahl an Hauptkomponenten entscheidend.

Die Abbildung 9 zeigt als Ergebnis der PCR für eine Datenmatrix X mit 45 Spektren und 3401 Spektrenwerten auf eine Y -Matrix mit vier Zielwerten, dass die Restvarianz in Stoffmengenanteilen mit der ersten Hauptkomponente signifikant abnimmt. Ab der vierten PC sind weder für die Kalibration noch für die (Kreuz-)Validierung weitere Verbesserungen erkennbar.

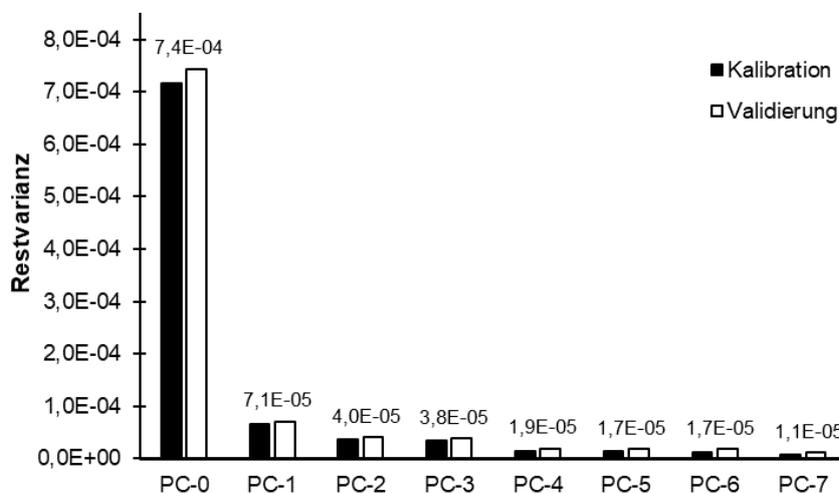


Abbildung 9: Abnahme der Restvarianz für die Y-Variablen für Kalibration und Validierung

Das PCR-Modell mit 4 PCs weist bei der Kreuzvalidierung auch für den mittleren Vorhersagefehler (RMSECV) niedrige Werte auf, die sich durch weitere PC kaum mindern. Der Einfluss der Anzahl der Hauptkomponenten auf den mittleren Vorhersagefehler für die vier Zielgrößen MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ ist in Abbildung 10 dargestellt. Erst ab 7 PC sinkt der RMSECV erneut, wobei dann die Gefahr der Überbestimmung zunimmt.

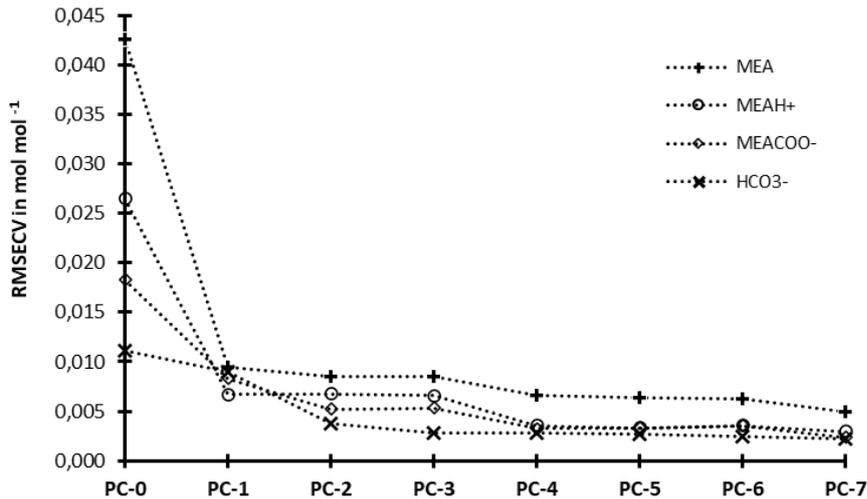


Abbildung 10: Verlauf des mittleren Vorhersagefehlers RMSECV über die PCs für vier Spezies

2.4.3. Partial Least Squares Regression

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen den abhängigen Variablen (Konzentration von Spezies, CO₂-Beladung bzw. Amingehalt im Waschmittel) und den Spektrenwerten herzustellen, wird in dieser Arbeit eine Partial Least Squares Regression (PLSR) durchgeführt. Im Gegensatz zur Hauptkomponentenregression (PCR) berücksichtigt die PLSR bei der Bestimmung der Faktoren bzw. Hauptkomponenten bereits die Zielgrößenmatrix Y und benötigt daher in der Regel weniger Faktoren, um eine vergleichbare Restvarianz zu erreichen.

In einem Mehrkomponenten-Gemisch wie dem reaktiven Waschmittelsystem MEA-H₂O-CO₂ interagieren die einzelnen Komponenten miteinander. Daher ist das Spektrum jeder einzelnen Komponente abhängig von der Konzentration der weiteren Komponenten. In dem Spektrum eines Mehrkomponentengemischs verändert sich durch Interaktionen beispielsweise die Position der Spektrenwerte einer Komponente gegenüber seinem Reinstoffspektrum. Es ist daher i.d.R. notwendig, für die Kalibration jeweils die applikationsspezifische Zusammensetzung des Fluids im gesamten möglichen Konzentrationsbereich zu berücksichtigen.

Die Matrix der Zielgrößen Y hat die Form (n, i) mit den Objekten bzw. Spektren n und den abhängigen Variablen bzw. Zielgrößen i. Wird eine PLS-Regression nur für eine Zielgröße wie beispielsweise die CO₂-Beladung erstellt, spricht man auch von einer PLS1-Regression, bei zwei oder mehr Zielgrößen von einer PLS2-Regression. Während bei einer PLS1-Regression die abhängigen Variablen in einem Spaltenvektor $(y_1, \dots, y_n)^T$ beschrieben werden, hängt die Anzahl der Spalten der Matrix Y bei einer Regression auf mehrere Zielgrößen von deren Anzahl i ab. Es kann auch für jede Zielgröße i der Matrix Y eine PLS1-Regression für die Spaltenvektoren y_i^T durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur PCR werden bei der PLSR für die erste Schätzung der Scores zur Bestimmung der Hauptkomponenten bzw. PLS-Faktoren der Matrix X die Werte aus der Zielgrößenmatrix Y verwendet und so eine Verknüpfung zwischen beiden Matrizen erreicht (CAMO Process AS 2001, 2006; Kessler 2007, S. 113–127). Die Begriffe Hauptkomponente und PLS-Faktor werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

Die weitere Regressionsrechnung erfolgt iterativ unter der Zielstellung, jeweils die Matrizen E und F der Residuen zu minimieren. Eingesetzt wird erneut der bereits beschriebene der Nonlinear Iterative Partial Least Square (NIPALS) – Algorithmus. Bei der PLS-Regression werden nun die Hauptkomponenten der Matrizen X und Y berechnet und anschließend ein Regressionsmodell zwischen den Scorewerten (Faktorwerten) der Hauptkomponenten erstellt.

Die Datenmatrix X wird bei der PCA in die Matrizen der Scores T und der Loadings P zerlegt. Bei der PLS wird zusätzlich die Matrix W gebildet, die die Verbindungen zur Matrix Y der Zielwerte herstellt. Auch für die Matrix Y wird eine PCA durchgeführt und die Scores-Matrix U und die Matrix Q der Loadings gebildet. Das grundlegende Vorgehen ist der Abbildung 11 zu entnehmen.

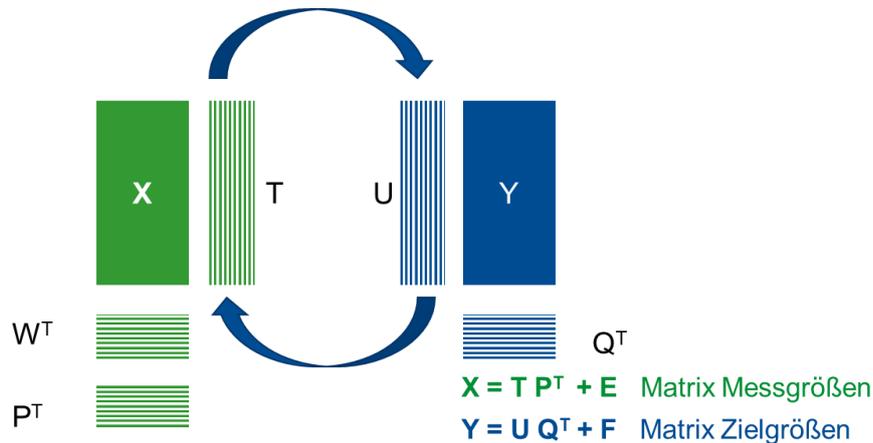


Abbildung 11: Multivariate Datenanalyse – Regressionsanalyse (eigene Darstellung nach Kessler 2007, S. 113)

Es gelten folgende Zusammenhänge

$$X = T \cdot P^T + E \quad (110)$$

$$Y = U \cdot Q^T + F \quad (111)$$

$$U = W^T \cdot T \quad (112)$$

mit

X(n, m)	Matrix der Messdaten (unabhängige Variablen)
Y(n, i)	Matrix der Zielgrößen (abhängige Variablen)
T (n, d), U (n, d)	Matrizen der Scores
P ^T (d, m), Q ^T (d, i)	Matrizen der Loadings
E (n, m), F (n, i)	Matrizen der Residuen
W ^T (n, n)	Matrix der Gewichtsloadings, PLS-Gewichte bzw. Wichtungsvektor (i=1)
n	Anzahl der Objekte bzw. Spektren
d	Anzahl der Hauptkomponenten bzw. PLS-Faktoren
i	Anzahl der Zielwerte (abhängige Variablen)
m	Anzahl der Messgrößen bzw. Spektrenwerte

Entsprechend dem in Kapitel 2.5.1 geschildertem Vorgehen, werden für die PLS1-Regression sowohl die Datenmatrix X als auch der Spaltenvektor $(y_1, \dots, y_n)^T$ der abhängigen Variablen mittenzentriert.

Für die erste PLS-Komponente wird der Index $a = 1$ gesetzt und die Regression der Datenmatrix $X_a = X$ auf den Vektor y der Zielwerte nach

$$X_a = y_a \cdot w_a^T + E \quad (113)$$

durchgeführt. Dabei wird $y_a = y$ als erste Schätzung der Scores t_a der Datenmatrix X verwendet. Der Zeilenvektor w_a^T enthält die gewichteten Loadings, die den Zusammenhang zwischen der Datenmatrix und den

Zielwerten herstellen. Entsprechend der Nebenbedingung, dass die Elemente des Vektors w_a^T orthogonal zueinander sein sollen, ergibt sich bei einer Minimierung des Fehlers E

$$w_a = \frac{X_a^T \cdot y_a}{\sqrt{(X_a^T \cdot y_a)(X_a^T \cdot y_a)^T}} \quad (114)$$

Der Vektor w_a ist auf die Länge 1 normiert. Die gewichteten Loadings werden nun verwendet, um die Scores für die PLS-Komponente für die Objekte bzw. Spektren n zu bestimmen. Hierzu wird in

$$X_a = t_a \cdot w_a^T + E \quad (115)$$

der Fehler E durch eine Least Squares Regression minimiert, so dass sich ergibt

$$t_a = X_a \cdot w_a \quad (116)$$

Im Folgenden werden die Loadings p_a aus der Umformung von

$$X_a = t_a \cdot p_a^T + E \quad (117)$$

berechnet. Diese lassen sich nach einer Minimierung des Fehlers E in der Regression auch schreiben als

$$p_a = \frac{X_a^T \cdot t_a}{(t_a^T t_a)} \quad (118)$$

Die ermittelten Zusammenhänge in der Datenmatrix X_a werden nun auf die Zielgrößen im Vektor y_a übertragen, indem dieser auf die Scores im Vektor t_a

$$y_a = t_a \cdot q_a \quad (119)$$

regressiert wird. Mit dem Zusammenhang

$$y_a = t_a \cdot q_a + f \quad (120)$$

können nun durch eine Regression die Loadings im Vektor q_a berechnet werden

$$q_a = \frac{t_a^T y_a}{(t_a^T t_a)} \quad (121)$$

und die erste PLS-Komponente ist bestimmt. Vor der Bestimmung weiterer PLS-Komponenten wird die erklärte Varianz aus der Datenmatrix X sowie dem Vektor y der Zielwerte entfernt

$$X_{a+1} = X_a - t_a \cdot p_a^T \text{ und } y_{a+1} = y_a - q_a \cdot t_a \quad (122)$$

und die Berechnung der nächsten PLS-Komponente wird auf Grundlage der neuen Datenmatrix X_{a+1} und des neuen Zielwerte-Vektors y_{a+1} fortgesetzt.

Während bei der PC- sowie der PLS1-Regression nur die Korrelation der Datenmatrix X zu jeweils einem Zielwert ermittelt wird, wird bei einer PLS2-Regression ein Modell für mehrere Zielwerte erstellt, das alle Korrelationen zwischen der Datenmatrix X und der Zielwert-Matrix Y erfasst. Bei der Regression auf mehrere Zielgrößen (PLS2) wird auch für die Matrix Y der i Zielwerte eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Gegenüber dem oben geschilderten Vorgehen bei der PLS1-Regression ersetzen die Matrizen Y (Zielwerte), F (Fehler bzw. Residuen) und Q (Loadings) die jeweiligen Vektoren y , f und q . Ferner wird die Scorematrix U für die Y-Werte ergänzt.

In Abbildung 12 sind für die ersten beiden Faktoren für eine PLS2-Regression von 45 Spektren des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ sowohl die Score-Plots der Datenmatrix X als auch der Matrix der Zielwerte Y dargestellt. Das PLS2-Regressionsmodell soll die vier Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ in unbekanntem

Raman-Spektren vorhersagen. Angegeben sind in Klammern jeweils der Beitrag des Faktors zur erklärten Varianz.

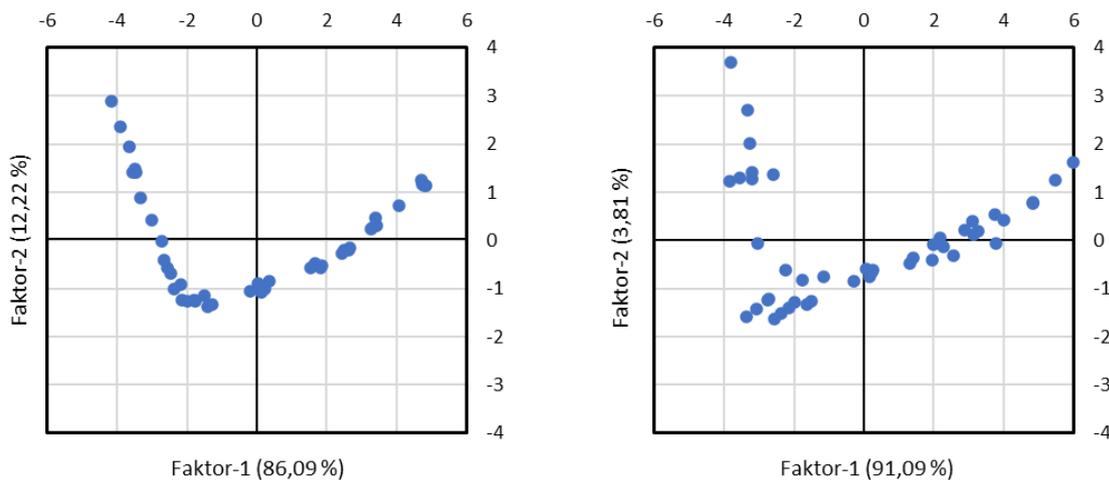


Abbildung 12: Score-Plots für eine PLS2-Regression von 45 Spektren – X-Scores (rechts) und Y-Scores (links)

Bei der multivariaten Analyse von Spektren kann der Verlauf der Loadings der Datenmatrix X, aber auch der Regressionskoeffizienten b sowie der Hebelwirkung h über der Wellenzahl bzw. Raman-Shift aufgetragen werden. Damit gelingt oft eine anschauliche Darstellung relevanter Spektrenbereiche sowie der Auswahl an erforderlichen Faktoren. Dies wird in Abbildung 13 am Verlauf des Regressionskoeffizienten b_k für die Spezies MEA bei unterschiedlichen Faktoren dargestellt.

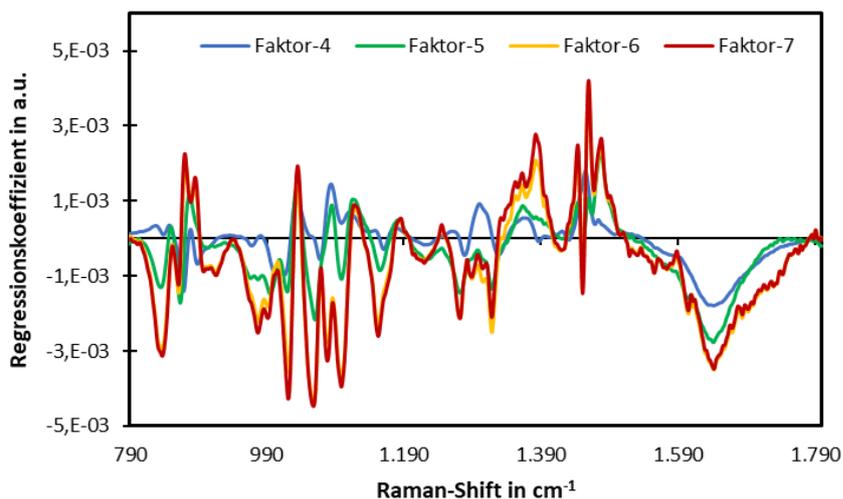


Abbildung 13: Regressionskoeffizient von MEA für PLS2-Regression aus 45 Spektren

Grundsätzlich deutet ein betragsmäßig hoher Wert des Regressionskoeffizienten b_k auf einen großen Einfluss der Wellenzahl k hin. Damit kann anhand des Verlaufs des Regressionskoeffizienten b_k über der Wellenzahl (bzw. Raman-Shift) auf relevante Bereiche im Spektrum für die betrachtete Zielgröße geschlossen werden. Die Konzentration z. B. an der Spezies MEA einer unbekannt Probe ergibt sich nach Formel (96) aus der Summe der Produkte aus Spektrenwert x_k und zugehörigem Regressionskoeffizienten b_k sowie dem Regressionskoeffizienten b_0 .

Für die Spezies MEA hat, wie Abbildung 13 zeigt, die Anzahl der Faktoren einen signifikanten Einfluss auf den Regressionskoeffizienten. So erfasst ein Modell mit fünf bis sieben Faktoren weitere Informationen über MEA. Da jedoch die Regressionskoeffizienten der weiteren Zielgrößen einen vergleichbaren Verlauf

zeigen, ist eine Zuordnung von Wellenzahlen zu einzelnen Spezies aufgrund der starken Überlagerung der Raman-Banden des reaktiven Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ nicht zielführend.

Bis zur Verwendung von vier Faktoren wird durch das PLS2-Regressionsmodell kein Rauschen erklärt. Erst bei Verwendung von fünf Faktoren sind volatile Veränderungen des Regressionskoeffizienten in einzelnen Wellenzahlbereichen erkennbar, die auf die Modellierung des Rauschens in diesen Bereichen hindeuten. Auch wenn die verwendeten 45 Spektren nur ein geringes Rauschen aufweisen, ist die Zunahme von schwankenden Regressionskoeffizienten bei fünf Faktoren ein Indikator dafür, dass vier Faktoren optimal für das PLSR-Modell sind.

2.4.4. Weitere Multivariate Verfahren

Für die quantitative Auswertung von Gemisch-Spektren wird von einigen Forschergruppen der Indirect Hard Modeling (IHM)-Ansatz verwendet (Beumers et al. 2016; Kriesten et al. 2008; Alsmeyer et al. 2004). Der IHM-Ansatz ist physikalisch motiviert, benötigt im Vergleich zu anderen multivariaten Verfahren weniger Kalibriermessungen und kann Quereinflüsse explizit berücksichtigen. Mittlerweile ist auch eine kommerzielle Software zur Datenanalyse mittels IHM erhältlich (siehe <https://www.s-pact.de/de/>). Allerdings benötigt IHM Reinstoff-Spektren, aus denen die auszuwertenden Peaks und die Parameter zur Berücksichtigung physikalischer Effekte im Peak-Modell extrahiert werden. Eine Kalibration basierend auf Gemischspektren ist nicht möglich. Ferner können starke Überlappungen von Peaks zu Ungenauigkeiten führen. Mit der Anzahl an Komponenten nehmen auch die Überlappungen zu, so dass sich bei der praktischen Anwendung des IHM-Ansatzes eine Begrenzung der Anzahl an Komponenten im untersuchten Medium ergeben kann. Auch bei kleinen Peaks gelingt gelegentlich die automatische Anpassung durch das Peak-Modell nicht (Beumers 2019, S. 40).

Eine Alternative zur Hauptkomponentenanalyse (PCA) ist die Multivariate Curve Resolution (MCR). Im Gegensatz zu anderen chemometrischen Methoden wie der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis – PCA) und der Partial Least Square Regression (PLSR), bietet die multivariate Kurvenauflösung (Multivariate Curve Resolution – MCR) die Möglichkeit, auch physikalische und chemische Informationen über das untersuchte Multikomponentengemisch durch Nebenbedingungen zu berücksichtigen (Kessler und Kessler 2010). Auf diese Weise können beispielsweise Bandenverschiebungen durch Temperatur- oder Dichteeinflüsse des untersuchten Fluids unmittelbar in die Kalibriermodelle einfließen.

(Hanafiah et al. 2021) befassen sich in ihrer Arbeit zur Bewertung der Raman-Spektroskopie als in situ Methode zur Bestimmung der Spezieskonzentrationen bei der CO₂-Absorption in einer wässrigen MEA-Lösung auch mit der Anwendung von Künstlichen Neuronalen Netzen zur Entwicklung von Kalibriermodellen. Sie berichten von vergleichbaren Bestimmtheitsmaßen und mittleren Vorhersagefehlern wie bei Verwendung der PLS-Regression.

2.4.5. Validierung

Durch eine Validierung wird sichergestellt, dass das entwickelte Kalibriermodell auf neue Daten anwendbar ist, sofern die empirischen Daten ähnlich sind, wie die zur Modellentwicklung verwendeten. (Aspen Technology, Inc. 2022b)

Dabei wird für zukünftige Vorhersagen mit dem Kalibriermodell die Unsicherheit geschätzt und bewertet, ob dieses in einem Prozess oder mit einem Analysengerät eingesetzt werden kann. Die Validierung ist sowohl für die Hauptkomponentenanalyse (PCA) wie für Regressionsmodelle wie die PLSR notwendig. Bei der PCA kann die Validierung darüber Auskunft geben, ob und mit welcher Genauigkeit die in der Datentabelle gefundenen Korrelationen auch in ähnlichen Datensätzen entdeckt werden können.

Die Validierung kann durch einen Satz von Testdaten (Testsatzvalidierung) oder eine Kreuzvalidierung erfolgen. Beide Verfahren sind in dieser Arbeit eingesetzt worden.

Die Testsatzvalidierung verwendet zur Prüfung eines multivariaten Modells unabhängige Daten, die zuvor nicht zur Erstellung des Modells verwendet werden. Diese werden durch Aufteilung des verfügbaren Datensatzes aus Spektren (Prädiktoren, unabhängige Variablen) und, im Fall der PCR und PLSR, experimentell ermittelten Konzentrationen oder sonstigen Eigenschaften in einen Kalibrier- und einen Testsatz erhalten. Der Testsatz soll 20 bis 40 % des gesamten Datensatzes umfassen und manuell ausgewählt werden, so dass sowohl Kalibrier- als auch Testsatz vergleichbare Eigenschaften in der X- und Y-Matrix (nur bei PCR und PLSR) aufweisen. Vorausgesetzt werden muss daher, dass ausreichend Spektren zur Verfügung stehen. Die abhängigen Variablen werden durch das Modell vorhergesagt und mit den experimentell beobachteten Werten verglichen. Bei der PCA erfolgt der Vergleich auf Basis der von Modell vorhergesagten zu den tatsächlichen Werten der unabhängigen Variablen, also den Spektrenwerten des Testsatzes.

Sofern zur Erstellung eines Testsatzes nicht genügend Spektren vorhanden sind, kann die Kreuzvalidierung eingesetzt werden. Sowohl für die Entwicklung des multivariaten Modells als auch für dessen Validierung werden hier dieselben Daten verwendet. Für die Modellentwicklung werden einige Daten aus dem verfügbaren Datensatz ausgelassen und das Kalibriermodell mit den restlichen Datensätzen erstellt. Das Modell wird auf die verbleibenden Daten angewandt und die Abweichungen zwischen vorhergesagten und beobachteten Werten berechnet. Dieser Vorgang wird anschließend wiederholt, indem eine andere Teilmenge des Datensatzes für die Validierung gewählt und mit dem Rest das Datenmodell entwickelt wird. Dieses Verfahren wird so lange fortgeführt, bis jedes Spektrum einmal zur Validierung verwendet wurde. Bei der vollständigen Kreuzvalidierung wird jeweils nur ein Spektrum ausgelassen, bei der segmentierten Kreuzvalidierung werden jeweils mehrere Spektren zur Validierung ausgewählt.

Auf diese Weise lassen sich sowohl bei der Testsatz- als auch der Kreuzvalidierung die Abweichung des multivariaten Modells als Standardabweichung der Residuen, mittlerer quadratischer Vorhersagefehler oder Restvarianz darstellen und zur Bewertung heranziehen. Die Definitionen dieser und weiterer Kenngrößen findet sich in Kapitel 2.4.6.

2.4.6. Kenngrößen zur Beurteilung der Kalibriermodelle

Zur Bewertung von multivariaten Regressionsverfahren sowie Datenmodellen sind verschiedene Kenngrößen etabliert. Die Genauigkeit, der mittels Regressionsverfahren ermittelten Werte kann auf den mittleren quadratischen Fehler oder die Standardabweichung der Residuen zurückgeführt werden. Ferner wird häufig die Korrelation zwischen den Referenzwerten und den durch ein Kalibriermodell vorhergesagten Werten für einen Datensatz angegeben. Das Bestimmtheitsmaß kennzeichnet dabei das Verhältnis der erklärten Streuung zur Gesamtstreuung. (Kessler 2007, S. 94–96)

Bei der Anwendung einer Analysenfunktion auf unbekannte Spektren gibt das Vorhersageintervall bzw. die Deviation an, inwieweit die unbekanntes Spektren vom Mittelpunkt des verwendeten Kalibriermodells abweichen (Kessler 2007, S. 175–176). Eine Analysenfunktion stellt die Umkehrfunktion der Kalibrierfunktion dar.

Mittlerer quadratischer Fehler

Der mittlere quadratische Vorhersagefehler (root mean square error - RMSE) beschreibt für eine multivariate Kalibration den durchschnittlichen Prognosefehler gegenüber dem tatsächlichen Wert und ist definiert als

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y'_j - y_j)^2}{n}} \quad (123)$$

Dabei gibt n die Anzahl der gemessenen Proben an. y'_j bzw. y_j entsprechen den Werten der jeweiligen Messgröße, die mittels multivariaten Modells für die Raman-Messungen bestimmt werden bzw. dem tat-

sächlichen Wert. Der Wert y_j wird aus der Einwaage unter Verwendung einer thermodynamischen Modellierung (siehe Kapitel 2.2.1 und 4.4) berechnet und als tatsächlicher Wert angenommen. Bei der Anwendung der Kalibriermodelle für die Raman-Messungen in einem Gaswäscher dienen die Laboregebnisse der Waschmittelpben als Referenz. Die Einheit des mittleren quadratischen Fehlers entspricht der der jeweiligen Messgröße. Die Berechnung erfolgt separat für die Kalibration (RMSEC), die Validierung (RMSEV) bzw. die Vorhersage (RMSEP).

Standardabweichung der Residuen

Zur Angabe des Fehlers einer Kalibrierung kann der Standardfehler (standard error – SE) berechnet werden. Dieser beschreibt die Standardabweichung der Residuen unter Berücksichtigung eines eventuell vorhandenen systematischen Fehlers (BIAS). Dieser sogenannte BIAS errechnet sich als Mittelwert aller Residuen zwischen den mittels Kalibriermodell vorhergesagten Wert y'_j und dem tatsächlichen Wert y_j über alle Werte $j = 1$ bis n

$$\text{BIAS} = \sum_{j=1}^n \frac{(y'_j - y_j)}{n} \quad (124)$$

und nimmt bei einer guten Kalibration Werte um Null an. Der BIAS wird für die Kalibration, die Validierung und die Vorhersage unbekannter Proben bestimmt.

Für den Standardfehler ergibt sich damit

$$\text{SE} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y'_j - y_j - \text{BIAS})^2}{n - 1}} \quad (125)$$

Der Standardfehler wird für die Kalibration (standard error of calibration – SEC), die Validierung (standard error of validation – SEV) und die Vorhersage (standard error of prediction – SEP) berechnet. Wenn bei der Vorhersage kein systematischer Fehler vorliegt, stimmen SEP und RMSEP überein.

Korrelation

Zur Bewertung der Übereinstimmung zwischen Daten, z. B. den beobachteten y_j (wahren bzw. experimentell mit Referenzanalytik ermittelt) und den durch ein Kalibriermodell vorhergesagten Werten y'_j kann der Korrelationskoeffizient R berechnet werden. Dabei wird jeweils der Abstand der beobachteten bzw. wahren Werte vom Mittelwert \bar{y} bestimmt und der Korrelationskoeffizient nach

$$R = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})(y'_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2 \sum_{j=1}^n (y'_j - \bar{y})^2}} \quad (126)$$

bestimmt. Der Ausdruck im Zähler wird auch als Kovarianz bezeichnet, der Zähler entspricht der Standardabweichung aller beobachteten und vorhergesagten Werte. Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Bei positivem Korrelationskoeffizienten verändern sich die untersuchten Daten in die gleiche Richtung, bei negativem Korrelationskoeffizient gegenläufig.

Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß R^2 beschreibt bei Regressionsmethoden das Verhältnis von erklärter zur gesamten Streuung. Ein Bestimmtheitsmaß von eins bedeutet, dass die Reststreuung null ist und alle vorhergesagten Werte y'_j den Referenzwerten y_j entsprechen. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wird entsprechend als Verhältnis zwischen der Summe der Abstandsquadrate der vorhergesagten bzw. gemessenen Werten y'_j so-

wie der tatsächlichen Werte y_j vom Mittelwert der Kalibration \bar{y} definiert bzw. als Abweichung vom maximalen Bestimmtheitsmaß, ausgedrückt durch das Verhältnis der nicht erklärten zur gesamten Varianz (CAMO Process AS 2001, 2006; Aspen Technology, Inc. 2022b; Kessler 2007, S. 96)

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y'_j - \bar{y})^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - y'_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} \quad (127)$$

Vorhersageintervall bzw. Deviation (PLS)

Um die Güte einer Vorhersage für unbekannte Proben unter Verwendung einer Auswertemethode beurteilen zu können, wird der Begriff des Vorhersageintervalls bzw. der Deviation eingeführt. Das Vorhersageintervall berücksichtigt bei multivariaten Regressionen den Kalibrierfehler sowie die Entfernung einer unbekannt Probe zum Kalibriermittelpunkt (Kessler 2007, S. 175–176). Die Berechnung des Vorhersageintervalls $y_{Dev,j}$ für eine Probe j erfolgt im einfachsten Fall mit Hilfe einer Korrektur des Vorhersagefehlers RMSEC mit der sogenannten Hebelwirkung (Leverage) h_j .

$$y_{Dev,j} = RMSEC \cdot \sqrt{(1 + h_j)} \quad (128)$$

Unter Hebelwirkung (Leverage) wird dabei der Einfluss eines Objektes (z. B. Spektrum einer Probe) auf ein multivariates Kalibriermodell mit einer Anzahl K an Komponenten verstanden. Die Hebelwirkung für die unbekannt Proben $j=1 \dots n$ ergibt sich zu

$$h_j = \sum_{a=1}^K \left(\frac{t_{ja}^2}{t_a t_a^T} \right) \quad (129)$$

Je mehr eine unbekannt Probe sich von den Kalibrierproben, d. h. vom Mittelpunkt des Kalibriermodells, unterscheidet, umso größer wird h und umso ungenauer folglich die Vorhersage. Um auch die vom multivariaten Kalibriermodell für die Probe j erklärte Restvarianz $R_j(x_{val})$ im Verhältnis zur gesamten Restvarianz der Validierproben $R_{Gesamt}(x_{val})$ sowie die Anzahl der Kalibrierproben N_{cal} zu berücksichtigen, wird für das Vorhersageintervall einer unbekannt Probe j nach (CAMO Process AS 2001, 2006; Kessler 2007, S. 176) folgender Ausdruck verwendet

$$y_{Dev,j} = \sqrt{MSE(y_{val}) \cdot \left(A + \frac{R_j(x_{val})}{R_{Gesamt}(x_{val})} \right) \left(1 - \frac{A + 1}{N_{cal}} \right)} \quad (130)$$

mit

$$A = \frac{1}{N_{cal}} + h_j$$

3. Experimentelles Vorgehen

Nachfolgend werden das experimentelle Vorgehen sowie die verwendeten Versuchsanordnungen beschrieben. Details zu den eingesetzten Chemikalien (Anhang B) sowie zum Raman-Spektrometer und der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik (Anhang C) finden sich im Anhang.

In Abbildung 14 wird das grundsätzliche Vorgehen bei den Experimenten vorgestellt. Nach einer Validierung der Messvorrichtungen hinsichtlich Funktionsfähigkeit und erreichbarer Messgenauigkeit, wird das zu untersuchende Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ mittels Raman-Spektroskopie qualifiziert. Dabei werden zunächst charakteristische Raman-Banden zur Erfassung der Reaktionen bei der chemischen Absorption ermittelt. Untersucht wird auch, welchen Einfluss unterschiedliche Eigenschaften des Fluids wie Dichte und Brechzahl sowie der Fließprozess in einem Gaswäscher auf die Raman-Spektren haben. Hierfür werden Daten aus den Untersuchungen an den Rührkesselreaktoren, an der Gaswäsche im Technikum des IUTA sowie ergänzende Laboruntersuchungen herangezogen. Berücksichtigt werden auch in der Literatur verfügbare Stoffdaten, um Aussagen zu den Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle zu machen. Die Aufzeichnung von Daten für die Kalibriermodelle erfolgt an Laborapparaturen. Die Daten setzen sich aus Aufzeichnungen von Temperaturen, Drücken und Anteilen der Komponenten des ternären Waschmittelmischs und den Raman-Spektren zusammen.

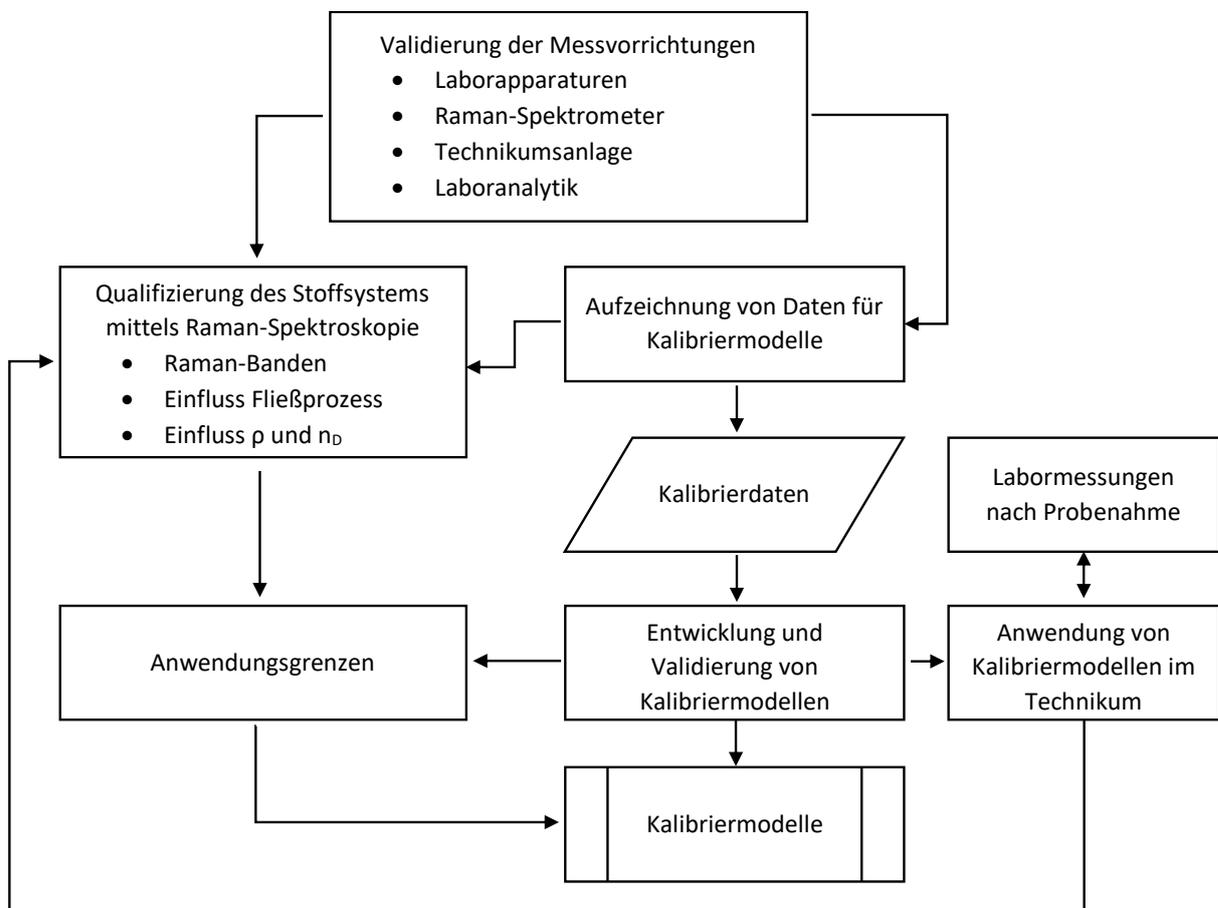


Abbildung 14: Darstellung des experimentellen Vorgehens

Die Kalibriermodelle für die einzelnen Waschmittelspezies, den Amingehalt sowie die Beladung werden mit multivariaten Verfahren entwickelt und mittels unabhängiger Datensätze validiert. Die Kalibriermodelle für den Amingehalt und die Beladung werden schließlich auf Raman-Messungen im Technikum angewandt und die Ergebnisse mit Laboranalysen verglichen. Schließlich stehen verschiedene Kalibriermodelle bei bekannten Anwendungsgrenzen zur Verfügung (Vogt et al. 2014; Vogt 2015).

3.1. Experimenteller Aufbau

Nachfolgend werden die verwendeten Messgeräte und Versuchsapparaturen beschrieben. Zunächst wird das eingesetzte prozesstaugliche Raman-Spektrometer (3.1.1) sowie die verwendete Software zur Spektrenaufzeichnung und -archivierung beschrieben. Anschließend werden der Aufbau der Laborapparaturen und die Versuchsdurchführung zur Aufzeichnung von Raman-Spektren unter definierten thermodynamischen Zuständen erläutert (3.1.3). Schließlich erfolgt eine kurze Beschreibung des Untersuchungsprogramms an der Absorptionsanlage im IUTA-Technikum (3.1.4).

3.1.1. Verwendetes Raman-Spektrometer

Verwendet wird ein Raman-Spektrometer RXN4 der Firma Kaiser Optical Systems mit einer Tauchsonde WetHead™, die über Glasfaserkabel an einen optischen Eingang des Spektrometers angeschlossen ist. Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt den schematischen Aufbau des Raman-Spektrometers RXN4 mit der Einbausituation der Tauchsonde in dem Rührkesselreaktor am IUTA.

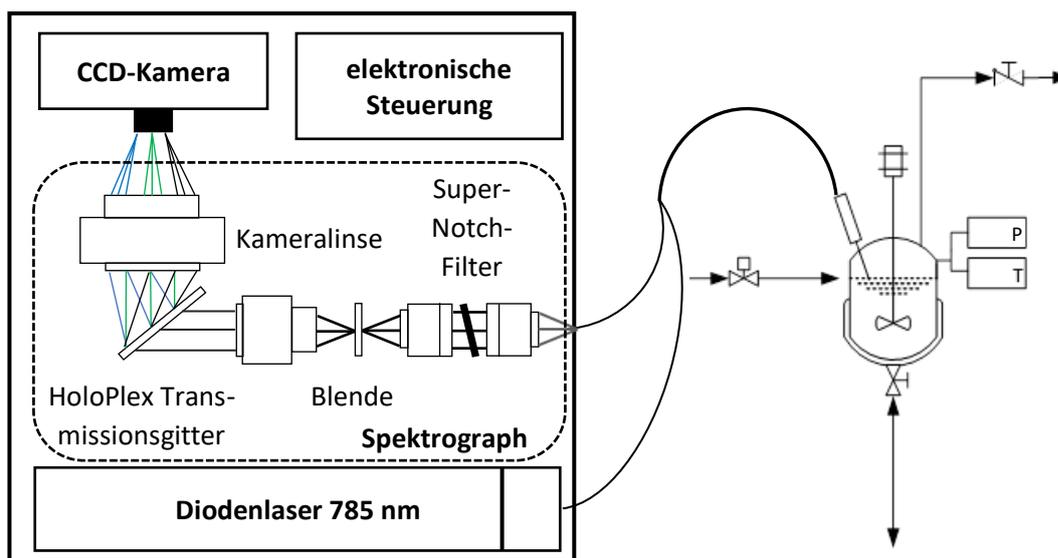


Abbildung 15: Blockschaltbild RXN4 mit Raman-Sonde in Rührkesselreaktor - eigene Darstellung nach (Kaiser Optical Systems Inc. 2009, S. 91)

Als Anregungsquelle dient ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 785 nm bei einer Linienbreite von 0,1 nm und einer maximalen Laserleistung von 400 mW. Die Laserleistung ist für die Untersuchungen auf 150 mW begrenzt (Vogt et al. 2014, S. 9–12).

Das anregende Licht wird über eine Lichtleitfaser in einem zweiadrigen Glasfaserkabel in die Tauchsonde geleitet. Dort wird die Anregungsstrahlung über ein Linsensystem auf die Probe fokussiert. Der optische Zugang zur Probe erfolgt durch ein Fenster aus künstlichem Saphir.

Die Tauchsonden werden über Klemmringverschraubungen befestigt und sind ATEX zertifiziert. Sie können zur Untersuchung von Fluiden bis 450 °C und 20 MPa eingesetzt werden. Verwendet wird eine Tauchsonde mit einem kurzen Fokus (200 µm) (Jinadasa et al. 2017), so dass die Interaktion von Fluid und anregendem Licht unmittelbar am optischen Fenster stattfindet. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abbildung 16 und ist in (Endress+Hauser Company 2023) im Detail beschrieben.

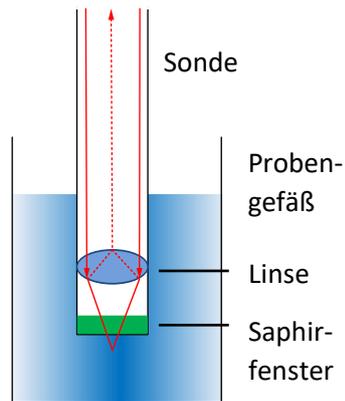


Abbildung 16: Aufbau der Tauchsonde und Strahlengang

In der Probe kommt es zu Streuvorgängen des Laserlichts an den Molekülen der Probe. Die dabei erzeugte Streustrahlung wird über eine weitere Lichtleitfaser der Tauchsonde in den Spektrographen geleitet.

Die Strahlung passiert einen Kollimator und trifft parallel ausgerichtet auf einen Super-Notch-Filter, der die Rayleigh-Streustrahlung von der Raman-Streustrahlung trennt. Die Rayleigh-Streustrahlung weist eine Wellenlänge von 785 nm auf und wird durch den Super-Notch-Filter mit einem Frequenzband von 785 bis 790 nm herausgefiltert.

Die Raman-Streustrahlung wird anschließend in einer Linse gebündelt, durch eine Schlitzeblende und nach einem weiteren Kollimator auf ein HoloPlex™-Transmissionsgitter geleitet. Dort wird das gebeugte Licht entsprechend den Wellenlängen bzw. Verschiebungen gegenüber der Anregungswellenlänge (Raman-Shift) aufgetrennt.

Zur Detektion der Raman-Streustrahlung dient eine thermoelektrisch gekühlte CCD-Kamera (-40 °C). Der CCD-Detektor ist ein zweidimensionales Sensorarray mit 1024 Sensoren in 256 Reihen, die in der Achse der Schlitzeblende angeordnet sind. Die Raman-Streustrahlung wird im Wellenzahlenbereich zwischen 100 und 3.450 cm^{-1} erfasst. Dies entspricht einem Wellenlängenbereich zwischen 790 und 1.080 nm. Weitere Spezifikationen des Raman-Spektrometers finden sich in Anhang C.

Spektrenaufnahme mit HoloGrams™ und HoloPro™

Zur Spektrenaufnahme kommen die Anwendungssoftware HoloGrams™ und HoloPro™ des Herstellers Kaiser Optical Systems SARL zum Einsatz. HoloGrams™ dient zur Steuerung des Spektrometers und zur Aufnahme und zum Export von Spektren. Die Einstellmöglichkeiten erstrecken sich auf die Messzeit, die Anzahl der Wiederholungsmessungen sowie die automatische Spektrenaufnahme bei Reihenuntersuchungen. Die optimale Messzeit wird empirisch mit Hilfe der Detektorauslastung bestimmt. Diese sollte 60 bis 85 % betragen. Bei zu niedriger Detektorauslastung wird das Signal-Untergrund-Verhältnis verschlechtert, bei zu hoher Detektorauslastung können im Spektrum Bereiche mit hoher Intensität abgeschnitten werden.

Darüber hinaus können einige Korrekturen ausgewählt werden. Bei der Einstellung „Dark“ wird ein Kameraspektrum bei geschlossener Blende (Shutter) zum Messkanal aufgenommen und automatisch von jedem Messspektrum subtrahiert. Dies muss immer dann wiederholt werden, sobald eine Änderung der Messzeit oder Anzahl der Wiederholungsmessungen durchgeführt wird.

Bei aktivem Filter für die kosmische Strahlung (Cosmic Ray Filter) nimmt das Spektrometer zwei Spektren unter gleichen Messbedingungen auf und entfernt zufällig auftretende Spikes aus der kosmischen Strahlung durch direkten Vergleich. Wegen der hohen Empfindlichkeit der CCD-Kamera ist dieser Filter bei allen Messungen aktiv, obwohl sich dadurch die Messzeit verdoppelt.

Eine Intensitätskalibration ist für jede Messkette (Messkanäle 1 bis 4 mit je einem Glasfaserkabel und einer Tauchsonde) hinterlegt, um die wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung bzw. Empfindlichkeit des CCD-Detektors (Quanteneffizienz) zu berücksichtigen.

Speziell für den sequenziellen Multisondenbetrieb dient die Software HoloPro™. HoloPro™ erlaubt es, Kalibriermodelle erstellt mit unterschiedlichen Programmen (z.B. Grams/AI™, The Unscrambler®, PEAXACT™ oder Matlab®) über Dynamic Data Exchange unmittelbar auf inline gemessene Raman-Spektren anzuwenden. Dabei können die Parameter zur Aufnahme der Spektren, zu deren Vorverarbeitung sowie der anzuwendenden Kalibriermodelle für jeden der vier Messkanäle individuell angepasst werden. Die eigentliche Steuerung des Raman-Spektrometers erfolgt weiterhin über das im Hintergrund laufende Programm HoloGrams™.

3.1.2. Laborapparaturen zur Untersuchung im thermodynamischen Gleichgewicht

Zur Aufnahme von Raman-Spektren im Waschmittel in einem thermodynamischen Gleichgewicht werden Rührkesselreaktoren, die am Lehrstuhl TVT und am IUTA installiert sind, verwendet (Vogt et al. 2014, S. 15; Vogt 2021, S. 5; Vogt et al. 2011). Die Apparaturen ermöglichen es, eine definierte CO₂-Beladung des Waschmittels einzustellen. Die Spektrenaufnahme erfolgt unmittelbar im Reaktionsgefäß mittels einer Tauchsonde. Der Aufbau der Apparaturen sowie ihre spezifischen Betriebsdaten sind der Abbildung 17 zu entnehmen.

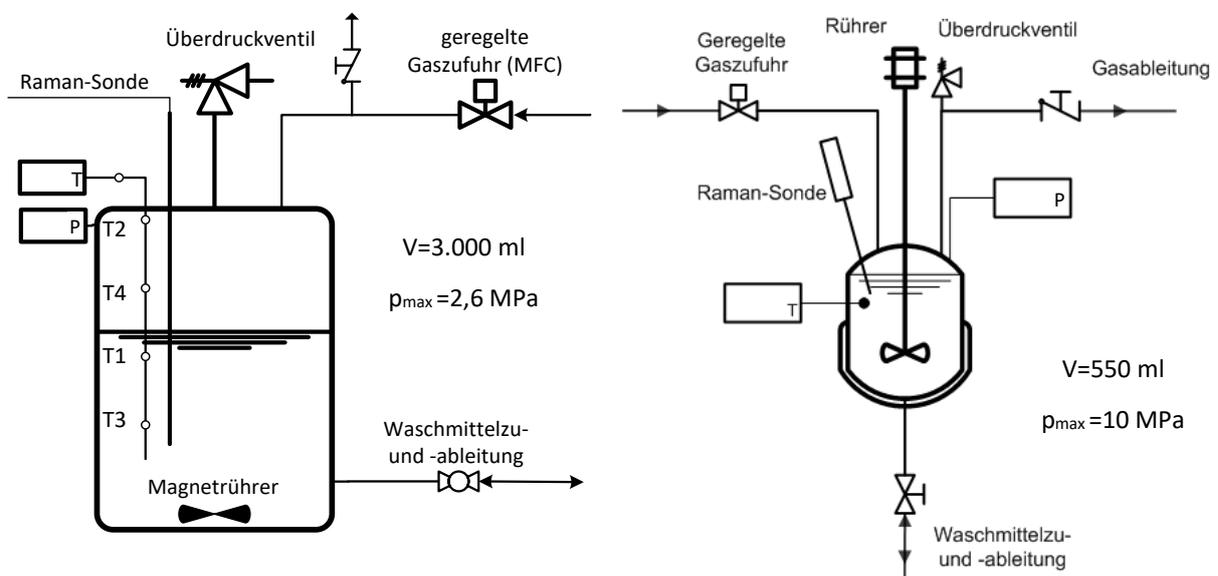


Abbildung 17: Prinzipskizzen der Rührkesselreaktoren zur Untersuchung des VLE mittels Raman-Spektroskopie (links: Anlage am Lehrstuhl TVT, rechts: Anlage am IUTA)

Einige Untersuchungen werden an einer im Jahr 2018 am IUTA errichteten Laborapparatur durchgeführt (siehe Abbildung 17 rechts), deren Prozessfließbild in Abbildung 18 dargestellt ist. Der Aufbau entspricht weitgehend der Anlage am TVT.

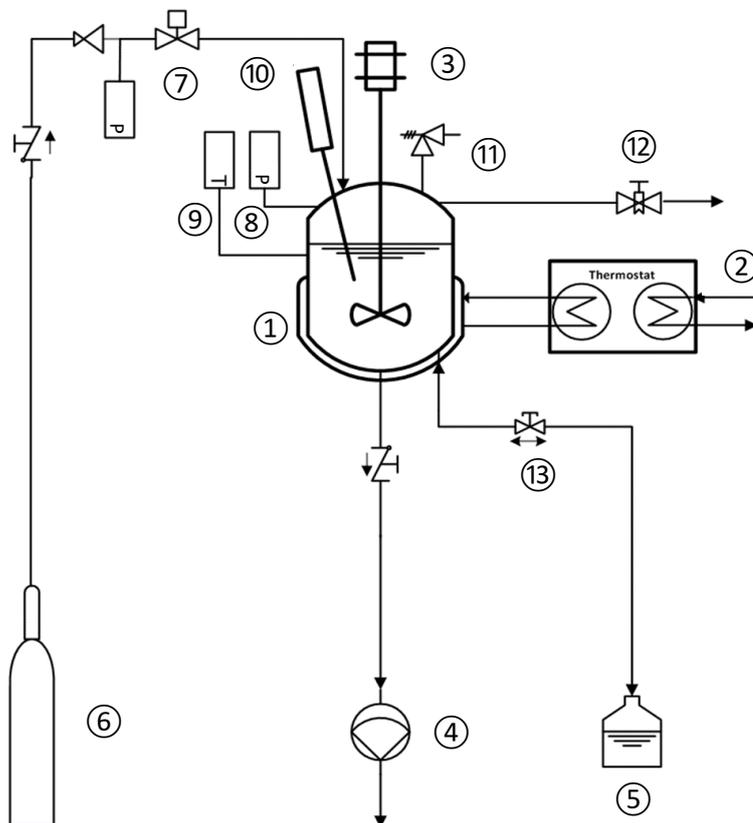


Abbildung 18: Prozessfließbild der Laboranlage am IUTA

Zentraler Bestandteil der Laboranlagen ist ein Rührkesselreaktor ①. Dieser Reaktor ist über den Mantel temperierbar und verfügt über einen Rührer. Zur Temperierung kommt ein Thermostat ② zum Einsatz, der zur Gegenkühlung entweder an einen externen Kühlkreislauf (IUTA) angeschlossen ist oder über einen Luftkühler verfügt. Als Rührer ③ kommt entweder ein Rührfisch in Verbindung mit einer Magnet-Heizplatte (TVT) oder einem Überkopf-Rührer (IUTA) zum Einsatz. Die Drehzahl lässt sich stufenlos bis zu 1.500 Umdrehungen pro Minute einstellen. Der Rührer dient zur Homogenisierung der Flüssigphase und zur Beschleunigung des Stoffaustauschs zwischen Gas- und Flüssigphase.

Der Druck im Reaktor kann über eine Vakuumpumpe ④ auf minimal 5 kPa eingestellt werden, so dass die wässrige Aminlösung aus einer Flüssigkeitsvorlage ⑤ frei in den Reaktor eingesogen wird. Die Menge der Flüssigkeit im Reaktor lässt sich durch Differenzwägung der Flüssigkeitsvorlage bestimmen. Hierfür finden Präzisionswaagen Verwendung.

CO₂ wird aus einer Druckgasflasche ⑥ entnommen und mit einem spezifischen Vordruck über einen Massedurchflussregler (englisch Mass Flow Controller - MFC) ⑦ in den Gasraum des Reaktors eingeleitet. Der Vordruck des MFC wird mittels eines Druckminderers entsprechend der jeweiligen Kalibration eingestellt. Eine Beschreibung des MFC EL-FLOW der Firma Bronkhorst HIGH-TECH findet sich in Anhang C.

Zur Dosierung der gewünschten Menge an CO₂ wird die Integrationsfunktion der MFC verwendet. Die Gaszugabe wird beim Erreichen eines vorgegebenen Zielwertes gestoppt. Zusätzlich ist der MFC mit einem Druckmessumformer ⑧ gekoppelt, so dass der zulässige Reaktordruck sowie der Auslösedruck des Sicherheitsventils ⑪ jederzeit unterschritten werden.

Der Verlauf der Reaktion kann über die zeitliche Entwicklung von Temperatur ⑨ und Druck ⑧ verfolgt werden. Zusätzlich können über die Raman-Sonde ⑩ kontinuierlich Spektren in der Flüssigphase aufgezeichnet werden. So kann ermittelt werden, wann das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Für die Kalibriermodelle werden Raman-Spektren im thermodynamischen Gleichgewicht verwendet.

Über ein Prozessleitsystem basierend auf LabView™ bzw. LabVision™ wird der zeitliche Verlauf von Druck, Temperatur und Gasdosierung sowie weiterer Prozessparameter fortlaufend gespeichert.

Zum Ablassen der Flüssigkeit kann jeweils ein Ventil im Reaktorboden ⑬ geöffnet werden. Anhaftungen lassen sich durch manuelles Öffnen der Gaszufuhr z.B. für N₂ mit anschließendem freiem Abblasen durch manuelles Öffnen des Gasablassventils ⑫ aus dem Reaktor entfernen. Dies wird mehrfach wiederholt und so der Reaktor getrocknet. Anschließend wird der Reaktor erneut evakuiert und eine neue Lösung eingeleitet.

Eine Übersicht über die installierte Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (MSR) unter Angabe der Messbereiche und Messgenauigkeit enthalten Tabelle 10 und Tabelle 11 im Anhang C.

3.1.3. Technikumsanlage zur Untersuchung der Gasabsorption

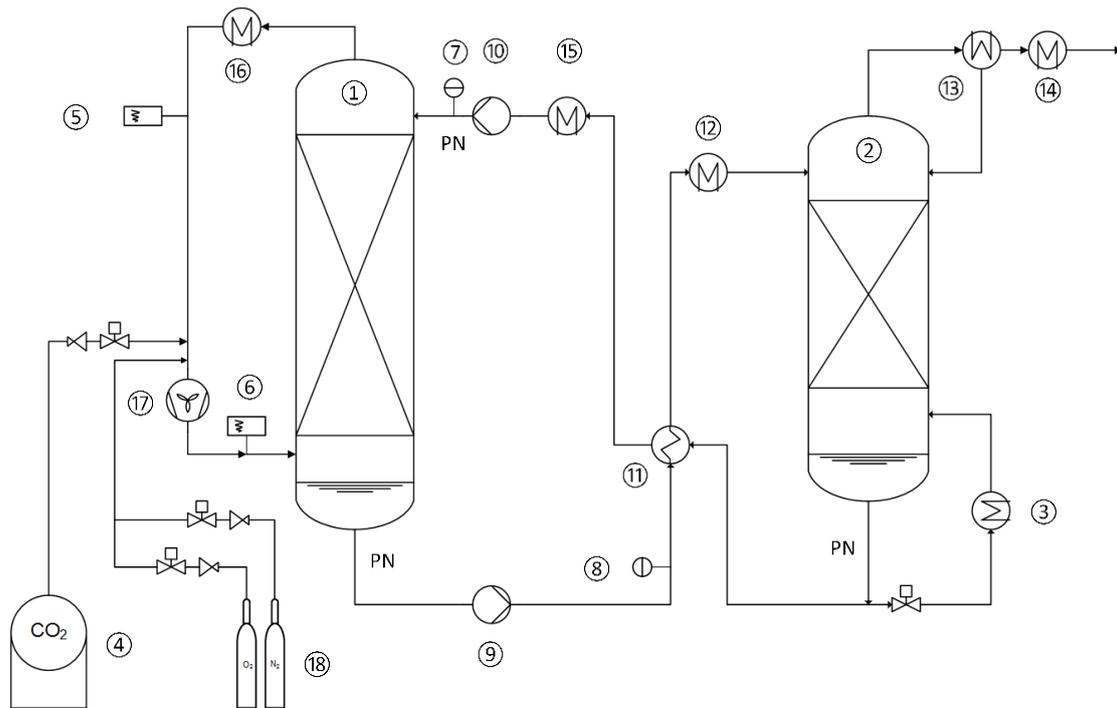
Besondere Bedeutung hat die Übertragung und Anwendung der im Labor entwickelten Modelle in die industrielle Praxis. Dabei sollen zum einen nur auf größeren Skalen auftretende Einflüsse auf die Raman-Spektren untersucht werden, zum anderen die entwickelten PLS-Modelle unter realen Betriebsbedingungen angewandt werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an den Rührkesselapparaturen wird an der Technikumsanlage das Waschmittel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht. Vielmehr wird der Gaswäscher im stationären Fließprozess betrieben und Temperatur und Druck an den Positionen der Raman-Sonden sind nur näherungsweise bekannt.

Die Abbildung 19 zeigt das Prozessfließbild des eingesetzten Gaswäschers zur CO₂-Abscheidung. Der Gaswäscher wird von IUTA betrieben und erlaubt die simultane Untersuchung von Absorptions- und Desorptionvorgängen. Ein für den Druckbetrieb der Anlage installierter Flash-Behälter ist hier nicht dargestellt.

Die Anlage verfügt über drei Entnahmestellen (Probenahme - PN) für Waschmittelproben, die im Labor untersucht werden können. Zusätzlich sind jeweils im Einlauf ⑦ und Auslauf ⑧ der Absorptionskolonne eine Raman-Sonde installiert. Die Tauchsonden werden über Klemmringverschraubungen befestigt.

Die Absorptions- ① (Höhe 4,7 m, Innendurchmesser 0,312 m) sowie die Desorptionskolonne ② (Höhe 5,76 m, Innendurchmesser 0,316 m) sind mit strukturierten Packungen ausgestattet (Sulzer Mellapack Plus 252.Y bzw. 752.Y) und weisen jeweils eine Stoffaustauschfläche von 50 m² auf.

Den Absorptionvorgängen geht der Stoffübergang aus der Gasphase in das Waschmittel voraus. Zur Verbesserung des Stoffübergangs von der Gas- in die Flüssigphase wird das CO₂-reiche Gas von unten in die Absorptionskolonne eingeleitet. Im Gegenstrom wird das Absorbens (wässrige Lösung von Monoethanolamin) über strukturierte Packungen geführt.



- | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|------------------|
| ① Absorber | ② Desorber | ③ Verdampfer | ④ CO ₂ Tank | ⑤ Gas-Analysator |
| ⑥ Gas-Analysator | ⑦ Raman-Sonde ein | ⑧ Raman-Sonde aus | ⑨ Pumpe 1 | ⑩ Pumpe 2 |
| ⑪ Wärmeübertrager | ⑫ Vorwärmer | ⑬ Kondensator | ⑭ CO ₂ Kühler | ⑮ Kühler |
| ⑯ Gaskühler | ⑰ Gebläse | ⑱ Gasmischstation | | |

Abbildung 19: Prozessfließbild des Gaswäschers bei IUTA

In der Absorptionskolonne findet die Aufnahme des CO₂ in die wässrige Alkanolaminlösung statt. Dabei erfolgt zunächst eine physikalische Absorption des CO₂, die von der Löslichkeit des CO₂ in der Waschflüssigkeit bestimmt wird und damit maßgeblich vom CO₂-Partialdruck abhängt. Da die CO₂-Absorption in dieser Kampagne bei Atmosphärendruck erfolgt, ist die physikalische Löslichkeit von CO₂ gering. Bestimmend für die CO₂-Abscheidung ist die nachfolgende Reaktion mit der Aminlösung unter Bildung ionischer Spezies.

Die Reaktion von CO₂ mit Alkanolaminen ist exotherm, so dass das gereinigte Gas den Kopf der Absorptionskolonne mit einer Temperatur von bis zu 60 °C verlässt. Zur Einstellung der Gas-Temperaturen und Rückführung in den Einlauf des Absorbers stehen der Gaskühler ⑯ sowie das Gebläse ⑰ zur Verfügung.

Die mit CO₂ beladene wässrige Alkanolaminlösung (Absorbat) verlässt die Absorptionskolonne am Fuß und wird mittels Pumpe ⑨ in Richtung der Desorptionskolonne gefördert. Dabei passiert die beladene Aminlösung einen Kreuzwärmeübertrager ⑪ sowie einen Vorwärmer ⑫, bevor sie bei Temperaturen von ca. 100 °C dem Kopf der Desorptionskolonne ② zugeführt wird. Dort beträgt der Druck bis zu 0,3 MPa.

Der Aufbau der Desorptionskolonne ist vergleichbar mit dem der Absorptionskolonne. Durch aufsteigenden Dampf, der in einem Verdampfer ③ durch Zufuhr thermischer Energie in einen Teilstrom des Waschmittels erzeugt wird, erfolgt eine Temperaturerhöhung des Waschmittels. Dadurch werden die chemischen Reaktionen der Alkanolamine mit CO₂ umgekehrt und die Löslichkeit des Waschmittels für CO₂ wird reduziert. Innerhalb der Desorptionskolonne steigen CO₂-reiche Brüden auf. Durch eine Kondensation ⑬ des Wasserdampfes am Desorberkopf werden große Anteile des verdampften Wassers zurückgehalten

und CO₂ verlässt nach einer Kühlung ⑭ die Desorptionskolonne am Kopf. Die Desorption erfolgt bei der Alkanolaminwäsche nicht durch eine Druckerniedrigung, um den Verlust an Wasser und Alkanolamin und damit den Energiebedarf zur Kondensation zu minimieren. (Schmidt und Moser 2013)

Die regenerierte Alkanolaminlösung verlässt die Desorptionskolonne am Fuß und wird über den Kreuzwärmeübertrager ⑪ und den Kühler ⑮ wieder auf die Eingangstemperatur der Absorption gebracht und mittels Pumpe ⑩ zum Kopf der Absorptionskolonne geleitet. Dabei werden Verluste an Wasser sowie Alkanolamin durch Kondensatrückführung, Wasserzugabe sowie Zugabe frischer Waschmittellösung ausgeglichen. Ferner weist die regenerierte Waschmittellösung eine Restbeladung auf, so dass sich die CO₂-Abscheidung in der Absorptionskolonne aus der Differenz der CO₂-Beladung am Aus- und Eingang des Absorbers ergibt. Die Beladungsdifferenz korreliert mit der am Desorber an die Umgebung abgegebenen CO₂-Menge. Entsprechend wird CO₂ aus einem Tank ④ nachgeführt. Weitere Gase können über eine Gasmischstation ⑱ dosiert werden. Zur Kontrolle der Gaszusammensetzung stehen Gasanalysatoren ⑤ und ⑥ zur Verfügung.

Neben Druck und Temperaturen werden über das Prozessleitsystem (ABB Freelance 2000) die ein- und austretenden Volumen- bzw. Massenströme sowie die Füllstände an allen Behältern bzw. Kolonnen erfasst. Die Abbildung 20 zeigt die Fotografie (links) sowie eine Grafik der Frontansicht der Gaswäsche. Die Einbaupositionen der beiden Sonden im Waschmittelkreislauf sind aus Abbildung 21 ersichtlich.

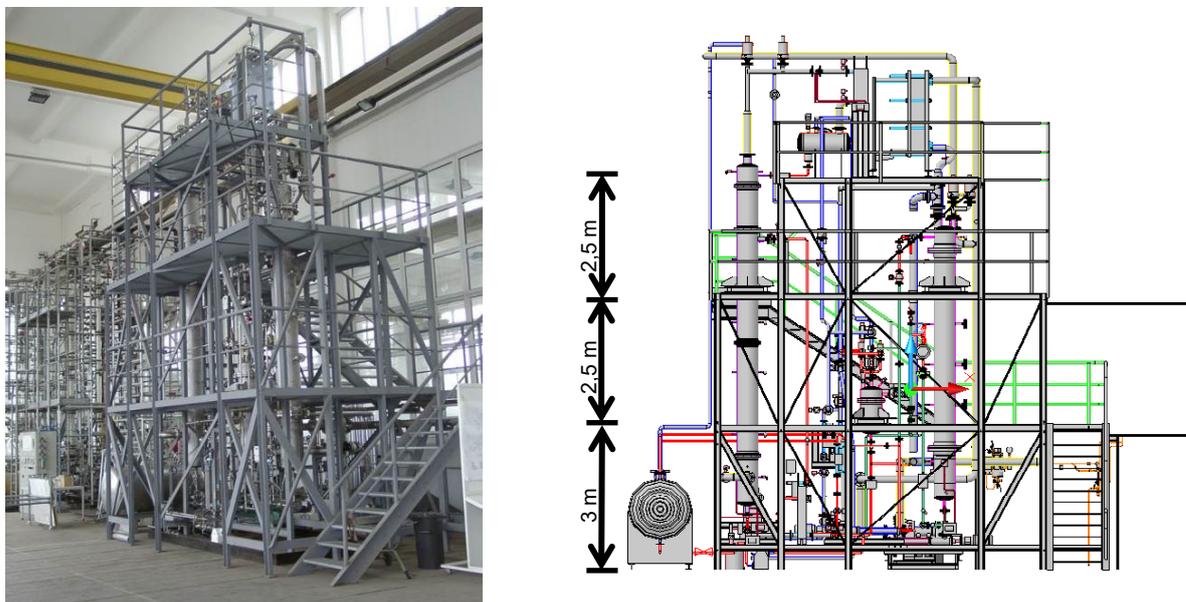


Abbildung 20: a) Fotografie der IUTA-Technikumsanlage b) Zeichnung Frontalansicht

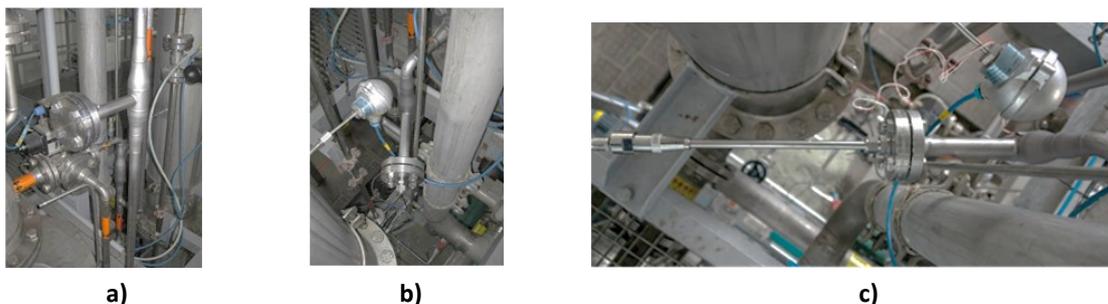


Abbildung 21: Einbau der Tauchsonden a) vor und b) nach Absorber sowie c) Sicht auf eingebaute Sonde

Tabelle 2: Übersicht über den Gaswäscher im Technikum des IUTA

Absorber	Sulzer MellapakPlus 252.Y (50 m ² Austauschfläche) bis 2,5 MPa (typisch 0,1 bis 0,2 MPa) T _{Zulauf} 20 bis 70 °C (typisch 40 °C)
Gase	CO ₂ (Tank) sowie O ₂ in N ₂ , NO _x , ... Druckgasflaschen / Gasmischstation 300 m ³ h ⁻¹ @ 1,2 kg m ⁻³ (Luft), 20 °C und 0,1013 MPa (typisch 200 m ³ h ⁻¹)
Waschmittel	maximal 2.000 kg h ⁻¹ (typisch: 800 kg h ⁻¹)
Desorber	Sulzer MellapakPlus 752.Y (50 m ² Austauschfläche) 0,1 bis 0,3 MPa Kopftemperatur regelbar 80 – 120 °C Wärmezufuhr über gasbefeuerte Thermoölanlage
Leitsystem	ABB Freelance 2000
Gasanalyse	Multigasanalytoren optional Gasprobenahme für GC-WLD
Waschmittelanalytik	Raman-Sonden vor und nach Absorber Probenahme für Laboruntersuchungen

3.2. Durchführung der Experimente

Zunächst werden die durchgeführten Untersuchungen zur Qualifizierung des Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ mit Raman-Spektroskopie (3.2.1) beschrieben. Die für die Kalibration des Raman-Spektrometers an den Laboranlagen des Lehrstuhls Thermische Verfahrenstechnik sowie des IUTA durchgeführten Experimente werden in Kapitel 3.2.2 vorgestellt.

Anschließend werden Untersuchungen zur Anwendung der Raman-Spektroskopie im Gaswäscher des IUTA beschrieben (3.2.3). Es schließt sich die Darstellung möglicher Fehlerquellen aus der Versuchsdurchführung sowie der Auswertung an (3.2.4).

3.2.1. Qualifizierung des Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ mit Raman-Spektroskopie

Die Zuordnung von charakteristischen Raman-Banden ist zur Entwicklung von robusten Kalibriermodellen essenziell, da damit die Bereiche im Raman-Spektrum ermittelt werden, die Informationen über die Reaktionen im Waschmittel enthalten. Im Gaswäscher treten dabei zusätzliche Einflüsse auf, die sich in den Raman-Spektren widerspiegeln, jedoch keine Information über die Zusammensetzung des Waschmittels enthalten. Diese müssen erfasst und ihr Einfluss auf die Raman-Spektren durch Maßnahmen wie eine Spektren-Vorverarbeitung gemindert werden.

Identifikation relevanten Raman-Banden

Zur Identifikation relevanter Raman-Banden sind Spektren verschiedener wässriger Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen aufgezeichnet worden. Entsprechend Reaktion 8 und Reaktion 9 werden die charakteristischen Raman-Banden der Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ benötigt, um den Verlauf der Reaktionen von wässriger MEA-Lösung mit CO₂ bis zu einer Beladung α von 0,7 mol CO₂ mol⁻¹ MEA zu beschreiben. Wasser zeigt im erfassten Wellenzahlenbereich des verwendeten Raman-Spektrometers nur wenige, schwache Banden.

Bei der Lösung von MEA in Wasser bilden sich immer auch geringe Mengen an MEAH⁺. Die protonierte Form des MEA entsteht aber vor allem bei der Reaktion mit CO₂. Ein Reinstoffspektrum von MEAH⁺ lässt sich unmittelbar nicht aufzeichnen, da sich MEAH⁺ nur über die Protonierung von MEA darstellen lässt und damit immer im Gleichgewicht mit MEA und H₂O steht. Um eine Identifikation von jeweils charakteristischen Raman-Banden zu ermöglichen, werden Lösungen mit bekannter Speziesverteilung von MEA bzw. MEAH⁺ benötigt.

Neben der tropfenweisen Zugabe von verdünnter HCl, bei der es jedoch zur Freisetzung von Ammoniumchlorid und damit zur Zersetzung von MEA kommt, bietet sich die Verwendung des Hydrochlorids von MEA (Ethanolaminhydrochlorid bzw. Ethoxyethylammoniumchlorid, CAS 2002-24-6) an. Entsprechend werden zur Unterscheidung von MEA bzw. MEAH^+ im Raman-Spektrum wässrige Lösungen von MEA und $\text{MEA}\cdot\text{HCl}$ angesetzt und mit identischen Belichtungszeiten Raman-Spektren der beiden Lösungen aufgenommen. Die bei der Dissoziation von $\text{MEA}\cdot\text{HCl}$ in Wasser entstehenden Chloridionen zeigen im Raman-Spektrum keine charakteristischen Banden.

Bei höheren Beladungen bildet sich HCO_3^- . Zur Identifikation der charakteristischen Raman-Banden wird das Salz KHCO_3 in unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser gelöst.

Die Raman-Banden von Carbamat können schließlich aus den Spektren von $\text{MEA}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$ bei unterschiedlicher Beladung α nach Zuordnung der Raman-Banden von für H_2O , MEA, MEAH^+ und HCO_3^- ermittelt werden.

Durch den Vergleich mit Literaturdaten kann die Zuordnung validiert werden (siehe Tabelle 7). Unter anderem enthält (Wong et al. 2015, S. 143) eine Übersicht über die Frequenzen und Schwingungszustände der Spezies im System $\text{MEA}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$. Damit können für die Kalibriermodelle geeignete Wellenzahlbereiche ausgewählt werden.

Streueffekte an Partikeln und Gasblasen

Zur Untersuchung des Einflusses von Partikeln wird 1 g schwerlösliches CaCO_3 in 200 ml MEA-Lösung ($0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$) suspendiert und mittels eines Rührfisches ein Absetzen verhindert. Die Korngröße der CaCO_3 -Partikel ist nicht bekannt. Für das Auftreten von Rayleigh-Streuung, die u. a. Einfluss auf den Untergrund der Spektren hat, muss nach (Martens et al. 2003) die Wellenlänge der Anregungsstrahlung (785 nm) deutlich größer als der Durchmesser des Streuzentrums bzw. Partikels sein. Daher können die beobachteten Phänomene nicht eindeutig analysiert werden. Aus diesem Grund wird auch eine Suspension von hydrophilen SiO_2 -Nanopartikeln (Aerosil® 200 von Evonik Industries) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 12 nm untersucht.

Zur Untersuchung des Einflusses von Gasblasen auf den Untergrund der Raman-Spektren wird während der Aufzeichnung Stickstoff über ein Gasverteiltrrohr mit Fritte (Gasverteiltrrohr mit zentralem Napf, ROBU GmbH) in verschiedene wässrige Lösungen eingeleitet. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

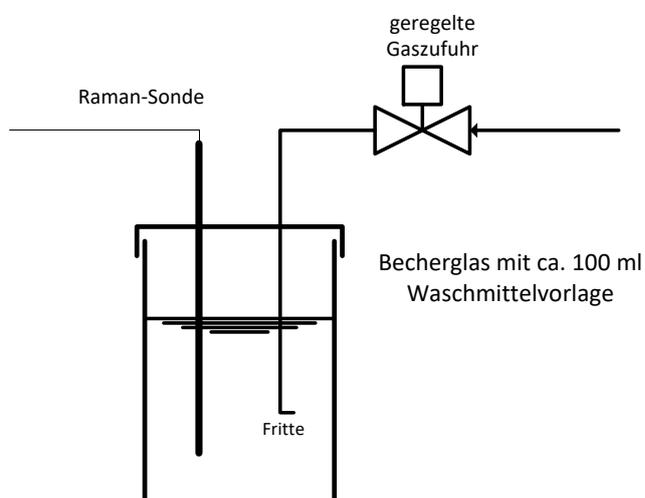


Abbildung 22: Versuchsanordnung zur Untersuchung des Einflusses von Gasblasen

Die relative Position von Fritte und Sonde wird während der Versuche so angepasst, dass sich die Sonde jeweils in dem Schwarm an Gasblasen befindet, gleichzeitig aber keine Blasen an der Sonde agglomerieren. Es werden Gasverteilrohre mit zwei unterschiedlichen Porengrößen verwendet. Tabelle 3 zeigt den Umfang der durchgeführten Untersuchungen.

Tabelle 3: Untersuchungsumfang zum Einfluss von Gasblasen

WASCHMITTEL	FRITTE	BEMERKUNG
VE-WASSER	Porengröße 1 (100 bis 160 μm)	2 l N_2 /min, beide Sonden
VE-WASSER	Porengröße 4 (10 bis 16 μm)	1 und 2 l N_2 /min, Sonde 1
0,1; 0,2; 0,3 UND 0,4 g MEA g ⁻¹	Porengrößen 1 bzw. 4	1 bzw. 0,5 l N_2 /min, Sonde 1

Fluoreszenz bei verfärbten Proben

Bei verfärbten Proben kann es zu Fluoreszenz kommen, die die Auswertung der Raman-Spektren erschwert. Verfärbungen treten im Waschmittel MEA-H₂O-CO₂ bei Degradation (siehe Kapitel 2.1.3 Abschnitt Degradation) nach längerem Einsatz in einem Gaswäscher auf.

Um den Einfluss der thermischen Degradation auf die Raman-Spektren zu untersuchen, werden Waschmittelprouben einem Temperaturprogramm unterworfen und anschließend untersucht.

Dazu werden 200 ml einer MEA-H₂O-Probe (0,3 g MEA g⁻¹) in einen Kolben gefüllt und in einem thermostatisierten Wasserbad erwärmt. Auf dem Erlenmeyerkolben wird ein Aufsatzkühler für die Rückführung des Kondensats befestigt. Die Probe wird auf 95 °C erwärmt und für eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe werden Raman-Spektren aufgezeichnet. Dieses Verfahren wird wiederholt, so dass der Einfluss einer thermischen Alterung bei 95 °C auch nach zwei und fünf Stunden beurteilt werden kann.

Diese Untersuchungsreihe wird mit einer beladenen Probe (0,3 g MEA g⁻¹ mit 0,2 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) wiederholt. Bei den Untersuchungen wird beobachtet, dass es mit zunehmender Dauer der thermischen Behandlung zu einer gelben Verfärbung der Waschmittellösung kommt (siehe Abbildung 23). Bei der beladenen Waschmittelproube bilden sich darüber hinaus Trübstoffe, die sich schließlich als brauner Niederschlag absetzen.



Abbildung 23: 30 M-% MEA-H₂O-Lösung nach Wärmebehandlung bei 95°C (unbehandelt sowie nach 1 bzw. 2 h)

Eine solche Verfärbung tritt auch bei den Proben in der Technikumsanlage auf, wenn auch weniger ausgeprägt. Die Auswirkungen dieser Verfärbungen auf die Raman-Spektren werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

Temperatureinfluss

Die Aufzeichnung der Raman-Spektren für die Kalibriermodelle erfolgt in der Regel bei 25 °C, im Absorber herrschen jedoch Temperaturen zwischen 40 und 60 °C. Neben den Veränderungen des VLE sind durch veränderte Fluideigenschaften ein Einfluss auf den Spektrenuntergrund sowie die Intensität und Position der Saphirbanden möglich. Für die Übertragbarkeit der Kalibriermodelle ist zu prüfen, ob etwaige Unterschiede einen Einfluss auf die Auswertung haben und welche Korrekturen gegebenenfalls notwendig sind.

Um den Temperatureinfluss auf die Raman-Spektren erfassen zu können, wird am Rührkesselreaktor des Lehrstuhls TVT eine Versuchsreihe mit 0,3 g MEA g bei der Beladung mit CO₂ durchgeführt. Dafür wird für jede Beladungsstufe die Temperatur nacheinander auf 25 °C, 40 °C und 60 °C eingestellt. Die Veränderungen des VLE werden durch entsprechende Modellrechnungen ermittelt. Zur Temperierung dient der Umwälzthermostat JULABO F 25-ME, der mit Wasser betrieben wird. Die Temperierung des Reaktors erfolgt über den Reaktormantel. Als Führungsgröße für die Temperatureinstellung im Reaktor dient die Temperatur T1 in der Flüssigphase des Reaktors. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigphase wird hingegen der Wert der Messstelle T3 verwendet.

Der Rührkesselreaktor ist aufgrund seines großen Volumens mit zwei Temperaturmessstellen T1 (in der Nähe der Phasengrenze) und T3 (innerhalb der Flüssigphase) ausgestattet (siehe Abbildung 17 links). Beide Temperaturmessstellen befinden sich nicht in unmittelbarer Nähe der Spitze der Raman-Sonde. Der Rührkesselreaktor am Lehrstuhl TVT ist zur Homogenisierung der Flüssigphase lediglich mit einem Rührfisch ausgestattet, der von außen durch die Magnet-Heizplatte IKA RET Control-Visc angetrieben wird.

Bei der Gegenüberstellung der Temperaturen T1 und T3 zeigt sich ein deutlicher Temperaturgradient, der auf eine unzureichende Homogenisierung der Flüssigphase zurückzuführen ist. Die Temperatur T3 im Kern der Flüssigkeit beträgt bei T1 = 40 °C im Mittel nur 34,5 °C, bei T1 = 60 °C nur 50,6 °C. Die Abweichung zwischen Phasengrenze und Kern der Flüssigphase beträgt bei 25 °C in der Regel weniger als 1 °C. Es kann daher bei höheren Temperaturen nicht davon ausgegangen werden, dass die Flüssigphase überall die gleiche Zusammensetzung aufweist. Damit sind an der Raman-Sonde weder die Temperatur noch die Zusammensetzung bekannt. Aus diesem Grund sind auf Grundlage der an dieser Anlage bei höheren Temperaturen gemessenen Raman-Spektren nur qualitative Aussagen zum Einfluss der Temperatur auf die Raman-Spektren möglich.

Darüber hinaus wird der Temperatureinfluss auf Raman-Spektren beurteilt, die an der Rührkesselanlage des IUTA aufgezeichnet werden. Diese Anlage ist mit einem Überkopf-Rührer ausgestattet sowie einem beheizten Reaktormantel. Daher ergibt sich innerhalb der Flüssigphase eine homogene Temperaturverteilung, wobei jedoch der Thermostat die Temperatur nur oberhalb von 70 °C regeln kann. Aus diesem Grund werden Raman-Spektren bei bis zu 110 °C und der anschließenden Abkühlung auf Umgebungstemperatur aufgezeichnet.

3.2.2. Aufnahme von Kalibrierdaten im Labor

Zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen der Waschmittelzusammensetzung im ternären System MEA-H₂O-CO₂ und den Raman-Spektren werden unterschiedliche MEA-Konzentrationen (0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹) und CO₂-Beladungen (0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) in einem Rührkesselreaktor eingestellt (Beschreibung siehe Kapitel 3.1.3). Die Aufnahme von Raman-Spektren unbeladener Lösungen (z.B. von Aminen in Wasser) erfolgt zum Teil in Schraubdeckelgläsern.

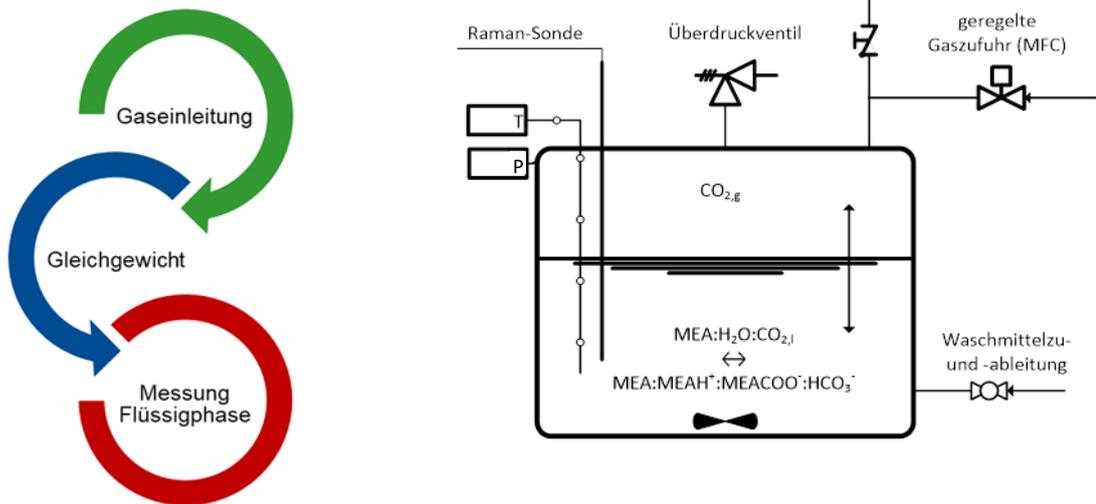


Abbildung 24: Schematische Vorgehensweise bei Raman-Messungen im Phasen- und Reaktionsgleichgewicht

Dabei werden die bei in einem realen Gaswäscher zu erwartenden Konzentrationen berücksichtigt. Ausgewertet werden die Ergebnisse aus Laboruntersuchungen von Waschmittelproben aus dem Betrieb der Gaswäsche im Technikum des IUTA sowie Literaturdaten (Böttinger et al. 2008; Notz 2013; Schmidt 2014). Es zeigt sich, dass die gewählten Konzentrationen der 38 Probelösungen den Bereich bei realen Betriebsbedingungen eines Gaswäschers vollständig abdecken und auch seltener erreichte Waschmittelzusammensetzungen berücksichtigen. Diese können bei Ein- und Abfahrvorgängen, bei nicht geschlossener Wasserbilanz oder bei einer Zwischenkühlung im Absorber zur Steigerung der CO₂-Absorption auftreten.

In den Rührkesselreaktoren sind für jede Beladungs- und Konzentrationsstufe mindestens 20 Raman-Spektren aufgezeichnet worden. Aus den Messungen in Schraubdeckelgläsern liegen für jede Konzentrationsstufe in der Regel 10 Spektren vor. Die Spektren für die Kalibriermodelle werden im Rührkesselreaktor am Lehrstuhl TVT (siehe Abbildung 16 links) aufgezeichnet.

Die Waschmittellösung wird jeweils aus einem oder mehreren Aminen und vollentsalztem Wasser in einem Vorlagebehälter angesetzt. Als Vorlagebehälter dient eine Kunststoffflasche mit Ventil zum Druckausgleich, Schraubdeckel und Bodenablassventil zum Anschluss einer Schlauchleitung für die Kopplung an den Reaktor. Die wässrige Aminlösung wird gravimetrisch aus vollentsalztem Wasser und der entsprechenden Menge MEA erstellt. Zuvor werden aus dem vollentsalzten Wasser eventuell vorhandene CO₂-Spuren durch Strippen mit N₂ entfernt.

Das Reaktionsgefäß mit einem Volumen von 3 Litern wird über eine Vakuumpumpe bis zu einem Druck von ca. 5 kPa evakuiert. Zum Einleiten der Lösung wird der gefüllte Vorlagebehälter an das evakuierte Reaktionsgefäß angeschlossen und das Waschmittel eingesogen. Die eingefüllte Waschmittelmenge wird durch Wägung während des Einfüllvorgangs ermittelt. Die Masse der eingeleiteten Lösung wird durch Differenzwägung des Behälters vor und nach dem Einfüllen ermittelt.

Nach dem Einfüllen der unbeladenen Waschmittellösung bekannter Aminkonzentration in den evakuierten Reaktor wird der Druck durch Einleiten von Stickstoff auf ca. 0,1 MPa erhöht, um vergleichbare Bedingungen wie in einer Absorptionskolonne einzustellen. Ferner befindet sich das Waschmittel durch die Temperierung auf 25 °C damit in einem Referenzzustand, für den in der Literatur zahlreiche experimentelle Daten verfügbar sind. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Stickstoff in den wässrigen Waschmittellösungen ist dieses Vorgehen zulässig (siehe auch 3.2.4). Die eingeleitete Stickstoffmenge lässt sich über den Druckanstieg und die Massenbilanz um das Reaktionsgefäß bestimmen.

Nach der Aufzeichnung der Raman-Spektren der unbeladenen Lösung erfolgt die Zugabe einer diskreten Menge CO_2 in den Gasraum. Die Zugabe von Kohlendioxid erfolgt über einen Massflow-Controller (MFC, EL-Flow von Bronkhorst), der mit einem Druckaufnehmer gekoppelt ist. Die Gaszugabe wird entsprechend den Eingaben über die Herstellersoftware FlowView geregelt. Dabei kann die insgesamt einzuleitende CO_2 -Menge vorgegeben werden, so dass die Gaszufuhr automatisch bei Erreichen des Zielwertes stoppt. Dieses Vorgehen führt nur zu geringfügig erhöhten CO_2 -Dosierungen von weniger als 1 % gegenüber dem Zielwert und liefert damit sehr gute Übereinstimmungen der tatsächlich erreichten CO_2 -Beladung mit den angestrebten Werten. Die Verteilung des CO_2 auf die Gas- und Flüssigphase lässt sich mit Hilfe der Simulation des VLE ermitteln.

Damit der Reaktordruck zu keinem Zeitpunkt in den Auslösebereich des Überdruckventils kommt, kann zusätzlich der zulässige Druck im Reaktor eingestellt werden. Hierfür ist in der Gaszuleitung zum Reaktionsgefäß ein Druckmessumformer (Bronkhorst ElPress) installiert. Bis zum Erreichen des zulässigen Maximaldrucks, wird über den Mass Flow Controller (MFC) Gas zugegeben. Nähert sich der gemessene Druck dem eingestellten Grenzwert, wird die Gaszufuhr automatisch so lange reduziert oder unterbrochen, bis der Druck durch Absorption des Gases im Waschmittel wieder gesunken ist.

Nach dem Einleiten der vorgegebenen CO_2 -Menge wird die Gaszufuhr beendet. Die chemische Absorption des CO_2 in aminhaltigen Waschmitteln ist eine exotherme Reaktion. Bereits während der Einleitung von CO_2 werden der Volumenstrom sowie der Druck und die Temperatur im Reaktor gemessen und kontinuierlich in einer Protokolldatei über die Software LabView™ erfasst. Der Reaktionsverlauf kann anhand des Verlaufs der Temperatur in der Gas- und Flüssigphase sowie des Druckes in der Gasphase beobachtet werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 23 für die Einleitung von CO_2 zum Erreichen der Beladung $0,3$ bzw. $0,4 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ in einer $0,33 \text{ g MEA g}^{-1}$ Lösung dargestellt.

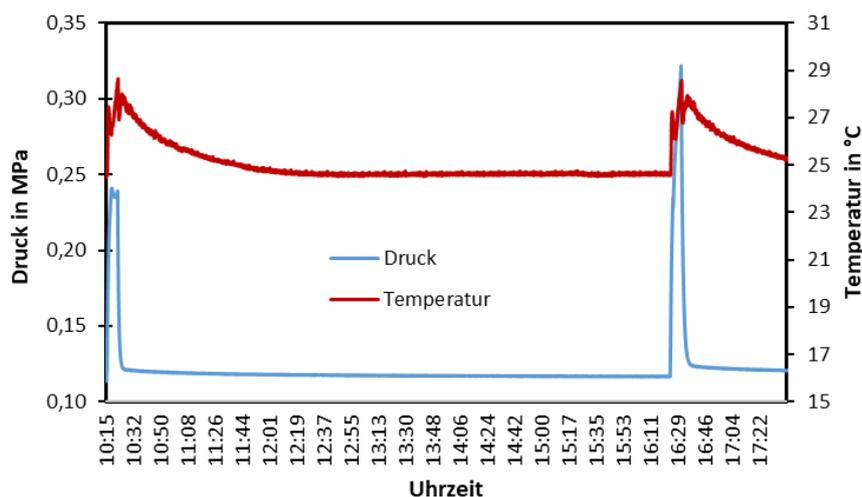


Abbildung 25: Verlauf von Druck und Temperatur im Rührkesselreaktor nach CO_2 -Einleitung in $0,33 \text{ g MEA g}^{-1}$

Die Lösung im Reaktor wird über einen Thermostat sowie eine beheizten Magnetrührplatte temperiert. Zur Beschleunigung des Stofftransportes wird die Lösung über ein Magnet-Rührstäbchen durchmischt. Dabei zeigt sich, dass diese Vorrichtung keine effektive Durchmischung des Flüssigkeitsvolumens ermöglicht, so dass sich beispielsweise bei der Beheizung des Reaktors auf 40 oder 60 °C ein Temperaturgradient in der Flüssigphase bildet.

Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird angenommen, wenn sowohl die Temperatur in der Gas- und Flüssigphase als auch der Druck über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten konstant geblieben sind. Sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist, werden Raman-Spektren aufgezeichnet. Der Rührer wird während der Messungen nicht betrieben.

Der Verlauf von Temperatur und Druck wird auch während der Raman-Messungen kontinuierlich aufgezeichnet. Es werden zumindest 20 Raman-Spektren (Messzeit 20 Sekunden bei 2 Wiederholungen) aufgezeichnet. Durch den aktiven Cosmic Ray Filter ergibt sich damit ein Zeitaufwand für die Raman-Messungen von ca. 30 Minuten. Sollten sich bei Temperatur und Druck während der Raman-Messungen Änderungen ergeben, werden diese wiederholt.

Die Gehalte an Amin und Wasser werden über die Einwaage ermittelt, die eingeleitete CO₂-Menge ist über die automatische Aufzeichnung während der Beladung bekannt. Mit den Zustandsgrößen Druck und Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht wird über den CO₂-Partialdruck die Menge des gasförmigen CO₂ bestimmt. Aus der Differenz zwischen der eingeleiteten CO₂-Stoffmenge und der gasförmigen CO₂-Menge, lässt sich die absorbierte CO₂-Menge und damit die Speziesverteilung im Waschmittel berechnen. Die so ermittelten Konzentrationen im Waschmittel werden für die Kalibration als wahre Gehalte angenommen.

An der Rührkesselapparatur des IUTA (siehe Abbildung 17 rechts) werden einige Raman-Spektren zur Validierung der Kalibriermodelle aufgezeichnet. Das Vorgehen entspricht grundsätzlich dem oben geschilderten Ablauf. CO₂ wird in die Flüssigkeitsvorlage im Reaktionskessel eingeleitet, wobei die eingeleitete Gasmenge durch Summation über den MFC mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \%$ vom Messwert bestimmt wird. Um die Einstellung des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, kommt ein drehzahlgesteuerter Labor-Rührer zum Einsatz. Die Einstellung des Gleichgewichts wird wie oben beschrieben sowie durch die regelmäßige Aufzeichnung von Raman-Spektren verfolgt. Die Betriebsdaten der Laboranlage werden dabei über die Software LabVision™ erfasst und in einer Protokolldatei gespeichert.

3.2.3. Untersuchungsprogramm zur Anwendung in einem Gaswäscher

Die Ziele einer ersten viertägigen Messkampagne sind die Überprüfung der technischen Einsatzbedingungen der Raman-Spektroskopie als Prozessanalytik in einer Gaswäsche sowie die systematische Untersuchung der Einflüsse aus dem Betrieb eines Gaswäschers und des veränderten Messaufbaus auf die inline aufgezeichneten Raman-Spektren. Eine Übersicht über das Versuchsprogramm enthält Tabelle 4.

Tabelle 4: Versuchsprogramm der ersten Kampagne zur Anwendung der Raman-Spektroskopie

Tag	Beschreibung	Anzahl der Proben	
		Labor	Raman
1	a) Einfluss Temperatur 20 bis 50 °C, ohne CO ₂	a) 6	a) 15
	b) Einfluss Volumenstrom 600 bis 1200 l h ⁻¹ , ohne CO ₂	b) 8	b) 13
	S1 nach Absorber, S2 vor Absorber		
2	800 l h ⁻¹ Waschmittel und CO ₂ (0,4 - 6,4 m ³ i. N. h ⁻¹)	10	10
	Wechsel der Einbauposition: S1 vor Absorber, S2 nach Absorber		
3	800 l h ⁻¹ Waschmittel und CO ₂ (6,5 - 18 m ³ i. N. h ⁻¹)	6	14
	S1 vor Absorber, S2 nach Absorber		
4	a) mit Desorber für niedrige Restbeladung, kein CO ₂	a) 9	a) 16
	b) ohne Desorber, hohe Beladung, CO ₂ -Dosierung (6,5 - 18 m ³ i. N. h ⁻¹)	b) 5	b) 9
	S1 vor Absorber, S2 nach Absorber		

Dafür werden an zwei Positionen Sonden in den Waschmittelkreislauf eingebaut und im Zu- und Ablauf der Absorptionskolonne Raman-Spektren aufgezeichnet. Der Anschluss an das Raman-Spektrometer RXN4 erfolgt über je ein 50 m Glasfaserkabel, welches an das bestehende 5 m Glasfaserkabel gekoppelt

wird. Der Anschluss von Sonde 1 erfolgt am Kanal 3 des Raman-Spektrometers RXN4 (S1K3), Sonde 2 ist an Kanal 4 (S2K4) angeschlossen. Der Einfluss der Einbauposition der Sonden im Waschmittelkreislauf wird durch einen Wechsel der Sonden nach dem ersten Tag der Kampagne betrachtet.

Parallel zur Aufzeichnung eines Raman-Spektrums erfolgt jeweils eine Probenahme des Waschmittels aus dem Sumpf des Absorbers und Desorbers. Diese Proben werden mittels nasschemischer Methoden wie Säure-Basen-Titration (Amingehalt) und Austreibversuch (CO_2 -Beladung) analysiert (siehe Anhang A: Labormethoden). Die Ergebnisse der nasschemischen Methoden werden den Vorhersagen der Analysefunktionen für die Raman-Spektroskopie gegenübergestellt. Insgesamt stehen aus der Versuchskampagne mit einer $0,21 \text{ g MEA g}^{-1}$ Lösung Ergebnisse von 44 Laborproben und 80 Raman-Spektren zur Verfügung.

Die inline aufgezeichneten Raman-Spektren werden ferner mit den im Labor aufgezeichneten Spektren aus der Gleichgewichtsapparatur verglichen. Die Veränderungen an den inline im stationären Fließprozess aufgezeichneten Raman-Spektren werden hinsichtlich möglicher Ursachen analysiert und diese Einflüsse durch Laboruntersuchungen verifiziert. Diese sind zum Teil bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben und umfassen den Einfluss von

- Partikeln
- Gasblasen
- Fluoreszenz durch Verfärbung bzw. Degradation sowie
- Temperatur.

Zusätzlich adressiert wird der Einfluss der unterschiedlichen Messketten. Daraus abgeleitet werden Maßnahmen zur Vorbehandlung der Raman-Spektren (siehe Kapitel 4.2), deren Wirksamkeit bei Anwendung auf die inline aufgezeichneten Raman-Spektren in Kapitel 4.3 dargestellt wird. Die Erkenntnisse der ersten Kampagne an der Gaswäsche fließen damit in die Entwicklung der Kalibriermodelle (siehe Kapitel 4.5) ein.

Die Kalibriermodelle sowie die getroffenen Maßnahmen zum Transfer an einen Gaswäscher werden in einer weiteren Kampagne an der Anlage im Technikum des IUTA überprüft. Dafür wird ein dreitägiges Untersuchungsprogramm (siehe Tabelle 5) mit einer $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ Lösung durchgeführt. Es werden kontinuierlich alle fünf Minuten im Zu- und Ablauf der Absorptionskolonne Raman-Spektren aufgezeichnet. Anhand dieser Spektren werden Vorhersagen zum Amingehalt sowie zur CO_2 -Beladung gemacht. Zur Verifizierung der Vorhersagewerte werden regelmäßig Waschmittelp Proben aus dem Sumpf der Absorptions- und Desorptionskolonne gezogen und mittels nasschemischer Methoden analysiert. Die Ergebnisse sind in Anhang D: Ergebnisse unter Angabe der Messunsicherheit aufgeführt.

In der zweiten Kampagne wird untersucht, ob die Vorhersage von Amingehalt und CO_2 -Beladung mittels Raman-Spektroskopie zusätzliche Information für die Betriebsführung des Gaswäschers liefert. Dazu werden

- der CO_2 -Partialdruck
- die Kopftemperatur im Desorber
- der Dampfmassenstrom zur Regeneration und
- der Volumenstrom des Waschmittels bei konstantem Gasvolumenstrom (L/G-Verhältnis)

variiert. Diese Betriebsparameter bestimmen die CO_2 -Abscheidung, den thermischen Energieaufwand sowie die Wasserbilanz in einem Absorptionsprozess. In Tabelle 5 wird das Untersuchungsprogramm beschrieben. Enthalten sind auch Angaben zur Anzahl der Laborproben sowie der Raman-Messungen.

Tabelle 5: Versuchsprogramm der zweiten Kampagne zur Anwendung der Raman-Spektroskopie

Tag	Beschreibung	Anzahl der Proben	
		Labor	Raman
1	Betrieb ohne Desorber mit 800 l Waschmittel h ⁻¹ , 200 m ³ Gas h ⁻¹ und CO ₂ -Dosierung (0,4 – 9,6 m ³ i. N. h ⁻¹) – CO ₂ -Partialdruck	8	67
2	a) Betrieb ohne Desorber mit 800 l Waschmittel h ⁻¹ , 200 m ³ Gas h ⁻¹ und CO ₂ -Dosierung (9,6 m ³ i. N. h ⁻¹) – CO ₂ -Partialdruck b) Betrieb mit Desorber, Reduzierung der Kopftemperatur am Desorber (105 → 90 °C)	12	141
3	a) Betrieb des Desorbers mit 800 l Waschmittel h ⁻¹ , 200 m ³ Gas h ⁻¹ , CO ₂ -Dosierung (10 m ³ i. N. h ⁻¹) mit reduziertem Volumenstrom Stripddampf (60 → 40 m ³ Dampf h ⁻¹) b) Einfluss Volumenstrom (800, 700, 900 l Waschmittel h ⁻¹), 200 m ³ Gas h ⁻¹ und CO ₂ (10 - 15 m ³ i. N. h ⁻¹) – L/G-Verhältnis	10	122

3.2.4. Bestimmung der Messunsicherheit

Nachfolgend werden die systematischen und statistischen Messabweichungen ermittelt und ihr Beitrag zur Messunsicherheit bestimmt. Die Vorgehensweise orientiert sich an den Vorgaben der GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), wobei die Berechnung der Messunsicherheit auf Herstellerangaben und der Überprüfung von Kalibrierprotokollen durch eigene Messungen beruht (Methode Typ B) (Schwarz 2020).

Eine Beschreibung der Anwendung der GUM-Methode in unterschiedlichen Bereichen der Metrologie findet sich in (Ellison und Williams 2012; Schwarz 2020; PTB 2011; Persson 2011; Sommer und Kessel 2014; Williams 2016). Auch in (Jayarathna et al. 2013a) wird die Messunsicherheit für die experimentelle Bestimmung des CO₂-Partialdrucks sowie der CO₂-Beladung einer wässrigen MEA-Lösung im Verdampfungsgleichgewicht nach GUM bestimmt.

Ausgehend von einer Analyse der Einflussfaktoren auf die Unsicherheit der Spektrenwerte (unabhängige Variablen bzw. Prädiktoren) und der Konzentrationen im Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ (abhängige Variablen) werden unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der einzelnen Einflüsse die Messunsicherheit für die Waschmittelzusammensetzung und damit die Beladung α , den Amingehalt w_{MEA} sowie die Konzentrationen der Waschmittelspezies x_j ermittelt. Messabweichungen können in der vorliegenden Arbeit bei der Aufnahme von Kalibrierdaten in den Rührkesselreaktoren auftreten und betreffen die Versuchsaapparaturen, das eingesetzte Raman-Spektrometer sowie die experimentelle Versuchsdurchführung.

Weitere Beiträge zur Unsicherheit ergeben sich aus der Verwendung von thermodynamischen und multivariaten Modellen. Die Einflüsse der thermodynamischen Modellierung der Waschmittelkonzentrationen (Kapitel 4.4 Thermodynamische Modellierung), der Vorbehandlung der Spektren sowie der multivariate Datenanalyse auf die Messgenauigkeit (Kapitel 2.4.6 und 4.5) werden an anderer Stelle dargestellt.

Die Messunsicherheit u beschreibt das Intervall um den ermittelten Messwert, in dem der wahre Wert der Messgröße (Erwartungswert) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit liegt. Für eine große Anzahl an Einzelwerten (Grundgesamtheit $n \rightarrow \infty$) ergibt sich als Maß für die zufällige Streuung um einen Mittelwert die Standardabweichung σ . Bei einer Normalverteilung der Messwerte liegen 68,3 % der Einzelwerte in einem (Vertrauens-) Bereich von $\pm\sigma$ um den Mittelwert der Messungen. Für einen Vertrauensbereich von $\pm 2\sigma$ erhöht sich das Vertrauensniveau auf 95,4 %.

Da in der Regel nur eine begrenzte Anzahl n an Einzelmessungen durchgeführt wird, werden Mittelwert \bar{y} und Standardabweichung s auf Grundlage des Stichprobenumfangs geschätzt. Die Stichprobe muss repräsentativ für die Grundgesamtheit sein, wobei sich für unterschiedliche Stichproben i abweichende Mittelwerte \bar{y}_i ergeben. Für den Vertrauensbereich der Einzelwerte VB_x gilt

$$VB_x = \bar{y} \pm t \cdot s \quad (131)$$

und für den Vertrauensbereich des Mittelwerts $VB_{\bar{x}}$ einer Stichprobe

$$VB_{\bar{x}} = \bar{y} \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (132)$$

Dabei bezeichnet t den tabellierten, statistischen Faktor nach Student, der in Abhängigkeit vom Vertrauensniveau (hier 95 %) den Einfluss kleiner Stichprobenumfänge kompensiert. (Hädrich 2014)

Die Vorgehensweise bei der Ermittlung einer abgeleiteten Größe y aus unterschiedlichen Eingangsgrößen lässt sich als funktionaler Zusammenhang darstellen. Für die Beschreibung der Zusammenhänge der Eingangsgrößen x_i und der daraus zu bestimmenden Größe y gilt eine Modellgleichung in der allgemeinen Form

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (133)$$

Dabei sind sowohl die durch eine Messung ermittelten Eingangsgrößen x_i als auch die über die Modellgleichung $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ daraus ermittelte Größe y mit einer Messunsicherheit behaftet.

Für die kombinierte Messunsicherheit $u_c(y)$ der zu bestimmenden Größe y (hier Waschmittelbelastung bzw. -zusammensetzung) gilt nach GUM bei n unkorrelierten Eingangsgrößen x_i

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_i(y))^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i \cdot u(x_i))^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i) \right)^2} \quad (134)$$

mit der Unsicherheit $u(x_i)$ der Eingangsgrößen und seinem Sensitivitätsfaktor c_i , der sich aus der partiellen Ableitung der Modellgleichung $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ergibt. (Schwarz 2020; Williams 2016)

Für den Sonderfall, dass der Sensitivitätsfaktor c_i für alle Eingangsgrößen den Wert 1 annimmt, gilt bei der Erfassung der gegenseitigen Beeinflussung von statistisch voneinander unabhängigen und normalverteilten Messabweichungen $u(x_i)$ auf die Messunsicherheit $u_c(y)$ einer abgeleiteten Größe das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz in der Form

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u(x_i))^2} \quad (135)$$

Die kombinierte Messunsicherheit u_c umfasst systematische u_{bias} und statistische u_{stat} Beiträge (Hädrich 2014) und berechnet sich nach DIN 11352 „Abschätzung der Messunsicherheit, beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten“ nach

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_{\text{bias}}(x_i))^2 + \sum_{i=1}^n (u_{\text{stat}}(x_i))^2} \quad (136)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der wahre Wert der Messgröße in einem Intervall von $\pm u_c$ um den gemessenen Wert liegt, beträgt 68,3 %. Hier entspricht u_c der kombinierten Standardunsicherheit beim Vertrauensniveau der einfachen Standardabweichung s der Stichprobe. Durch einen Erweiterungsfaktor k lässt sich ein größeres Vertrauensniveau für die Messwerte erreichen und es ergibt sich die erweiterte Messunsicherheit U

$$U = k \cdot u_c \quad (137)$$

Für einen Vertrauensbereich von mindestens 95 % beträgt der Erweiterungsfaktor $k = 1,96$, für einen Vertrauensbereich von 99 % erhöht sich der Erweiterungsfaktor auf $k = 2,58$ (Hädrich 2014).

Die Messunsicherheit hängt nach der Korrektur von systematischen Messabweichungen ($u_{\text{bias}} \sim 0$) unmittelbar mit der Schätzung der Standardabweichung s einer Messreihe zusammen. Solche Messreihen werden in der vorliegenden Arbeit an den Rührkesselreaktoren (siehe Kapitel 3.1 und 3.2.2) zur Entwicklung der Kalibriermodelle für die Waschmittelzusammensetzung durchgeführt.

Systematische Messabweichungen

Systematische Messabweichungen sind durch eine konstante Abweichung vom wahren Wert gekennzeichnet und lassen sich durch den Vergleich mit den Ergebnissen einer Referenzmessung ermitteln. Dabei werden Proben mit bekannten Eigenschaften mit unabhängigen Messverfahren untersucht und die Ergebnisse mit denen des zu bewertenden experimentellen Aufbaus verglichen. Die systematische Abweichung einer Messung wird auch BIAS genannt. Zur Minderung systematischer Abweichungen sind in der Regel Veränderungen der Versuchsdurchführung oder der Messanordnung notwendig. Ist das nicht möglich, können systematische Abweichungen gegebenenfalls durch Faktoren oder Konstanten korrigiert werden, wobei auch diese Korrekturen fehlerbehaftet sind.

Aufgrund der hohen Reinheit (siehe Anhang B) der eingesetzten Waschmittelbestandteile (Wasser, MEA) und der dosierten Gase (N_2 und CO_2) kann eine systematische Messabweichung durch Verunreinigungen vernachlässigt werden.

Für alle Komponenten der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Rührkesselreaktoren (siehe Kapitel 3.1.2 sowie Tabelle 10 sowie Tabelle 11 in Anhang C) liegen Kalibrierprotokolle der Hersteller vor oder es werden Referenzmessungen mit unabhängigen Messverfahren durchgeführt. Für die Temperaturmessfühler, Druckmessumformer, Waagen sowie den MFC Brooks SLA 5850 (Laborapparatur am IUTA) können systematische Abweichungen vernachlässigt werden.

Aufgrund einer werkseitig fehlerhaften Normierung ergibt sich beim MFC Bronkhorst EL-Flow F-201CV eine Diskrepanz zwischen dem real in das Reaktionsgefäß des Rührkesselreaktors am Lehrstuhl TVT zugeführten CO_2 -Massenstrom und dem eingestellten Sollwert. Entsprechend dem Kalibrierprotokoll des Herstellers Bronkhorst (siehe Anhang C Abbildung 70) ist der zu kalibrierende MFC für einen maximalen Volumenstrom an CO_2 von 2,7 l im Normzustand (0°C und 1013,25 hPa) min^{-1} ausgelegt. Bei der werkseitigen Kalibration ergibt sich jedoch ein maximaler Volumenstrom von 2,976 l i.N. min^{-1} . Als Referenz dient ein MFC der gleichen Baureihe. Analog zum Versuchsaufbau in Abbildung 26 werden der zu kalibrierende MFC und der Referenz-MFC hintereinander angeordnet. Zur Kalibration wird Luft bei $22,3^\circ\text{C}$ und 0,5 MPa verwendet und über Konversionsfaktoren ein korrespondierender CO_2 -Volumenstrom bei Normbedingungen berechnet. Hierzu verwendet Bronkhorst die firmeneigene Software High-Tech FLUIDAT®. Am zu kalibrierenden MFC werden unterschiedliche Ventilöffnungen eingestellt und der Volumenstrom mit dem Referenz-MFC ermittelt, so dass sich eine lineare Kennlinie für den Volumenstrom über der Ventilöffnung ergibt. Das Kalibrierprotokoll enthält keine Angaben zur Messgenauigkeit.

Bei einer Ventilöffnung von 100 % ergibt sich ein maximaler gemessener Volumenstrom von 2,976 l im Normzustand pro Minute. Bei der Kalibrierung wurde werkseitig eine Normierung auf einen maximalen Volumenstrom von 2,7 l im Normzustand pro Minute durchgeführt und im zu kalibrierenden MFC implementiert. Aus dieser Normierung ergibt sich über den gesamten Volumenstrombereich ein konstanter Faktor (1,102), durch den der tatsächlich gemessene Volumenstrom dividiert wird. Korrekt wäre es gewesen, die maximale Ventilöffnung am zu kalibrierenden MFC auf einen Wert von 90,73 % zu begrenzen, der

dem angestrebten maximalen Volumenstrom entspricht. Anschließend wäre eine Skalierung des elektrischen Signals in der Art erforderlich gewesen, dass die maximale Spannung (100%) einer Ventilöffnung von 90,73 % entspricht.

Die systematische Messabweichung des MFC wird bei allen Untersuchungen am Rührkesselreaktor des Lehrstuhls TVT durch die Anwendung eines Korrekturfaktors $K_{MFC} = 1,1$ auf den vom MFC zu niedrig angegebenen Volumenstrom korrigiert.

Die systematische Abweichung des MFC EL-Flow wird durch Vergleich mit einem Referenzverfahren (Sensidyne Gilibrator 2 mit Gilian Messzelle) unter den typischen Betriebsbedingungen des MFC (3 MPa Vordruck) bestätigt. Die Bezeichnung und Messgenauigkeit sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Messgenauigkeit MFC EL-Flow und Sensidyne Gilibrator 2

Typ	Bezeichnung	Genauigkeit:
MFC:	Bronkhorst EL-Flow Modell F-201CV-5K0-AAD-33-E	$\pm 0,5 \%$ vom Messwert plus $\pm 0,1 \%$ vom Endwert bei gültiger Kalibration
Gilibrator:	Sensidyne Gilibrator 2 mit Gilian Messzelle 20 cc - 6 lpm	$\pm 1 \%$ vom Messwert

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt. Der Volumenstrom an CO_2 wird bei unterschiedlichen Ventilöffnungen (10, 25, 50, 75 und 100 %) des MFC EL-Flow F-201CV beim freien Durchströmen des Reaktors ermittelt. Der Volumenstrom wird auch mit dem nach dem Reaktor angeordneten Gilibrator bestimmt und die Messergebnisse von MFC und Referenzverfahren verglichen.

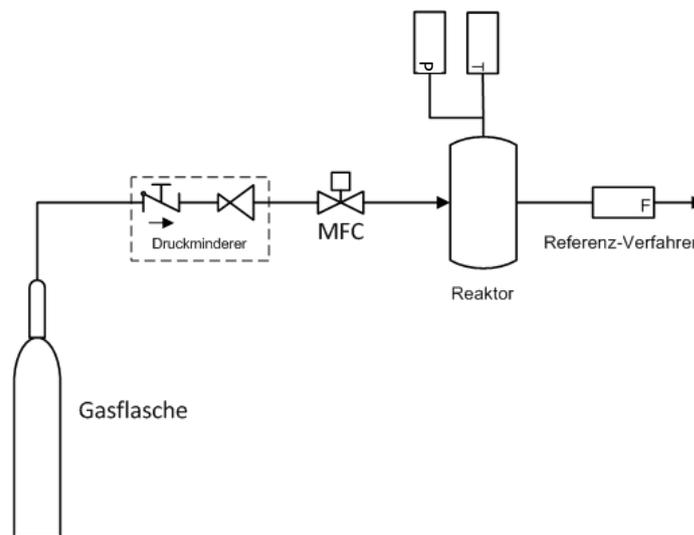


Abbildung 26: Versuchsaufbau zur Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC

In der Abbildung 27 sind die Kennlinien des MFC sowie des Gilibrators gegenübergestellt. Dargestellt ist auch das Verhältnis der ermittelten Volumenströme über der Öffnung des Ventils am MFC.

Wie in Abbildung 27 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Kennlinien von MFC und Gilibrator über der Ventilöffnung ω . Die Kennlinien lassen sich als Geradengleichungen beschreiben:

$$\dot{V}_{MFC} = 0,0270 \cdot \omega \quad (138)$$

$$\dot{V}_{\text{Referenz}} = 0,0294 \cdot \omega + 0,0332 \quad (139)$$

Wird auf den Volumenstrom des MFC \dot{V}_{MFC} der Korrekturfaktor K_{MFC} angewandt, so lässt sich die bislang nicht korrigierte systematische Messunsicherheit des MFC $u_{MFC, \text{bias}}$ mit den Formeln (138) und (139) ermitteln als Funktion der Ventilöffnung ω aus

$$u_{\text{MFC,bias}} = K_{\text{MFC}} \cdot \dot{V}_{\text{MFC}} - \dot{V}_{\text{Referenz}}$$

$$\Rightarrow u_{\text{MFC,bias}} = 1,1 \cdot 0,0270 \cdot \omega - (0,0294 \cdot \omega + 0,0332) \text{ in l (i. N.) min}^{-1} \quad (140)$$

$$\Leftrightarrow u_{\text{MFC,bias}} = 0,0003 \cdot \omega - 0,0332 \text{ in l (i. N.) min}^{-1}$$

Aus Formel (140) lässt sich ablesen, dass der Korrekturfaktor für den systematischen Fehler des MFC K_{MFC} nur bei einer Ventilöffnung von 100 % zu einer nahezu vollständigen Kompensation führt. Die Analyse der Protokolldatei des MFC ergibt jedoch, dass bei den für die Kalibriermodelle verwendeten Waschmittellösungen die durchschnittliche Ventilöffnung 62 % beträgt und Werte zwischen 8 und 96 % annimmt. Damit beträgt die nicht korrigierte systematische Messabweichung des MFC zwischen $-0,00092$ und $0,2548 \text{ l (i. N.) min}^{-1}$. Bezogen auf den der durchschnittlichen Ventilöffnung entsprechenden Volumenstrom des MFC unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors K_{MFC} ergibt sich die durchschnittliche relative systematische Messunsicherheit aller Kalibrierproben zu

$$\bar{u}_{\text{MFC,bias}} = \frac{0,0003 \cdot 62 \% \cdot 100 - 0,0332 \text{ in l (i. N.) min}^{-1}}{\frac{62 \% \cdot 1,1 \cdot 2,7 \text{ l (i. N.) min}^{-1}}{-0,0146 \text{ l (i. N.) min}^{-1}}} = \frac{-0,0146 \text{ l (i. N.) min}^{-1}}{1,8414 \text{ l (i. N.) min}^{-1}} = -0,008 \quad (141)$$

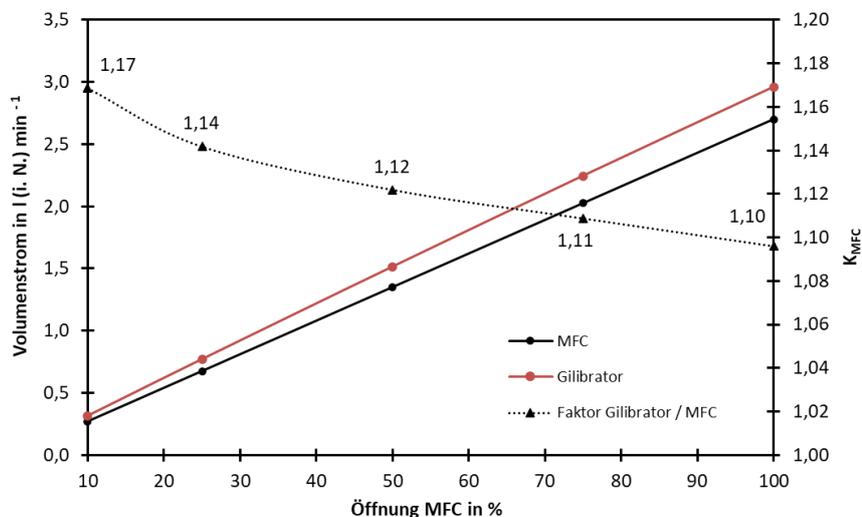


Abbildung 27: Abhängigkeit des gemessenen Volumenstroms von der Öffnung des MFC

Nach einigen Umformungen lässt sich aus Formel (140) auch ermitteln, dass einer relativen systematischen Messabweichung $u_{\text{MFC,bias}}$ von $-0,01$ eine Ventilöffnung von 10 % entspricht. Bei den Waschmittellösungen für die Kalibriermodelle werden nur bei vier Experimenten niedrigere Ventilöffnungen des MFC erreicht.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung der thermodynamischen Modellierung mit experimentellen Daten aus unterschiedlichen Literaturquellen werden in Kapitel 4.4.1 Vergleiche für die Dichte und den CO_2 -Partialdruck bei der Beladung einer wässrigen Lösung von $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ mit CO_2 durchgeführt. Eine quantitative Bestimmung der systematischen Abweichung der thermodynamischen Modellierung ist auf Grundlage der verfügbaren Datenbasis jedoch nicht möglich. Hierzu wären umfangreiche experimentelle Untersuchungen unter den Betriebsbedingungen im Rührkesselreaktor mit der Bestimmung charakteristischer Eigenschaften der Flüssigphase (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung und spezifischen Wärmekapazität) sowie von CO_2 -Partialdruck und Absorptionenthalpie notwendig. Unter Berücksichtigung der experimentellen Messabweichungen könnte dann aus dem Vergleich der Vorhersagen des thermodynamischen Modells mit den experimentellen Daten eine systematische Abweichung der thermodynamischen Modellierung bei der Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung quantifiziert werden. Da

diese Untersuchungen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird der Beitrag der thermodynamischen Modellierung zur Messunsicherheit vernachlässigt.

Das verwendete Raman-Spektrometer RXN4 verfügt über integrierte Maßnahmen zur Qualitätssicherung. Dies umfasst einen automatischen Abgleich der hinterlegten Wellenlängenkalibration des Spektrografen sowie eine Überprüfung der Wellenlänge des Lasers durch einen täglichen Vergleich mit den hinterlegten Spezifikationen. Bei Abweichungen wird eine automatische Rekalibration durchgeführt. Damit können systematische Fehler des Raman-Spektrometers ebenfalls vernachlässigt werden.

Die relative systematische Messunsicherheit u_{bias} entspricht damit

$$u_{\text{bias}} = \bar{u}_{\text{MFC,bias}} = -0,008 \quad (142)$$

und ist bei der Berechnung der Konzentrationen des Amingehaltes, der CO₂-Beladung sowie der Spezies zu berücksichtigen.

Statistische Messabweichungen

Statistische Messabweichungen treten als zufällige Abweichungen vom wahren Wert auf und kennzeichnen damit die Präzision einer Messung. Ursächlich sind die verwendeten Messgeräte, und die Bestimmung der statistischen Abweichungen kann über Wiederholungsmessungen und ihre statistische Auswertung erfolgen. Im vorliegenden Fall werden jedoch die Herstellerangaben zur garantierten Messgenauigkeit zur Bestimmung der statistischen Messabweichung verwendet. Die Herstellerangaben zur garantierten Messgenauigkeit werden als Intervall $\pm a$ mit einer konstanten Wahrscheinlichkeit angegeben. Informationen über die tatsächliche Wahrscheinlichkeitsverteilung liegen in der Regel nicht vor. Nach (Hädrich 2014; Schwarz 2020) wird eine solche Gleich- oder Rechteckverteilung nach

$$u_{\text{stat}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (143)$$

in eine Standardunsicherheit mit einer Normalverteilung umgewandelt. Für die Laborapparaturen enthält Anhang C die Spezifikationen aller relevanten Komponenten einschließlich Angaben zur garantierten Messgenauigkeit. Damit können die statistischen Messabweichungen bei der Einwaage von Wasser und MEA, bei der Einleitung von CO₂ über den MFC sowie die Beschreibung des thermodynamischen Zustands im Gleichgewicht über Temperatur und Druck ermittelt werden. Die Kalibriermodelle basieren auf den Experimenten an der Laborapparatur des Lehrstuhls TVT, so dass sich nachfolgende Ausführungen ausschließlich auf die Komponenten dieser Anlage beziehen.

Für die Einwaage von Wasser und MEA wird die Waage PCE-BSH 10000 mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,2$ g verwendet. Da jeweils ca. 900 bis 1.500 g Waschmittel in den Reaktor eingeleitet werden, gilt für die relative statistische Messunsicherheit der Wägung daher

$$u_{\text{stat,Waage}} = \frac{\pm 0,2 \text{ g}}{m_{\text{MEA}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \pm(0,00013 \text{ bis } 0,00022) \quad (144)$$

und kann im weiteren Verlauf der Berechnungen vernachlässigt werden, da $u_{\text{stat,Waage}} \ll 0,01$ ist. Dies gilt auch bei Berücksichtigung der bis zu vier Wägevorgänge, die für den Ansatz und die Einleitung einer neuen Waschmittellösung in den Reaktor notwendig sind. Die in den Reaktor eingeleitete Waschmittelmenge wird über Differenzwägung des Vorlagebehälters bestimmt.

CO₂ wird über den MFC EL-Flow F-201CV dosiert. Den Herstellerangaben zufolge ergibt sich die statistische Messunsicherheit für die CO₂-Dosierung für eine mittlere Ventilöffnung von 62 % des MFC bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors K_{MFC} zu

$$u_{\text{stat,MFC}} = \frac{\pm(0,005 \cdot 0,62 + 0,001) \cdot 1,1 \cdot 2,7 \text{ l (i. N.) min}^{-1}}{0,62 \cdot 1,1 \cdot 2,7 \text{ l (i. N.) min}^{-1}} = \pm 0,00663 \quad (145)$$

Die Raman-Spektren für die Kalibriermodelle werden im thermodynamischen Gleichgewicht der Waschmittellösungen bei 25 °C aufgezeichnet. Für die Temperierung kommt der Kälte-Umwälzthermostat F 25-ME von JULABO zum Einsatz. Die Temperatur der Waschmittellösung wird über Thermoelemente mit einer garantierten Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C bestimmt. Damit ergibt sich für die relative statistische Messunsicherheit der Temperaturmessung unter Berücksichtigung von Formel (143)

$$u_{\text{stat},T} = \frac{\pm 0,5 \text{ °C}}{25 \text{ °C}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = \pm 0,0115 \quad (146)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht herrscht im Reaktor in der Regel ein Druck von ca. 1 bar (a). Mit zunehmender CO₂-Beladung nimmt der Reaktordruck auf Werte bis 2,5 bar (a) zu. Der Druck im Reaktor wird über den Druckmessumformer EL-Press P-502C mit einem Messbereich bis 26 bar (a) ermittelt. Die garantierte Messgenauigkeit wird mit $\pm 0,5$ % vom Messbereichsendwert angegeben. Die garantierte Messgenauigkeit beinhaltet die Nichtlinearität, die Druckhysterese sowie die Nichtwiederholbarkeit. Nur die Nichtwiederholbarkeit trägt zur statistischen Messunsicherheit bei und wird vom Hersteller mit $\pm 0,1$ % des Messbereichsendwertes angegeben. Für die relative statistische Messunsicherheit des Drucks gilt daher mit Formel (143)

$$u_{\text{stat},p} = \frac{\pm 0,001 \cdot 26 \text{ bar (a)}}{p_{\text{ist}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,0006 \text{ bis } 0,015 \quad (147)$$

Da bei der Aufzeichnung der Daten für die Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktordruck überwiegend Werte um 1 bar (a) annimmt, wird für die weiteren Berechnungen die relative statistische Messunsicherheit des Drucks mit 0,015 angenommen. Damit ergibt sich nach Formel (136) die relative Messunsicherheit u_c für die Zusammensetzung des Waschmittels bei Vernachlässigung der Wägung zu

$$u_c = \sqrt{u_{\text{bias}}^2 + u_{\text{stat},\text{MFC}}^2 + u_{\text{stat},t}^2 + u_{\text{stat},p}^2} \quad (148)$$

$$\Rightarrow u_c = \sqrt{((-0,008)^2 + 0,00663^2 + 0,0115^2 + 0,015^2)} = 0,0216$$

Für einen Vertrauensbereich von 95 % (Erweiterungsfaktor $k=1,96$) ergibt sich nach Formel (137) die erweiterte Messunsicherheit $U = 0,0423$.

Für die Vorhersagewerte der multivariaten Kalibriermodelle wird die Messabweichung in dieser Arbeit durch das Vorhersageintervall bzw. Deviation $y_{\text{Dev},j}$ (siehe Formel (130)) ausgedrückt. Damit wird für jede Probe nicht nur der Kalibrierfehler der multivariaten Regression, sondern auch der Abstand der unbekannt Probe vom Mittelpunkt des Kalibriermodells berücksichtigt. Da die Kalibriermodelle auf Grundlage von Mehrfachmessungen (in der Regel 15 Spektren) der unterschiedlichen Waschmittellösungen entwickelt werden, werden auf diese Weise auch die statistischen Messabweichungen des Raman-Spektrometers erfasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die erzielten Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Ausgehend von der spektrometrischen Bewertung des Stoffsystems zur Identifikation relevanter Raman-Banden (Kapitel 4.1) wird eine Methode zur Vorbehandlung und Korrektur von Raman-Spektren (Kapitel 4.2) vorgestellt. Kapitel 4.3 beschreibt die Einflüsse des untersuchten Fluids auf die Raman-Spektren.

Die Entwicklung der Kalibriermodelle erfordert die thermodynamische Modellierung des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂, die in Kapitel 4.4 diskutiert wird. Die Entwicklung der Kalibriermodelle für die Waschmittel-Spezies, die CO₂-Beladung sowie den Amingehalt wird in Kapitel 4.5 beschrieben. Die Raman-Spektren enthalten auch Informationen über weitere Fluideigenschaften (Kapitel 4.5.4). Schließlich wird dargestellt, wie die Kalibriermodelle zur Inline-Analyse der Waschmittelzusammensetzung beim Betrieb eines Gaswäschers genutzt werden können (Kapitel 4.6).

4.1. Spektrometrische Bewertung des Stoffsystems

Die Bewertung des untersuchten Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ mittels Raman-Spektroskopie umfasst die Identifikation relevanter Raman-Banden zur quantitativen Beschreibung des Fortschritts der Reaktion 8 und Reaktion 9. Informationen über die Zuordnung charakteristischer Raman-Banden von MEA-H₂O-CO₂ finden sich in der Literatur (Jinadasa et al. 2017; Wong et al. 2015; Swartzwelder 2006; Larkin 2017) und sind auszugsweise in Tabelle 7 zusammengefasst.

Durch die Untersuchung von Raman-Spektren unterschiedlicher Komponenten des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ wird überprüft, ob die in der Literatur beschriebenen charakteristischen Raman-Banden experimentell beobachtet werden.

Abbildung 28 zeigt links die unbearbeiteten Raman-Spektren von Wasser und Monoethanolamin (MEA) aufgenommen mit einer Belichtungszeit von 10 Sekunden. Wasser zeigt im Raman-Spektrum nur wenige Banden, wohingegen das Raman-Spektrum von MEA sehr bandenreich ist, wobei die Banden @ 870, 1.070, 1.460, 2.880 sowie 2.930 cm⁻¹ gut zu erkennen sind. MEA ist in Wasser vollständig löslich und es kommt konzentrationsabhängig zu Bandenverbreiterungen und -verschiebungen. Dies ist in Abbildung 28 rechts erkennbar.

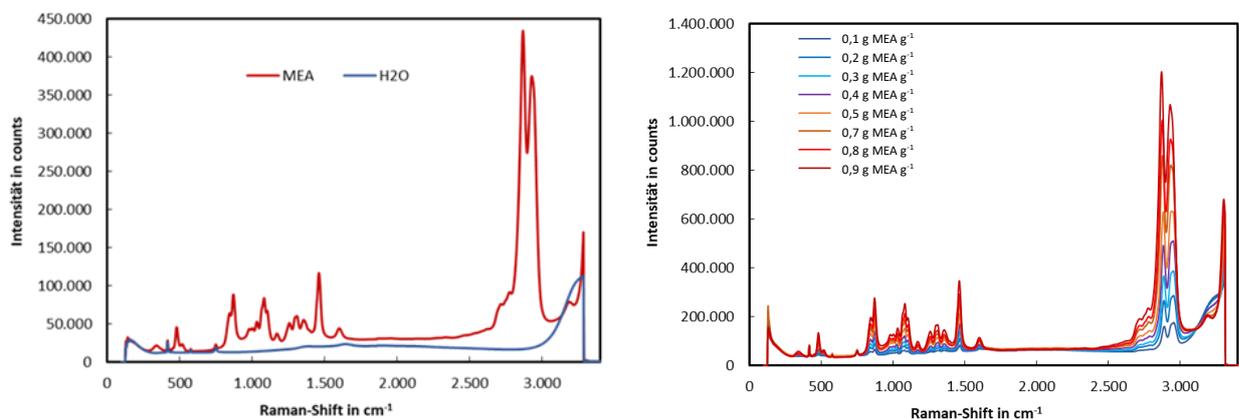


Abbildung 28: Raman-Spektren (roh) zur Identifizierung charakteristischer Raman-Banden
links: Reinstoffspektren von MEA und H₂O bei 25 °C (Rohspektren, Sonde 1, 10 Sekunden)
und rechts: MEA-H₂O (10 bis 90 %)

Tabelle 7: Zuordnung einiger Raman-Banden in der Flüssigphase des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂

Spezie	Raman-Shift in cm ⁻¹	Schwingungszustand	Quelle
MEA	843	CH ₂ : δ (rocking), C-N: v	(Jinadasa et al. 2017; Wong et al. 2015)
	871	CH ₂ : δ (rocking), C-N: v	(Jinadasa et al. 2017)
	1029	C-N: v	(Jinadasa et al. 2017)
	1070	C-C: v	(Wong et al. 2015)
	1100	C-O: v	(Wong et al. 2015)
	1240 und 1303	CH ₂ : δ (twisting)	(Wong et al. 2015)
	1352	CH ₂ : δ (wagging)	(Wong et al. 2015)
	1464	CH: δ (bending)	(Jinadasa et al. 2017)
	1600	NH: δ (bending)	(Wong et al. 2015)
	2885	CH ₂ : v _s	(Jinadasa et al. 2017)
	2934	CH ₂ : v _{as}	(Jinadasa et al. 2017)
MEACOO ⁻	1160	C-N: v	(Jinadasa et al. 2017)
MEAH ⁺	1011	CH ₂ : δ (twisting)	(Wong et al. 2015)
	1277	N-CH: v	(Jinadasa et al. 2017)
	1320	C-C: v	(Jinadasa et al. 2017)
	2894 und 2975	NH ₂ ⁺ : v	(Jinadasa et al. 2017)
HCO ₃ ⁻	632	(OH)CO: δ (bending)	(Wong et al. 2015)
	1014	C-OH: v	(Swartzwelder 2006, S. 22)
	1300	C(OH): δ (bending)	(Swartzwelder 2006, S. 22)
	1359	C=O: v _s	(Swartzwelder 2006, S. 23)
	1630	C=O: v _{as}	(Wong et al. 2015)
CO ₃ ²⁻	1061	C=O: v _s	(Swartzwelder 2006, S. 22)
	1385	C=O: v _{as}	(Jinadasa et al. 2017)
	1436	C=O: v _{as}	(Wong et al. 2015)

Bei der Lösung von MEA in Wasser bilden sich immer auch geringe Mengen an MEAH⁺. Die protonierte Form des MEA entsteht vor allem bei der Reaktion mit CO₂. Ein Reinstoffspektrum von MEAH⁺ lässt sich unmittelbar nicht aufzeichnen, da sich MEAH⁺ nur über die Protonierung von MEA darstellen lässt und damit immer im Gleichgewicht mit MEA und H₂O steht. Zur Unterscheidung von MEA bzw. MEAH⁺ im Raman-Spektrum können wässrige Lösungen von MEA sowie MEA·HCl (Ethanol-Amin-Hydrochlorid bzw. Ethoxy-Ethylammoniumchlorid, CAS 2002-24-6) verwendet werden. Bei geringen MEA-Konzentrationen kann dabei die Bildung von MEAH⁺ vernachlässigt werden. Es werden 3,13 g MEA (M_{MEA} 61,08 g/mol) bzw. 5 g MEA·HCl (M_{MEA·HCl} 97,54 g/mol) mit 100 g Wasser aufgefüllt (0,513 mol kg⁻¹ H₂O). Die mit einer identischen Belichtungszeit aufgezeichneten Raman-Spektren der beiden Lösungen sind in Abbildung 29 gegenübergestellt. Deutlich ist die große Ähnlichkeit der beiden Raman-Spektren. Da Chloride in wässriger Lösung keine charakteristischen Raman-Banden aufweisen, können die in Abbildung 29 zu beobachtenden Unterschiede grundsätzlich zur Identifikation von Raman-Banden für MEAH⁺ genutzt werden. Allerdings sind die Unterschiede nur gering und zeigen sich in erster Linie an einem schlechteren Signal-Untergrundverhältnis der MEA-Lösung und geringen Bandenverschiebungen.

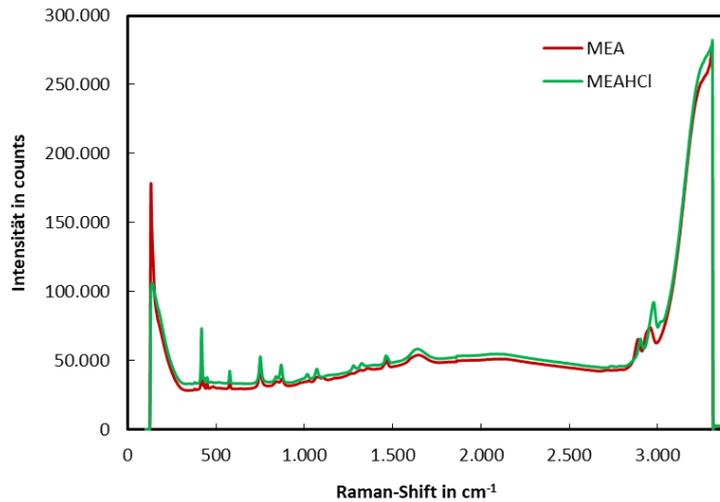


Abbildung 29: Spektren von MEA und MEA-HCl in Wasser bei identischer Molalität (Rohspektren)

Zur Untersuchung der Unterschiede zwischen den Raman-Spektren von MEA und seiner protonierten Form MEA^+ wird eine Konzentrationsreihe von MEA und dem Hydrochlorid $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ in Wasser (Ethanolaminhydrochlorid bzw. Ethoxyethylammoniumchlorid, CAS 2002-24-6) hergestellt. Abbildung 30 zeigt die Raman-Spektren im Bereich 400 bis 1.800 cm^{-1} eines Gemisches von MEA und MEA-HCl in Wasser bei veränderlicher Verteilung und konstanter Gesamtmolalität von $4,91 \text{ mol kg}^{-1}$ Wasser. Der Anteil an MEA nimmt innerhalb der Untersuchungsreihe von Lösung 1 bis zu Lösung 5 zu. Eine Unterscheidung der Raman-Banden von MEA und MEA^+ ist anhand der Rohspektren schwierig. Veränderungen sind bei 1.010 , 1.270 und 1.320 cm^{-1} mit abnehmendem Anteil an MEA-HCl in der wässrigen Lösung erkennbar. Allerdings treten weitere Veränderungen bei 870 und 1.630 cm^{-1} auf.

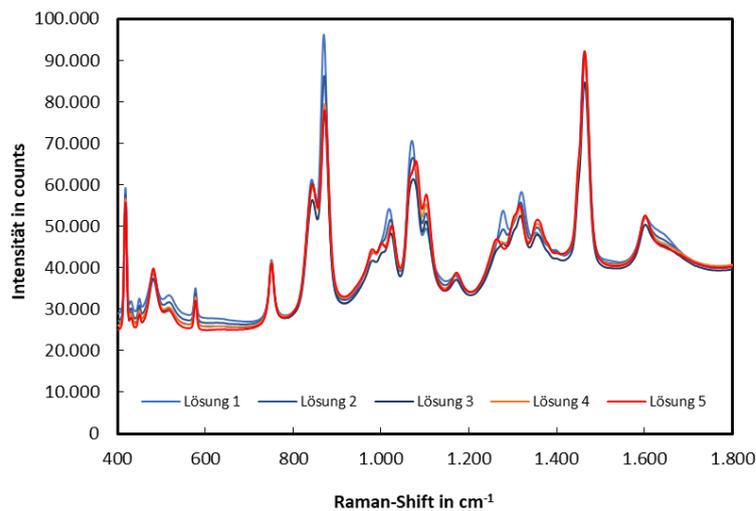


Abbildung 30: Raman-Spektren von wässrigen Lösungen MEA-MEA-HCl bei identischer Molalität

Bei höheren Beladungen bildet sich HCO_3^- . Um geeignete Reinstoffspektren zu erhalten, werden unterschiedliche Konzentrationen von KHCO_3 in Wasser eingestellt und Raman-Spektren aufgezeichnet. Einen Eindruck über die konzentrationsabhängigen Veränderungen der Raman-Banden in einer Lösung von KHCO_3 in Wasser vermittelt Abbildung 31. Gut zu erkennen sind die charakteristischen Raman-Banden bei 1.020 und 1.360 cm^{-1} und ihre konzentrationsabhängigen Veränderungen. Hingegen wird die Bande bei 630 cm^{-1} von einer Bande des Saphirs überlagert und die Bande bei 1.630 cm^{-1} ist nur wenig sensitiv auf Konzentrationsänderungen.

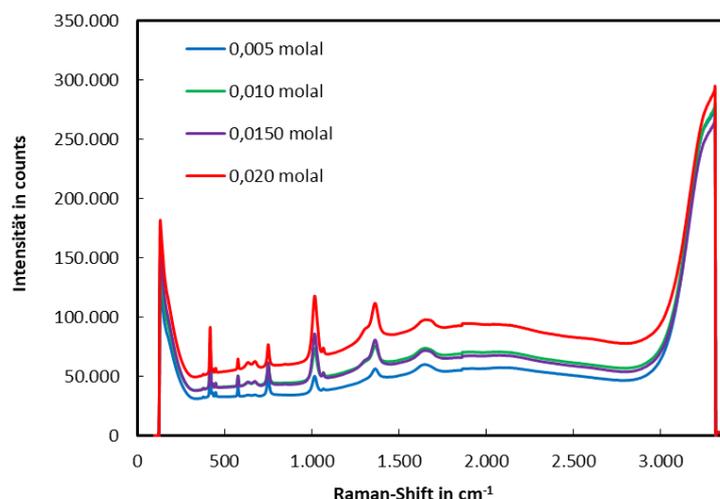


Abbildung 31: Raman-Spektren (roh) von H₂O mit KHCO₃ zur Identifizierung charakteristischer Raman-Banden

Für die Zuordnung von Raman-Banden liegen damit für die Spezies MEA, MEAH⁺ sowie HCO₃⁻ Informationen vor. Bei der Beladung bis zu 0,7 mol CO₂ mol⁻¹ MEA tritt als weitere Spezies MEACOO⁻ (Carbamat) auf. In der Literatur finden sich außer der Zuordnung zur Wellenzahl 1.160 cm⁻¹ in (Jinadasa et al. 2017) keine Angaben zu charakteristischen Raman-Banden des Carbamats.

Unter Verwendung der Reinstoffspektren sowie unter Berücksichtigung des Reaktionsverlaufs von CO₂ in einer wässrigen MEA-Lösung können in den Spektren, die während einer Beladungsreihe in dem Rührkesselreaktor aufgenommen werden, charakteristische Raman-Banden der Spezies identifizieren werden. Die charakteristischen Raman-Banden der Deformations- δ und Streckschwingungen ν nach Tabelle 7 sind in Abbildung 32 eingezeichnet. Dort wird deutlich, dass insbesondere der Spektrenbereich zwischen 400 und 1.800 cm⁻¹ gut zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts geeignet ist. Die in der Literatur (Jinadasa et al. 2017) für MEACOO⁻ benannte Raman-Bande bei 1.160 cm⁻¹ ist deutlich erkennbar. Der Veränderung der Peakfläche folgt qualitativ dem erwarteten Verlauf der MEACOO⁻-Konzentration mit einem Maximum bei einer Beladung α von ca. 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA.

Der sogenannte Fingerprint-Bereich enthält darüber hinaus Raman-Banden, die als Artefakte aus dem optischen Fenster der Raman-Sonde stammen. Diese Raman-Banden können, wie später gezeigt wird, genutzt werden, um weitere Fluideigenschaften zu erfassen. Der Vergleich mit den Raman-Spektren in Abbildung 32 mit den in der Literatur aufgeführten charakteristischen Raman-Banden (siehe Tabelle 7) zeigt jedoch auch, dass weitere Bereiche in den Raman-Spektren Informationen über das Stoffsystem enthalten und die Raman-Banden sehr stark überlagert sind.

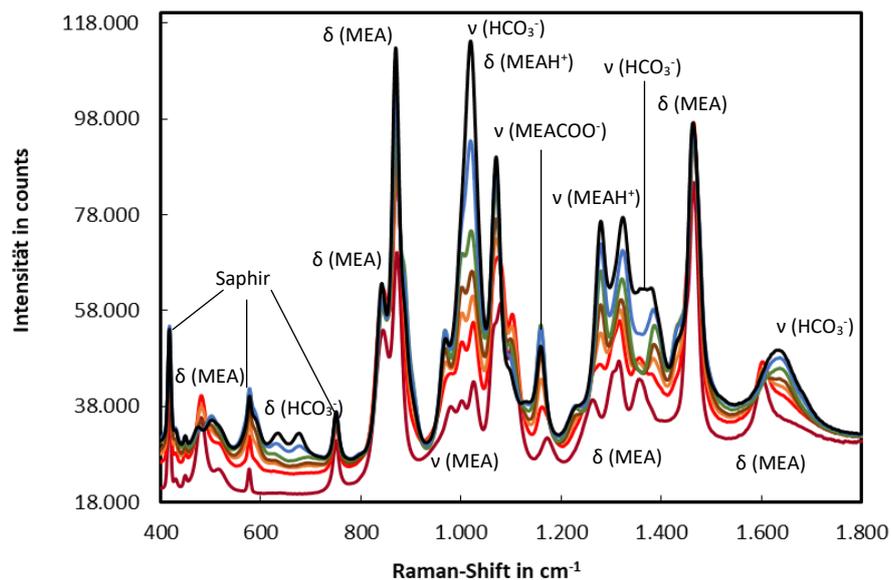


Abbildung 32: Raman-Spektren von 0,3 g MEA g⁻¹ bei der Beladung mit CO₂ (0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA)

4.2. Vorbehandlung der Spektren

Für die Entwicklung eines Kalibriermodells ist es erforderlich, zunächst die sonstigen Einflüsse auf die Raman-Spektren zu eliminieren, die nicht unmittelbar mit der Konzentration der Analyten zusammenhängen. Solche Einflüsse können z.B. aus dem thermischen Zustand oder aus Streueffekten an Partikeln, Gasblasen oder Verfärbungen im untersuchten Fluid, aus der Integrationszeit bei der Aufzeichnung der Spektren sowie aus unterschiedlichen Messketten resultieren.

Daher nimmt die Vorbehandlung (Kapitel 4.2) der Spektren (Rohspektren) eine zentrale Rolle bei der Entwicklung der Kalibriermodelle ein, da sie wesentlichen Einfluss darauf hat, ob diese auch unter abweichenden Bedingungen z. B. in einem realen Absorber angewandt werden können. Für die Vorbehandlung wird die Software *Spectragryph – Software for optical spectroscopy* (Version 1.2.14) verwendet.

Die Raman-Spektren weisen insbesondere im unteren Bereich der Wellenzahlen bis ca. 1.800 cm⁻¹ für die untersuchten Stoffsysteme gut aufgelöste Raman-Banden aller relevanten Moleküle auf. Darüber hinaus zeigen sich in den Raman-Spektren Artefakte aus dem optischen Fenster der Tauchsonde, das aus künstlichem Saphir besteht. Diese Raman-Banden des Saphirs weichen bei unterschiedlichen Sonden voneinander ab und sind zum Teil durch andere Raman-Banden der Probe überlagert. Um eine Übertragbarkeit der PLS-Modelle auf unterschiedliche Messketten zu ermöglichen, wird für die Kalibriermodelle der betrachtete Wellenzahlenbereich weiter auf 780 bis 1.800 cm⁻¹ eingegrenzt.

Die Raman-Spektren weisen aufgrund der verwendeten Lichtwellenleiter und Immersionssonden eine systematische Abweichung von der Grundlinie auf, die durch Streuverluste im untersuchten Fluid noch verstärkt werden kann. Solche Streuverluste können durch Gasblasen, Partikel oder Verfärbungen des zu untersuchenden Fluids verursacht werden. Einen Einfluss haben aber auch die optischen Eigenschaften des Fluids, die sich mit dessen Zusammensetzung und Temperatur ändern.

Aus diesem Grund wird die Basislinie vom Spektrum separiert, in dem für jedes Raman-Spektrum eine individuelle Basislinie bestimmt und diese vom ursprünglichen Spektrum subtrahiert wird. Das Basislinienspektrum wird dabei aus der zweistufigen Glättung des ursprünglichen Spektrums gewonnen.

Zunächst erfolgt eine Glättung über einen Perzentilfilter mit einem Perzentil p von 0 % und einem Intervall (Fenster) n zwischen 100 und 200 Spektrenwerten, wobei sich das Fenster sukzessive über das gesamte

Spektrum bewegt. Der aktuelle Spektrenwert y_i wird dabei durch den Spektrenwert y'_i nach Anwendung des Perzentilfilters ersetzt.

Für ein Perzentil können beliebige Werte zwischen 0 und 100 gewählt werden. Dabei beschreiben Perzentile die Verteilung von Spektrenwerten über einem Intervall n . Hierzu werden die Spektrenwerte innerhalb des Intervalls zunächst aufsteigend der Größe nach sortiert, so dass jedem Spektrenwert eine Position innerhalb der Datenreihe (Rang) zugeordnet werden kann. Ein Perzentil von 50 % bedeutet beispielsweise, dass genau der Spektrenwert \tilde{y}_{50} gesucht wird, der größer als 50 % der Werte innerhalb des gewählten Intervalls ist (Medianwert). Die Berechnung von Perzentilen erfolgt nach

$$\tilde{y}_P = \frac{1}{2}(y_{n \cdot P} + y_{n \cdot P + 1}) \text{ wenn } n \cdot P \in \mathbb{Z} \quad (149)$$

mit der Anzahl n der Messwerte im Intervall und dem gesuchten Perzentil P . Damit werden mit einem 0%-Perzentil innerhalb der sortierten Datenreihe der Spektrenwerte der Mittelwert aus den beiden niedrigsten Spektrenwerten gebildet und der aktuelle Spektrenwert y_i durch diesen ersetzt.

Anschließend wird das Fenster um einen Spektrenwert verschoben und die Berechnung erfolgt für den Spektrenwert y_{i+1} analog, bis der gesamte Spektrenbereich erfasst ist.

Das so erhaltene Spektrum wird anschließend mit der Methode des gleitenden Durchschnitts einer weiteren Transformation unterzogen. Dabei wird jeder Spektrenwert durch den Durchschnittswert der Spektrenwerte in einem festgelegten Intervall ersetzt, wobei das gewählte Intervall n den Werten des Perzentilfilters entspricht. Auf diese Weise wird für jedes Spektrum ein Basislinienspektrum erzeugt, vom Originalspektrum subtrahiert und das so erhaltene, basislinienkorrigierte Spektrum für die weitere Verarbeitung gespeichert. Die gewählte Methode zur Separation der Basislinie wird in der verwendeten Software *Spectragryph – Software for Optical Spectroscopy* (Version 1.2.14) als adaptive Basislinienkorrektur bezeichnet (Menges 2020).

Zum Ausgleich unterschiedlicher Messzeiten werden die basislinienkorrigierten Spektren normiert. Als geeignete Methode hat sich die Normierung auf den maximalen Wert im ausgewählten Bereich des Spektrums erwiesen. Dazu wird für jedes Spektrum der Spektrenwert mit der größten Intensität bestimmt und diesem der Wert 1 zugewiesen. Analog erhält der Spektrenwert mit der geringsten Intensität den Wert 0 zugewiesen und alle anderen Spektrenwerte werden entsprechend neu berechnet.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Messzeiten lässt sich durch die Normierung auf den größten Peak auch der Einfluss unterschiedlicher Messketten auf die Spektren eliminiert. Die Veränderungen der Raman-Banden des künstlichen Saphirs mit den Fluideigenschaften kann weiter beobachtet werden.

Die Vorbehandlung wird individuell für jede Kalibrier- bzw. Analysenfunktion zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Stoffsystems entwickelt und jeweils auf alle Raman-Spektren angewandt, die mit der jeweiligen Analysenfunktion ausgewertet werden sollen.

Der Vergleich mit den Angaben in Tabelle 7 und den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 ergibt die in Abbildung 33 dargestellte Zuordnung charakteristischer Raman-Banden. Dargestellt sind die Raman-Spektren einer wässrigen MEA-Lösung mit $0,3 \text{ g g}^{-1}$ bei der Beladung mit CO_2 (0 bis $0,6 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$) nach der oben beschriebenen Vorbehandlung.

Markiert sind jeweils die relevanten Raman-Banden, die im Fingerprintbereich ($400 \text{ bis } 1.800 \text{ cm}^{-1}$) zur Bestimmung einzelner Spezieskonzentrationen herangezogen werden können. Dabei bezeichnet ν die Streckschwingung und δ Deformationsschwingungen von Molekülen. Streckschwingungen können dabei symmetrisch (Index s) oder asymmetrisch (Index as) auftreten. Bei Deformationsschwingungen werden Scher- (auch scissoring oder bending) und Wippschwingungen (auch wagging) unterschieden.

Weitere Informationen über den Zustand der reaktiven Alkanolamin-Wasser-Fluide sind auch im Bereich 100 bis 800 cm^{-1} zu finden. Hier enthält das Raman-Spektrum beispielsweise sechs Saphirbanden. Insbesondere die Raman-Bande bei 750 cm^{-1} ist im ternären Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ nicht durch andere Raman-Banden überlagert, so dass sich weitere Informationen über das Stoffsystem aus den Veränderungen dieser Raman-Bande extrahieren lassen. Dies wird in Kapitel 4.5.4 vorgestellt.

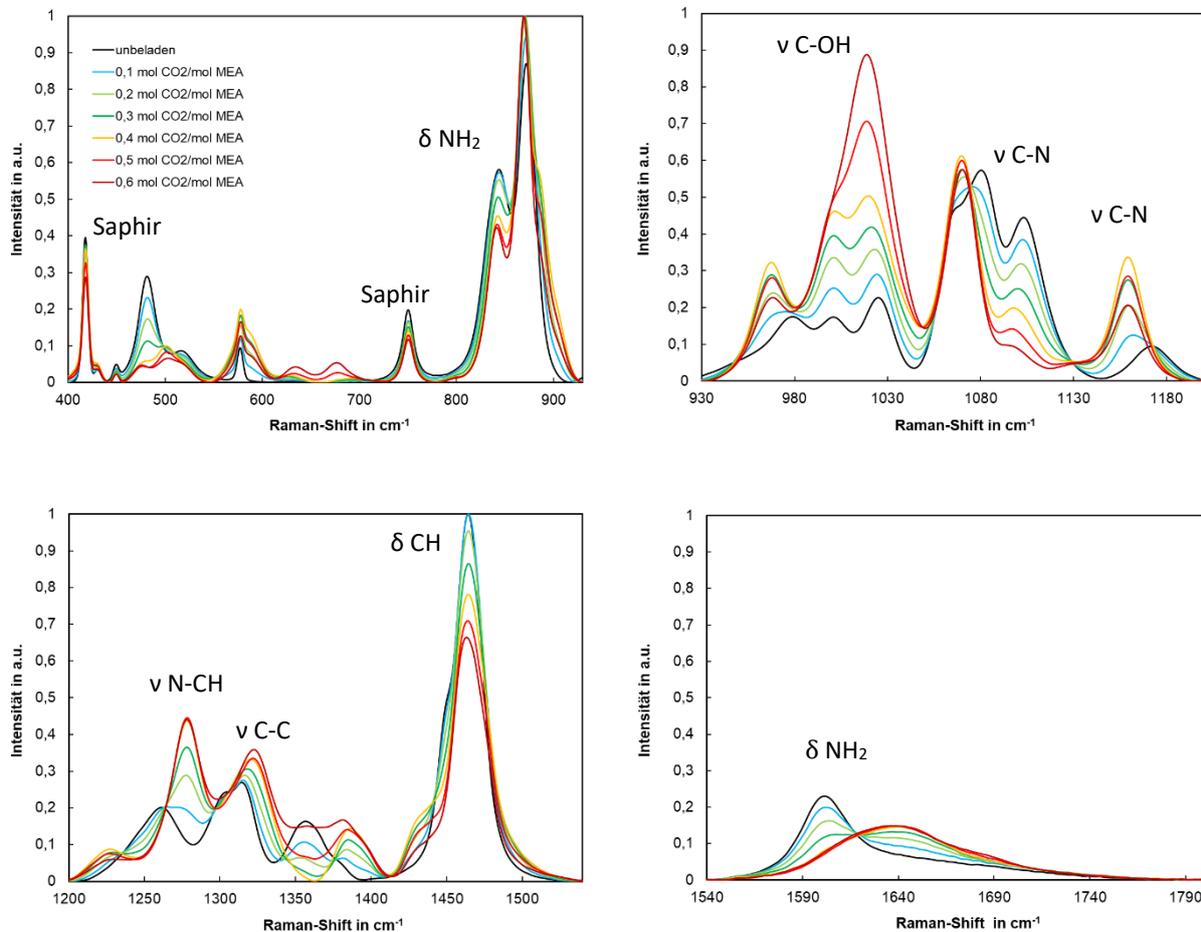


Abbildung 33: Identifizierung charakteristischer Raman-Banden MEA-H₂O-CO₂ (0,3 g MEA g⁻¹ H₂O mit 0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA)

4.3. Einflüsse aus dem realen Absorptionsprozess

Die Entwicklung einer robusten Vorbehandlung der Raman-Spektren ist notwendig, da die Kalibriermodelle unter Laborbedingungen mit im thermodynamischen Gleichgewicht aufgezeichneten Spektren entwickelt werden, ihre Anwendung jedoch in einem realen Absorptionsprozess erfolgen soll. Daher werden die in einer Versuchsreihe an der Gasabsorptionsanlage des IUTA aufgetretenen Auswirkungen auf die Raman-Spektren und die Wirksamkeit der durchgeführten Vorbehandlung (siehe Kapitel 4.2) in diesem Kapitel dargestellt.

Es werden mögliche Einflüsse auf die Raman-Spektren diskutiert, die aus dem stationären Fließprozess resultieren und damit das reale Betriebsverhalten eines Gaswäschers berücksichtigen. Dazu werden an der bei IUTA betriebenen Technikumsanlage Versuche mit dem ternären Waschmittelsystem MEA-H₂O-CO₂ durchgeführt. Zur Untersuchung der Einflüsse auf die Raman-Spektren durch den stationären Fließprozess sind zwei Raman-Sonden jeweils im Ein- bzw. Auslauf der Absorptionskolonne installiert (siehe Abbildung 21). Zusätzlich stehen Ergebnisse aus Laboruntersuchungen zur Verfügung.

Die an einem Gaswäscher im Technikum des IUTA aufgezeichneten Raman-Spektren werden mit denen in den Laboranlagen (Rührkesselreaktoren) aufgezeichneten verglichen und der Einfluss verschiedener Betriebsparameter analysiert. Die Untersuchungen umfassen auch den Einfluss unterschiedlicher Messketten durch den Einsatz verschiedener Raman-Sonden und Lichtwellenleiter.

Dargestellt werden ergänzende Laboruntersuchungen zur Verifizierung einzelner Einflüsse wie die Streuung des Laserlichts in einem Waschmittel mit Gasblasen, Partikeln und Verfärbungen. Anschließend wird geprüft, ob die zuvor entwickelte Vorverarbeitung der Spektren geeignet ist, diese Einflüsse zu kompensieren.

Einfluss des stationären Fließprozesses

Bei der Entwicklung der Kalibriermodelle werden ausschließlich Raman-Spektren verwendet, die im thermodynamischen Gleichgewicht aufgenommen werden. Ferner erfolgt die Auszeichnung im ruhenden Fluid.

Hingegen werden beim Einsatz der Raman-Spektroskopie in einem Gaswäscher die Spektren in einem stationären Fließprozess und damit in einem strömenden Medium aufgezeichnet. Dabei ist nicht gewährleistet, dass sich das zugeführte CO₂ vollständig gelöst und mit dem Waschmittel reagiert hat und damit thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird.

Ferner stellt sich in einem Gaswäscher die Waschmitteltemperatur je nach Reaktionsverlauf, dosierter CO₂-Menge sowie Temperierung (Kühlung, Kondensation oder Erwärmung des Waschmittels) variabel ein. Hingegen wird die Waschmitteltemperatur bei Raman-Messungen im Labor im thermodynamischen Gleichgewicht bei definierten Temperaturen durchgeführt. Die Kalibriermodelle basieren auf Raman-Spektren, die bei 25 °C aufgezeichnet werden und die Übertragbarkeit auf abweichende Waschmitteltemperaturen muss untersucht werden.

Der Einfluss unterschiedlicher Strömungsverhältnisse, Einbaupositionen der Sonden sowie der Temperatur auf die Raman-Spektren wird nachfolgend dargestellt.

Zur Verdeutlichung des Einflusses des Fließprozesses, sind in Abbildung 34 die inline gemessenen Raman-Spektren der beiden Raman-Sonden vor (S1K3) und nach dem Absorber (S2K4) bei variablem Waschmittel-Volumenstrom dargestellt. Das Waschmittel ist das binäre Gemisch MEA-H₂O mit einem Massenanteil von 20 % MEA. Gas wird mit einem konstanten Volumenstrom 200 m_N³h⁻¹ zugeführt und besteht ausschließlich aus Stickstoff. Eine Dosierung von CO₂ erfolgt in dieser Versuchsreihe nicht.

Wie in Abbildung 34 zu erkennen ist, hat die Variation des Volumenstroms an Waschmittel im Bereich von 600 bis 1.200 l h⁻¹ nur einen sehr geringen Einfluss auf die Rohspektren an den beiden Messorten. In Abbildung 34 ist die Einbausituation mit Sonde 1 im Absorberauslauf (S1K3) und Sonde 2 im Absorbereinlauf (S2K4) dargestellt. Offensichtlich treten bei den Raman-Spektren im Absorbereinlauf Basislinienverschiebungen auf, die insgesamt zu einer deutlichen Anhebung der Intensität der Raman-Spektren (gemessen mit S2K4) oberhalb des Niveaus im Absorberauslauf (gemessen mit S1K3) führt.

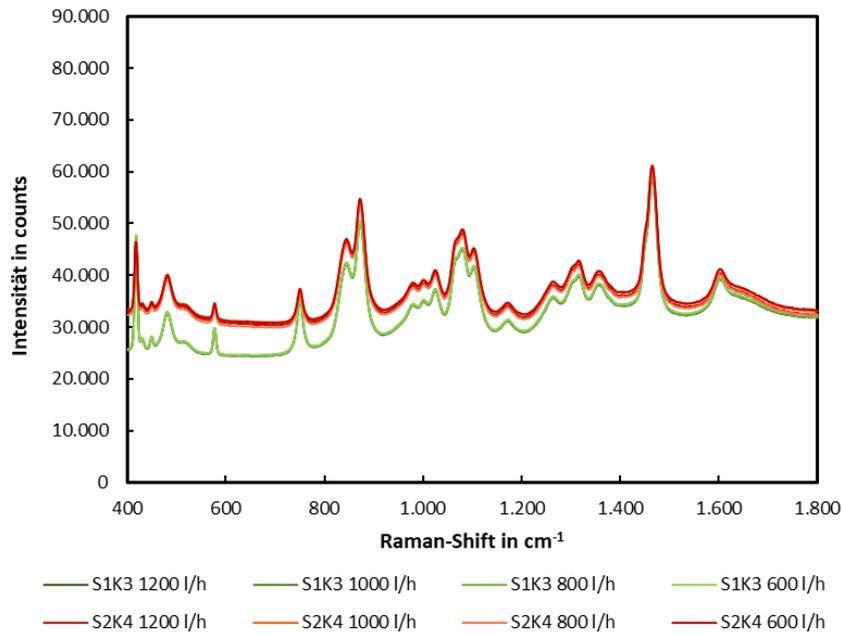


Abbildung 34: Einfluss des Fließprozesses auf Raman-Spektren (S1 nach Absorber, S2 vor Absorber)

Wie weiter unten noch dargestellt wird (siehe Abbildung 42 sowie Abbildung 43), weisen die Raman-Spektren einer Probe, die mit der Raman-Sonde 1 an Kanal 3 (S1K3) aufgezeichnet werden, grundsätzlich eine Basislinienverschiebung zu höheren Intensitäten gegenüber den Raman-Spektren derselben Proben auf, die mit Sonde 2 an Kanal 4 (S2K4) aufgezeichnet werden. Dieser Effekt wird vom Einfluss der Einbauposition der Raman-Sonden überlagert.

In Abbildung 35 sind die Raman-Spektren einer Wiederholung der Untersuchungsreihe mit identischen Bedingungen (Gas-Volumenstrom $200 \text{ m}^3 \text{ i. N. h}^{-1}$, Volumenstrom des Waschmittels variabel von 600 bis 1200 l h^{-1} , keine CO_2 -Dosierung) nach dem Tausch der Einbaupositionen dargestellt. Allerdings weist das Waschmittel nach einigen Tagen Betriebsdauer eine veränderte Zusammensetzung mit einer Restbelastung von $0,25 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ auf. Die Sonde 1 an Kanal 3 (S1K3) zeichnet nun Raman-Spektren im Absorbereinlauf, Sonde 2 an Kanal 4 (S2K4) Raman-Spektren im Absorborauslauf auf. Die Abweichungen der Raman-Spektren zeigen nun wieder die bereits oben diskutierten Basislinienverschiebungen der verschiedenen Messketten zuzüglich einer Basislinienverschiebung aufgrund von Effekten des Fließprozesses, die an den beiden Sondenpositionen offenbar in unterschiedlichem Ausmaß auftreten.

Wie der Vergleich von Abbildung 34 und Abbildung 35 offenbart, hat beim Einsatz in der Absorptionsanlage des IUTA die Einbauposition der jeweiligen Raman-Sonde im Zu- bzw. Ablauf des Absorbers einen signifikanten Einfluss auf Basislinien der Raman-Spektren. Auffällig ist die Basislinienverschiebung in Abhängigkeit von der Position der Raman-Sonden innerhalb des Waschmittelkreislaufs. Hingegen werden die Basislinien sowie die Intensität und Position der Raman-Banden nicht durch die Strömungsgeschwindigkeit des Waschmittels beeinflusst.

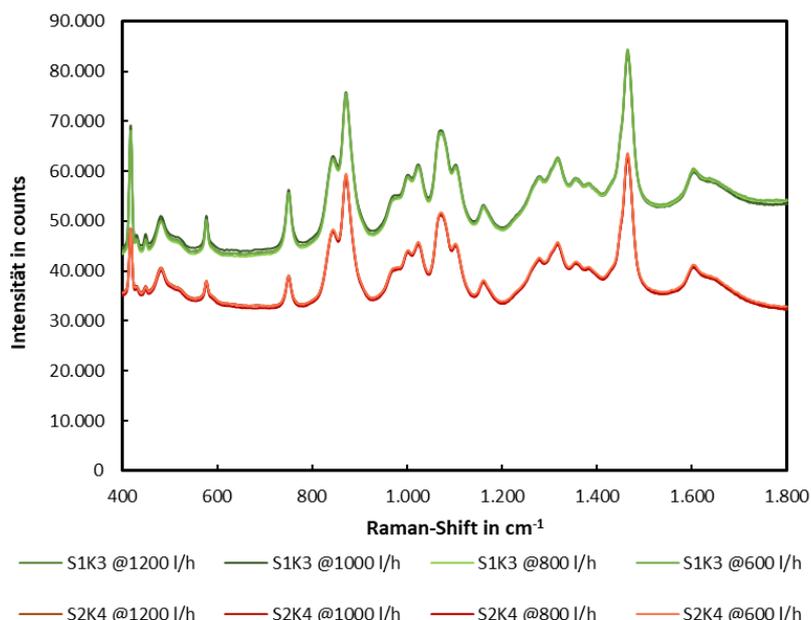


Abbildung 35: Einfluss des Fließprozesses auf Raman-Spektren (S1 vor Absorber, S2 nach Absorber)

Bei der Wahl der Positionen der Raman-Proben sind jeweils identische Querschnitte gewählt worden. Die Verdrängung durch die Raman-Sonde wird durch eine Rohrerweiterung kompensiert (Abbildung 36). Bei einem Vergleich der Strömungsgeschwindigkeiten in der Rohrleitung mit einem Innendurchmesser von 21,6 mm (0,455 bis 0,910 m s⁻¹) mit der Geschwindigkeit des Fluids in der Erweiterung (0,128 bis 0,255 m s⁻¹) ergibt sich, dass die Erweiterung überdimensioniert ist. Damit verringert sich dort die Strömungsgeschwindigkeit, wodurch sich an den Sonden ein Übergangsbereich von turbulenter zu laminarer Strömung ausbilden kann. Zur Beurteilung des Strömungsverhaltens dient die Reynoldszahl, die für Rohrströmungen nach

$$Re = \frac{v_m \cdot d}{\nu} = \frac{\dot{V}}{A} \cdot \frac{\rho \cdot d}{\eta} \quad (150)$$

berechnet wird. Ab einer kritischen Reynoldszahl, die bei Rohrströmungen bei ca. 2.300 liegt, können bereits kleine Störungen z. B. durch Umlenkungen, einen Übergang der laminaren in eine turbulente Strömung verursachen. Der Übergangsbereich von laminarer zu turbulenter Strömung wird durch Reynoldszahlen von 2.300 bis 10.000 beschrieben (Sattler und Kasper 2000, S. 364).

Die Reynoldszahl ist von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_m , dem Durchmesser d , sowie der Dichte ρ und dynamischen Viskosität η des Fluids abhängig. Damit haben sowohl die Fluidzusammensetzung als auch die Temperatur einen Einfluss auf das Strömungsverhalten. Daher werden die Reynoldszahlen für die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten mit experimentellen Daten aus (Amundsen et al. 2009) für die Dichte und dynamische Viskosität des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 40 und 50 °C) bestimmt. Die Berechnungen erfolgen für Aminkonzentrationen von 0,2 und 0,3 g MEA g⁻¹ bei Beladungen von 0 bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA. Der Einfluss der Waschmittelzusammensetzung auf die Reynoldszahl zeigt sich in einem Anstieg mit der CO₂-Beladung sowie einer Abnahme mit zunehmender Aminkonzentration. Bei sonst identischen Bedingungen und Fluidzusammensetzungen, führt eine Temperaturerhöhung ebenfalls zu einem Anstieg der Reynoldszahl.

Für typische Bedingungen am Einlauf in den Absorber (40 °C, Beladung von 0,25 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) nimmt die Reynoldszahl bei eine MEA-Lösung mit 0,2 g MEA g⁻¹ bei den Strömungsgeschwindigkeiten in der Erweiterung (0,128 bis 0,255 m s⁻¹) von 4.140 auf 8.280 zu. Unter sonst identischen Bedingungen beträgt die Reynoldszahl für eine 0,3 g MEA g⁻¹ Lösung hier nur 2.740 bis 5.480.

Am Absorberauslauf herrschen höhere Temperaturen und es werden i. d. R. höhere Beladungen von bis zu $0,5 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ erreicht. Bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert die Reynoldszahl für eine beladene MEA-Lösung mit $0,2 \text{ g MEA g}^{-1}$ mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit von 4.280 bis 8.550, bei einer MEA-Lösung mit $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ von 2.750 bis 5.490. Damit wird an beiden Sondenpositionen eine Strömung im Übergangsbereich von turbulenter zu laminarer Strömung erwartet. Aufgrund der Strömungsumlenkung durch die Raman-Sonde treten voraussichtlich in der Erweiterung Verwirbelungen auf, so dass auch bei niedrigen Reynoldszahlen von einer überwiegend turbulenten Strömung ausgegangen wird.

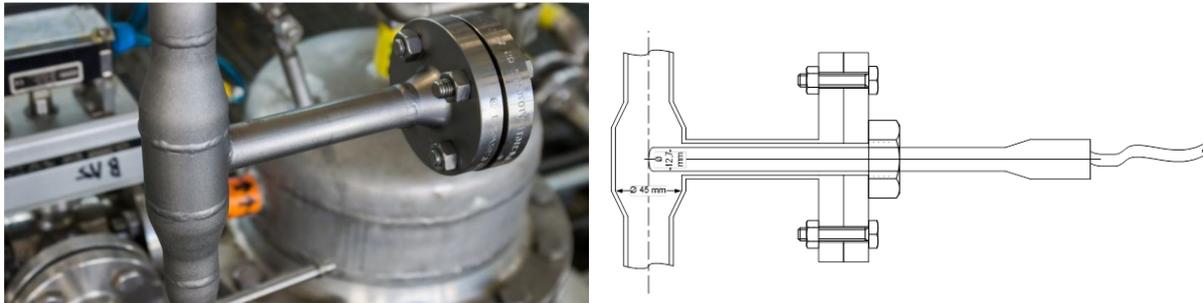


Abbildung 36: Einbau der Raman-Sonde in die Waschmittelleitung

Beide Sonden sind jeweils nach einer der beiden Waschmittelpumpen (Abbildung 19) in einer Steigleitung installiert, um zu gewährleisten, dass die Sonden während des Betriebs vom Waschmittel umspült werden.

Die Ursache für das Ansteigen der Basislinie bei den Raman-Spektren, die im Einlauf des Absorbers aufgezeichnet werden, liegt im Auftreten von Gasblasen. Darauf weisen die Waschmittelproben, die in unmittelbarer Nähe zur Sonden-Position entnommen werden, hin. Die Proben zeigen eine feine Verteilung von Gasblasen, die die Lösung opak erscheinen lässt. Mit der Probenlagerung lösen sich die Gasblasen auf und die Lösung wird klar.

Das Auftreten der Gasblasen ist auf die Abkühlung des Waschmittels zurückzuführen. Das regenerierte Waschmittel verlässt den Sumpf des Desorbers mit einer Temperatur von ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Auch dort entnommene Proben weisen Gasblasen auf, die auf die Restbeladung des Waschmittels zurückzuführen sind und mit dem Waschmittel mitgerissen werden. Im weiteren Verlauf passiert das regenerierte Waschmittel den Kreuz-Wärmeübertrager und einen weiteren Kühler, so dass die Temperatur am Absorbereinlauf auf 30 bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert wird. Mit sinkender Temperatur steigt die Oberflächenspannung σ einer wässrigen MEA-Lösung (Han et al. 2012), so dass nach der Laplace-Gleichung

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma}{d} \quad (151)$$

bei konstanter Druckdifferenz Δp zwischen Blase und umgebender Flüssigphase der Blasendurchmesser d bei der Abkühlung zunimmt. Die Anzahl an Gasblasen wird hingegen durch die Abkühlung der umlaufenden Flüssigphase nicht beeinflusst. Hierfür wäre eine längere Verweilzeit in einer ruhenden Flüssigkeit in direktem Kontakt mit einer Gasphase notwendig, so dass die Gasblasen an die Oberfläche der Phasengrenzfläche aufsteigen können. Auch geringe Konzentrationen an oberflächenaktiven Substanzen, wie sie in der Gaswäsche aus vorherigen Versuchen enthalten sein können, stabilisieren vorhandene Gasblasen. (Fischer 2001)

Zur Erfassung der Waschmitteltemperaturen stehen Temperaturmessfühler zur Verfügung. Die Temperatur an den Sondenpositionen wird durch Thermomessstreifen erfasst, die außen auf der Rohrleitung angebracht sind. Ein Vergleich mit der innerhalb der isolierten Rohrleitung in einem Abstand von 3 Metern

gemessenen Waschmitteltemperatur ergibt eine Abweichung von 0,4 °C. Daher kann die Außentemperatur der Rohrleitung in erster Näherung mit der Waschmitteltemperatur an der Position der Sonde gleichgesetzt werden.

Die Vorverarbeitung der in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellten Raman-Spektren zeigt Abbildung 37 und unterstreicht die Leistungsfähigkeit der gewählten Methode zur Trennung von Informationen über die chemische Zusammensetzung von sonstigen Informationen in den Raman-Spektren. Die Unterschiede in den Raman-Spektren, die sich durch eine abweichende CO₂-Beladung ergibt, lassen sich eindeutig erkennen. Damit lässt sich die Beeinflussung der Raman-Spektren durch den Fließprozess kompensieren und eine Anwendung der im Labor entwickelten Analysenfunktion auf inline aufgezeichnete Raman-Spektren ist aussichtsreich.

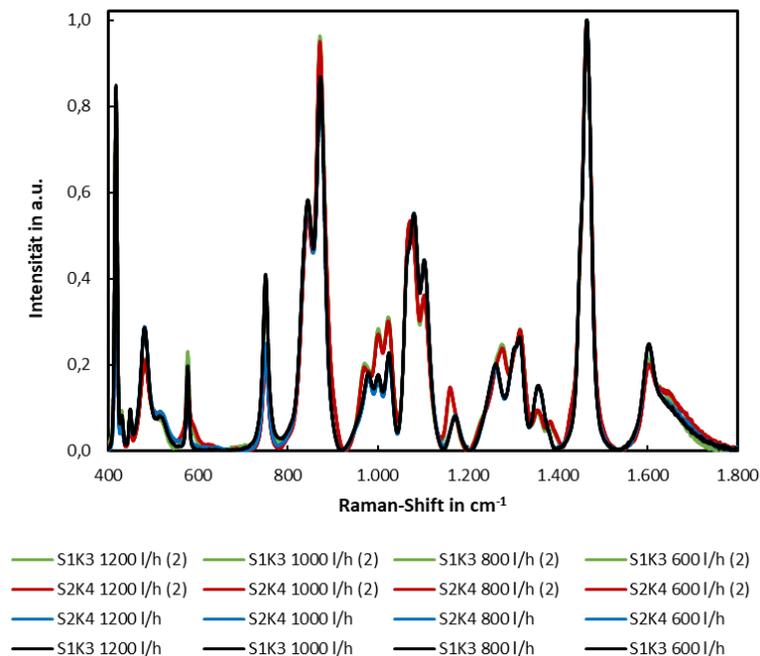


Abbildung 37: Vorverarbeitung von inline aufgezeichneten Spektren bei unterschiedlichen Sondenpositionen und Variation des Waschmittel-Volumenstroms

Im Folgenden wird untersucht, ob die CO₂-Beladung des Waschmittels einen Einfluss auf den Untergrund der Spektren hat. Bei einem stationären Fließprozess entspricht die CO₂-Beladung des Waschmittels nur in erster Näherung der kontinuierlich zugeführten CO₂-Menge, da nicht an allen Positionen im Waschmittelkreislauf gewährleistet ist, dass die Reaktion von CO₂ mit dem Waschmittel bereits abgeschlossen ist.

Wie in der nachfolgenden Abbildung 38 erkennbar ist, kommt es bei den inline im Absorbereinlauf aufgezeichneten Raman-Spektren (@ 40 °C und 800 l h⁻¹) mit steigender Restbeladung zu einer Basislinienverschiebung. Die Beladung wird nach Probenahme mit einer Labormethode (siehe Anhang A) bestimmt.

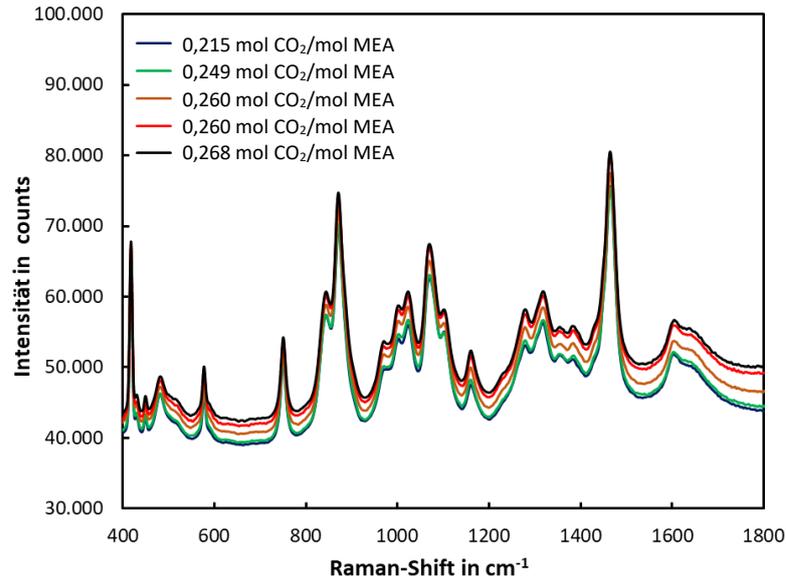


Abbildung 38: Einfluss der Restbeladung im Absorbereinlauf auf den Spektrenuntergrund (800 l h⁻¹, 40 °C)

Diese Basislinienverschiebungen werden bei den Rohspektren, die in dem Rührkesselreaktor aufgezeichnet werden, nicht beobachtet. Ihre Ursache wird daher in der Betriebsweise der Technikumsanlage gesehen. Die beobachtete Basislinienverschiebung ist typisch für eine Trübung der Probe, wie sie durch Lichtstreuung an Gasblasen und Partikeln entsteht.

Bei der Probenahme aus dem Absorbereisumpf wird eine Trübung der Waschmittelproben beobachtet, die nach einiger Zeit verschwand. Dies deutet auf feine Gasbläschen hin, an denen es zu zusätzlicher Streuung kommen kann. Ebenfalls beobachtet werden feine Partikel, die sich nach einigen Stunden in den Probenahmegefäßen als Bodensatz absetzen.

Laboruntersuchungen zu Streuzentren im Fluid

Nachfolgend wird untersucht, welchen Einfluss Partikel und Gasblasen auf die Raman-Spektren haben. Hierzu wird zunächst untersucht, ob durch die Zugabe von Partikeln wie CaCO₃ oder SiO₂ zu einer wässrigen MEA-Lösung die im Technikum beobachteten Basislinienverschiebungen in den Raman-Spektren reproduziert werden können.

Wie in Abbildung 39 erkennbar ist, sinkt die Intensität des Spektrums gegenüber dem der partikelfreien Lösung ab und zeigt damit einen entgegengesetzten Effekt auf die Basislinie wie im Technikum beobachtet. Ursache hierfür ist voraussichtlich, dass ein Teil der Anregungsstrahlung von den CaCO₃-Partikeln absorbiert wird.

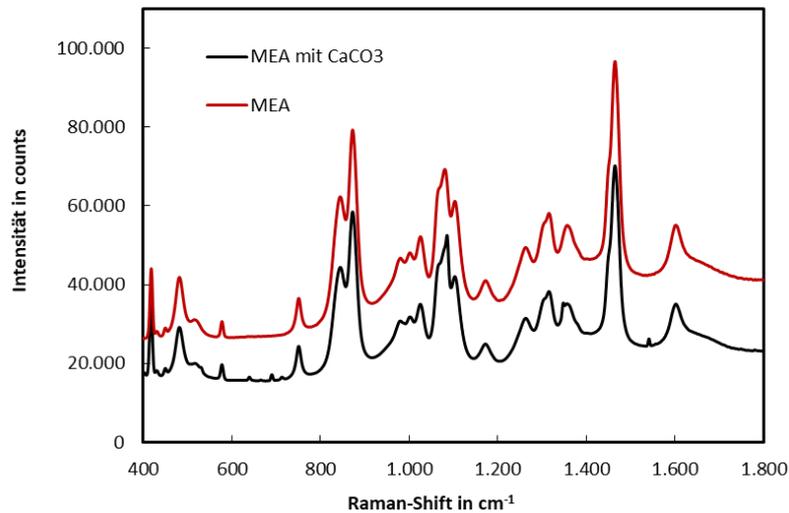


Abbildung 39: Partikeleinfluss auf Raman-Spektren (roh) - 0,3 g MEA g⁻¹ mit und ohne 5 mg CaCO₃ g⁻¹

Dieser Effekt tritt auch an einer Lösung mit 0,1 g SiO₂-Nanopartikeln in 100 g 0,3 g MEA g⁻¹ Lösung auf. Wie Abbildung 40 zeigt, nimmt auch hier der Untergrund der Spektren durch den Zusatz der Nanopartikel ab. Der im Technikum beobachtete Anstieg der Basislinie lässt sich daher nicht durch die Streuung an Partikeln erklären.

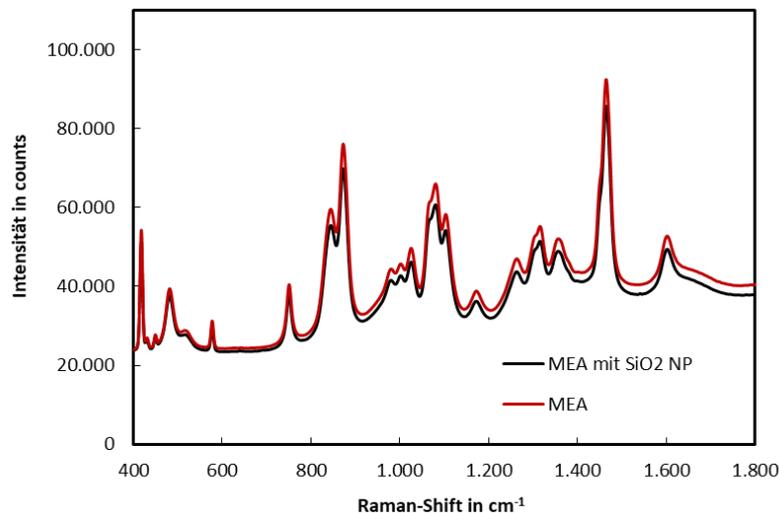


Abbildung 40: Partikeleinfluss auf Raman-Spektren (roh) - 0,3 g MEA g⁻¹ mit und ohne 1 mg SiO₂ NP g⁻¹

Im Folgenden werden exemplarisch die Ergebnisse aus der Begasung einer 30 M-% MEA-Lösung mit 0,5 l N₂/min über ein Gasverteilerrohr (Porengröße 1) beschrieben. Das sich in der Probelösung einstellende Blasenbild entspricht dem Zustand der Waschmittelproben aus der Anlage im Technikum des IUTA unmittelbar nach der Probenahme aus dem Absorber. Die Waschmittelproben aus dem Absorber sind direkt nach der Probenahme milchig trüb und es sind feine Gasbläschen erkennbar. Nach einigen Minuten lösen sich die Gasbläschen auf und die Lösung wird klar.

In Abbildung 41 sind die Spektren einer MEA-Lösung ($0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$) während der Begasung mit N_2 dem Spektrum der nicht begasten MEA-Lösung (rot) gegenübergestellt. Es ist erkennbar, dass durch Gasblasen die Intensität der Raman-Banden sowie die Basislinie sinkt. Damit wird die Bedeutung der Positionierung der Raman-Sonde im Waschmittelkreislauf deutlich. Die unterschiedlichen Intensitäten innerhalb der Untersuchungsreihe lassen sich durch ein ungleichmäßiges Blasenbild erklären. Die Anzahl an Gasblasen, die an der Sonde vorbeiströmen, lässt sich bei der gewählten Versuchsanordnung (Beschreibung siehe Kapitel 3.2.1) nicht bestimmen.

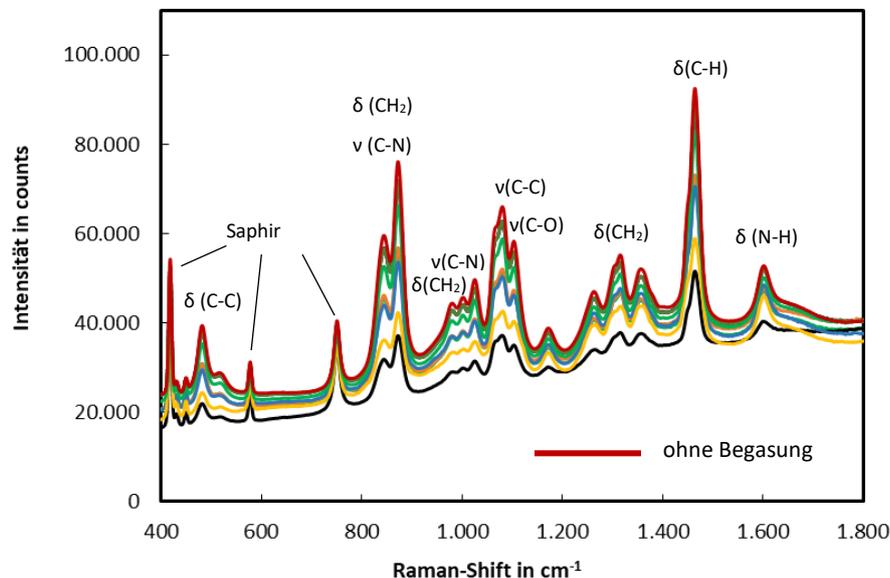


Abbildung 41: Raman-Spektren des Systems MEA-H₂O ($0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$) bei der Begasung mit N_2

Messkette

In der Technikumsanlage kommen andere Messketten als bei den Untersuchungen in den Rührkesselreaktoren zum Einsatz. Unter Messkette wird dabei die Immersionssonde gekoppelt an unterschiedliche Lichtwellenleiter und verbunden mit dem Spektrografen des Raman-Spektrometers verstanden. Das verwendete Raman-Spektrometer verfügt über einen Spektrografen mit vier optischen Eingängen. Für jeden Eingang (Kanal) besteht eine separate Intensitätskalibration, die nur für eine bestimmte Kombination von Sonde und Lichtwellenleiter gültig ist.

Der Anschluss an das Raman-Spektrometer RXN4 erfolgt bei den Untersuchungen an den Rührkesselreaktoren über einen Lichtwellenleiter mit 5 Metern Länge. Dabei wird die Ramansonde S1 an den Kanal 1 (Bezeichnung S1K1), die Ramansonde S2 an den Kanal 2 (S2K2) des Spektrografen angeschlossen. Bei den Untersuchungen an der Technikumsanlage erfolgt jeweils eine Kopplung des bestehenden Lichtwellenleiters an einen weiteren Lichtwellenleiter mit je 50 Meter Länge. Der Anschluss von Sonde 1 erfolgt am Kanal 3 (S1K3), Sonde 2 ist an Kanal 4 (S2K4) angeschlossen.

Wie in Abbildung 42 erkennbar ist, hat die Messkette (Sonde, Lichtwellenleiter sowie Kanal des Spektrografen) einen deutlichen Einfluss auf den Untergrund der Raman-Spektren. Dargestellt sind jeweils die unter identischen Belichtungszeiten aufgezeichneten Raman-Spektren einer Waschmittelprobe aus einer Kampagne an der Technikumsanlage des IUTA. Nach dem Befüllen der Technikumsanlage mit dem Waschmittel (20 % MEA in H_2O) wird eine Probe für die Laboranalytik entnommen. Diese Probe (Nullprobe = vor Versuchsbeginn) wird nach Abschluss der mehrtägigen Versuchskampagne auch mittels Raman-Spektroskopie offline untersucht. Zwischen der Probennahme am 23. Mai 2013 und den Raman-Messungen (S1K3 und S2K4 am 13. Juni 2013 sowie S1K1 bzw. S2K2 am 02. und 03. Juli 2013) werden die Proben in verschlossenen Braunglas-Flaschen bei Umgebungstemperatur gelagert.

Es wird deutlich, dass sich durch die Kopplung an das 50 m Glasfaserkabel und den Wechsel des Messkanals eine signifikante Veränderung des Spektren-Untergrunds ergibt. Auch zwischen den beiden Sonden S1 und S2 gibt es deutliche Unterschiede. Dabei verändern sich in den Raman-Spektren mit der verwendeten Messkette nicht nur der Untergrund, sondern auch die Intensität der aus den Sonden stammenden Raman-Banden des künstlichen Saphirs.

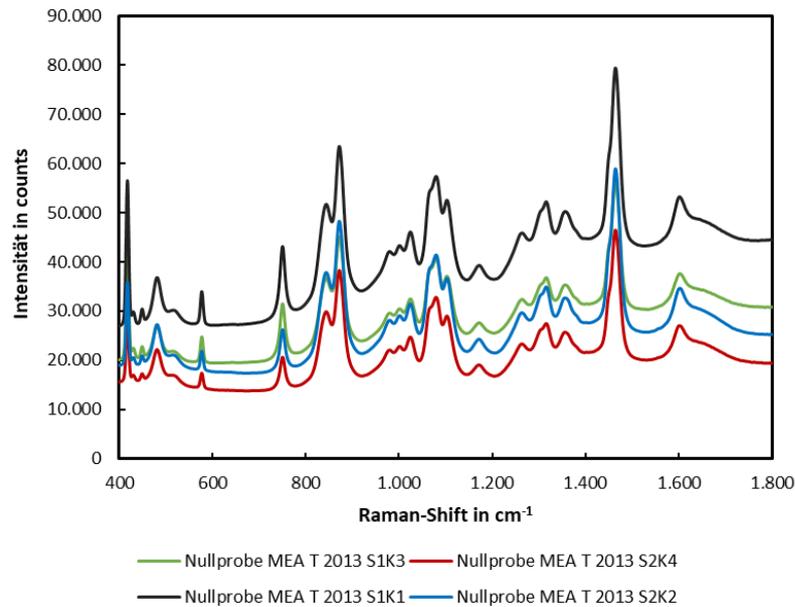


Abbildung 42: Einfluss der Messketten auf Raman-Spektren einer MEA-Wasser-Lösung

Der Einfluss der Messkette wird bei dem Vergleich der Dunkelspektren der verschiedenen Messketten noch deutlicher (siehe Abbildung 43). Die Sonden werden hierfür mittels Kunststoffkappen abgedeckt und die Dunkelspektren bei identischen Belichtungsbedingungen aufgezeichnet. In Abbildung 43 ist der Wellenzahlbereich zwischen 200 und 3.200 cm^{-1} dargestellt und macht den Einfluss der Messkette auf den Untergrund der Spektren sowie die Intensität der Saphirbanden deutlich. Auch aus diesem Grund kommt einer geeigneten Vorverarbeitung der Rohspektren vor der Anwendung der Analysenfunktion eine herausragende Rolle zu.

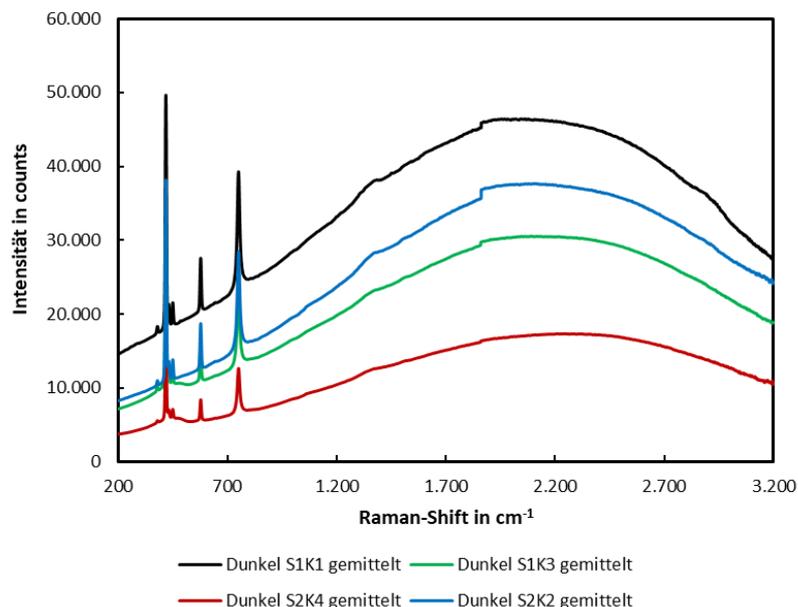


Abbildung 43: Einfluss der Messkette auf Dunkelspektren

Wie in Abbildung 44 deutlich wird, ist die entwickelte Spektren-Vorverarbeitung sehr gut geeignet, um den Einfluss der Messkette aus den in Abbildung 42 dargestellten Raman-Spektren zu eliminieren. Die bearbeitete Raman-Spektren enthalten nun im Wesentlichen die Informationen über das zu untersuchende Fluid. Darüber hinaus sind die Raman-Banden des Saphirs erkennbar, die sich für die verschiedenen Sonden weiterhin signifikant hinsichtlich ihrer Intensität unterscheiden.

Dies gibt einen Hinweis darauf, dass eine Normierung der Raman-Spektren auf einzelne Raman-Banden des Saphirs für eine Vorverarbeitung nicht geeignet ist, da damit ein Transfer auf unterschiedliche Messketten nicht gelingt.

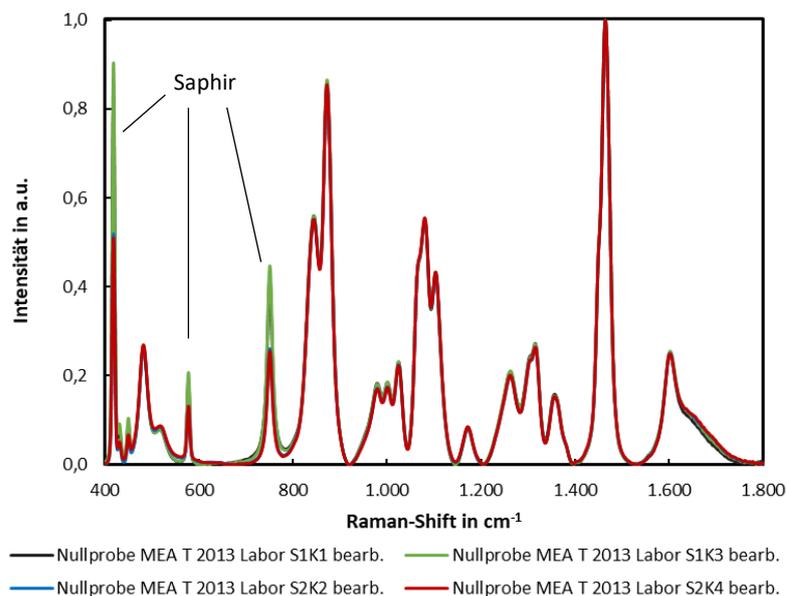


Abbildung 44: Einfluss der Spektren-Vorverarbeitung auf mit verschiedenen Messketten aufgezeichnete Raman-Spektren einer MEA-Wasser-Lösung

Fluid-Temperatur

Die Zusammensetzung der zu untersuchenden flüssigen Reaktionsgemische ist vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase abhängig und wird damit wesentlich durch die Zustandsgrößen Temperatur und Druck bestimmt. So haben Druck und Temperatur einerseits Einfluss auf die Löslichkeit von Gasen wie CO₂ im wässrigen Reaktionsgemisch und beeinflussen andererseits die Lage des Reaktionsgleichgewichts.

Die Fluidtemperatur hat aber auch einen Einfluss auf die Dichte und die Brechzahl des Waschmittels und damit die Intensität der Raman-Banden. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 2.3.1 sowie in Kapitel 4.5.4 detailliert beschrieben. Unabhängig von diesen Zusammenhängen können auch in den Raman-Spektren des untersuchten Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ Veränderungen des Untergrundes der Spektren sowie der Position der Raman-Banden mit der Temperatur auftreten. Im Folgenden wird daher überprüft, ob in dem betrachteten Wellenzahlbereich Veränderungen in den Raman-Spektren mit der Temperatur auftreten und welchen Effekt die Vorverarbeitung der Spektren hat.

Die Kalibriermodelle werden mit Raman-Spektren entwickelt, die unter Laborbedingungen in einem temperierten Rührkesselreaktor bei 25 °C aufgezeichnet werden. Daher ist zu überprüfen, ob die abweichenden Temperaturen im Waschmittelkreislauf eines Gaswäschers die Anwendung der Kalibriermodelle einschränkt. In nachfolgender Abbildung 45 ist der Verlauf der Temperatur an den Sondenpositionen im Ein- und Auslauf der Absorptionskolonne des Gaswäschers am IUTA für einen Versuchstag dargestellt. Dort betragen die Waschmitteltemperaturen zwischen 30 und 50 °C im Einlauf vor Absorber sowie bis zu 55 °C im Auslauf nach Absorber.

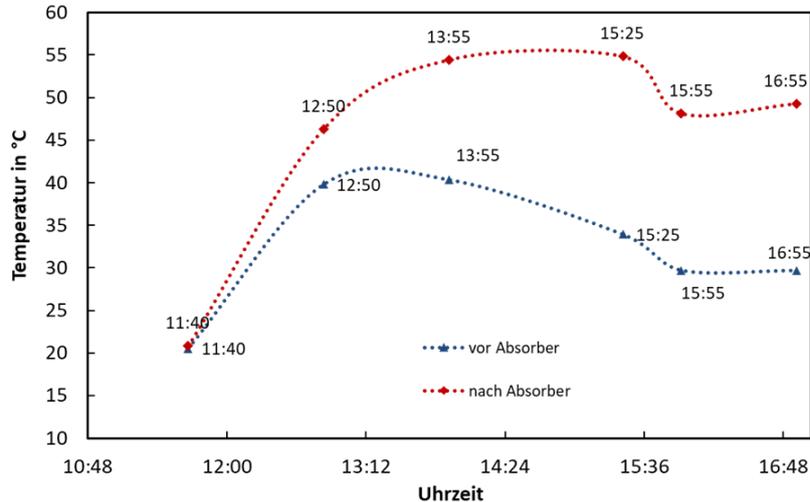


Abbildung 45: Temperaturverlauf im Waschmittelkreislauf im Ein- und Auslauf des Absorbers

Daher wird untersucht, welche Abweichungen die Raman-Spektren einer $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ wässrigen Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 25, 35 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen. Der Einfluss der Temperatur auf die Fluidzusammensetzung ist bei dem binären Stoffsystem MEA- H_2O weitgehend vernachlässigbar. In Abbildung 46 sind links die unbearbeiteten Raman-Spektren dargestellt. Erkennbar hat die Temperatur einen Einfluss auf den Verlauf des Untergrunds. Ursächlich hierfür ist voraussichtlich die temperaturabhängige Veränderung der Fluidichte und damit der Brechzahl des Waschmittels. Hingegen sind die Positionen der Raman-Banden sowie ihre Intensität weitgehend unverändert.

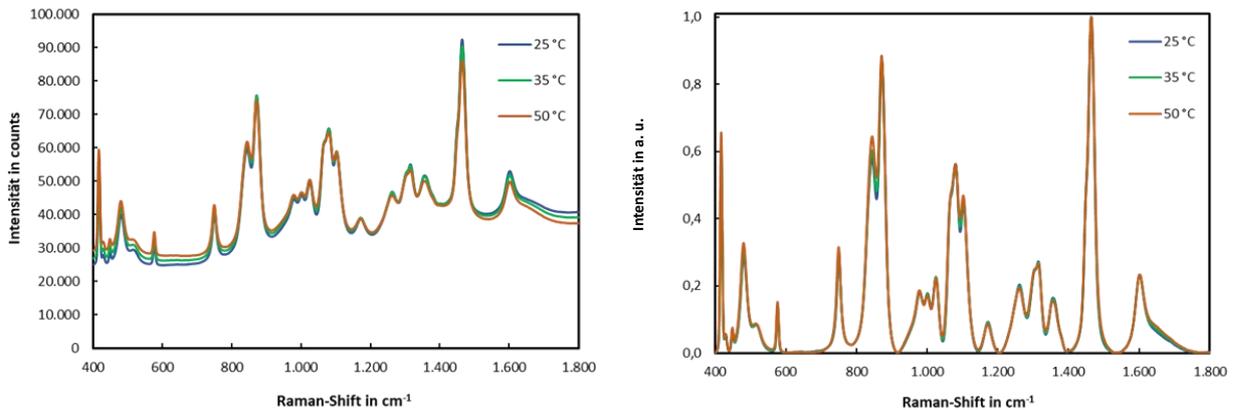


Abbildung 46: Einfluss der Temperatur auf Raman-Spektren von $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$

Dies wird in Abbildung 46 rechts deutlich, nach der Anwendung der in Kapitel 4.2 beschriebene Spektren-Vorverarbeitung. Die geringen Unterschiede der Raman-Spektren sind darauf zurückzuführen, dass im binären Stoffsystem MEA- H_2O mit steigender Temperatur der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase, und entsprechend die Konzentration an MEA in der Flüssigphase zunehmen. Dies ist an der Zunahme der charakteristischen Raman-Banden des MEA mit der Temperatur zu erkennen.

Dies zeigt sich auch bei der Untersuchung des Temperatureinflusses im Bereich 40 bis $75 \text{ }^\circ\text{C}$ auf ein reaktives Fluid, wie das quaternäre Waschmittelsystem MDEA-MEA- H_2O - CO_2 in Abbildung 47.

Links sind die unbehandelten Spektren dargestellt, die eine Absenkung der Basislinie mit steigender Fluidtemperatur zeigen. Die Veränderungen in den Spektren aufgrund der unterschiedlichen Waschmittelzusammensetzung sind erst nach einer Basislinienseparation und einer Normierung auf den maximalen

Peak erkennbar. Nach dieser Spektren-Vorbehandlung sind die Einflüsse der Temperatur auf die Waschmittelzusammensetzung von den Veränderungen der Basislinie in den Raman-Spektren leicht zu unterscheiden (rechts).

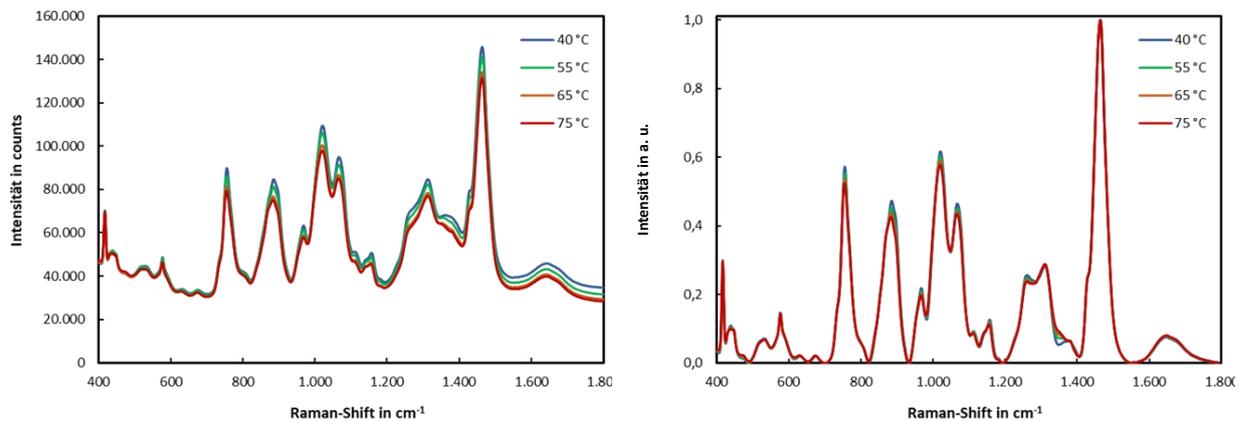


Abbildung 47: Einfluss der Temperatur auf Spektren des Waschmittelblends MDEA-MEA-H₂O-CO₂ (Rohspektren – links; bearbeitete Spektren – rechts)

Durch die entwickelte Vorverarbeitung der Spektren können die Kalibriermodelle auch auf Spektren angewandt werden, die bei charakteristischen Temperaturen im Zu- und Ablauf der Absorptionskolonne einer Gaswäsche aufgezeichnet werden. Der Temperatur-Einfluss auf den Untergrund wird eliminiert, ohne dass die relevanten Informationen über die Veränderungen der Waschmittelzusammensetzung verloren geht.

Waschmittel-Degradation

Die Abbildung 48 zeigt die Raman-Spektren von drei Waschmittelproben aus einer Pilotanlage, die reales Rauchgas aus einem Kohlekraftwerk unter Verwendung von MEA von CO₂ reinigt. Während zwei Proben eine gelbliche Färbung aufweisen, ist eine Probe dunkelbraun verfärbt.

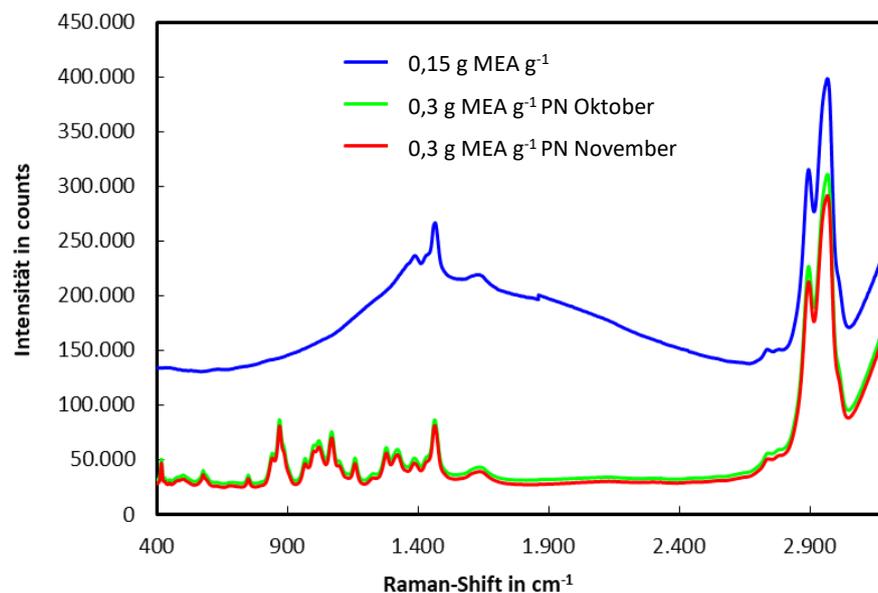


Abbildung 48: Raman-Spektren realer Waschmittelproben aus einer Pilotanlage

Bei dieser Probe zeigt das Raman-Spektrum einen starken Untergrund, der voraussichtlich auf Fluoreszenz zurückzuführen ist und das bandenreiche Raman-Spektrum insbesondere im Fingerprintbereich vollständig überdeckt (siehe Abbildung 48).

Bei der Gegenüberstellung der Raman-Spektren aus der Untersuchungsreihe zum Einfluss der thermischen Alterung über einige Stunden (siehe Kapitel 3.2.1) zeigt sich hingegen nur ein geringer Einfluss der Behandlungsdauer auf die Rohspektren (siehe Abbildung 49). Die in Abbildung 23 erkennbare deutliche gelbe Verfärbung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Raman-Spektren. Bei der Normierung der Spektren ergibt sich, dass sich die Raman-Spektren der thermisch gealterten Proben kaum gegenüber dem Raman-Spektrum der thermisch nicht behandelten Waschmittelprobe unterscheiden.

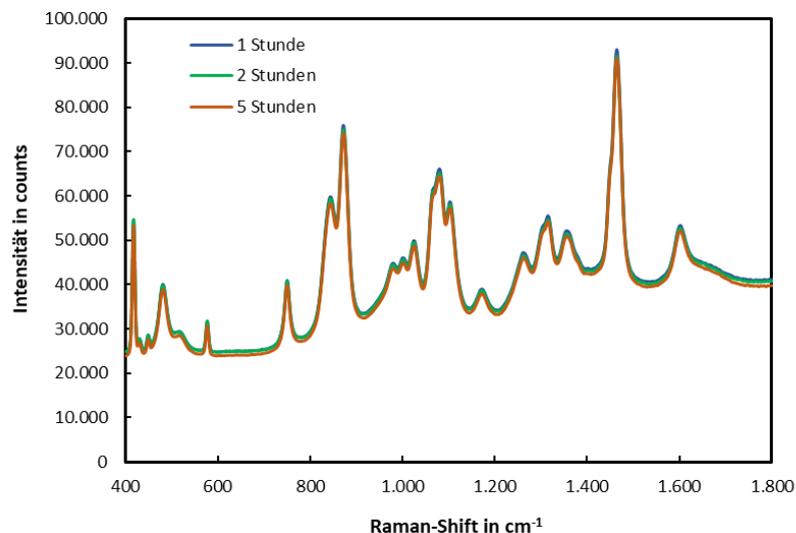


Abbildung 49: Einfluss thermische Alterung auf Rohspektren (0,3 g MEA technisch g⁻¹ mit 0,2 mol CO₂ mol⁻¹ MEA, 95 °C)

Ebenfalls untersucht wird in einer mehrtägigen Reihenuntersuchung an dem Rührkesselreaktor, ob es durch den Einfluss von Sauerstoff auf eine beladene Waschmittellösung bei den Temperaturen im Absorber zu einer nachweisbaren Degradation kommt. Diese Versuche werden für einen MDEA-MEA-Blend mit einer CO₂-Beladung von 0,483 mol CO₂/mol Amin unter Luftatmosphäre für 6 Tage bei 55 °C durchgeführt und stündlich ein Raman-Spektrum aufgezeichnet. Es können keine Veränderungen in den Raman-Spektren festgestellt werden (siehe Abbildung 50).

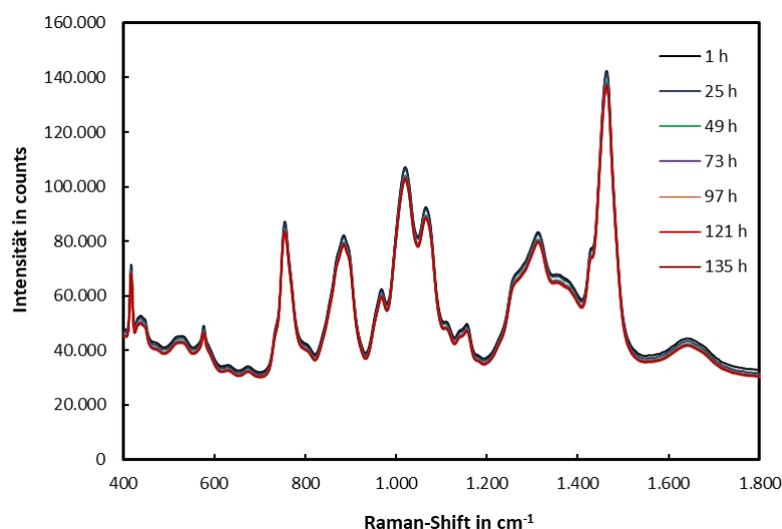


Abbildung 50: Einfluss von O₂ auf einen Waschmittelblend MDEA:MEA:H₂O:CO₂ bei 55 °C über 6 Tage

Es lässt sich festhalten, dass die unter Laborbedingungen durchgeführten Degradationsuntersuchungen keine Veränderung der Raman-Spektren zeigen, auch wenn es zu visuellen Veränderungen der Lösung kommt. Charakteristische Raman-Banden, die auf Degradationsprodukte hinweisen, werden nicht gefunden. Allerdings tritt bei starker Verfärbung der Probelösung, wie sie in realen Wäschen auftreten kann, Fluoreszenz auf.

4.4. Thermodynamische Modellierung

Für eine quantitative Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung aus der Intensität von Raman-Banden werden Kalibrierfunktionen für die CO₂-Beladung, den Amingehalt und einzelne Spezies entwickelt. Hierfür werden die Konzentrationen einzelner Spezies in der Flüssigphase benötigt.

Die Gehalte an Amin, Wasser sowie eingeleiteter CO₂-Menge werden über die Einwaage bzw. die Massenbilanz um den Rührkesselreaktor der Laborapparatur ermittelt. In der Flüssigphase finden verschiedene Reaktionen unter Bildung ionischer Spezies statt und die Gas- und Flüssigphase stehen über das Verdampfungsgleichgewicht (Vapour-Liquid-Equilibrium – VLE) miteinander im Austausch. Nach einiger Zeit stellt sich ein thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht ein. Werden in diesem Zustand Raman-Spektren des Stoffsystems aufgezeichnet, können die modellierten Spezieskonzentrationen für die Kalibrierfunktionen verwendet werden. Zur Ermittlung der Spezieskonzentration müssen die Zustandsgrößen Temperatur und Druck bekannt sein.

Die Waschmittelzusammensetzung wird in dieser Arbeit im thermodynamischen Gleichgewicht des ternären Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ in einem Flash-Behälter unter Verwendung des speziellen Datensets KEMEA in AspenPlus™ modelliert. Das Datenset KEMEA ist ein Modul für das Amin MEA und umfasst die erforderlichen Daten zur Beschreibung des Waschmittels als Elektrolyt sowie der Reaktionskinetik von CO₂ in der Flüssigphase. Es ist anwendbar für MEA-Konzentrationen bis 0,5 g g⁻¹ sowie Temperaturen bis 120 °C. (Aspen Technology, Inc. 2014)

Neben der Beschreibung der chemischen Reaktionen im wässrigen Elektrolyten, werden physikalische Eigenschaften und das Verdampfungsgleichgewicht berechnet. Zur Modellierung der Flüssigphase wird auf das Elektrolyt-NRTL-Modell (siehe Kapitel 2.2.1) und für die Dampfphase auf die Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong zurückgegriffen.

Die verwendeten thermophysikalischen und kinetischen Modelle basieren auf Arbeiten von (Austgen et al. 1989) und (Hikita et al. 1977).

Als Henry-Komponenten gelten in dem Modell CO₂, N₂, O₂ und H₂S. Für diese Komponenten in Wasser können Henry-Konstanten aus der Datenbank von Aspen verwendet werden. Die Henry-Konstante von CO₂ in Wasser wird aus binären VLE-Daten (Aspen Technology, Inc. 2014) ermittelt. Die Daten für CO₂ in MEA stammen aus (Wang et al. 1992).

Bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten für die Reaktionen in der Flüssigphase wird nur die unendliche Verdünnung in reinem Wasser berücksichtigt, nicht jedoch der Einfluss des Amin-Wassergemisches. Während die NRTL-Wechselwirkungsparameter zwischen MEA und H₂O der Literatur (Austgen et al. 1989) entnommen werden, werden die zwischen CO₂ und H₂O zu null gesetzt.

Die Wechselwirkungsparameter zwischen dem Lösemittel H₂O und den Ionenpaaren (MEA⁺, HCO₃⁻) sowie (MEA⁺, MEACOO⁻) werden aus Daten zur Absorptionswärme (Kim, I., Svendsen, H. F. 2007), zur Wärmekapazität (Weiland 1996) und Daten von (Lee et al. 1976; Jou et al. 1995) zum Verdampfungsgleichgewicht durch Regression bestimmt.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ_T des nichtwässrigen Lösemittels MEA errechnet sich nach

$$\epsilon_T = A + B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C} \right) \quad (152)$$

mit

A: 35,76 , B: 14836 und C: 273,15

Die Parameter A, B und C für MEA wurden nach (Dean 1999) abgeleitet.

Für das molare Volumen der Flüssigphase wird das Clarke-Modell in Verbindung mit einer quadratischen Mischungsregel für die Lösemittel MEA und H₂O verwendet. Die Parameter der quadratischen Mischungsregel werden durch Regression aus den Dichtedaten nach (Kapadi et al. 2002) bestimmt. Die Clarke-Modellparameter für die Elektrolyte (MEAH⁺, HCO₃⁻), (MEAH⁺, MEACOO⁻) und (MEAH⁺, CO₃²⁻) werden ebenfalls aus einer Regression gegen experimentelle Daten (Weiland 1996) ermittelt.

Zur Korrektur des Elektrolyt-Einflusses auf die Viskosität kommt das Jones-Dole-Modell mit dem auf den Massenanteil bezogenen Viskositätsmodell für Lösemittel zum Einsatz. Die Wechselwirkungsparameter zwischen den Lösemitteln MEA und H₂O werden mit experimentellen Daten von (Kapadi et al. 2002) und (Wadi und Saxena 1995) verglichen. Die Parameter des Jones-Dole-Modells für die Elektrolyte ergeben sich durch Regression gegen Viskositätsdaten aus der Literatur. Für MEAH⁺ und MEACOO⁻ werden Viskositätsdaten von (Weiland 1996) für das ternäre Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂, für HCO₃⁻ von wässrigen Lösungen von KHCO₃ (Palaty 1992) und für CO₃²⁻ von K₂CO₃ (Pac und Maksimova, I. N. und Glushenko, L. V. 1984) verwendet.

Ein Vergleich von modellierten Eigenschaften der Flüssigphase (Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung und spezifischen Wärmekapazität) sowie der Vorhersagen für den Partialdruck von CO₂ und der Absorptionenthalpie mit den für die Regression verwendeten experimentellen Daten können der Modelldokumentation entnommen werden (Aspen Technology, Inc. 2014). Eine detaillierte Darstellung der Modelle zur Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften findet sich in (Aspen Technology, Inc. 2013).

Die Abhängigkeit der mit dem eNRTL-Modell berechneten Speziesverteilung von der Beladung α zeigt Abbildung 51 am Beispiel einer wässrigen Lösung von MEA mit einem Massenanteil von 30 % bei 25 °C und 0,1 MPa. Bei Beladungen oberhalb von 0,7 mol CO₂ mol⁻¹ MEA bilden sich auch geringe Konzentrationen von CO₃²⁻ sowie CO_{2,aq}. Auf die Darstellung dieser geringen Spezieskonzentrationen wird hier verzichtet, da Beladungen oberhalb von 0,7 mol CO₂ mol⁻¹ MEA technisch nicht relevant sind.

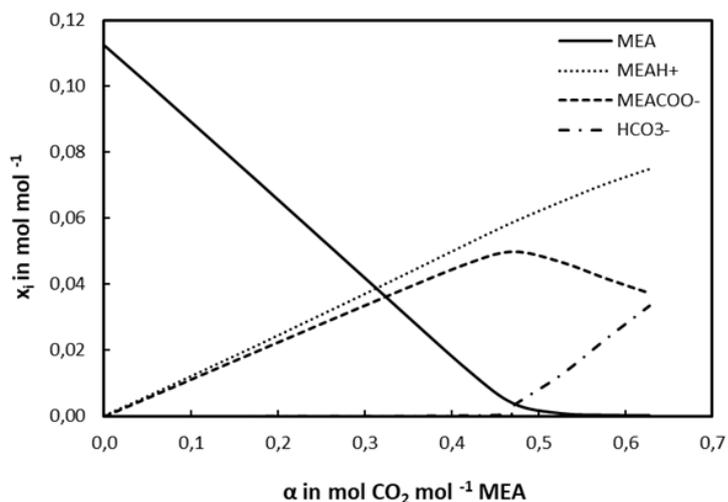


Abbildung 51: Speziesverteilung des Systems MEA-H₂O-CO₂ mit 0,3 g g⁻¹ MEA in H₂O 25 °C (eNRTL)

Nachfolgend wird die Berechnung der Spezieszusammensetzung bei der Absorption von CO₂ in einer wässrigen Lösung von MEA erläutert. Der Rührkesselreaktor wird durch das Element eines Flash-Behälters mit einem Ein- und zwei Ausgängen (Flash 2) modelliert. Das gewählte Element ist geeignet, das Verdampfungsgleichgewicht (VLE) zu ermitteln und verfügt entsprechend über je einen Ausgang für die gasförmige und flüssige Phase. Definiert werden müssen die Temperatur und der Druck des eintretenden Fluids (Edukt) sowie dessen Massen-, Stoffmengen- oder Volumenstrom und Zusammensetzung. Die Behältergröße ist hingegen ohne Einfluss auf die Berechnung der Fluideigenschaften, da der Zustand eines stationären Fließprozesses nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet wird.

Hingegen stellt die Gleichgewichtseinstellung im Rührkesselreaktor einen Batch-Prozess dar und die Größe des Behälters in Verbindung mit der eingefüllten Menge an unbeladenem Waschmittel hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Reaktordruck und damit die den Reaktionen im Waschmittel vorausgehende physikalische Absorption von CO₂. Gleichzeitig haben die Homogenisierung und Temperierung des Waschmittels einen Einfluss auf die chemische Absorption von CO₂. Aus diesem Grund wird die CO₂-Beladung α in einem iterativen Prozess bestimmt. Zunächst wird die Beladung mit Hilfe einer in Excel™ erstellten Berechnungsvorschrift geschätzt. Die geschätzte Beladung wird mit den Ergebnissen des Elektrolyt-NRTL Modells in AspenPlus™ verglichen. Bei Abweichungen werden Anpassungen vorgenommen, die nachfolgend beschrieben werden.

Zur Schätzung der Beladung α werden die Einwaagen an MEA und Wasser sowie die in den Gasraum eingeleitete Menge an CO₂ in die Excel™-Berechnungsvorschrift eingegeben. Die eingeleitete Menge an CO₂ richtet sich nach der angestrebten CO₂-Beladung des Waschmittels.

Nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts sind Druck und Temperatur im Reaktor konstant und werden als weitere Eingabeparameter verwendet. Für diese Zustandsgrößen wird der Sättigungspartialdruck von Wasser ermittelt und für die Schätzung des CO₂-Partialdrucks in der Gasphase verwendet. Dieser ergibt sich aus der Differenz des Reaktordrucks im Gleichgewicht p_R und p_R^0 , dem Reaktordruck vor der erstmaligen Einleitung von CO₂, korrigiert um den Wasserdampfpartialdruck $p_{s,W}$ nach

$$p_{CO_2} = (p_R - p_R^0) - p_{s,W} \quad (153)$$

Diese Vorgehensweise ist zulässig, da bei den eingestellten Reaktionsbedingungen in den Rührkesselreaktoren (25°C sowie < 0,2 MPa) die Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten von Wasser Werte um eins annehmen und sich das erweiterte Raoult-Gesetz zur Beschreibung des Phasengleichgewichts realer Mischungen entsprechend vereinfacht

$$\begin{aligned} \varphi_i \cdot y_i \cdot p_R &= \varphi_{i,0} \cdot x_i \cdot p_{s,i,0} \cdot \gamma_i \cdot P_{oy_i} \\ \text{mit } i = W &\Rightarrow P_{oy_W}, \varphi_W \text{ und } y_W \approx 1 @ 25^\circ\text{C und } < 0,2 \text{ MPa} \\ y_W &= \frac{\varphi_{W,0} \cdot x_W \cdot p_{s,W,0} \cdot \gamma_W \cdot P_{oy_W}}{p_R \cdot \varphi_W} = \frac{\varphi_{W,0} \cdot x_W \cdot p_{s,W,0}}{p_R} \end{aligned} \quad (154)$$

Bei 25 °C und 0,1 MPa beträgt der Realgasfaktor Z von CO₂ 0,995 (Stephan et al. 2020). Für die Schätzung des Partialdrucks von CO₂ kann davon ausgegangen werden, dass die Gasphase nach der Korrektur um den Wasserdampfpartialdruck aus CO₂ und N₂ besteht. Der Anteil von MEA in der Gasphase wird vernachlässigt ($p_{MEA, \max} = 3,34 \text{ Pa @ } 0,35 \text{ g MEA g}^{-1}, 25^\circ\text{C und } p_R = 0,1 \text{ MPa}$).

Der CO₂-Partialdruck in der Gasphase ist bei den Untersuchungen im Rührkesselreaktor abhängig von der Menge des eingeleiteten CO₂ und der erreichten Beladung des Waschmittels. Bis zu Beladungen von ca. 0,4 mol CO₂ mol⁻¹ MEA kann von einer nahezu vollständigen Absorption des CO₂ ausgegangen werden. Daraus resultiert, dass der CO₂-Partialdruck bei niedrigen Beladungen in erster Näherung vernachlässigbar ist. Auch bei höheren Beladungen beträgt der Partialdruck von CO₂ im Rührkesselreaktor deutlich weniger als 0,1 MPa, so dass zur Ermittlung des Partialdrucks von CO₂ das ideale Gasgesetz angewandt wird.

Zur Bestimmung der in der Flüssigphase absorbierten CO₂-Menge ist jedoch grundsätzlich eine Korrektur um den Anteil in der Gasphase notwendig. Um diesen zu ermitteln, wird das Volumen im Reaktor benötigt, das von der Gasphase eingenommen wird. Dieses wiederum ergibt sich aus der Differenz von Reaktorvolumen und dem beladungsabhängigen Volumen der Flüssigphase. Damit wird die Notwendigkeit einer iterativen Bestimmung der Dichte der Flüssigphase ρ_L , des CO₂ in der Gasphase $n_{\text{CO}_2, G}$ und der Beladung α deutlich.

Bei der iterativen Bestimmung der Dichte der Flüssigphase wird zunächst davon ausgegangen, dass die eingeleitete CO₂-Menge vollständig in dem eingewogenen Waschmittel absorbiert ist. Damit ergibt sich die Dichte der beladenen MEA-Lösung nach Formel (21) oder kann aus experimentellen Daten von (Weiland et al. 1998) abgeleitet werden. Bei bekanntem Reaktorvolumen ist so auch das Volumen der Gasphase bekannt. Über das ideale Gasgesetz lässt sich mit dem geschätzten CO₂-Partialdruck und dem Volumen der Gasphase die Stoffmenge von CO₂ in der Gasphase bestimmen. Die insgesamt eingeleitete CO₂-Menge wird um den Anteil in der Gasphase reduziert und so der absorbierte Anteil im Waschmittel ermittelt. Im Folgenden wird dieser Berechnungsgang beginnend mit einer Korrektur der Dichte des beladenen Waschmittels so lange wiederholt, bis die berechnete Stoffmenge des CO₂ im Waschmittel $n_{\text{CO}_2, L}$ konstant bleibt. Hierfür werden die Ergebnisse der Aspen-Simulation für die Dichte des beladenen Waschmittels übertragen. Auf dieser Basis wird anschließend die Beladung α ermittelt.

Die geschätzten Werte für den CO₂-Partialdruck sowie die Beladung des Waschmittels stimmen in der Regel gut mit den Ergebnissen der Simulation des Reaktionsgefäßes als Flashbehälter mittels AspenPlus™ unter Verwendung des eNRTL-Modells für MEA überein, so dass die simulierte Speziesverteilung (siehe Abbildung 51) für die Kalibriermodelle verwendet werden kann.

Zur Einstellung des Drucks im Reaktor auf 0,1 MPa wird nach dem Einfüllen des unbeladenen Waschmittels in den evakuierten Reaktor einmalig N₂ in den Gasraum eingeleitet. Die Menge an N₂ im Reaktor kann aus der Druckdifferenz über das ideale Gasgesetz geschätzt werden. Da der Reaktor vor der Evakuierung auch mit N₂ gespült wird, ist die genaue Menge an N₂ im Reaktor nicht bekannt.

Daher kann der Anteil an N₂ am eintretenden Fluid (Edukt) bei der Modellierung des Rührkesselreaktors in AspenPlus™ variiert werden, um eine bessere Übereinstimmung mit dem geschätzten CO₂-Partialdruck zu erzielen. Allerdings ist dieser Einfluss aufgrund der insgesamt geringen Stoffmenge an N₂ von untergeordneter Bedeutung. Eventuelle Abweichungen sind auf die Grenzen der Modellierungsansätze im verwendeten eNRTL-Modell AspenPlus™ zurückzuführen.

4.4.1. Validierung der thermodynamischen Modellierung

Ausgehend von der Massenbilanz um den Rührkesselreaktor und den gemessenen Zustandsgrößen Druck und Temperatur können alle relevanten Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Flüssigphase im System MEA-H₂O-CO₂ bestimmt werden. Dabei werden das Elektrolyt-NRTL Modell in AspenPlus™ und die dort zur Regression verwendeten Daten sowie physikalischen Modelle verwendet.

In der Modelldokumentation (Aspen Technology, Inc. 2014) werden den Ergebnissen der Modellierung zur Validierung experimentelle Daten gegenübergestellt. Diese sind zuvor jedoch zum Teil bereits zur Schätzung der Wechselwirkungsparameter des Elektrolyt-NRTL Modells verwendet worden. Zur Validierung der thermodynamischen Modellierung werden daher weitere experimentelle Daten aus der Literatur verwendet. Der Modelldokumentation (Aspen Technology, Inc. 2014) ist zu entnehmen, dass für das molare Volumen der Flüssigphase eine quadratische Mischungsregel für Flüssigkeiten verwendet wird. Dabei werden Wechselwirkungs-Parameter für MEA und H₂O sowie für die ionischen Spezies (Elektrolyte) an Literaturdaten von (Kapadi et al. 2002) bzw. (Weiland 1996) angepasst.

Für MEA sind in der Literatur weitere experimentelle Daten zur Dichte der Flüssigphase sowie zum Partialdruck des CO₂ in der Gasphase verfügbar, die zur Validierung der Modellierungsergebnisse herangezogen werden können (Ju et al. 2018; Weiland et al. 1998; Amundsen et al. 2009; Han et al. 2012; Hartono et al. 2014; Jayarathna et al. 2013b; Jayarathna et al. 2013c).

In Abbildung 52 ist die Dichte einer wässrigen Lösung von MEA bei der Beladung mit CO₂ dargestellt. Gegenübergestellt sind die Ergebnisse der Simulation mit dem eNRTL-Modell und experimentelle Daten verschiedener Forschergruppen für eine Lösung von 0,3 g MEA g⁻¹ bei zunehmender Beladung von 0 bis 0,63 mol CO₂ mol⁻¹ MEA bei 25 °C und 0,1 MPa.

Wie Abbildung 52 (rechts) zeigt, nimmt die Abweichung von den experimentellen Daten mit zunehmender CO₂-Beladung zu. Während bei Beladungen bis 0,3 mol CO₂ mol⁻¹ MEA die Korrelation mit den experimentellen Daten hoch ist (Abweichung < 1 %), wird bei höheren Beladungen die Dichte vom verwendeten Modell zu hoch bestimmt.

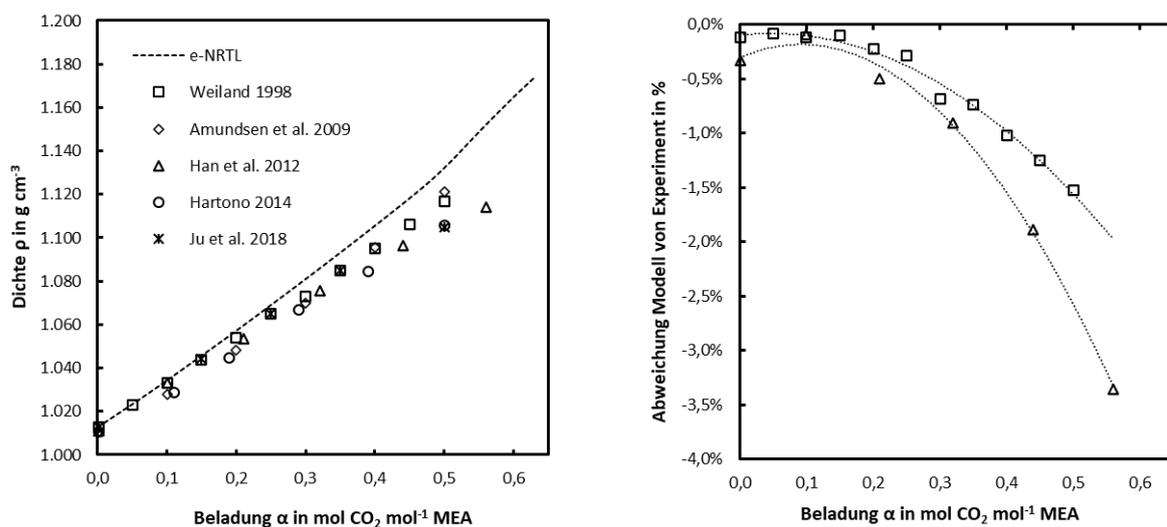


Abbildung 52: Dichte der Flüssigphase 0,3 g MEA g⁻¹ bei 25 °C und 0,1 MPa (links) und Abweichung eNRTL-Modell (rechts)

Das verwendete Clarke-Modell in Verbindung mit der quadratischen Mischungsregel für MEA und H₂O weist zur Bestimmung der Dichte der Flüssigphase Abweichungen bis zu 3,4 % gegenüber einzelnen Messwerten auf. Auch wenn die Parameter an experimentelle Daten angepasst sind, zeigen sich mit steigender Beladung signifikante Abweichungen von den experimentellen Daten, wobei auch diese mit steigender Beladung zunehmend voneinander divergieren. Hinzu kommt, dass für Beladungen oberhalb von 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA kaum experimentelle Daten verfügbar sind.

Festzuhalten bleibt, dass die Dichte der Flüssigphase bei hohen Beladungen durch das eNRTL-Modell überschätzt wird. Daraus ergibt sich, dass bei der Verteilung von CO₂ auf die Gas- und Flüssigphase von einem zu großen Gasvolumen im Reaktor ausgegangen wird, so dass aus dem nach Formel (153) bestimmten CO₂-Partialdruck die Menge des CO₂ ($n_{\text{CO}_2, \text{g}}$) in der Gasphase zu hoch angenommen wird. Damit werden die in der Flüssigphase absorbierte Menge des CO₂ und die Beladung α zu niedrig bestimmt.

Auch für die Validierung der Ergebnisse für den CO₂-Partialdruck in der Gasphase sind in der Literatur experimentelle Daten für das untersuchte Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ veröffentlicht (Shen und Li 1992; Jayarathna et al. 2013a; Tong et al. 2012; Aronu et al. 2011b; Aronu et al. 2011a; Lee et al. 1976; Idris et al. 2014; Jou et al. 1995).

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 53 die Ergebnisse einer Modellierung für den Zusammenhang zwischen CO_2 -Partialdruck in der Gasphase des Reaktors der Gleichgewichtsapparatur und der Waschmittelbeladung mit CO_2 dargestellt. Für eine wässrige MEA-Lösung mit $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ bei 40 °C und $0,1 \text{ MPa}$ sind die Ergebnisse der Modellierung mit dem eNRTL Modell einigen experimentellen Daten aus der Literatur gegenübergestellt.

Durch das eNRTL-Modell wird der CO_2 -Partialdruck gegenüber den experimentellen Daten in der Regel zu niedrig bestimmt. Dies gilt insbesondere bis zu einer Beladung von $0,5 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$. Allerdings ist festzustellen, dass auch die experimentellen Daten große Abweichungen voneinander zeigen.

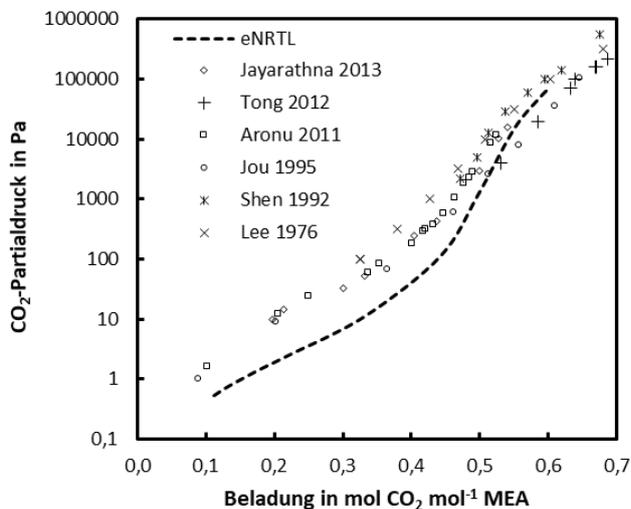


Abbildung 53: Vergleich von Modellierung und experimentellen Daten - CO_2 -Partialdruck über der Beladung für eine wässrige MEA-Lösung mit $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ bei 40 °C und $0,1 \text{ MPa}$

Die experimentellen Daten von (Aronu et al. 2011b) decken die typische Waschmittelbeladung eines Absorbers ($0,1$ bis $0,5 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$) ab und werden daher als Referenz für die nachfolgende Diskussion verwendet. Über den gesamten Untersuchungsbereich weicht der modellierte CO_2 -Partialdruck gegenüber den experimentellen Daten von (Aronu et al. 2011b) nach unten ab. Dabei ist die Übereinstimmung des modellierten CO_2 -Partialdrucks mit den experimentellen Daten bei Beladungen von $0,4$ bis $0,46 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ am größten, wobei bis zur Beladung von $0,46 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ das eNRTL-Modell den CO_2 -Partialdruck um 10 bis 108 Pa zu hoch vorhersagt. Damit wird deutlich, dass die absoluten Abweichungen von Modell und Experiment bis zu dieser Beladung gering sind. Dies gilt auch für die Ergebnisse von (Jou et al. 1995; Jayarathna et al. 2013a). Erst bei höheren Beladungen ist bei dem untersuchten Stoffsystem mit $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ mit signifikanten Abweichungen zu rechnen. Gegenüber den Daten von (Aronu et al. 2011b) sagt das eNRTL-Modell einen um 6.400 Pa niedrigeren CO_2 -Partialdruck bei $0,524 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ voraus.

Ausgehend von den Daten von (Aronu et al. 2011b) für $0,3 \text{ g MEA g}^{-1}$ bei 40 °C und $0,1 \text{ MPa}$ lässt sich schließen, dass das eNRTL-Modell die Beladung des Waschmittels überschätzt. Dabei sind die absoluten Abweichungen bis zu einer Beladung von $0,5 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ vernachlässigbar.

Inwieweit sich diese Aussage verallgemeinern und auf die während der Raman-Messungen im Rührkesselreaktor untersuchten Waschmittellösungen bei 25 °C und variablen Druck übertragen lassen, kann ohne weitere Untersuchungen zum CO_2 -Partialdruck unter vergleichbaren Bedingungen nicht beantwortet werden.

Aufgrund der Abweichungen der experimentellen Daten voneinander sowie des Fehlens von experimentellen Daten zum CO_2 -Partialdruck bei 25 °C ist eine unmittelbare Beurteilung der Auswirkungen auf die

Bestimmung von Beladung und Speziesverteilung in der Flüssigphase bei den Raman-Messungen im Rührkesselreaktor nicht möglich.

Die Raman-Messungen für die Kalibriermodelle werden in einem geschlossenen, auf 25 °C temperierten Behälter durchgeführt. Daher stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht jeweils ein spezifischer Druck ein. Der nach oben beschriebenen Verfahren geschätzte CO₂-Partialdruck (siehe Kapitel 4.4) stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit der MSR-Technik des Rührkesselreaktors gut mit den Ergebnissen der Modellierung mit dem eNRTL-Modell überein. Da jedoch unter anderem die Dichte der Flüssigphase aus der Simulation des Flash-Behälters mit dem eNRTL-Modell in die Schätzmethode des CO₂-Partialdrucks übertragen wird, ist dies kein Indikator für die Gültigkeit der Modellierung.

Zur Validierung können grundsätzlich die modellierten Speziesverteilungen mit publizierten Ergebnissen NMR spektroskopischer Analysen des Waschmittelsystem MEA-H₂O-CO₂ (Böttinger 2005; Böttinger et al. 2008; Fan et al. 2009) verglichen werden. Allerdings fehlen die notwendigen Angaben für die Anwendung des in dieser Arbeit verwendeten eNRTL-Modells auf die Versuchsbedingungen bei der Aufzeichnung der NMR-Spektren. Bei der in (Böttinger 2005, S. 34 f) beschriebenen Versuchsanordnung sind beispielsweise alle NMR-Messungen bei erhöhtem Druck von 0,5 bis 2,5 MPa durchgeführt worden, damit die eingeleitete CO₂-Menge vollständig in die Flüssigphase überführt wird. Je nach Beladung, Temperatur und Zusammensetzung resultiert in der Messkammer ein unterschiedlicher Druck, der nicht angegeben ist. Damit fehlen die benötigten Eingabedaten, um die Speziesverteilung mit dem verwendeten eNRTL-Modell zu berechnen und mit den publizierten NMR-Ergebnissen zu vergleichen.

4.5. Entwicklung der Kalibriermodelle für MEA-H₂O-CO₂

Bei der Kalibration wird die Abhängigkeit des Messsignals, also der Intensität charakteristischer Raman-Banden bzw. Bereiche im Raman-Spektrum, von der Konzentration eines oder mehrerer Analyten ermittelt (Schwedt et al. 2016, S. 35).

Ausgehend von den in Kapitel 2.1 dargestellten Vorgängen bei der Absorption von CO₂ in einer wässrigen MEA-Lösung, werden Kalibriermodelle für die einzelnen Spezies im Waschmittel entwickelt. Diese Speziesmodelle sollen den quantitativen Nachweis der ionischen Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ ermöglichen. Weitere Spezies wie CO₃²⁻ bilden sich erst bei hohen CO₂-Beladungen, die außerhalb des technischen Anwendungsbereichs in einem Gaswäscher liegen und bleiben daher unberücksichtigt.

In der Regel lassen sich bessere Vorhersageergebnisse erzielen, wenn der Zusammenhang zwischen den Raman-Spektren und der Konzentration einer einzelnen Spezies ermittelt wird. Da die Spezieskonzentrationen jedoch von komplexen Reaktionen im ternären System MEA-H₂O-CO₂ bestimmt werden, wird geprüft, ob die Konzentrationen mehrerer Spezies auch mit einem gemeinsamen Modell vorhergesagt werden können.

Für die Anwendung als Prozessanalytik beim Betrieb eines realen Gaswäschers sind oft keine detaillierten Angaben zur Speziesverteilung notwendig. Dort werden in der Regel der Amingehalt w_{MEA} und die CO₂-Beladung α benötigt. Entsprechend sind Kalibriermodelle für diese beiden Messgrößen erstellt worden (siehe Kapitel 4.5.2).

Entwickelt werden auch Kalibriermodelle unter Verwendung eines deutlich reduzierten Umfangs an Raman-Spektren, um zu prüfen, ob eine Begrenzung des Entwicklungsaufwands möglich ist. Hierzu werden nach einer Überprüfung der Varianz der Spektrenwerte (X-Werte) Mittelwertspektren aus den für jede Probe mehrfach aufgezeichneten Raman-Spektren gebildet und für die Entwicklung von Kalibriermodellen für den Amingehalt und die Beladung (siehe Kapitel 4.5.3) verwendet.

Verwendet werden bei der Entwicklung der Kalibriermodelle für MEA-H₂O-CO₂ multivariate Methoden wie die Hauptkomponentenanalyse (Principle Component Analysis- PCA), die Hauptkomponentenregression (Principle Component Regression – PCR) sowie die Partial-Least-Squares-Regression (PLS-R) unter Einsatz der Software *Unscrambler*[™] (Version 10.2).

Nachfolgend werden die Entwicklung der Kalibriermodelle für den quantitativen Nachweis der Spezies (siehe Kapitel 4.5.1) und weiterer analytische Messgrößen (siehe Kapitel 4.5.2 und 4.5.3) bei der Absorption von CO₂ im ternären Stoffsystemen MEA-H₂O-CO₂ vorgestellt.

Die entwickelten Kalibriermodelle werden schließlich einer Validierung unterzogen, in dem sie auf Raman-Spektren von Fluiden bekannter Zusammensetzung angewandt werden. Die Raman-Spektren werden derselben Vorverarbeitung unterzogen. Für die vorverarbeiteten Raman-Spektren werden die Konzentrationen vorhergesagt und mit den bekannten Werten unter Angabe des Vorhersageintervalls verglichen. Das Vorhersageintervall berücksichtigt bei multivariaten Regressionen den Kalibrierfehler sowie die Entfernung der untersuchten Probe zum Mittelpunkt der angewandten Kalibration.

Damit stehen PLS-Modelle für gemeinsame Prognose der Hauptspezies oder einzelner Spezies sowie für die Bestimmung von Amingehalt und CO₂-Beladung zur Verfügung. Die PLS-Modelle können auf inline gemessenen Raman-Spektren angewandt werden. Die Tabelle 8 fasst die wesentlichen Modellparameter zusammen.

Tabelle 8: Zusammenfassung von Parametern der entwickelten PLS-Modelle

Modell	Messbereichsendwert	Anzahl PC	Korrelation R	RMSEP	SEP	Messgenauigkeit in % (Endwert)
PLS2 Spezies		3				
MEA	0,137 mol mol ⁻¹		0,9872	0,0066 mol mol ⁻¹	0,0067 mol mol ⁻¹	4,89
MEAH ⁺	0,087 mol mol ⁻¹		0,9909	0,0035 mol mol ⁻¹	0,0035 mol mol ⁻¹	4,02
MEACOO ⁻	0,062 mol mol ⁻¹		0,9795	0,0037 mol mol ⁻¹	0,0037 mol mol ⁻¹	5,97
HCO ₃ ⁻	0,044 mol mol ⁻¹		0,9736	0,0025 mol mol ⁻¹	0,0025 mol mol ⁻¹	5,7
PLS1 MEA	0,137 mol mol ⁻¹	3	0,9897	0,0059 mol mol ⁻¹	0,0060 mol mol ⁻¹	4,38
PLS1 MEAH ⁺	0,087 mol mol ⁻¹	4	0,9935	0,0029 mol mol ⁻¹	0,0030 mol mol ⁻¹	3,44
PLS1 MEACOO ⁻	0,062 mol mol ⁻¹	5	0,9970	0,0014 mol mol ⁻¹	0,0014 mol mol ⁻¹	2,26
PLS1 HCO ₃ ⁻	0,044 mol mol ⁻¹	5	0,9944	0,0011 mol mol ⁻¹	0,0011 mol mol ⁻¹	2,5
PLS1 α	0,672 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA ¹	1	0,9992	0,0084 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	0,0084 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	1,25
PLS1 Amin	0,352 g MEA g ⁻¹	5	0,9950	0,0034 g MEA g ⁻¹	0,0034 g MEA g ⁻¹	1
PLS1 α (Mittelwerte)	0,672 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	1	0,9983	0,0123 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	0,0124 mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	1,85
PLS1 Amin (Mittelwerte)	0,352 g MEA g ⁻¹	5	0,9923	0,0039 g MEA g ⁻¹	0,0040 g MEA g ⁻¹	1,14

4.5.1. Kalibriermodelle für Waschmittel-Spezies

Für die Entwicklung von Kalibriermodellen für das ternäre System MEA-H₂O-CO₂ werden in der Laboranlage des TVT 38 Lösungen angesetzt und jeweils mindestens 20 Raman-Spektren aufgezeichnet. Damit stehen mehr als 760 Spektren mit 38 unterschiedlichen Speziesverteilungen zur Modellierung bzw. Entwicklung von Kalibriermodellen zur Verfügung. Darüber hinaus werden sieben weitere Probelösungen an der Laboranlage des IUTA untersucht.

Die einer Speziesverteilung zuzuordnenden Raman-Spektren werden zunächst in je ein Datenset für die Kalibration (15 Spektren) und die Validierung (5 Spektren) aufgeteilt. Auf diese Weise ist die Validierung der PLS-Modelle anhand eines unabhängigen Datensatzes möglich.

Wie aus mittels Prozesssimulation berechneten Speziesverteilungen der 38 Proben bekannt ist, beschreiben die sechs Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ und H₂O die Proben zu 99,97 %, so dass die weiteren Spezies wie CO_{2, aq}, N_{2, aq}, OH⁻ und H₃O⁺ vernachlässigt werden können. Auch CO₃²⁻ kann bei CO₂-Beladungen bis 0,6 mol CO₂/mol MEA vernachlässigt werden. Erst bei höheren Beladungen gewinnt der Anteil an CO₃²⁻ und CO_{2, aq} zunehmend an Bedeutung.

Zur Erfassung der Waschmittelzusammensetzung mittels Raman-Spektroskopie sind die Spezieskonzentrationen MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ notwendig. Der Wassergehalt lässt sich nur durch Differenzbildung ermitteln, da die H₂O-Banden im Raman-Spektrum nicht intensiv sind und im betrachteten Fingerprint-Bereich keine ausgeprägte Raman-Bande aufweisen.

Es werden Modelle für die vier Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ entwickelt, die CO₂-Beladungen α von 0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA für unterschiedliche MEA-Konzentrationen (0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹) umfassen. Dies deckt den typischen Arbeitsbereich eines Gaswäschers ab.

Da die Spezieskonzentrationen über die komplexen Reaktionen im System MEA-H₂O-CO₂ miteinander korrelieren, wird ein gemeinsames PLS-Modell (PLS2 Modell Spezies) zur Vorhersage der Konzentrationen der vier Hauptspezies (MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻) aus den Raman-Spektren entwickelt.

Für das PLS 2 Speziesmodell werden die Spektren im Bereich 930 bis 1.800 cm⁻¹ ausgewertet, da in diesem Bereich für alle Spezies charakteristische Banden vorliegen. Damit sind die Raman-Banden des künstlichen Saphirs nicht beinhaltet und haben bei unterschiedlichen Messketten keinen Einfluss.

Die mit drei PLS-Komponenten erzielten Modellparameter sind in Tabelle 8 dargestellt. Insbesondere bei den Spezies MEACOO⁻ und HCO₃⁻ ergibt sich eine geringe Korrelation zwischen Referenz und Vorhersage, die zu einer ungenauen Bestimmung dieser beiden Spezies bei höheren Beladungen α auch bei im Labor aufgezeichneten Spektren führt.

Die Ergebnisse der Validierung finden sich in Abbildung 54 unter Angabe der Messunsicherheiten als Fehlerbalken. Als Referenzwerte werden die vom thermodynamischen Modell ermittelten Spezieskonzentrationen verwendet. Die Ermittlung der Speziesverteilung mit dem thermodynamischen Modell unter Verwendung dieser experimentellen Daten wird a priori als richtig angesehen. Die erweiterte relative Messunsicherheit für die Bestimmung der Referenzwerte von 4,23 % ergibt sich damit nur aus der Laborapparatur und ihre Herleitung ist in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Die Unsicherheit der Vorhersagewerte ergibt sich hingegen aus dem Vorhersageintervall des PLS-Modells. Das Vorhersageintervall berücksichtigt bei multivariaten Regressionen den Kalibrierfehler sowie die Entfernung einer unbekanntes Probe zum Kalibriermittelpunkt. Das mittlere Vorhersageintervall für die 88 unbekanntes Spektren beträgt beim PLS2-Modell mit 3 PLS-Komponenten für MEA $\pm 0,0060$ mol mol⁻¹, für MEAH⁺ $\pm 0,0031$ mol mol⁻¹, für MEACOO⁻ $\pm 0,0033$ mol mol⁻¹ und für HCO₃⁻ $\pm 0,0022$ mol mol⁻¹.

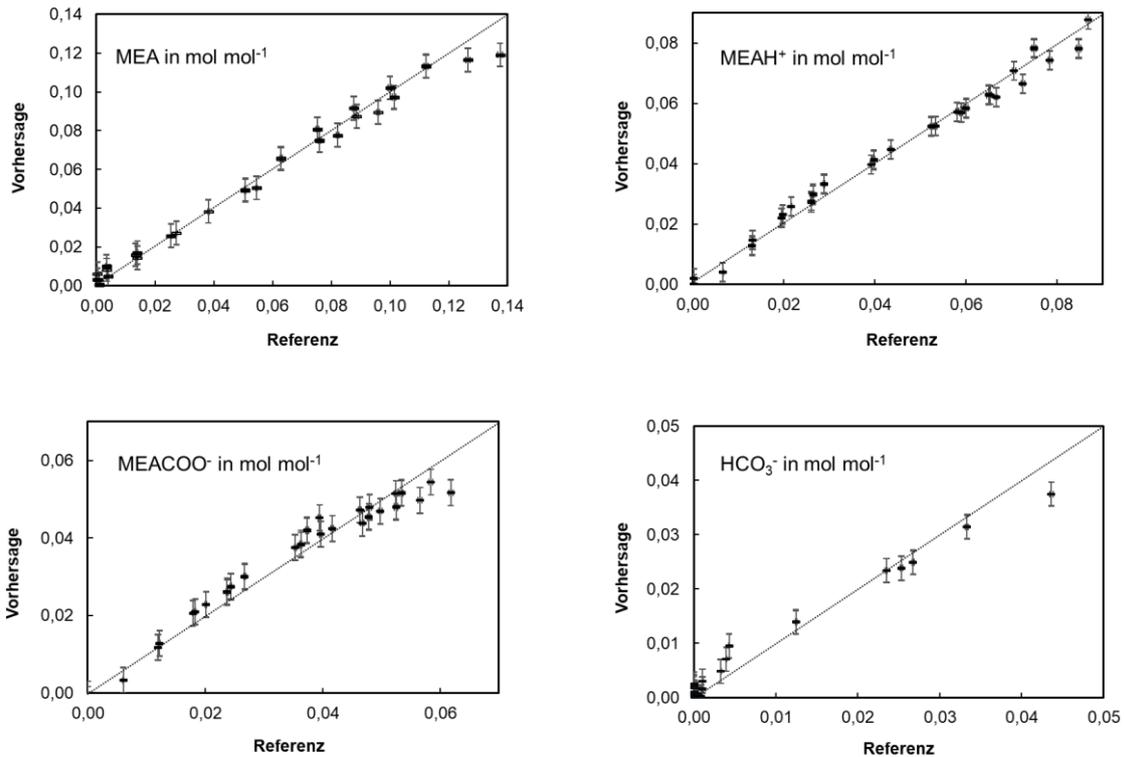


Abbildung 54: Validierung des PLS2 Modells für die Spezies MEA (oben links), MEAH⁺ (oben rechts), MEACOO⁻ (unten links) und HCO₃⁻ (unten rechts) mit 88 unabhängigen Spektren

Mit PLS-Modellen, welche für jede Spezieskonzentration den Zusammenhang mit den Spektren separat beschreibt, gelingt oft eine bessere Vorhersage. Daher werden auch für jede der Hauptspezies ein PLS-Modell (PLS 1 Modelle MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻) erstellt und mit den Ergebnissen des PLS 2-Modells Spezies verglichen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der vier PLS 1 Modelle für die vier Spezies dargestellt. Erkennbar wird eine bessere Übereinstimmung von Vorhersage und Referenz für den gleichen Satz an Daten erzielt. Auch hier sind die Messunsicherheiten entsprechend obigen Ausführungen angegeben. Das mittlere Vorhersageintervall für die 88 unbekanntes Spektren beträgt für MEA $\pm 0,0054 \text{ mol mol}^{-1}$, für MEAH⁺ $\pm 0,0027 \text{ mol mol}^{-1}$, für MEACOO⁻ $\pm 0,0012 \text{ mol mol}^{-1}$ und für HCO₃⁻ $\pm 0,0010 \text{ mol mol}^{-1}$. Die Vorhersagefehler sind gering und ermöglichen eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung. Die Messungengenauigkeit beträgt für alle Spezies weniger als $\pm 5 \%$ vom Endwert der gültigen Kalibration.

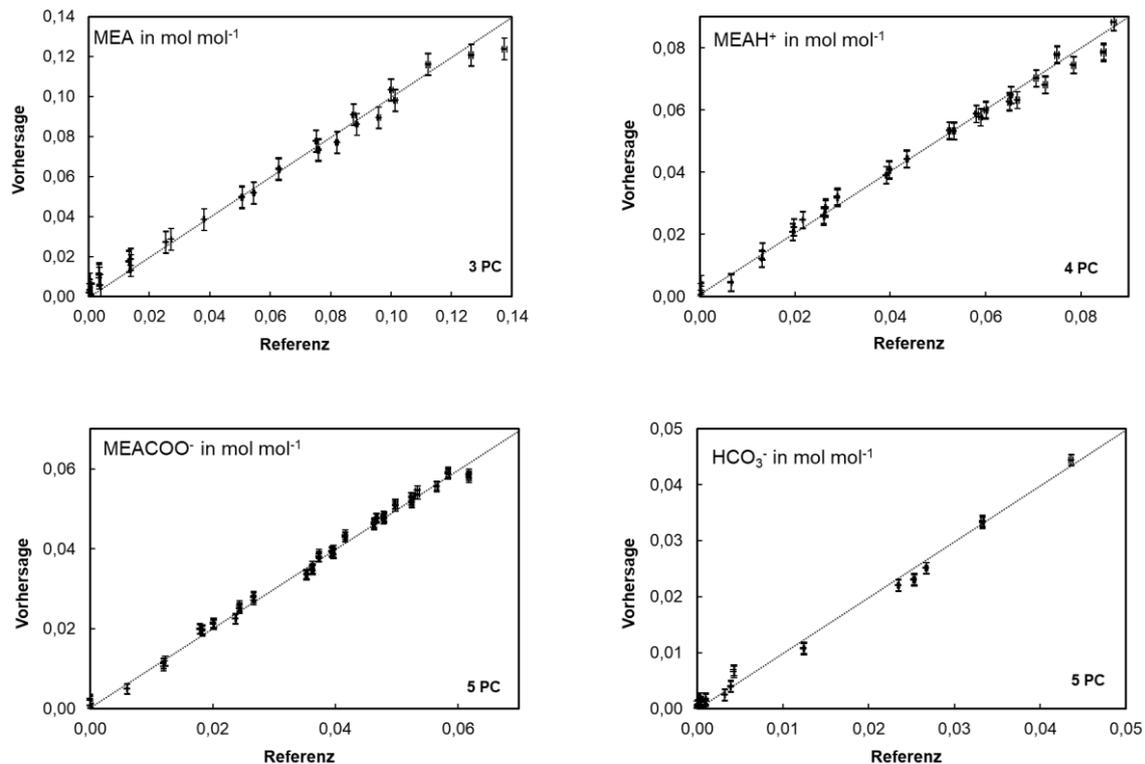


Abbildung 55: Validierung der PLS1 Modelle für die Spezies MEA (oben links), MEAH⁺ (oben rechts), MEACOO⁻ (unten links) und HCO₃⁻ (unten rechts) mit 88 unabhängigen Spektren

Eine andere Darstellung (siehe Abbildung 56) zeigt die gute Übereinstimmung der vorhergesagten mit der modellierten Speziesverteilung. Die Linien beschreiben die Ergebnisse des eNRTL-Modells, die Symbole zeigen die durch Raman-Spektrometrie bestimmten Spezieskonzentrationen (+ MEA, o MEAH⁺, \diamond MEACOO⁻ und x HCO₃⁻). Die Messunsicherheit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auch hier werden Raman-Spektren ausgewertet, die zuvor nicht bei der Erstellung des Kalibriermodells verwendet werden. Allerdings stammen sie aus denselben Versuchsreihen wie die Kalibrierspektren. Dargestellt ist jeweils die modellierte und die mittels Analysenfunktion aus den Raman-Spektren ermittelte Speziesverteilung. Verwendet werden die bereits oben beschriebenen PLS1-Modelle, angewendet auf wässrige MEA-Lösungen unterschiedlicher Konzentration bei der Beladung mit CO₂.

Während im erweiterten Arbeitsbereich eines Gaswäschers (0,15 bis zu 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) die Vorhersage der Speziesverteilung aus den Raman-Spektren eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten zeigt, können bei niedrigen Beladungen α zwischen 0 und 0,15 mol CO₂ mol⁻¹ MEA größere Abweichungen auftreten. Offensichtlich gelingt beispielsweise bei der unbeladenen Lösung mit 0,25 und 0,35 g MEA g⁻¹ die Trennung zwischen MEA, MEAH⁺ und MEACOO⁻ nicht.

Die Ursache hierfür liegt in der Beschränkung der Methodenentwicklung auf den Fingerprintbereich der Raman-Spektren, da dort die spektralen Unterschiede bei binären Gemischen von MEA und H₂O generell nur gering sind. Durch die Vorbehandlung der Spektren mit Basislinien-Extraktion und Normierung auf den größten Peak gelingt es nicht, die geringen Unterschiede zwischen den Spektren der unbeladenen Aminlösungen mit 0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹ hervorzuheben. Diese geringen Unterschiede lassen sich mit dem PLS1 Modell für MEA nur dann gut nachweisen, wenn die Anzahl der PLS-Komponenten von 3 auf 5 erhöht wird. Damit steigt jedoch die Gefahr, dass bei den im Technikum aufgezeichneten Spektren auch das Rauschen ausgewertet wird. Zur Analyse unbeladener oder nur gering beladener wässriger MEA-Lösungen ist der Bereich ab 2.400 cm⁻¹ besser geeignet (siehe Abbildung 28).

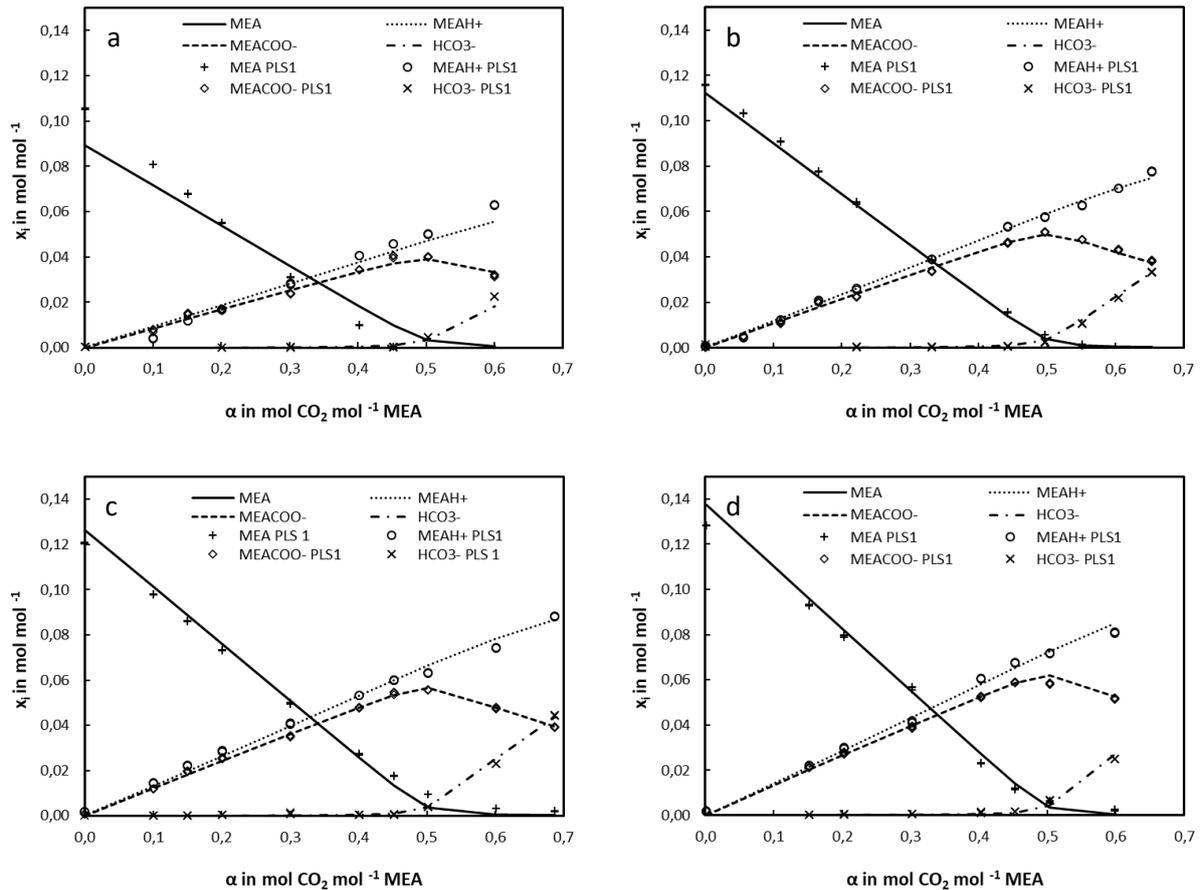


Abbildung 56: Speziesverteilung Vorhersage und Modellierung a) 0,25 g MEA g⁻¹ (27 Spektren), b) 0,3 g MEA g⁻¹ (33 Spektren), c) 0,33 g MEA g⁻¹ (30 Spektren) und d) 0,35 g MEA g⁻¹ (24 Spektren)

4.5.2. Kalibriermodelle für die Beladung und den Amingehalt

Für die Anwendung als Prozessanalytik beim Betrieb eines realen Gaswäschers sind oft detaillierte Angaben zur Speziesverteilung nicht notwendig. Dort werden in der Regel der Amingehalt w_{MEA} in g MEA g⁻¹ sowie die CO₂-Beladung α in mol CO₂ mol⁻¹ MEA benötigt.

Der Amingehalt kann aus den Spezieskonzentrationen an MEA, MEAH⁺ und MEACOO⁻ nach Formel (1) in Verbindung mit Formel (2) berechnet werden, die CO₂-Beladung α ergibt sich aus den Stoffmengenanteilen nach Formel (6). Die erforderlichen Angaben zu den Spezieskonzentrationen in der Flüssigphase werden mittels eNRTL-Modell bestimmt.

Die Kalibriermodelle für die Beladung und den Amingehalt basieren auf den bereits zur Entwicklung der Kalibriermodelle für Waschmittelspezies genutzten Datensets. Auch hier stehen 38 Waschmittellösungen mit Aminkonzentrationen von 0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹ mit CO₂-Beladungen im Bereich zwischen 0 und 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA zur Verfügung, von denen jeweils mindestens 20 Raman-Spektren aufgezeichnet werden. Die Aufteilung der Raman-Spektren in zwei Datensets für die Kalibration und die Validierung erfolgt analog zu dem oben geschilderten Vorgehen.

Die PLS1 Modelle für den Amingehalt (5 PC, 930 bis 1.800 cm⁻¹) sowie die Beladung (1 PC, 930 bis 1.420 cm⁻¹) beschreiben den Zusammenhang zwischen den relevanten Bereichen in den Raman-Spektren und der Konzentration der Messgrößen. Die Gegenüberstellung der Vorhersage der PLS-Modelle für 100 Referenz-Spektren sind in Abbildung 57 dargestellt. Eingetragen sind jeweils auch das Vorhersageintervall (Mittelwert: $\pm 0,0032$ g MEA g⁻¹ bzw. $\pm 0,009$ mol CO₂ mol⁻¹ MEA) für die Vorhersage bzw. der Messfehler der Laboruntersuchungen für die Referenz. Weitere Angaben zu den Modellen finden sich in Tabelle 8.

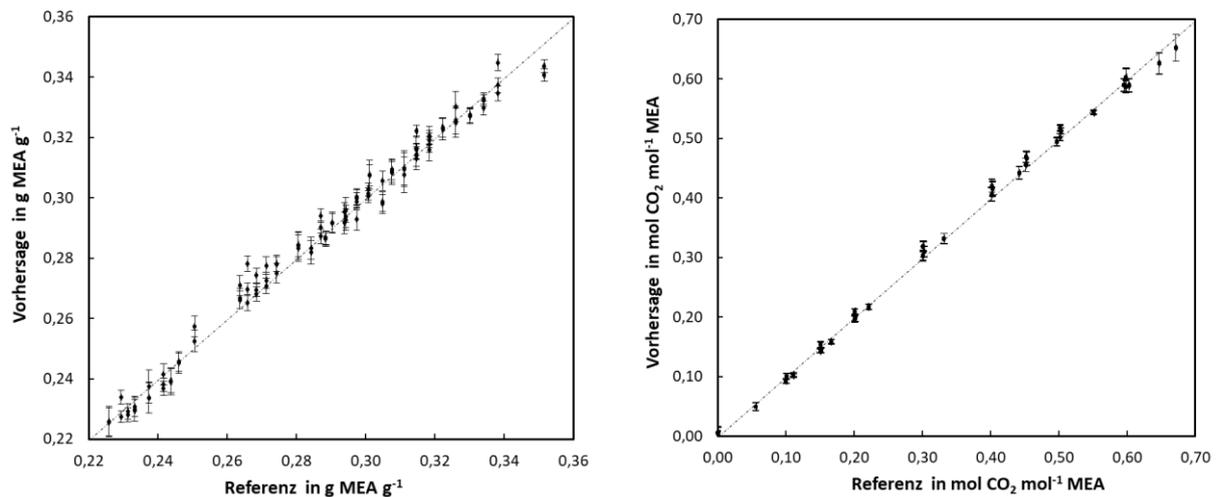


Abbildung 57: Ergebnisse der Validierung der PLS1 Modelle für den Amingehalt (links) und die CO₂-Beladung (rechts) mit 100 unabhängigen Spektren

4.5.3. Kalibriermodelle für die Beladung und den Amingehalt aus Mittelwertspektren

Bei der Erstellung der Speziesmodelle für das ternäre System MEA-H₂O-CO₂ werden für jede Konzentration an Monoethanolamin und CO₂ Raman-Spektren mehrfach aufgezeichnet. Damit liegen für jeden Gleichgewichtszustand des Waschmittels in der Regel 20 Raman-Spektren vor, die für die Erstellung und Validierung der Analysenfunktionen verwendet werden können. Die Wiederholungsmessungen werden aufgezeichnet, um das statistische Rauschen bei der Spektrenaufzeichnung zu berücksichtigen. Allerdings zeigte sich, dass nach der Vorverarbeitung der Spektren, die über die Basislinienseparation auch eine Glättung beinhaltet, die Raman-Spektren nur noch ein geringes Rauschen aufweisen. Zur Auswertung wird für jede der 38 Proben die Standardabweichung jedes Spektrenwertes der Wiederholungsspektren bestimmt und relativ zum Mittelwert des Spektrenwertes ausgedrückt. Dabei ergibt sich, dass das mittlere Rauschen aller 760 Spektren über alle Spektrenwerte im Fingerprintbereich (390 bis 1800 cm⁻¹) nur 0,08 % und maximal 1 % beträgt. Daher wird für jede Probe aus den Wiederholungsmessungen ein Mittelwertspektrum gebildet und dieses für die Herleitung und Validierung von Analysenfunktionen für die Spezies verwendet.

Als Richtwert für die minimale Anzahl an Kalibrierproben gibt (Kessler 2007, S. 154) an, dass pro Hauptkomponente mindestens vier Kalibrierproben erforderlich sind. Sofern es gelingt, jede der 38 Probelösungen mit unterschiedlichen Spezieskonzentrationen durch jeweils nur ein Raman-Spektrum zu beschreiben, lassen sich auf dieser Datengrundlage Regressionsmodelle mit bis zu neun Hauptkomponenten erstellen.

Aus diesem Grund werden auch PLS1 Modelle für Beladung (1 PC, 930 bis 1.800 cm⁻¹) und Amingehalt (5 PC, 930 bis 1.800 cm⁻¹) unter Verwendung eines deutlich reduzierten Umfangs an Raman-Spektren entwickelt, um zu prüfen, ob eine Begrenzung des Entwicklungsaufwands möglich ist. Hierzu werden nach einer Überprüfung der Varianz der Spektrenwerte (X-Werte) Mittelwertspektren aus den für jede Probe mehrfach aufgezeichneten Raman-Spektren gebildet und für die Entwicklung von PLS-Modellen verwendet. Es werden auch Raman-Spektren berücksichtigt, die aus einer Versuchsreihe an einem anderen Rührkesselreaktor mit sieben weiteren Probelösungen stammen, so dass insgesamt 45 Raman-Spektren zur Modellbildung verfügbar sind. Anschließend werden PLS-Modelle zur Vorhersage des Amingehaltes und der CO₂-Beladung erstellt.

Bei der Entwicklung der Regressionsmodelle aus den 45 Mittelwertspektren wird auf die Einteilung in unabhängige Datensätze für die Erstellung der Analysenfunktion (Kalibration) und die Validierung verzichtet. Stattdessen wird eine Kreuzvalidierung angewandt.

Die Ergebnisse sind der Abbildung 58 sowie Tabelle 8 zu entnehmen und zeigen, dass auch mit einem deutlich geringeren Umfang an Raman-Spektren leistungsfähige Vorhersagemodelle (siehe auch Abbildung 63 bis Abbildung 66) möglich sind, sofern der erforderliche Anwendungsbereich der Kalibration vollständig abgedeckt ist und die Raman-Spektren – gegebenenfalls nach einer geeigneten Vorverarbeitung – nur ein geringes Rauschen aufweisen. Das mittlere Vorhersageintervall für den Amingehalt beträgt $0,003 \text{ g MEA g}^{-1}$ und für die Beladung $0,01 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$.

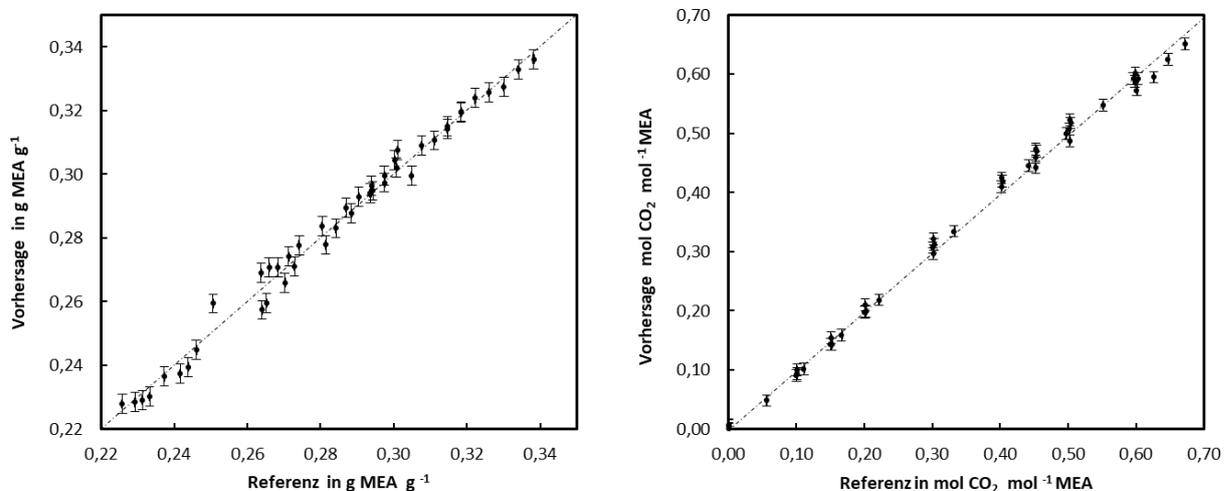


Abbildung 58: Ergebnisse der Kreuzvalidierung der PLS1 Modelle aus 45 gemittelten Raman-Spektren für den Amingehalt (links) und die CO₂-Beladung (rechts)

4.5.4. Erfassung von Fluideigenschaften mit Hilfe von Artefakten im Raman-Spektrum

Durch die verwendete Messkette mit einem optischen Fenster aus künstlichem Saphir, treten in allen Raman-Spektren charakteristische Saphirbanden auf (Adar 2014; Kadleíková et al. 2001).

Diese Raman-Banden können bei dem verwendeten Messaufbau zur Erfassung weiterer Fluideigenschaften genutzt werden. Die Saphirbanden dienen dabei in den Raman-Spektren nicht als interner Standard bei der Bestimmung der Konzentrationen. Vielmehr ergeben die Analysen der Raman-Spektren, die in den Rührkesselreaktoren aufgezeichnet werden, Zusammenhänge zwischen den Raman-Banden des Saphirs und den thermischen und optischen Fluideigenschaften. Es ist bekannt, dass Temperatur, Dichte sowie Brechzahl des Fluids sowohl die Position als auch die Intensität von Raman-Banden beeinflussen. Aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen des reaktiven Waschmittelgemisches können diese Einflüsse auf die Raman-Banden der Waschmittelspezies nicht unmittelbar erfasst werden. Hierfür sind jedoch grundsätzlich die Raman-Banden des künstlichen Saphirs geeignet, sofern sie nicht durch die Raman-Banden des Fluids überlagert sind.

Im thermischen Gleichgewicht stimmen die Temperatur des Saphirs und des Fluids überein, sodass im Folgenden die Optionen, die die Saphir-Banden zur Bestimmung der Temperatur sowie der Brechzahl bieten, hergeleitet werden. In dieser Arbeit sind in der Regel Raman-Spektren nur mit einer der beiden Sonden aufgezeichnet worden. Wie in Kapitel 4.3 diskutiert wird, weisen jedoch die beiden verfügbaren Sonden deutliche Unterschiede insbesondere hinsichtlich der Intensität der Saphir-Banden im Raman-Spektrum auf. Ferner liegt keine ausreichende Basis experimenteller Daten zur Validierung der gefundenen Zusammenhänge vor. Aus diesem Grund sind für eine Bestätigung der Allgemeingültigkeit der nachfolgend beschriebenen Zusammenhänge sowie den Transfer auf unterschiedliche Messketten und Waschmittel weitere Untersuchungen notwendig.

Temperatur

In (Tuschel 2014b) werden die Möglichkeiten der Raman-Thermometrie beschrieben, bei denen die Verschiebung der Position von Raman-Banden bei ausreichender Auflösung des Spektrometers zur Temperaturmessung verwendet werden kann.

Eine Temperaturänderung wirkt sich auf unterschiedliche Weise auf die Raman-Streustrahlung von Molekülen aus. Mit steigender Temperatur dehnen sich sowohl das optische Fenster aus Saphir als auch das Fluid aus. Damit sind in dem durch den Brennpunkt der Linse der Raman-Sonde festgelegten, erfassbarem Bereich weniger Moleküle enthalten. Dies führt zu einer sinkenden Intensität mit steigender Temperatur. Auch der Brechungsindex (Brechzahl) ist temperaturabhängig und beeinflusst die beobachtete Intensität der Raman-Banden. Auf diesen Effekt wird später näher eingegangen.

Die Position der Raman-Banden mit der Temperatur ist hingegen auf Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen. Durch eine Temperaturerhöhung nehmen die Abstände der Moleküle in Abhängigkeit vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Saphirs bzw. Waschmittels zu. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Wasser beträgt bei 20 °C ca. $0,21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Künstlicher Saphir weist eine hexagonale Kristallstruktur auf und entspricht der α -Modifikation des Aluminiumoxids ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Im Temperaturbereich 293 bis 323 K beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient parallel zur optischen Achse 6,6 bis $6,66 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Brechzahl variiert in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Lichtquelle und wegen der Anisotropie des hexagonalen Kristallgitters. Er beträgt 1,768 in Richtung der optischen Achse bei 590 nm, die Dichte ist $3,98 \text{ g cm}^{-3}$. (SaphTec GmbH 2023; Sung Rim Europe GmbH; BIEG 2017)

In (Xie et al. 2001) wird ein Einfluss der Temperatur auf die Position der Raman-Banden verschiedener Metalloxide festgestellt. Untersucht werden die Metalloxide Nb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 und V_2O_5 in einem Temperaturbereich von 298 bis 773 K. Dabei wird ein linearer Zusammenhang festgestellt, indem mit der Temperatur die Energie der Raman-Streustrahlung zunimmt und damit im Raman-Spektrum eine Verschiebung der charakteristischen Banden zu niedrigeren Wellenzahlen auftritt. Dieser Effekt ist bei Feststoffen gut untersucht und wird auf die Wärmeausdehnung sowie eine Veränderung der Besetzung eines Kristallgitters mit Atom- oder Molekülgruppen zurückgeführt. Nach (Hupprich 2001) treten z. B. bei Silikaten, Gläsern und Schmelzen Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von der Volumenzunahme auf, die 0,01 bis $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ betragen. Dieser Effekt erklärt auch die Bandenverschiebung der Raman-Banden von Saphirglas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), da bei Raumtemperatur der thermische Ausdehnungskoeffizient von künstlichem Saphir vergleichbar mit dem der oben genannten Materialien ist.

Die Raman-Banden des künstlichen Saphirs bei 418, 450, 578 sowie 751 cm^{-1} zeigen bei steigender Temperatur ebenfalls eine charakteristische Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen. Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Position der Saphirbanden und der Temperatur, wie am Beispiel von Wasser mit KHCO_3 links in Abbildung 59 für die Banden bei 418, 450 sowie 751 cm^{-1} gezeigt wird.

Dieser lineare Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Wellenzahl der Raman-Banden des Saphirs tritt auch bei anderen wässrigen Lösungen auf. Dies ist rechts in Abbildung 59 für den Temperatureinfluss auf die Raman-Bande des Saphirs bei 751 cm^{-1} in unterschiedlichen wässrigen Lösungen dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die relative Verschiebung der Raman-Bande gegenüber dem Referenzwert von $750,8 \text{ cm}^{-1}$ für eine wässrige Lösung

- von $0,054 \text{ g g}^{-1} \text{ KHCO}_3$ (Fluid 1)
- von MEA ($0,3 \text{ g g}^{-1}$) mit anfänglich $0,65 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ (Fluid 2) sowie
- mit CO_2 (Fluid 3).

Beobachtet wird für alle untersuchten Fluide, dass die Position der Raman-Banden des Saphirs abhängig von der Temperatur ist (Vogt 2021, S. 12; Vogt und Kasper 2022). Dies deutet darauf hin, dass temperaturabhängige Veränderungen der Schwingungszustände des Al_2O_3 -Kristalls hierfür ursächlich sind. Es zeigt sich jedoch auch ein Einfluss des untersuchten Fluids, so dass sich eine Parallelverschiebung der unterschiedlichen Geraden ergibt. In Abbildung 59 rechts) sind jeweils auch die Geradengleichungen angegeben und zeigen abweichende Achsenabschnitte (offset), während die Steigung bzw. Empfindlichkeit für unterschiedliche Fluide konstant ist.

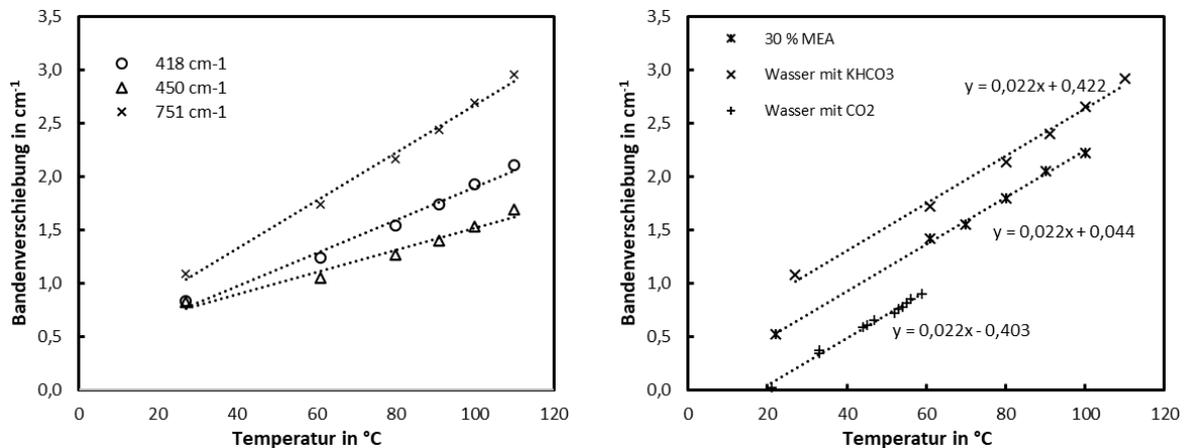


Abbildung 59: Temperatureinfluss auf Saphirbanden: links) verschiedene Saphirbanden in Wasser mit $0,054 \text{ g KHCO}_3 \text{ g}^{-1}$ rechts) Saphirbande @ 751 cm^{-1} in verschiedenen wässrigen Lösungen

Die Verschiebung der Raman-Banden des Saphirs ist demnach linear von der Temperatur abhängig und zeigt darüber hinaus einen Einfluss durch das untersuchte Fluid.

Auch bei Messungen im evakuierten Rührkesselreaktor sowie in verschiedenen Gasmischungen zeigt sich eine Verschiebung der Raman-Banden des Saphirs mit der Temperatur. Allerdings ist dort der Einfluss der Fluidzusammensetzung vernachlässigbar (Vogt 2021, S. 11). Die aus den Untersuchungen mit unterschiedlichen Gasmischungen (N_2 @ $0,005 \text{ MPa}$, synthetische Luft und verschiedenen $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2$ -Gasmischen @ 1 MPa) abgeleitete Geradengleichung stimmt weitgehend mit der von Wasser mit CO_2 überein.

Wird die Abhängigkeit der Position der Saphirbande von der Temperatur aufgetragen, lässt sich eine Funktion der Form

$$v_n(t) = v_{\text{ref}} + \Delta v_{\text{ref},n} + k_t \cdot t \text{ mit } v_n(0^{\circ}\text{C}) = v_{\text{ref}} + \Delta v_{\text{ref},n} \quad (155)$$

herleiten. Für die Saphirbanden der wässrigen Lösung von MEA mit $0,65 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$ (Fluid 2) bei der Referenzwellenzahl $v_{\text{ref}} = 750,815 \text{ cm}^{-1}$ beträgt die stoffspezifische Wellenzahlabweichung $\Delta v_{\text{ref},2} = -0,077 \text{ cm}^{-1}$ und der stoffunabhängige Temperaturkoeffizient $k_t = -0,022(\text{cm} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$. Gesucht wird also eine Herleitung für die stoffspezifische Wellenlängenabweichung $\Delta v_{\text{ref},n}$.

In (Lin et al. 2007) werden am Beispiel der Position der Raman-Bande von Methan bei 2917 cm^{-1} die Einflüsse einer veränderlichen Gasdichte auf molekularer Ebene analysiert. Experimentell haben die Autoren eine Abnahme der Wellenzahl mit zunehmender Gasdichte beobachtet. Die ab initio Analyse berücksichtigt den Einfluss unterschiedlicher zwischenmolekularer Abstände von zwei benachbarten CH_4 -Molekülen sowie die Auswirkungen auf die relative Anordnung von Molekülen zueinander und damit die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Aufgrund von zwischenmolekularen Wechselwirkungen ordnen sich die Moleküle im Fluid relativ zueinander neu aus. Dabei verändern sich auch die mittleren Abstände zwischen den Atomen im Molekül und führen zu veränderten Schwingungszuständen. Besonders bei Molekülen in unmittelbarer Nachbarschaft haben die zwischenmolekularen Wechselwirkungen einen Einfluss

auf die Wellenzahl der Raman-Streustrahlung. Diese Verschiebung der charakteristischen Wellenzahl für eine Molekülschwingung ist auf eine Verformung der elektronischen Struktur und damit der Polarisierbarkeit zurückzuführen. Bei nah beieinanderliegenden Molekülen können deren Schwingungsmoden miteinander gekoppelt sein und so Energie übertragen werden. Da die Moleküle in Flüssigkeiten und Feststoffen einen geringeren Abstand voneinander haben, sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dort besonders ausgeprägt. Im wässrigen Waschmittel verschieben die intermolekularen Wasserstoffbrücken die Wellenzahlen der Molekülschwingungen der Spezies zu niedrigeren Werten, wobei die Stärke der Wasserstoffbrücken temperaturabhängig ist (Mausch 2010, S. 13).

Entsprechend wird eine Verschiebung der Wellenzahl charakteristischer Raman-Banden mit der Temperatur auch von anderen Forschungsgruppen für flüssige (Fujiyama 1973; Mausch 2010; Carey und Korenowski 1998; Lin et al. 2010; Pattenaude et al. 2018; Rudolph et al. 2008) und feste Proben (Xie et al. 2001; Tuschel 2014b; Thapa et al. 2017; Pawbake et al. 2015; Linas et al. 2015; Hupprich 2001; Garcia-Sanchez et al. 2013) beobachtet.

Brechungsindex

Es ist bekannt, dass der Brechungsindex bzw. die Brechzahl n_D des untersuchten Fluids einen Einfluss auf die Intensität der Raman-Streustrahlung (Woodward und George 1951a, 1951b; Beumers et al. 2016) hat. Die Zusammenhänge werden in Kapitel 2.3.1 dargestellt und verdeutlichen, dass bei signifikanten Veränderungen der Brechzahl des untersuchten Fluids eine Intensitätskorrektur notwendig werden kann. Da sich die Brechzahl mit der Waschmittelzusammensetzung bei variierenden CO_2 -Beladungen temperaturabhängig verändert, wären zur Intensitätskorrektur entsprechende Daten erforderlich, die möglichst während der Raman-Messungen im Fluid erhoben werden. Da solche Daten bislang kaum vorliegen und nur mit beträchtlichem experimentellen Aufwand erhoben werden können, wird bislang bei der Entwicklung von Kalibrierfunktionen für den quantitativen Nachweis der Fluidzusammensetzung vereinfachend von einer konstanten Brechzahl ausgegangen (Beumers 2019, S. 27–28).

In dieser Arbeit wird eine Aussage darüber angestrebt, ob die Vereinfachungen, die sich aus der Annahme einer konstanten Brechzahl ergeben, bei dem untersuchten ternären Stoffsystem $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$ im betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich zulässig sind.

Die Brechzahl für das Stoffsystem $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$ ist von verschiedenen Forschungsgruppen bestimmt worden. Einige Stoffdaten des ternären Systems $\text{MEA-H}_2\text{O-CO}_2$ (0,2 bis 0,4 g MEA g^{-1} bei 0 bis 0,5 mol $\text{CO}_2 \text{ mol}^{-1}$ MEA) bei 293,15 K und 0,1 MPa sind in (Ju et al. 2018) angegeben und werden in Abbildung 60 grafisch dargestellt. Die experimentellen Daten zur Dichte beziehen sich auf 298,15 K. (Ju et al. 2018; Pouryousefi und Idem 2008; Tseng und Thompson 1964) enthalten ferner Daten für die Brechzahl des binären Gemisches $\text{MEA-H}_2\text{O}$, zum Teil bei verschiedenen Temperaturen.

Für die experimentell ermittelte Brechzahl finden (Ju et al. 2018; Tseng und Thompson 1964; Pouryousefi und Idem 2008) im für die Arbeit relevanten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang mit dem Amingehalt sowie der CO_2 -Beladung, so dass die Brechzahlen der Waschmittellösungen, die für die Kalibriermodelle verwendet werden, durch lineare Interpolation aus den Daten von (Ju et al. 2018) ermittelt werden. Der Einfluss des sich jeweils einstellenden Reaktordrucks auf die Brechzahl bleibt unberücksichtigt, da die Daten von (Ju et al. 2018) nur bei 0,1 MPa vorliegen. Die Daten für die Dichte weichen ab einer Beladung von 0,35 mol $\text{CO}_2 \text{ mol}^{-1}$ MEA signifikant von den Angaben anderer Autoren ab (siehe auch Abbildung 52 links) und werden daher nicht verwendet.

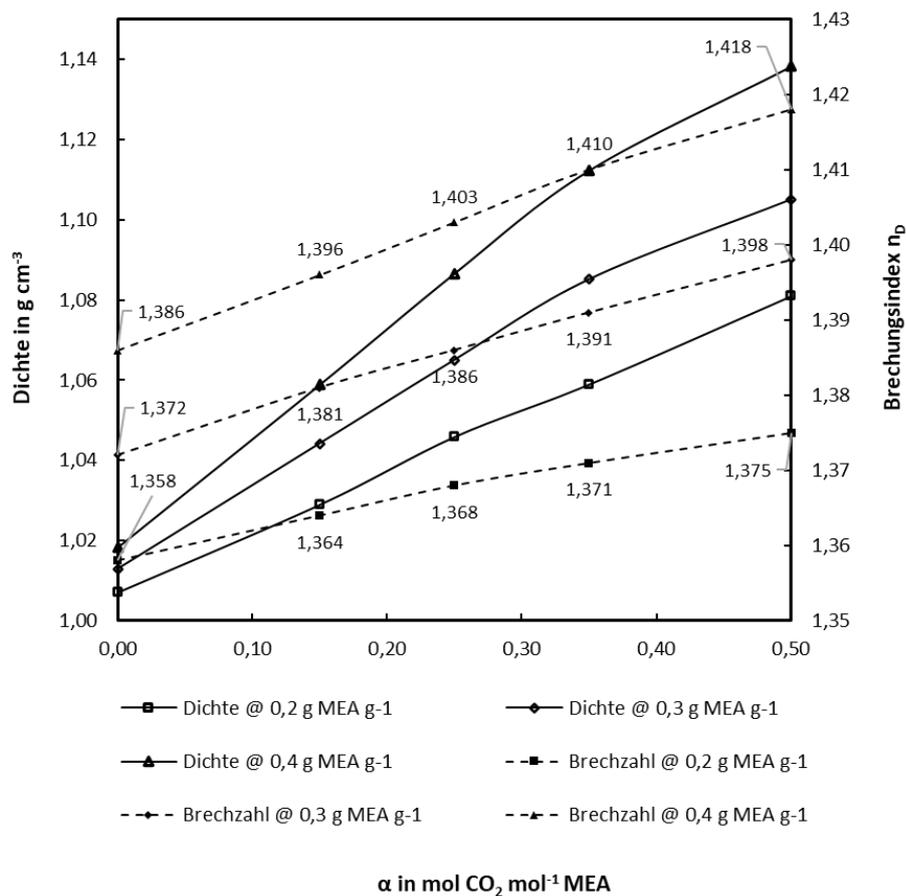


Abbildung 60: Dichte (@ 298,15 K) und Brechzahl (@ 293,15 K) von MEA-H₂O-CO₂ nach (Ju et al. 2018)

Die Brechzahl n_D einer Lösung ist abhängig von deren Temperatur, der Wellenlänge des anregenden Lichts sowie der Zusammensetzung.

Alle Raman-Spektren für die Kalibriermodelle des ternären Systems MEA-H₂O-CO₂ werden in dieser Arbeit an Waschmittellösungen im thermodynamischen Gleichgewicht bei 25 °C aufgezeichnet.

Die Wellenlänge des anregenden Laserlichts beträgt für alle Untersuchungen 784,8 nm (+/- 0,1 nm). Für die nachfolgende Bestimmung der Brechzahlen des ternären Waschmittels MEA-H₂O-CO₂ werden die in der Literatur verfügbaren Angaben für die Wellenlänge einer Natrium-Dampf Lampe mit einer Wellenlänge von 589 nm (λ_D) verwendet und der Einfluss der Wellenlänge des Lasers bei 785 nm vernachlässigt.

Damit sind Veränderungen der Brechzahl der untersuchten Lösungen ausschließlich auf deren Zusammensetzung zurückzuführen.

Die Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle für das ternäre Waschmittel MEA-H₂O-CO₂ ergeben sich aus dem Einfluss der Brechzahl auf die Intensität der Raman-Streustrahlung. Bei der Entwicklung der Kalibriermodelle werden ausschließlich Raman-Spektren von Waschmittellösungen mit 0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹ bei der Beladung mit CO₂ im Bereich 0,0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA verwendet, die in einem temperierten Rührkesselreaktor bei 25 °C aufgezeichnet werden. Die Brechzahlen nehmen unter diesen Bedingungen Werte zwischen 1,366 und 1,415 an. Damit sind auch hinsichtlich der Brechzahlen die Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle definiert. Innerhalb der Anwendungsgrenzen kann auf eine Korrektur des Einflusses der Brechzahl auf die Intensität verzichtet werden.

Für die Überprüfung der Anwendbarkeit der Kalibriermodelle auf Waschmittel mit abweichenden Brechzahlen, wie sie sich z.B. bei abweichenden Temperaturen bei der Anwendung der Raman-Spektroskopie in einem Gaswäscher ergeben können, sind entweder entsprechende experimentelle Daten des reaktiven

Waschmittels oder Korrelationen zur Herleitung der Brechzahlen bei fehlenden experimentellen Daten erforderlich.

Aussichtsreich ist insbesondere der empirische Ansatz von Gladstone-Dale nach Formel (36), der neben den Brechzahlen und Stoffmengenanteilen der Mischungskomponenten auch die Fluid-Dichte der Komponenten sowie der Probelösung erfasst. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass für die Brechzahl n_{CO_2} des im Waschmittel gelösten CO_2 die Brechzahl des freien CO_2 im gasförmigen Zustand verwendet werden kann. Der Einfluss der Reaktion von CO_2 im Waschmittel zu Carbamat und Hydrogencarbonat wird hier vernachlässigt.

Nachfolgend wird überprüft, ob die mit der Gladstone-Dale-Korrelation bestimmten Brechzahlen für die Konzentrations- und Beladungsreihen des binären und ternären Waschmittelsystems mit den Daten von (Ju et al. 2018) übereinstimmen.

Wird die Korrelation von Gladstone-Dale auf die in den Kalibriermodellen verwendeten Waschmittellösungen angewandt, so ergibt sich eine mittlere Abweichung gegenüber den unter Verwendung der Daten von (Ju et al. 2018) ermittelten Brechzahlen von $-0,03\%$. Dabei werden für die Dichte ρ_m die vom thermodynamischen Modell für die jeweilige Lösung ermittelten Werte verwendet. Dies gilt auch für die Massenanteile w_{MEA} , w_{CO_2} und $w_{\text{H}_2\text{O}}$, so dass indirekt auch der Druck im Reaktor berücksichtigt wird. Dadurch erklären sich auch die beobachteten Abweichungen von bis zu $-1,39\%$ bei höheren Beladungen gegenüber den Daten von (Ju et al. 2018), die alle bei $0,1\text{ MPa}$ ermittelt werden. Darüber hinaus werden in (Ju et al. 2018) nur Daten für Beladungen bis $0,5\text{ mol CO}_2\text{ mol}^{-1}\text{ MEA}$ angegeben.

Durch die Berücksichtigung der Fluidichte ρ_m basierend auf der konkreten Speziesverteilung des Fluids unter den experimentellen Bedingungen wird der Einfluss der Reaktionen von CO_2 im Waschmittel durch die Gladstone-Dale-Korrelation offensichtlich gut erfasst. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Reaktionen ausschließlich zur Bildung von protoniertem MEA sowie MEA-Carbamat führen. Dies ist in der Regel bis zu Beladungen von $0,5\text{ mol CO}_2\text{ mol}^{-1}\text{ MEA}$ der Fall. Höhere Abweichungen ergeben sich bei CO_2 -Beladungen, die mit der Bildung von Hydrogencarbonat im Waschmittel verbunden sind. Hier zeigen sich für die vom thermodynamischen Modell vorhergesagten Werte für die Fluidichte ρ_m größere Abweichungen (siehe Abbildung 52). Bereits (Weiland et al. 1998) weist darauf hin, dass durch die geringere Größe von HCO_3^- das partielle molare Volumen von CO_2 in Lösung abnimmt.

Die Gladstone-Dale-Korrelation wird auch zur Bestimmung der Brechzahl des binären Waschmittels MEA- H_2O mit Massenanteilen 20 bis 90 % MEA verwendet. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werte von (Ju et al. 2018). Die mittlere Abweichung beträgt $0,12\%$.

Damit wird die auch von (Pouryousefi und Idem 2008) gefundene sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Gladstone-Dale-Korrelation mit experimentellen Daten für Brechzahlen des Stoffsystems MEA- H_2O - CO_2 bestätigt.

Die Gladstone-Dale-Korrelation kann damit genutzt werden, um die Brechzahlen des Waschmittels unter veränderten Prozessbedingungen zu bestimmen und damit gegebenenfalls beobachtete Abweichungen bei der Anwendung der Kalibriermodelle an einem realen Wäscher zu erklären. Solche Abweichungen können sich unter anderem dadurch ergeben, dass sich

- das Waschmittel durch Degradation verfärbt
- die Waschmitteltemperatur an der Position der Raman-Sonde oder
- der Wasseranteil durch eine nicht geschlossene Wasserbilanz ändert.

Die Einflüsse dieser Effekte auf die Raman-Spektren sind bisher noch nicht im Detail untersucht worden. Dies gilt insbesondere hinsichtlich geringfügiger und fluktuierender Abweichungen der Farbe, Temperatur

und des Wassergehalts, wie sie im dynamischen Betrieb eines Gaswäschers mit zeitlich versetzter Korrektur der Betriebsbedingungen (Ausgleich von Wasserverlusten, teilweiser Austausch von Waschmittel, Anpassung der Temperaturen an Wärmetauschern) auftreten können.

Mit Hilfe der Gladstone-Dale-Korrelation lassen sich bei Vorliegen entsprechender Stoffdaten die Brechzahlen zum Beispiel bei erhöhten Waschmittelltemperaturen bestimmen und abschätzen, ob die Kalibriermodelle auch bei diesen geänderten Prozessbedingungen einsetzbar sind.

Wie in Abbildung 45 dargestellt, betragen die Temperaturen im Einlauf vor Absorber zwischen 30 und 50 °C sowie bis zu 55 °C im Auslauf des Absorbers. Im Folgenden wird daher mit Hilfe der Gladstone-Dale-Korrelation der Einfluss der Temperatur auf die Brechzahlen einer 0,3 g MEA g⁻¹ Waschmittellösung bei unterschiedlichen Beladungen untersucht. Dabei wird für den Einlauf des Absorbers eine Waschmittelltemperatur von 40 °C, für den Auslauf aus dem Absorber eine Temperatur von 60 °C angenommen. Da der Absorber bei Umgebungsdruck betrieben wird, verhält sich CO₂ näherungsweise wie ein ideales Gas, so dass unter Anwendung der Beziehung

$$(n_0 - 1) = (n_{p,T} - 1) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{p_0}{p} \quad (156)$$

die Brechzahlen von CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden können. Dabei bestätigt sich, dass die Brechzahl von CO₂ durch die typischen Betriebsbedingungen des Absorbers kaum beeinflusst wird. Die Dichte des Fluids ρ_m wird erneut der thermodynamischen Modellierung unter Berücksichtigung der experimentell eingestellten Massenanteile w_{MEA} , w_{CO_2} und w_{H_2O} bei 0,1 MPa und 40 bzw. 60 °C entnommen. Brechzahl und Dichte von Wasser und MEA werden aus den in (Pouryousefi und Idem 2008) angegebenen Daten für das binäre Gemisch MEA-H₂O bei unterschiedlichen Temperaturen durch lineare Interpolation ermittelt. Die mit der Gladstone-Dale Korrelation ermittelten Brechzahlen der 0,3 g MEA g⁻¹ Waschmittellösung werden für die unterschiedlichen Temperaturen und die sich im Waschmittel einstellende CO₂-Beladung in Tabelle 9 gegenübergestellt. Angegeben sind auch die Brechzahlen des Waschmittels bei 25 °C und 0,1 MPa.

Während die Brechzahlen für das Waschmittel bei 25 °C mit der CO₂-Beladung zunehmen und sich damit wie in (Ju et al. 2018) beschrieben verhalten, nimmt die Brechzahl des beladenen Waschmittels mit der Temperatur signifikant ab. Dabei nähern sich die Werte innerhalb einer Beladungsreihe einander an, so dass sich bei 40 °C die Brechzahlen zwischen einer Beladung von 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA und der unbeladenen Lösung nur noch geringfügig unterscheiden. Bei 60 °C nimmt die Brechzahl mit zunehmender Beladung von 1,366 auf 1,361 ab.

Tabelle 9: Brechzahl von MEA-H₂O-CO₂ mit 0,3 g MEA g⁻¹ bei unterschiedlichen Prozessbedingungen ermittelt mit der Gladstone-Dale-Korrelation unter Verwendung von Daten aus (Pouryousefi und Idem 2008)

25 °C, 0,1 MPa		40 °C, 0,1 MPa		60 °C, 0,1 MPa	
α in mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	n_D	α in mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	n_D	α in mol CO ₂ mol ⁻¹ MEA	n_D
0,0006	1,374	0,0000	1,374	0,0000	1,366
0,0561	1,377	0,0561	1,373	0,0561	1,365
0,1112	1,380	0,1112	1,374	0,1112	1,365
0,1664	1,383	0,1664	1,374	0,1664	1,364
0,2216	1,386	0,2216	1,374	0,2216	1,364
0,3318	1,392	0,3318	1,375	0,3318	1,363
0,4421	1,399	0,4421	1,376	0,4419	1,362
0,5517	1,407	0,5491	1,379	0,5381	1,362
0,6045	1,412	0,5868	1,381	0,5533	1,362
0,6535	1,415	0,6010	1,383	0,5573	1,361

In (Pouryousefi und Idem 2008) sind auch Angaben zur Dichte und zur Brechzahl von binären Gemischen von MEA und H₂O bei 22, 35, 45 und 60 °C angegeben. Auch für das ternäre Waschmittelmischungs MEA-

H₂O-CO₂ sind experimentelle Daten zum Einfluss der Temperatur auf die Dichte und die Brechzahl angegeben. Um eine Beeinflussung der Fluidzusammensetzung durch die Temperatur vernachlässigen zu können, ist die experimentelle Bestimmung allerdings nur bei 20, 25, 30 und 35 °C erfolgt. Aus diesem Grund liegen für den Vergleich der mit der Gladstone-Dale-Korrelation ermittelten Brechzahlen des beladenen Waschmittels bei 40 und 60 °C keine Referenzwerte vor. Dies unterstreicht die Notwendigkeit weiterer experimenteller Untersuchungen, um die Anwendbarkeit der Gladstone-Dale-Korrelation zur Ermittlung der Brechzahl des beladenen Waschmittels auch bei höheren Temperaturen überprüfen zu können. Dabei ist die Bestimmung der Brechzahl von reaktiven Fluiden unter Temperatureinfluss eine experimentelle Herausforderung, da zugleich Veränderungen der Fluidzusammensetzung erfasst werden müssen.

Die Brechzahlen der zur Kalibrierung verwendeten Waschmittellösungen liegen zwischen 1,366 und 1,415, so dass die Brechzahlen der Waschmittellösung mit 30 % Massenanteil MEA bei 60 °C bereits außerhalb der Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle liegt und eine Intensitätskorrektur angewendet werden sollte.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, hat die Brechzahl n_{Fluid} des untersuchten Fluids einen Einfluss auf die Intensität der Raman-Streustrahlung. Eine Korrektur der beobachteten zur realen Intensität einer Raman-Bande kann nach Formel (91) erfolgen. Dabei ist jedoch der Korrekturfaktor K, der experimentell für unterschiedliche Prozessbedingungen und Stoffsysteme ermittelt werden muss, zunächst nicht bekannt. Nach (Woodward und George 1951a) beschreibt der Zusammenhang

$$\frac{I_{A,\text{beobachtet}}}{I_{B,\text{beobachtet}}} = \frac{I_{A,\text{real}}}{I_{B,\text{real}}} \cdot \frac{n_B^2}{n_A^2} \quad (157)$$

den Einfluss der Brechzahlen n_A und n_B unterschiedlicher Fluide A und B auf die Intensität einer spezifischen Raman-Bande in den beiden Fluiden, so dass auf die Bestimmung der Korrekturfaktoren K durch die Wahl eines geeigneten Referenzfluids wie z.B. Wasser verzichtet werden kann.

Zur Intensitätskorrektur werden die Brechzahlen n_A und n_B im jeweiligen thermischen Zustand des Waschmittels benötigt. Allerdings sind a priori weder die Zusammensetzung des reaktiven Waschmittels noch die Dichte und Brechzahl des Waschmittels und seiner Bestandteile bekannt, so dass die Gladstone-Dale-Korrelation nicht angewandt werden kann.

Für die Ermittlung der Brechzahlen reaktiver Medien unbekannter Zusammensetzung wäre daher eine Bestimmung unmittelbar aus den aufgezeichneten Raman-Spektren vorteilhaft. Im Folgenden wird daher geprüft, ob in den Raman-Spektren des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ Veränderungen erkennbar sind, die mit der Brechzahl korrelieren und daher zur Abschätzung der Brechzahlen genutzt werden können.

Hier bieten sich die intensiven Raman-Banden des Saphirs bei 418, 578 und 751 cm⁻¹ an, sofern diese nicht durch die Raman-Banden von Fluidbestandteilen überlagert sind. Bei Fluiden, die im Bereich der Raman-Banden des Saphirs keine Banden aufweisen, kann die Intensität der Raman-Banden des Saphirs über die Integration innerhalb fester Integrationsgrenzen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierfür die Software *Spectragryph*[®] genutzt. Für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ erscheint vor allem die Raman-Bande @ 751 cm⁻¹ zur Auswertung geeignet, da sie im geringsten Umfang von anderen Raman-Banden des Waschmittels überlagert ist.

Überprüft wird im Folgenden, ob sich die beobachtete Intensität der Raman-Banden des Saphirs mit den Brechzahlen unterschiedlicher Fluide korrelieren lässt. Dazu werden die Raman-Banden des Saphirs hinsichtlich ihrer Intensität in Fluiden bekannter Brechungsindizes ausgewertet. Die Analyse erfolgt unter Einbeziehung verschiedener binäre Mischungen von MEA-H₂O sowie ternäre Mischungen von MEA-H₂O-CO₂.

Für die weiteren Analysen wird zunächst der Einfluss der Spektren-Vorverarbeitung auf die Korrelation der Intensität der Raman-Bande bei 751 cm^{-1} und der Brechzahl untersucht. Die Intensität der Raman-Bande wird jeweils unter Verwendung fester Integrationsgrenzen ($700\text{ bis }800\text{ cm}^{-1}$) aus Spektren im Fingerprintbereich ermittelt. Bei den Roh-Spektren und den bearbeiteten Spektren nach Basislinienextraktion werden unterschiedliche Messzeiten durch eine manuelle Normierung auf eine Messzeit von 1 Sekunde korrigiert. Es zeigt sich, dass die Spektren-Vorverarbeitung zu keiner qualitativen Veränderung der beobachteten Zusammenhänge führt, so dass auch die bei der Entwicklung der Kalibriermodelle verwendeten vorverarbeiteten Spektren nach Basislinien-Extraktion und Normierung auf den größten Peak ausgewertet werden können.

Die Analyse ergibt sowohl innerhalb der Beladungsreihen ($0\text{ bis }0,6\text{ mol CO}_2\text{ mol}^{-1}\text{ MEA}$) für jede Aminkonzentration ($0,25\text{ bis }0,35\text{ g MEA g}^{-1}$), als auch für unterschiedliche Konzentrationen des binären MEA-H₂O-Systems eine signifikante Veränderung der Intensitäten der Saphirbanden. Dabei nimmt die Intensität der Raman-Bande des Saphirs @ 751 cm^{-1} mit zunehmender Beladung bzw. Aminkonzentration linear ab. Verwendet werden jeweils die Mittelwerte aus zehn (binäre Mischungen) oder drei (ternäre Mischungen) Intensitätswerten.

In Abbildung 61 ist die relative Brechzahl für das binäre Gemisch MEA-H₂O bei 25 °C über der relativen Intensität der Saphirbande bei 751 cm^{-1} für beide Sonden dargestellt. Als Referenz dient Wasser mit einer Brechzahl von $1,333$, die Intensität wird aus den Raman-Spektren von Wasser und wässrigen Lösungen von MEA mit einem Massenanteil von $20\text{ bis }90\%$ (Sonde 1) bzw. $25\text{ bis }35\%$ (Sonde 2) nach einer adaptiven Basislinienkorrektur bestimmt.

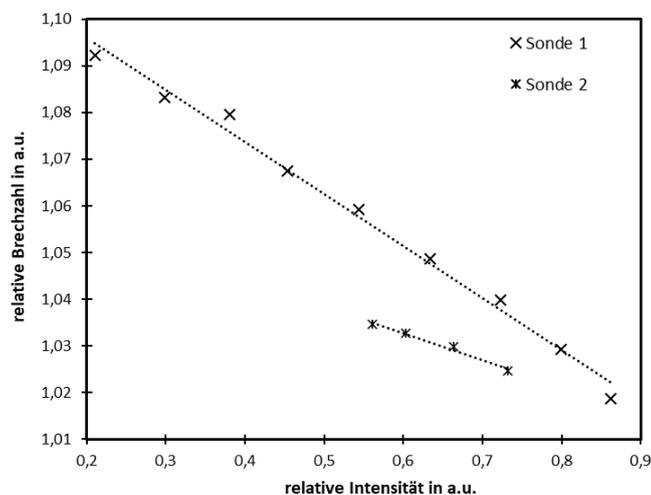


Abbildung 61: relative Brechzahl und relative Intensität @ 751 cm^{-1} für MEA-H₂O @ 25 °C mit Sonde 1 und 2

Aus der Abbildung 61 ist ersichtlich, dass die relative Brechzahl eine sehr gute Korrelation von mehr als 99% mit der relativen Intensität der Raman-Bande des Saphirs bei 751 cm^{-1} über einen weiten Bereich der Aminkonzentration aufweist. Dabei werden allerdings auch die Unterschiede zwischen den Raman-Sonden und die Notwendigkeit einer spezifischen Auswertung deutlich.

Auch für die mit Sonde 2 aufgezeichneten Spektren mit unterschiedlichen Amingehalten und Beladungen, die für die Kalibriermodelle verwendet werden, kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Brechzahl und der Intensität der Raman-Bande bei 751 cm^{-1} nachgewiesen werden. Dies ist in Abbildung 62 links unter Verwendung der vorverarbeiteten Spektren dargestellt. Dabei sind die Unterschiede zwischen den Waschmittellösungen unterschiedlicher Aminkonzentration gut zu erkennen. Um die Informationen über den Einfluss der Aminkonzentration vom Einfluss der Beladung auf die Intensität der Raman-Bande des

Saphirs zu trennen, werden die relative Brechzahl und die relative Intensität in Abbildung 62 rechts aufgetragen. Dabei dient jeweils das binäre Gemisch MEA-H₂O mit der entsprechenden Aminkonzentration w_{MEA} als Referenz.

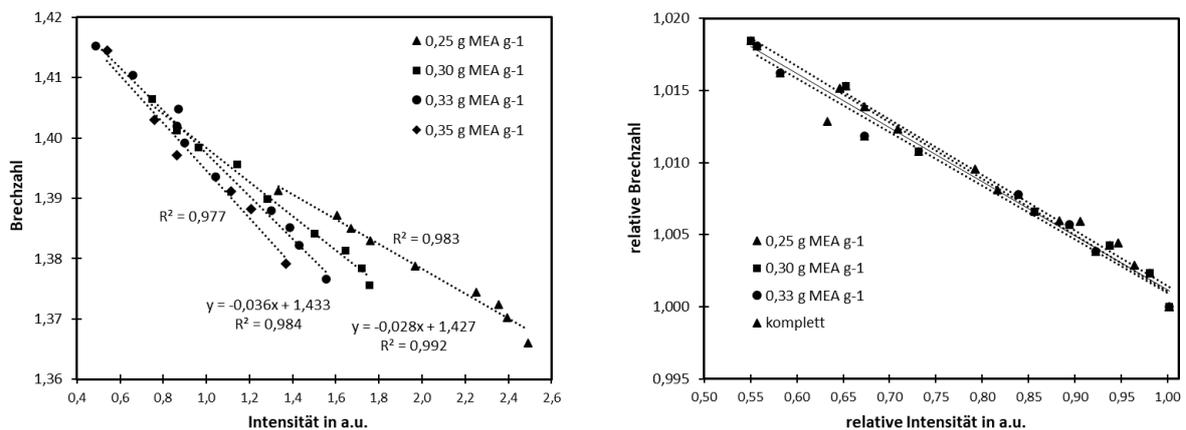


Abbildung 62: Brechzahl und Intensität @ 751 cm⁻¹ von MEA-H₂O-CO₂ @ 25 °C mit Sonde 2

Damit wird deutlich, dass auch für Beladungsreihen (0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) der unterschiedlichen Waschmittellösungen (0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹) die Intensität der Raman-Bande des Saphirs @751 cm⁻¹ sehr gut mit der Brechzahl korreliert (98,8 bis 99,6 %) und daher voraussichtlich gut geeignet ist, die Brechzahl der Waschmittellösung zu bestimmen. Durch die Normierung von Brechzahl und Intensität auf die Werte des jeweiligen binären Waschmittels wird die Allgemeingültigkeit des Zusammenhangs zumindest für die untersuchten Waschmittelkonzentrationen deutlich. Die Korrelation von relativer Brechzahl mit relativer Intensität der Raman-Bande des Saphirs bei 751 cm⁻¹ beträgt 98,8 %.

Die beobachtete Veränderung der Intensität der Raman-Bande des Saphirs wird auf Veränderungen des Brechungsverhaltens an der Grenzfläche von optischem Fenster und Fluid zurückgeführt. Ursache ist die Brechung der Raman-Streustrahlung an der Grenzfläche von Saphirfenster und Fluid. In Abbildung 16 ist der Strahlengang des anregenden Laserlichts sowie der Raman-Streustrahlung in der Raman-Sonde stark vereinfacht dargestellt. Grundsätzlich gilt an der Grenzfläche von optischem Fenster der Sonde und dem zu untersuchenden Fluid das Snelliussche Brechungsgesetz (Schenk et al. 2014, S. 268; Meschede 2015, S. 501)

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_{\text{Saphir}}}{c_{\text{Fluid}}} = \frac{n_{\text{Fluid}}}{n_{\text{Saphir}}} \quad (158)$$

mit den Einfallswinkel α der Raman-Streustrahlung auf die Grenzfläche und dem Brechungswinkel β an der Grenzfläche und der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Saphir c_{Saphir} bzw. im Fluid c_{Fluid} . Der Einfluss von unterschiedlichen Brechzahlen auf die Intensität der Raman-Streustrahlung wird in (Woodward und George 1951a) beschrieben. Dabei werden sowohl das optische Fenster aus künstlichen Saphir als auch das Fluid als homogene und isotrope Materialien aufgefasst. Während die Brechzahl von Saphir n_{Saphir} (1,768) bei identischen Messbedingungen (Temperatur und Intensität der Laseranregung) konstant ist, ändert sich die des Fluids mit der Zusammensetzung. Da auch die reale Intensität der Raman-Banden des Saphirs unter identischen Bedingungen (Sonde, Temperatur) per Definition konstant ist, sind die beobachteten Veränderungen der Intensitäten der Raman-Banden des Saphirs damit ausschließlich auf die sich verändernden Fluideigenschaften zurückzuführen.

Erkennbar ist die Korrelation zwischen Intensität der Raman-Bande des Saphirs und Brechzahl des Waschmittels signifikant. Allerdings führen Überlagerungen mit anderen Raman-Banden des reaktiven Waschmittels auch zu Abweichungen in der Intensitätsbestimmung.

Die unter Verwendung fester Integrationsgrenzen ermittelten Intensitäten der Raman-Bande von Saphir bei 751 cm^{-1} weisen beim Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ eine mittlere Standardabweichung von 2 % auf, wobei bei einzelnen Fluidzusammensetzungen mit hohen Beladungen Abweichungen von bis zu 7 % auftreten. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, die Auswertung bei überlappenden Raman-Banden zur Identifikation der Raman-Banden des Saphirs zu optimieren. Für weitere Untersuchungen des Zusammenhangs können eventuell mit einer multivariaten Kurvenresolution (Multivariate Curve Resolution - MCR) die Raman-Banden des Saphirs aus dem Fluidspektrum extrahiert werden.

Auf Grundlage der in der Literatur verfügbaren Daten konnte im Rahmen dieser Arbeit für das untersuchte Waschmittelsystem gezeigt werden, dass die Intensität der Raman-Banden des Saphirs voraussichtlich zur Bestimmung der Brechzahl genutzt werden kann. Idealerweise lässt sich daraus auch eine Methode zur Intensitätskorrektur unter Verwendung der unter Prozessbedingungen ermittelten Brechzahlen entwickeln. Eine Intensitätskorrektur ermöglicht gegebenenfalls auch die Anwendung der Kalibriermodelle auf das Waschmittelsystem MEA-H₂O-CO₂ bei höheren Temperaturen, wie sie im Waschmittelkreislauf vor und nach der Desorptionskolonne auftreten können.

Generell bleibt jedoch festzuhalten, dass Daten zur Brechzahl beladener Aminlösungen nur begrenzt zur Verfügung stehen. Aufgrund der unzureichenden Datenbasis kann die Kalibrierfunktion für die Brechzahl sowie die Intensitätskorrektur im Rahmen dieser Arbeit nicht entwickelt werden und erfordert weitergehende Entwicklungsarbeiten.

4.6. Anwendung in einem Gaswäscher

Abschließend wird untersucht, ob die Raman-Spektroskopie unter Verwendung der entwickelten Kalibriermodelle geeignet ist, inline die Waschmittelzusammensetzung zu ermitteln. Hierfür wird ein mehrtägiger Versuchsbetrieb des Gaswäschers am IUTA durchgeführt. Die beiden Raman-Sonden sind in den Waschmittelleitungen im Zu- und Ablauf der Absorptionskolonne installiert und es wird alle fünf Minuten jeweils ein Raman-Spektrum des Waschmittels aufgezeichnet. Anschließend werden die Raman-Spektren der entwickelten Vorverarbeitung unterzogen und die Zusammensetzung unter Anwendung der verschiedenen Kalibriermethoden ermittelt. Die Vorhersage-Ergebnisse der PLS-Modelle werden gegenübergestellt und mit denen der Laboranalytik verglichen. Dafür werden mehrmals täglich Waschmittelproben entnommen und die Konzentrationen an MEA, Wasser sowie die Beladung mit CO₂ mit verschiedenen Laborverfahren bestimmt. Die Beschreibung der verwendeten Labormethoden findet sich im Anhang A.

Eine vollständige Gegenüberstellung der inline und im Labor bestimmten Konzentrationen unter Angabe der Messunsicherheit findet sich in Anhang D. Bei den Abbildungen in diesem Kapitel wird auf eine Darstellung der Messunsicherheit zugunsten der besseren Lesbarkeit verzichtet.

Das Versuchsprogramm mit dem Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂ am Gaswäscher zielt darauf ab, die Waschmittelzusammensetzung bei sich rasch ändernden Prozessbedingungen zeitnah zu erfassen. Die Untersuchungen werden an drei Versuchstagen mit den in Tabelle 5 aufgeführten Betriebszuständen durchgeführt. Der Gasvolumenstrom beträgt $200\text{ m}^3\text{ i. N. h}^{-1}$, der Waschmittelvolumenstrom beträgt, wenn nicht anders angegeben, 800 l h^{-1} .

Die Ergebnisse sind nachfolgend für die Versuchstage und die Positionen der Raman-Sonden dargestellt. Dabei liegt der Fokus auf den PLS-Kalibriermodellen zum Amingehalt („PLS Amin“ und „PLS Amin Mittelwert-Spektren“) und zur CO₂-Beladung („PLS Beladung“ und „PLS Beladung Mittelwert-Spektren“). Angegeben sind jeweils auch die Ergebnisse der Laboranalytik, die auf der Untersuchung von Waschmittelproben aus dem Sumpf des Absorbers und Desorbers basieren. Dabei werden die Laborergebnisse aus dem Desorber den Raman-Messungen im Einlauf des Absorbers gegenübergestellt, die Laborergebnisse für die Waschmittelproben aus dem Absorber entsprechen den Raman-Messungen an gleicher Stelle. Auf die

Darstellung des Messfehlers wird in den Diagrammen aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Allerdings soll an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen werden, dass sich der Zustand des Waschmittels zwischen der Probenahme und der Raman-Messung im Einlauf des Absorbers signifikant unterscheiden kann. Dies gilt insbesondere bei der Probenahme aus dem Desorber (bis 115 °C).

Ferner werden die Laboranalysen erst mit einigen Tagen Verzögerung durchgeführt und die Waschmittelproben zwischenzeitlich in verschlossenen Braungläsern gekühlt gelagert. Damit kann sich in den Gläsern eine vom Waschmittelzustand im Fließprozess abweichende Zusammensetzung einstellen.

Es wird eine wässrige Lösung von MEA mit einer Konzentration von $0,3 \text{ g g}^{-1}$ gravimetrisch hergestellt. Die Konzentration von MEA wird vor der Einleitung in den Waschmittelkreislauf des Gaswäschers durch acidimetrische Titration zu $0,278 \text{ g g}^{-1}$ bestimmt. Hier zeigt sich ein systematischer Minderbefund gegenüber dem tatsächlichen Amingehalt.

Am ersten Versuchstag wird zunächst das Waschmittel zwei Stunden ohne Zufuhr von CO_2 umgewälzt, bevor die erste Probe entnommen und die Aufzeichnung der Spektren gestartet wird. Der Desorber wird zwar mit Waschmittel durchströmt, eine Beheizung erfolgt jedoch nicht. Mit der anschließenden sukzessiven Dosierung von CO_2 nimmt damit die CO_2 -Beladung im Waschmittel zu. Mit dieser Untersuchung wird einerseits das Nachweisvermögen der Raman-Spektroskopie bei geringen Veränderungen der Waschmittelzusammensetzung überprüft. Andererseits können Einflüsse der Einbauposition der Raman-Sonden im Waschmittelkreislauf beurteilt werden, da sich durch die fehlende Desorption innerhalb kurzer Zeit an beiden Positionen eine vergleichbare Waschmittelzusammensetzung und Temperatur (Raumtemperatur) einstellt. In Abbildung 63 sind die von den beiden PLS-Kalibriermodellen ermittelten Amingehalte w_{MEA} sowie die Beladung α im Absorbereinlauf dargestellt. Erkennbar stimmen die Ergebnisse der beiden PLS-Modelle sehr gut überein. Bei der Bestimmung des Amingehaltes gibt es jedoch eine signifikante Abweichung von den Ergebnissen der Laboranalytik. Die acidimetrische Titration findet insbesondere bei niedrigen CO_2 -Beladungen deutlich zu geringe Gehalte an MEA. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie sind plausibel und der Gehalt an Amin sinkt mit zunehmender CO_2 -Beladung. Die Ergebnisse von Labor- und Raman-Analytik zeigen bei der CO_2 -Beladung eine sehr gute Übereinstimmung. Damit ist das gute Nachweisvermögen der Raman-Spektroskopie mit den entwickelten Kalibriermodelle für die CO_2 -Beladung auch im unteren Konzentrationsbereich nachgewiesen. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden Raman-Sonden zeigt für den Absorberein- und -auslauf einen vergleichbaren Verlauf (hier nicht dargestellt), so dass eine Beeinflussung der Bestimmung von Amingehalt und CO_2 -Beladung durch die Einbauposition weitgehend vernachlässigt werden kann. Allerdings ist die Messunsicherheit (Deviation) bei den Raman-Messungen im Einlauf des Absorbers höher (siehe Anhang D).

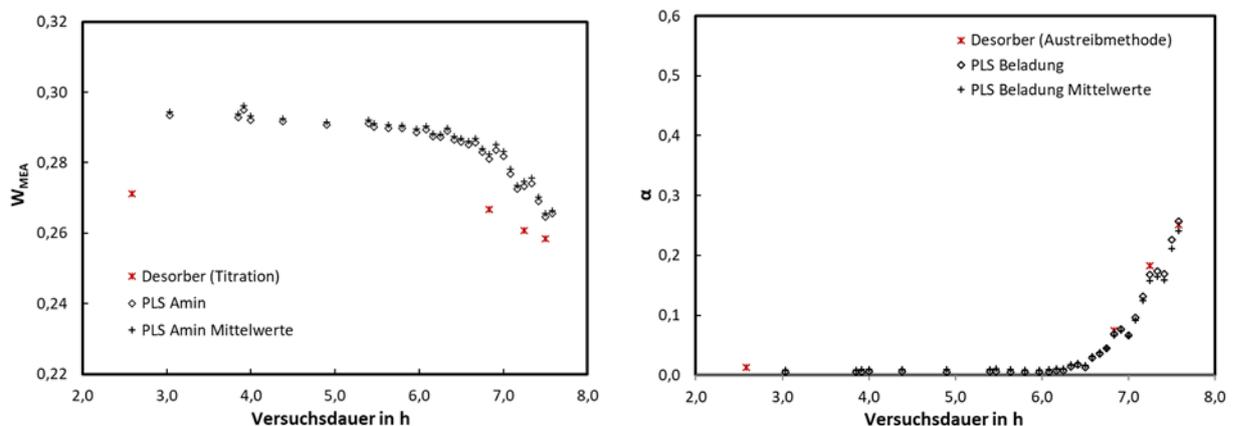


Abbildung 63: Amingehalt und Beladung im Absorbereinlauf – Vergleich mit Laborergebnissen (1. Versuchstag)

Am zweiten Versuchstag wird zunächst das Untersuchungsprogramm ohne Desorber bei CO₂-Dosierung fortgesetzt, bis eine Beladung von 0,45 mol CO₂ mol⁻¹ MEA erreicht ist. Anschließend wird die Desorption begonnen, so dass sich im Waschmittelkreislauf eine Beladungsdifferenz ausbildet. Diese kann durch die Messungen im Absorbereintritt (rich amine) und Absorbereintritt bzw. nach Desorber (lean amine) ermittelt werden. Die Zufuhr der thermische Energie für die Desorption kann durch die Vorwärmung des beladenen Waschmittels über den Vorwärmer (12) (Kopftemperatur im Desorber) oder über die in einem Verdampfer (3) erzeugte Dampfmenge (siehe Abbildung 15) geregelt werden. Zunächst wird untersucht, wie sich die Senkung der Kopftemperatur von 105 auf 90 ° auf die Beladung nach Desorber auswirkt. In Abbildung 64 sind der Verlauf von Amingehalt und Beladung im Absorbereintritt dargestellt. Wieder zeigt sich die gute Übereinstimmung der PLS-Modelle.

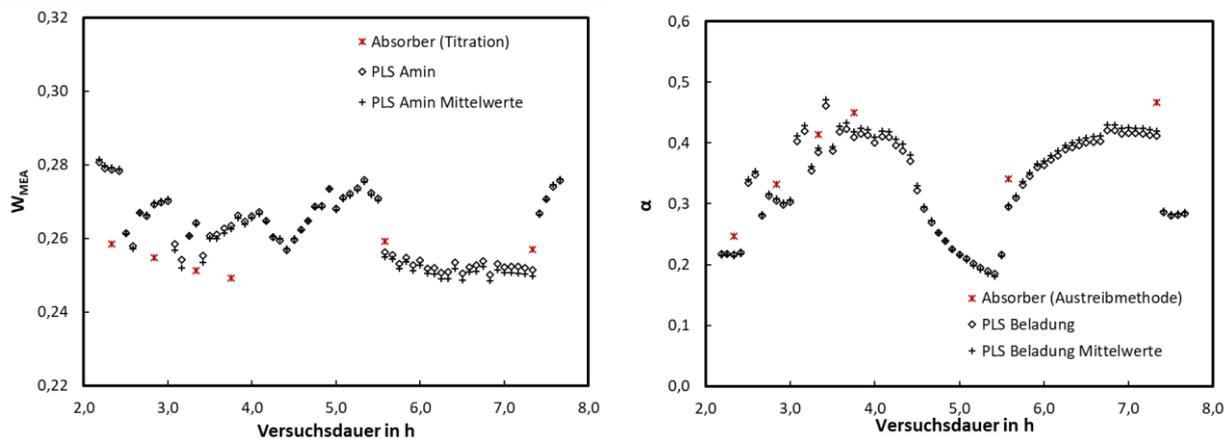


Abbildung 64: Amingehalt und Beladung im Absorbereintritt – Vergleich mit Laborergebnissen (2. Versuchstag)

Während der mit der Säuretitration bestimmte Amingehalt kaum variiert, lassen sich mit der Raman-Spektroskopie die Veränderungen des Amingehaltes gut verfolgen. Der Amingehalt variiert aufgrund der CO₂-Beladung, aber auch durch die Verdampfung von Wasser beim Betrieb des Desorbers. Zur Schließung der Wasserbilanz wird das Kondensat aus dem CO₂-Strom (Kondensator (13)) am Desorbereintritt zurückgeführt. Dies erfolgt jedoch erst bei einem bestimmten Füllstand im Kondensatsammler. Ferner kann Wasser in den Waschmittelkreislauf manuell nachdosiert werden.

Die Übereinstimmung zwischen Laboranalytik und Raman-Messung ist für die Beladung generell gut, wobei die CO₂-Beladung in den Laborproben tendenziell zu hoch bestimmt wird. Dies ist voraussichtlich auf eine zusätzliche CO₂-Absorption während der Abkühlung und Lagerung zurückzuführen.

Am dritten Versuchstag wird das Versuchsprogramm fortgesetzt, wobei der Desorber mit reduziertem Dampfstrom (60 → 40 m³ h⁻¹) betrieben wird. Hierdurch wird die Restbeladung des in den Absorber zurückgeführten Waschmittels erhöht. Abschließend wird der Einfluss des L/G-Verhältnisses auf die Waschmittelzusammensetzung untersucht. Hierzu wird bei konstantem Gasstrom von 200 m³ i. N. h⁻¹ der Waschmittelstrom von zunächst 800 l h⁻¹ auf 700 l h⁻¹ reduziert und anschließend auf 900 l h⁻¹ erhöht. Bei konstanter Dosierung von CO₂ und Energiezufuhr zum Desorber beeinflusst das L/G-Verhältnis die Restbeladung nach Desorber sowie die CO₂-Absorption im Absorber. Diese Auswirkungen können in Abbildung 65 verfolgt werden. Dargestellt sind die Ergebnisse der Beladungsmessung mit den beiden PLS-Kalibriermodellen sowie die Ergebnisse der Laboranalytik.

Der Vergleich mit den Laborergebnissen zeigt, dass die Vorhersagen der PLS-Modelle für die Beladung im Absorbereintritt sehr gut mit der Laboranalytik übereinstimmt. Dies ist voraussichtlich auf vergleichbare Messbedingungen zurückzuführen. Die Raman-Messungen am Eingang des Absorbers erfolgen bei ca. 30 °C. Die Untersuchung der Laborproben aus dem Desorber erfolgt nach Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei der Abkühlung im Probengefäß stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der den Messbedingungen am Eingang des Absorbers weitgehend entspricht. Dies trifft auf die Raman-Messungen am Ausgang

des Absorbers nicht zu. Dort stellen sich Temperaturen zwischen 40 und 45 °C ein. Ferner ist durch die unmittelbar oberhalb der Probenahme im Absorbersumpf erfolgende CO₂-Dosierung die Reaktion mit dem Waschmittel noch nicht abgeschlossen.

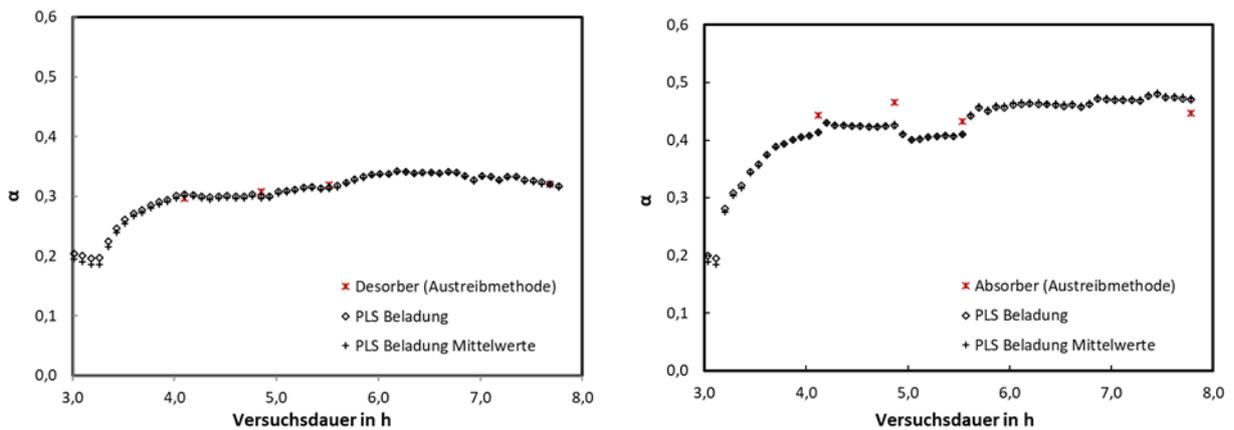


Abbildung 65: Beladung im Ein- und Auslauf des Absorbers – Vergleich mit Laborergebnissen (3. Versuchstag)

Mit zunehmender Beladung ergibt sich auch für den Amingehalt eine gute Übereinstimmung der Raman-Messungen mit der acidimetrischen Titration. Dies gilt insbesondere für die Messung im beladenen Amin nach Absorber. Entweder wird der Amingehalt mittels acidimetrischer Titration erst bei Beladungen ab 0,4 mol CO₂ mol⁻¹ MEA zutreffend bestimmt oder die Titration ist generell nicht in der Lage, Variationen des Amingehaltes bei unterschiedlichen Beladungen zu erfassen. Dafür spricht die geringe Variation der bestimmten Werte zwischen 0,278 und 0,248 g MEA g⁻¹, die sich auch allein durch die Verdünnung mit nachgeführtem Wasser erklären lässt. Auch der bei der Herstellung der Lösung festgestellte Minderbefund von 2 %-Punkten gegenüber der Einwaage erfordert eine Überarbeitung der acidimetrischen Titration zur Bestimmung des Amingehaltes.

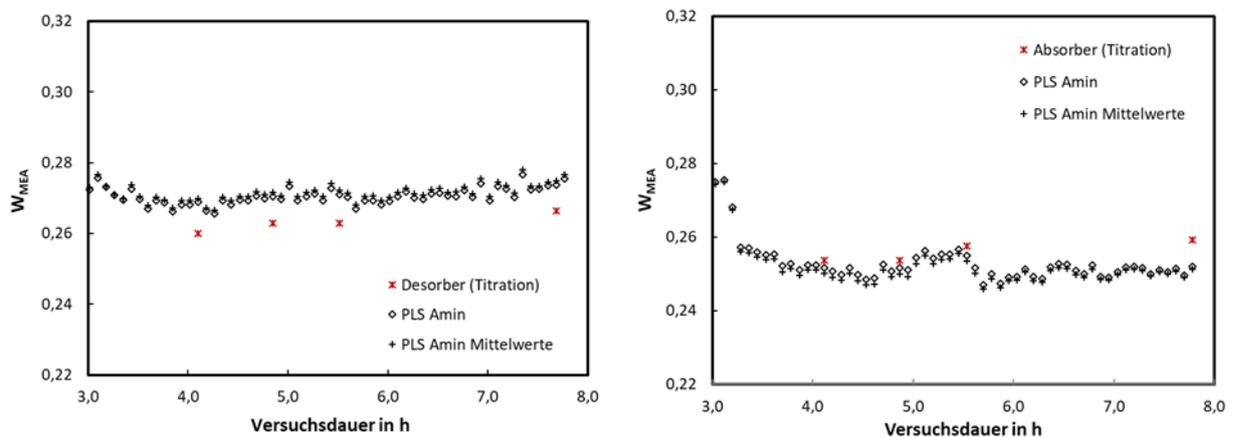


Abbildung 66: Amingehalt im Ein- und Auslauf des Absorbers – Vergleich mit Laborergebnissen (3. Versuchstag)

Die Untersuchungen am Gaswäscher zeigen, dass sich mit den inline aufgezeichneten Raman-Spektren durch alle Kalibriermodelle der zeitliche Verlauf von Amingehalt und Beladung verfolgen lässt. Auswirkungen einer veränderten Betriebsführung eines Gaswäschers können damit unmittelbar erfasst werden.

Ferner zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der PLS-Modelle aus den Mittelwert-Spektren mit denen der PLS-Modelle aus den Einzelspektren, so dass voraussichtlich die Anzahl an Raman-Spektren für die Entwicklung eines robusten PLS-Kalibriermodells signifikant reduziert werden kann.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und einer kritischen Diskussion der angewandten Methoden unterzogen. Daraus leitet sich der Ausblick auf weiterführende Untersuchungen ab.

5.1. Zusammenfassende Darstellung der erzielten Ergebnisse

Durch die Untersuchung von Raman-Spektren unterschiedlicher Komponenten des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ sowie des Reaktionsverlaufs von CO₂ in wässrigen MEA-Lösungen konnten charakteristische Raman-Banden experimentell nachgewiesen werden und eine weitgehende Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur gezeigt werden. Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts ist der Spektrenbereich zwischen 400 und 1.800 cm⁻¹ besonders gut geeignet. Um eine Übertragbarkeit der Kalibriermodelle auf unterschiedliche Messketten zu ermöglichen, wird der betrachtete Wellenzahlenbereich weiter auf 780 bis 1.800 cm⁻¹ eingegrenzt.

Für die Kalibriermodelle werden ausschließlich Raman-Spektren verwendet, die im thermodynamischen Gleichgewicht im ruhenden Fluid aufgenommen werden. Daher werden die Einflüsse aus dem stationären Fließprozess in einem Gaswäscher auf die Spektren zunächst experimentell an einer Technikumsanlage und im Labor analysiert. Zur Elimination von Einflüssen auf die Raman-Spektren, die nicht unmittelbar mit der Konzentration der Analyten zusammenhängen, wird eine Vorverarbeitung der Spektren entwickelt. Diese ist zur Kompensation von Einflüssen durch den stationären Fließprozess, von Streuzentren, unterschiedlicher Messketten- und Messpositionen sowie Fluid-Temperaturen geeignet. Damit ist eine Anwendung der im Labor entwickelten Kalibriermodelle auf inline aufgezeichnete Raman-Spektren an den ausgewählten Positionen im Waschmittelkreislauf aussichtsreich.

Zur quantitativen Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung werden Kalibrierfunktionen für die CO₂-Beladung, den Amingehalt und einzelne Spezies entwickelt. Hierfür wird die Zusammensetzung der Flüssigphase während der Spektrenaufzeichnung benötigt.

Die Waschmittelzusammensetzung wird aus der Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts des ternären Waschmittelsystems MEA-H₂O-CO₂ in einem Flash-Behälter unter Verwendung des speziellen Datensets KEMEA in AspenPlus™ ermittelt. Ausgehend von der Massenbilanz um einen Rührkesselreaktor und den gemessenen Zustandsgrößen Druck und Temperatur können alle relevanten Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Flüssigphase im System MEA-H₂O-CO₂ bestimmt werden. Dabei werden das eNRTL Modell in AspenPlus™ und die dort zur Regression verwendeten Daten sowie physikalischen Modelle verwendet. Zur Validierung der thermodynamischen Modellierung werden die vorhergesagten Daten für die Dichte und den CO₂-Partialdruck mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Dabei ergibt sich, dass die Dichte der Flüssigphase bei hohen Beladungen durch das eNRTL-Modell überschätzt wird. Bis zu einer Beladung von 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA wird der CO₂-Partialdruck gegenüber experimentellen Daten in der Regel zu niedrig bestimmt. Allerdings zeigen auch die publizierten experimentellen Daten große Abweichungen.

Die Kalibriermodelle für MEA-H₂O-CO₂ basierend auf multivariaten Methoden wie der Partial-Least-Squares-Regression (PLS-R) werden mit der Software Unscrambler™ (Version 10.2) erstellt. Die Kalibriermodelle decken den typischen Arbeitsbereich eines Gaswäschers ab und umfassen die CO₂-Beladungen α von 0 bis 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA für unterschiedliche MEA-Konzentrationen (0,25 bis 0,35 g MEA g⁻¹).

Mit Hilfe von Speziesmodellen für den quantitativen Nachweis der ionischen Spezies MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻ im Waschmittel können die Reaktionen detailliert verfolgt und ein vertieftes Prozessverständnis über die Einflussfaktoren auf die CO₂-Absorption erzielt werden.

Da die Spezieskonzentrationen über die komplexen Reaktionen im System MEA-H₂O-CO₂ miteinander korrelieren, wird ein PLS-Modell (PLS2 Modell Spezies) für die gleichzeitige Vorhersage der Konzentrationen

aller vier Hauptspezies (MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻) entwickelt. Allerdings zeigen die erzielten Vorhersagen bei den Spezies MEACOO⁻ und HCO₃⁻ eine geringe Übereinstimmung mit der Referenz.

Mit PLS-Modellen, welche für jede Spezieskonzentration den Zusammenhang mit den Spektren separat beschreiben, gelingt eine bessere Vorhersage. Für jede der Hauptspezies wird ein PLS-Modell (PLS 1 Modelle MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ und HCO₃⁻) erstellt. Die Vorhersagefehler sind gering und ermöglichen eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung. Die Messungenauigkeit beträgt für alle Spezies weniger als $\pm 5\%$ vom Endwert der gültigen Kalibration.

Während im erweiterten Arbeitsbereich eines Gaswäschers (0,15 bis zu 0,6 mol CO₂ mol⁻¹ MEA) die Vorhersage der Speziesverteilung aus den Raman-Spektren eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten zeigt, können bei niedrigen Beladungen α zwischen 0 und 0,15 mol CO₂ mol⁻¹ MEA größere Abweichungen auftreten. Dort gelingt teilweise die Trennung zwischen MEA, MEAH⁺ und MEACOO⁻ nicht, da die Raman-Spektren im Fingerprintbereich nur geringe Unterschiede aufweisen. Zur Analyse unbeladener oder nur gering beladener wässriger MEA-Lösungen ist der Bereich ab 2.400 cm⁻¹ besser geeignet.

Für die Anwendung als Prozessanalytik beim Betrieb eines realen Gaswäschers sind oft keine detaillierten Angaben zur Speziesverteilung notwendig. Dort werden der Amingehalt w_{MEA} und die CO₂-Beladung α benötigt. Entsprechend sind Kalibriermodelle für diese beiden Messgrößen erstellt worden. Die PLS1 Modelle für den Amingehalt sowie die Beladung beschreiben den Zusammenhang zwischen den relevanten Bereichen in den Raman-Spektren und der Konzentration der Messgrößen. Das mittlere Vorhersageintervall beträgt für den Amingehalt $\pm 0,003$ g MEA g⁻¹ bzw. $\pm 0,009$ mol CO₂ mol⁻¹ MEA für die Beladung.

Entwickelt werden auch Kalibriermodelle unter Verwendung eines deutlich reduzierten Umfangs an Raman-Spektren. Hierzu werden Mittelwert-Spektren aus den für jede Probe mehrfach aufgezeichneten Raman-Spektren gebildet und für die Entwicklung von Kalibriermodellen für den Amingehalt und die Beladung verwendet. Es zeigt sich, dass auch mit einem deutlich geringeren Umfang an Raman-Spektren leistungsfähige Kalibriermodelle möglich sind, sofern der erforderliche Anwendungsbereich der Kalibration vollständig abgedeckt ist und die Raman-Spektren nur ein geringes Rauschen aufweisen. Das mittlere Vorhersageintervall für den Amingehalt beträgt 0,003 g MEA g⁻¹ und für die Beladung 0,01 mol CO₂ mol⁻¹ MEA.

Damit stehen insgesamt neun PLS-Modelle für die gemeinsame oder separate Prognose der vier Hauptspezies sowie für die Bestimmung von Amingehalt und CO₂-Beladung zur Verfügung.

Die Untersuchungen am Gaswäscher zeigen, dass sich mit den inline aufgezeichneten Raman-Spektren durch die PLS-Modelle der zeitliche Verlauf von Amingehalt und Beladung verfolgen lässt. Auswirkungen einer veränderten Betriebsführung eines Gaswäschers können damit unmittelbar erfasst werden. Ferner zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der PLS-Modelle aus den Mittelwert-Spektren mit denen der PLS-Modelle aus den Einzelspektren, so dass voraussichtlich die Anzahl an Raman-Spektren für die Entwicklung eines robusten PLS-Kalibriermodells signifikant reduziert werden kann.

Bei der Anwendung der Kalibriermodelle auf im Technikum aufgezeichnete Raman-Spektren zeigt sich gegenüber den Vorhersagen für in den Rührkesselreaktoren aufgezeichneten Spektren tendenziell ein größeres Vorhersageintervall, d. h. eine größere Messunsicherheit. Dies ist ein Hinweis darauf, dass weitere Einflüsse im realen Absorptionsprozess auftreten, die durch die Kalibriermodelle noch nicht erfasst sind. Dies kann auf einen Einfluss durch die Temperatur des Waschmittels, das Auftreten von Streuzentren (Gasblasen, Partikel) oder Verfärbungen des Waschmittels zurückzuführen sein.

Aufgrund der verwendeten Messkette mit einem optischen Fenster aus künstlichem Saphir treten in allen Raman-Spektren charakteristische Saphirbanden auf. Die Raman-Banden des künstlichen Saphirs zeigen eine lineare Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen mit steigender Temperatur sowie eine konstante stoffspezifische Wellenzahlabweichung durch das untersuchte Fluid. Da keine ausreichende Basis experimenteller Daten zur Validierung der gefundenen Zusammenhänge vorliegt, sind für eine Bestätigung der

Allgemeingültigkeit sowie den Transfer auf unterschiedliche Messketten und Waschmittel weitere Untersuchungen notwendig.

Die untersuchten Waschmittellösungen haben Brechzahlen zwischen 1,366 und 1,415 und definieren damit die Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle. Innerhalb der Anwendungsgrenzen kann auf eine Korrektur des Einflusses der Brechzahl auf die Intensität verzichtet werden.

Für die Überprüfung der Anwendbarkeit der Kalibriermodelle in einem Gaswäscher z.B. bei abweichenden Temperaturen, kann die empirische Korrelation von Gladstone-Dale angewandt werden. Wird diese auf die in den Kalibriermodellen verwendeten Waschmittellösungen angewandt, so ergibt sich eine mittlere Abweichung gegenüber Literaturdaten von -0,03 % und unterstreicht die sehr gute Übereinstimmung dieser Korrelation mit experimentellen Daten für das Stoffsystem MEA-H₂O-CO₂.

Die Gladstone-Dale-Korrelation wird in dieser Arbeit genutzt, um die Brechzahlen des Waschmittels unter erhöhten Waschmitteltemperaturen zu bestimmen. Dabei ergibt sich mit zunehmender Temperatur eine signifikante Abnahme der Brechzahl des beladenen Waschmittels. Bei 60 °C nimmt die Brechzahl mit zunehmender Beladung von 1,366 auf 1,361 ab, so dass die Brechzahlen der Waschmittellösung mit 30 % Massenanteil MEA bei 60 °C bereits außerhalb der Anwendungsgrenzen der Kalibriermodelle liegen. Damit sind die beobachteten Abweichungen bei der Anwendung der Kalibriermodelle an einem realen Wäscher zu erklären, die sich in einem größeren Vorhersageintervall, d.h. einer größeren Messunsicherheit der Vorhersagen, zeigen. Hier sollte eine Intensitätskorrektur angewendet werden.

Für eine Intensitätskorrektur werden allerdings die Brechzahlen reaktiver Medien unbekannter Zusammensetzung benötigt. Hierfür wäre eine Bestimmung unmittelbar aus den aufgezeichneten Raman-Spektren vorteilhaft, da die experimentelle Bestimmung von Brechzahlen und weiterer Stoffdaten reaktiver Fluide für die Anwendung der Gladstone-Dale-Korrelation aufwändig ist. Sofern sie nicht durch Raman-Banden von Fluidbestandteilen überlagert sind, zeigen die Intensitäten der Raman-Banden des Saphirs bei 418, 578 und 751 cm⁻¹ bei der Analyse von Fluiden bekannter Brechzahl einen linearen Zusammenhang. Auf Grundlage der in der Literatur verfügbaren Daten kann für das untersuchte Waschmittel gezeigt werden, dass die Intensität der Raman-Banden des Saphirs voraussichtlich zur Bestimmung der Brechzahl unter Prozessbedingungen genutzt werden kann. Allerdings reicht die verfügbare Datenbasis zu Brechzahlen nicht aus, die Allgemeingültigkeit des Zusammenhangs zu belegen und eine Methode zur Intensitätskorrektur zu entwickeln. Hierfür sind weitere Entwicklungsarbeiten erforderlich.

5.2. Kritische Diskussion der Arbeit

Zur Bestimmung von Stoffdaten wie der Fluidichte sowie der Waschmittelzusammensetzung kommt das Datenset KEMEA in AspenPlus™ zum Einsatz. Das Datenset KEMEA ist ein Modul für das Amin MEA und umfasst die erforderlichen Daten zur Beschreibung des Waschmittels als Elektrolyt sowie der Reaktionskinetik von CO₂ in der Flüssigphase. Es ist anwendbar für MEA-Konzentrationen bis 0,5 g g⁻¹ sowie Temperaturen bis 120 °C. Dabei werden das Elektrolyt-NRTL Modells in AspenPlus™ und die dort zur Regression verwendeten Daten sowie physikalischen Modelle verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die Erhebung von Stoffdaten z. B. zur Dichte und zum CO₂-Partialdruck für die untersuchten Waschmittellösungen verzichtet. Da auch in der Fachliteratur in der Regel nur Daten für MEA-0,3 g MEA g⁻¹ und bei CO₂-Beladungen bis 0,5 mol CO₂ mol⁻¹ MEA publiziert sind, kann die Gültigkeit der Vorhersageergebnisse nur in einem eingeschränkten Umfang überprüft werden.

Der Modelldokumentation (Aspen Technology, Inc. 2014) ist zu entnehmen, dass die Wechselwirkungsparameter für MEA und H₂O sowie für die ionischen Spezies (Elektrolyte) an Literaturdaten von (Kapadi et al. 2002) bzw. (Weiland 1996) angepasst werden. Auf Basis von Stoffdaten werden auch die Wechselwirkungsparameter des eNRTL Modells geschätzt. Daher ließen sich die Vorhersageergebnisse durch die

Schätzung von Wechselwirkungsparametern basierend auf Stoffdaten von MEA-H₂O-CO₂ bei höheren Beladungen voraussichtlich optimieren. Die experimentelle Ermittlung von Stoffdaten, die Überprüfung der Gültigkeit der in Kapitel 2.1.3 angegebenen Korrelationen sowie die Anpassung von Wechselwirkungsparametern des Elektrolyt-NRTL-Modells sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Das eingesetzte eNRTL-Modell ist wie andere Aktivitätskoeffizienten-Modelle (UNIQUAC, Pitzer) zur Beschreibung des VLE bei unterschiedlichen Temperaturen geeignet, und wird daher häufig in Prozesssimulationen von wässrigen Aminlösungen bei der Reaktion mit CO₂ eingesetzt. Das nicht-ideale chemische Verhalten bei hohen Ionenstärken wird über komplexe Aktivitätskoeffizienten-Modelle beschrieben, für die zahlreiche Parameter aus Stoffdaten, gemessen bei bestimmten Bedingungen des Waschmittels (Zusammensetzung, Druck, Temperatur), abgeleitet werden müssen. Diese abgeleiteten Parameter haben oft keine unmittelbare physikalische Bedeutung und die Extrapolation auf abweichende Bedingungen ist nicht möglich.

Generell bleibt festzuhalten, dass für die Entwicklung von Kalibriermodellen für das jeweilige Waschmittel oder Waschmittelgemisch Aktivitätskoeffizienten-Modelle vorliegen müssen, um den in dieser Arbeit beschriebenen Ansatz zur Bestimmung der tatsächlichen Waschmittelzusammensetzung anzuwenden. Dies ist bei Waschmittelblends und proprietären Waschmitteln nicht in jedem Fall möglich, insbesondere, wenn die benötigten Stoffdaten nicht verfügbar sind. Auch der Einfluss von Degradationsprodukten, Entschäumungsmitteln und Korrosionsinhibitoren im Waschmittel lässt sich durch den in dieser Arbeit beschriebenen Ansatz nicht berücksichtigen.

Die Entwicklung eines Messverfahrens zur Quantifizierung der CO₂-Absorption in Alkanolaminen wird am Beispiel des Stoffsystems MEA-H₂O-CO₂ beschrieben, da dieses für die CO₂-Abscheidung aus Abgasen mit moderaten CO₂-Konzentrationen als Referenzwaschmittel gilt. Entsprechend ist hier die Datenbasis besonders umfangreich. Dabei werden die Parameter einer CO₂-Abscheidung von anderen Waschmitteln in der Regel mit denen einer 0,3 g MEA g⁻¹ Lösung verglichen. Es ergeben sich für alternative Waschmittellösungen wie z.B. eine wässrige Lösung mit Piperazin (PZ) und 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP) sowie unterschiedliche proprietäre Waschmittellösungen (BASF Oase Blue™, Fluor Econamine FG Plus, Mitsubishi KS-1™ bzw. KS-21™ oder Shell Cansolv® DC-201) oft deutlich bessere Eigenschaften hinsichtlich spezifischem Energiebedarf, Degradationsneigung, Toxizität und Flüchtigkeit. Daher werden in aktuellen Carbon Capture-Projekten in der Regel kommerzielle Waschmittel eingesetzt. Dabei handelt es sich teilweise um Waschmittelblends bekannter Zusammensetzung, für die aber nur in Einzelfällen entsprechende Datensets in Simulationsumgebungen wie AspenPlus™ vorliegen. Bei vielen kommerziellen Waschmitteln ist die genaue Zusammensetzung und damit der Reaktionsverlauf bei der CO₂-Absorption nicht bekannt, so dass in diesem Fall eine andere Methode zur Beschreibung der Waschmittelzusammensetzung erforderlich ist.

Die Raman-Spektren für die Kalibriermodelle werden bei der sukzessiven Beladung von wässrigen MEA-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit CO₂ aufgezeichnet. Dabei ergibt sich z. B. bei den 559 Kalibrierproben für das PLS1 Modell für die Beladung eine ungleichmäßige Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen (siehe Abbildung 67 links). Festgestellt werden ferner große Unterschiede beim Vorhersageintervall der Validierungsproben. Der Betrag des Vorhersageintervalls ist für je eine der Validierungsproben in den 38 Konzentrationsstufen in Abbildung 67 rechts dargestellt. Dabei zeigt sich unter anderem, dass die Vorhersagen für Raman-Spektren von beladenen Proben im Bereich 0,3 bis 0,45 mol CO₂ mol⁻¹ MEA ein größeres Vorhersageintervall aufweisen als im Bereich 0,1 bis 0,2 mol CO₂ mol⁻¹ MEA. Das Vorhersageintervall einer Probe beschreibt den Abstand vom Mittelpunkt des verwendeten Kalibriermodells, so dass der Abstand der Proben mit einem großen Vorhersageintervall zum Mittelpunkt des Kalibriermodells reduziert werden sollte. Da sich bei der Anwendung der PLS-Modelle aus Mittelwertspektren gezeigt hat, dass leistungsfähige Kalibriermodelle auch mit ei-

nem deutlich reduzierten Umfang an Komponenten (Proben) erstellt werden können, können die vorhandenen PLS-Modelle voraussichtlich durch eine selektive Reduktion des Umfangs an Kalibrierspektren optimiert werden. Wie aus Abbildung 67 jedoch auch zu erkennen ist, korrespondiert die Häufigkeit der Referenzwerte einer bestimmten Konzentration nicht unmittelbar mit dem Vorhersageintervall in dem entsprechenden Konzentrationsbereich. Der Mittelpunkt des Kalibriermodells entspricht nicht dem Konzentrationsmittelwert des Kalibriermodells (hier $0,325 \text{ mol CO}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ MEA}$).

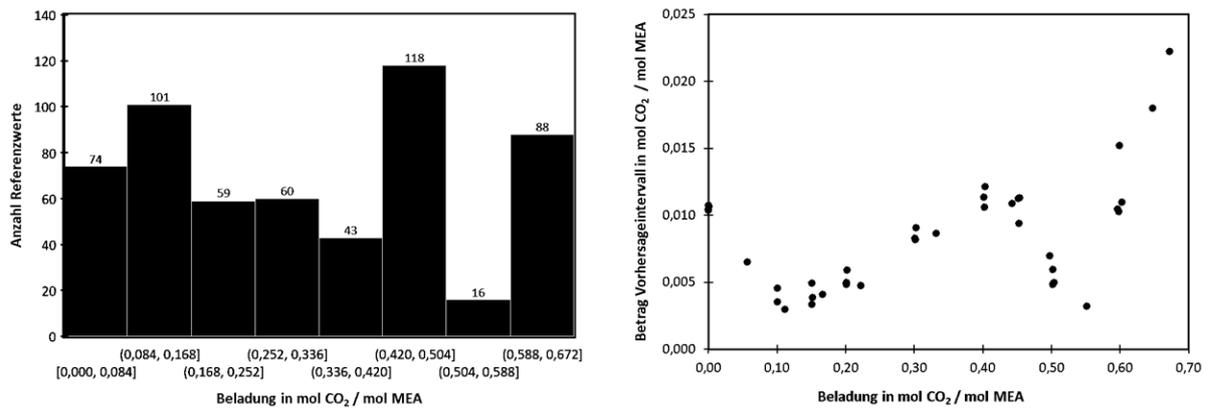


Abbildung 67: Häufigkeitsverteilung (links) Kalibrierproben und Vorhersageintervall Validierproben(rechts)

Bei der Aufzeichnung von Raman-Spektren im Rührkesselreaktor am Lehrstuhl Thermische Verfahrenstechnik werden aufgrund der schlechten Homogenisierung der Waschmittellösung keine Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur durchgeführt. Für diese Untersuchungen ist die Laborapparatur am IUTA geeignet, die über einen Überkopf-Rührer verfügt. Allerdings steht dort keine Gegenkühlung zur Verfügung, so dass die Waschmitteltemperatur erst ab $70 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt eingestellt werden kann. Das Reaktorvolumen beträgt nur ca. 500 ml und wird zum Teil durch den Rührer und die Raman-Sonde ($\varnothing 0,5 \text{ ''}$) eingenommen. Aus diesem Grund ist das Volumen der Gasphase im Reaktor sehr gering und es können nur geringe Mengen an CO₂ dosiert werden. Da die Gleichgewichtseinstellung unter diesen Bedingungen sehr zeitaufwendig ist, liegen nur wenige Untersuchungen mit MEA-H₂O-CO₂ an der Laboranlage des IUTA vor. In Zukunft ist die Ergänzung der Anlage um eine Gegenkühlung für den Temperaturbereich ab $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Einbau einer kleiner dimensionierten Raman-Sonde vorgesehen.

Die Nachweis- sowie die Bestimmungsgrenze sind bei der Bewertung von Analysenverfahren, insbesondere beim Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Überprüfung von Grenzwerten, relevant. Sie sind jeweils repräsentativ für die konkreten Bedingungen bei der Kalibrierung (Kalibrierbereich, Anzahl der Kalibrierproben, Messunsicherheit der Referenzmessung etc.). Da für die betrachtete Applikation keine Grenz- oder Richtwerte überwacht werden müssen und kein Vergleich der Leistungsfähigkeit von unterschiedlichen Messverfahren unter identischen Messbedingungen angestrebt wird, wird auf die Bestimmung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze verzichtet. Aus diesem Grund kann das Nachweisvermögen der Raman-Spektroskopie nicht beurteilt werden.

5.3. Ausblick

Insbesondere der hohe thermische Energiebedarf zur Regeneration des Waschmittels macht die Integration einer CO₂-Wäsche hinter unterschiedlichen Produktionsanlagen zu einer Herausforderung. Der spezifische Energiebedarf einer Gaswäsche zur Abscheidung von CO₂ aus dem Abgas einer Produktionsanlage lässt sich durch unterschiedliche Maßnahmen senken. Neben dem Waschmittel und einer optimierten Integration aller verfügbaren Energieströme, hat auch die Prozessführung einen wesentlichen Einfluss.

Die Maßnahmen zur Optimierung der Prozessführung führen jedoch dazu, dass der Betrieb einer Gaswäsche zunehmend komplex wird und Auswirkungen der Betriebsführung auf die CO₂-Abscheidung ohne weitere Informationen über den aktuellen Zustand des Waschmittels an unterschiedlichen Positionen im Waschmittelkreislauf nur schwer zu beurteilen sind. Eine Inline-Analytik des Waschmittels ist vor allem bei der erforderlichen energetischen Optimierung von CO₂-Gaswäschen an den unterschiedlichen Industriestandorten mit variierenden und teilweise fluktuierenden Abgasparameter relevant.

Die entwickelte in situ Analytik basierend auf Raman-Spektroskopie ermöglicht die zeitlich aufgelöste Beobachtung der Vorgänge in wässrigen Lösungen von Alkanolaminen während der Reaktionen mit CO₂ und eröffnet damit die Möglichkeit zur Beurteilung von Maßnahmen zur Prozessoptimierung. Durch die zeitgleiche Bestimmung der Waschmittelzusammensetzung an verschiedenen Positionen im Waschmittelkreislauf können die Auswirkungen variabler Betriebsbedingungen einer Gaswäsche unmittelbar beobachtet werden.

Zusammen mit den Daten aus dem Prozessleitsystem (Temperaturen, Drücke und Massenströme) sowie Wärmemengenmessungen lassen sich damit Zusammenhänge zwischen der CO₂-Abscheidung, der Waschmittelzusammensetzung und dem Energiebedarf zur Waschmittelregeneration ermitteln und Regeln für einen energieeffizienten Betrieb eines Gaswäschers ableiten.

Hierfür sind weitere Arbeiten zur

- Entwicklung von Kalibriermodelle für andere Waschmittel und Waschmittelblends
- experimentellen Ermittlung von Stoffdaten für die Validierung und Erweiterung von thermodynamischen Modellen
- Untersuchung der Einflüsse des Fluids auf die Saphirbanden
- Entwicklung und Validierung einer vereinfachten Methode zur Kalibration und
- Anwendbarkeit unter realen Betriebsbedingungen mit degradiertem Waschmittel

erforderlich. Mögliche Anwendungsgebiete sind

- die Erst-Inbetriebnahme einer CO₂-Wäsche
- die Wieder-Inbetriebnahme einer CO₂-Wäsche nach Wechsel des Waschmittels
- Machbarkeitsstudien mit mobilen Versuchsanlagen an unterschiedlichen Standorten sowie
- die Bewertung von Umbaumaßnahmen an einer bestehenden CO₂-Wäsche.

Literaturverzeichnis

- Aboudheir, Ahmed; Tontiwachwuthikul, Paitoon; et al. (2003): Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. In: *Chemical Engineering Science* 58, S. 5195–5210. DOI: 10.1016/j.ces.2003.08.014.
- Abreu, Miguel; Rochelle, Gary (2021): Heat Exchanger Performance in Pilot Plant Testing of Piperazine with the Advanced Stripper™. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3819287.
- Adar, Fran (2014): Raman Spectra of Metal Oxides. Molecular Spectroscopy Workbench. Hg. v. HORIBA.
- Adeyemi, Idowu Azeez; Abu-Zahra, Mohammad R. M.; Al Nashef, Inas M. (2021): Thermal Behavior of Alkanolamine-Based Deep Eutectic Solvents: Towards Carbon Dioxide Capture Applications. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3815573.
- Al-Ghawas, Hani A.; Hagewiesche, Daniel P.; Ruiz-Ibanez, Gabriel; Sandall, Orville C. (1989): Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. In: *J. Chem. Eng. Data* 34 (4), S. 385–391. DOI: 10.1021/je00058a004.
- Alkhatib, Ismail I.I.; Abu-Zahra, Mohammad R. M.; Vega, Lourdes F. (2021): Screening Tool for Water-Free and Water-Lean Amine-Based Solvents for CO₂ Capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3819211.
- Alper, E. (1990): Kinetics of reactions of carbon dioxide with diglycolamine and morpholine. In: *Chemical Engineering Journal* 44, S. 107–111.
- Alsmeyer, Frank; Koß, Hans-Jürgen; Marquardt, Wolfgang (2004): Indirect spectral hard modeling for the analysis of reactive and interacting mixtures. In: *Applied Spectroscopy* 58 (8), S. 975–985. DOI: 10.1366/0003702041655368.
- Amine Best Practices Group (2007): Amine Basic Practices Guidelines.
- Amundsen, Trine G.; Øi, Lars E.; Eimer, Dag A. (2009): Density and Viscosity of Monoethanolamine + Water + Carbon Dioxide from (25 to 80) °C. In: *J. Chem. Eng. Data* 54 (11), S. 3096–3100. DOI: 10.1021/je900188m.
- Apaiyakul, Rattapanorn; Jiratananon, Ratana; Tontiwachwuthikul, Paitoon; Sema, Teerawat (2021): CO₂ Absorption Capacity of Novel AMP-MPDL Solvent. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3821378.
- Arachchige, Udara; Singh, Bhupendra; Prajapati, Kishan; Melaaen, Morten C. (2019): Dynamic Viscosity of Partially Carbonated Aqueous Monoethanolamine (MEA) from (20 to 150) °C. In: *2578-2010* 2 (2). DOI: 10.24294/ace.v1i2.660.
- Aronu, Ugochukwu E. (2009): Activity Coefficient Calculation for Binary Systems Using UNIQUAC. *Advanced Thermodynamics: With Application to Phase and Reaction Equilibria*.
- Aronu, Ugochukwu E.; Ghondal, Shahla; Hessen, Erik T.; Haug-Warberg, Tore; Hartono, Ardi; Hoff, Karl A.; Svendsen, Hallvard F. (2011a): Equilibrium in the H₂O-MEA-CO₂ system: new data and modeling.
- Aronu, Ugochukwu E.; Gondal, Shahla; Hessen, Erik T.; Haug-Warberg, Tore; Hartono, Ardi; Hoff, Karl A.; Svendsen, Hallvard F. (2011b): Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework. In: *Chemical Engineering Science* 66 (24), S. 6393–6406. DOI: 10.1016/j.ces.2011.08.042.
- Aronu, Ugochukwu E.; Hjarbo, Kai; Chikukwa, Actor; Kim, Inna; Tobiesen, Andrew; Mejdell, Thor (2019): Learnings from Pilot Plant Test of a Precipitating Process for CO₂ Scrubbing from Flue Gas. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365582.
- Aronu, Ugochukwu E.; Svendsen, Hallvard F.; Hoff, Karl Anders; Juliussen, Olav (2009): Solvent selection for carbon dioxide absorption. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 1051–1057. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.139.
- Aspen Technology, Inc. (2013): Aspen Physical Property System. Physical Property Methods. Version V8.4. Burlington, MA, USA.
- Aspen Technology, Inc. (2014): Aspen Plus. Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus.

- Aspen Technology, Inc. (2022a): Aspen Plus Help. V 14. Online verfügbar unter <http://www.aspentech.com>, zuletzt aktualisiert am 27.10.2022.
- Aspen Technology, Inc. (Hg.) (2022b): Aspen Unscrambler Help. Version 14.
- Austgen, David M.; Rochelle, Gary T.; Chen, Chau-Chyun (1991a): Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. 2. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 30 (3), S. 543–555.
- Austgen, David M.; Rochelle, Gary T.; Chen, Chau-Chyun (1991b): Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems. Representation of H₂S and CO₂ Solubility in Aqueous MDEA and CO₂ Solubility in Aqueous Mixtures of MDEA with MEA or DEA. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, S. 543–555.
- Austgen, David M.; Rochelle, Gary T.; Peng, Xiao; Chen, Chau-Chyun (1989): Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (7), S. 1060–1073.
- Ayoub, Muhammad; Mahmood, Syed Mohammad; Ahmad, Waseem; Ullah, Sami; Ahmad, Mushtaq; Zafar, Muhammad et al. (2018): Carbon Dioxide CO₂ Capture Using Amino Acid Salt Solution. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 1123, S. 12054. DOI: 10.1088/1742-6596/1123/1/012054.
- Baehr, Hans Dieter; Stephan, Karl (2010): Wärme- und Stoffübertragung. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Behr, Arno; Agar, David W.; Jörissen, Jakob; Vorholt, Andreas J. (2016): Einführung in die Technische Chemie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Benquet, Christophe; Knarvik, Anette Beate Nesse; Gjernes, Erik; Hvidsten, Odd Arne; Romslo Kleppe, Eirik; Akhter, Sundus (2021): First Process Results and Operational Experience with CESAR1 Solvent at TCM with High Capture Rates (ALIGN-CCUS Project). In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3814712.
- Beumers, Peter (2019): Physikalisch Basierte Modelle zur Auswertung von Raman Spektren. Dissertation. Aachen.
- Beumers, Peter; Brands, Thorsten; Koß, Hans-Jürgen; Bardow, André (2016): Model-free calibration of Raman measurements of reactive systems: Application to monoethanolamine/water/CO₂. In: *Fluid Phase Equilibria* 424, S. 52–57. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.10.004.
- BIEG (2017): Datenblatt Saphir. Hg. v. Badische Industrie-Edelstein Gesellschaft mbH. Online verfügbar unter https://www.bieg-elzach.de/sites/default/files/content/downloads/datenblatt_saphir_de_0.pdf, zuletzt geprüft am 16.06.2023.
- Bishnoi, Sanjay (2000): Carbon Dioxide Absorption and Solution Equilibrium in Piperazine Activated Methyl-diethanolamine. Dissertation. The University of Texas, Austin.
- Bishnoi, Sanjay; Rochelle, Gary T. (2000): Physical and chemical solubility of carbon dioxide in aqueous methyl-diethanolamine. In: *Fluid Phase Equilibria* 168, S. 241–258.
- Bishnoi, Sanjay; Rochelle, Gary T. (2002): Thermodynamics of Piperazine/Methyl-diethanolamine/Water/Carbon Dioxide. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (3), S. 604–612. DOI: 10.1021/ie0103106.
- Blauwhoff, P.M.M.; Versteeg, G. F.; van Swaaij, W.P.M. (1983): A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. In: *Chemical Engineering Science* 38 (9), S. 1411–1429. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80077-3.
- Böttlinger, Wolfram (2005): NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktivabsorption von Kohlendioxid in wässrigen Aminlösungen. Dissertation.
- Böttlinger, Wolfram; Maiwald, Michael; Hasse, Hans (2008): Online NMR spectroscopic study of species distribution in MEA–H₂O–CO₂ and DEA–H₂O–CO₂. In: *Fluid Phase Equilibria* 263 (2), S. 131–143. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.09.017.
- Boyd, Robert W. (2007): Nonlinear Optics. Third Edition. Rochester, New York: AP.

Braakhuis, Lucas; Høisæter, Karen Karolina; Knuutila, Hanna K. (2022): Modeling the Formation of Degradation Compounds during Thermal Degradation of MEA. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* Online verfügbar unter <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04496>.

Brigman, Natasha; Shah, Muhammad I.; Falk-Pedersen, Olav; Cents, Toine; Smith, Vian; Cazenove, Thomas de et al. (2014): Results of Amine Plant Operations from 30 wt% and 40 wt% Aqueous MEA Testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. In: *Energy Procedia* 63, S. 6012–6022. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.635.

Bronkhorst HIGH-TECH (2013): EL-FLOW. Digitale thermische Massedurchflussmesser und -regler für Gase.

Brunsgaard Hansen, S.; Berg, R. W.; Stenby, E. H. (2002): How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands, ν_3 and $2\nu_2$. In: *J. Raman Spectrosc.* 33 (3), S. 160–164. DOI: 10.1002/jrs.813.

CAMO Process AS (2001): The Unscrambler User Guide.

CAMO Process AS (2006): The Unscrambler Tutorials.

Caplow, M. (1968): Kinetics of carbamate formation and breakdown. In: *Journal of American Chemical Society* 90, S. 6795–6803.

Carey, David M.; Korenowski, Gerald M. (1998): Measurement of the Raman spectrum of liquid water. In: *The Journal of chemical physics* 108 (7), S. 2669–2675. DOI: 10.1063/1.475659.

Carlson, St., Canter, J., Jenkins, J. (2001): Canadian Gas Treating Solvent Quality Control -. Unique Challenges. Hg. v. CCR Technologies Ltd.

Carson, J. K., Marsh, K. N., Mather, A. E. (2000): Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine) at T = 298,15 K. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 32, S. 1285–1296.

Chen, C., Evans, L. B. (1986): A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. In: *AIChE Journal* 32, S. 444–454.

Chou, I-Ming (2015): Calibration of Raman shifts of cyclohexane for quantitative analyses of methane density in natural and synthetic fluid inclusions. In: *J. Raman Spectrosc.* 46 (10), S. 987–988. DOI: 10.1002/jrs.4643.

Chowdhury, Firoz Alam Chowdhury; Goto, Kazuya; Yamada, Hidetaka; Matsuzaki, Yoichi; Onoda, Masami (2019): A Guide to Evaluate Non-Aqueous Solvents and Amine Absorbent Structures for Post-Combustion CO₂ Capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365650.

Chowdhury, Firoz Alam Chowdhury; Yamada, Hidetaka; Goto, Kazuya; Yamamoto, Shin; Matsuzaki, Yoichi (2021): Guide to evaluate low viscous non-aqueous solvent for post-combustion CO₂ capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3811973.

Christensen, S. P., Christensen, J. J., Izatt, R. M. (1986): Enthalpies of solution of carbon dioxide in aqueous diglycolamine solutions. In: *Thermochimica Acta* 106, S. 241–251.

Closmann, Fred; Rochelle, Gary; Gao, Tianyu; Suresh Babu, Athreya; Abreu, Miguel; Drewry, Benjamin (2021): FEED for Piperazine with the Advanced Stripperr™ on NGCC at Denver City, Texas. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3819272.

Da Silva, E. F.; Hoff, K. A. and Svendsen, H. F. (2009): Can we improve upon MEA as a solvent for CO₂ capture? GHGT - 9. In: *Energy Procedia*.

Da Silva, Eirik F.; Svendsen, Hallvard F.: Chemistry of Solvents for CO₂ Capture.

Danckwerts, P. V. (1979): The reaction of CO₂ with ethanolamines. In: *Chemical Engineering Science* 34 (4), S. 443–446. DOI: 10.1016/0009-2509(79)85087-3.

Dang, Hongyi; Rochelle, Gary T. (2001): CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine / Piperazine / Water. Prepared for presentation at the First National Conference on Carbon Sequestration.

- Davis, Jason; Rochelle, Gary (2009): Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 327–333. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.045.
- Dean, J. A. (1999): Lange's Handbook of Chemistry. 15. Aufl. New York: McGraw Hill.
- Demtröder, Wolfgang (2013): Laserspektroskopie 2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Derks, Peter Wilhelmus Jacques (2006): CARBON DIOXIDE ABSORPTION IN PIPERAZINE ACTIVATED N-METHYLDIETHANOLAMINE. Dissertation. University of Twente, The Netherlands.
- Dey, Anindo; Aroonwilas, Adisorn (2009): CO₂ absorption into MEA-AMP blend: Mass transfer and absorber height index. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 211–215. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.030.
- Dux, D.; Schallert, B. (2016): Study of Degradation Products at Different MEA Based Capture Pilot Plants. In: *Energy Procedia* 86, S. 262–271. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.01.027.
- Eckhardt, Gisela; Wagner, William G. (1966): On the calculation of absolute Raman scattering cross sections from Raman scattering coefficients. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 19 (1-4), S. 407–411. DOI: 10.1016/0022-2852(66)90262-1.
- Elipe, M. V. S.; Milburn, R. R. (2016): Monitoring chemical reactions by low-field benchtop NMR at 45 MHz: pros and cons. In: *Magn. Reson. Chem.* (54), S. 437–443.
- Ellison, S. L. R.; Williams, A. (Hg.) (2012): Quantifying uncertainty in analytical measurement. EURACHEM / CITAC Guide CG 4. QUAM:2012.P1. EURACHEM; Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry. Third Edition: Eurachem (Eurachem/CITAC guide).
- Endress+Hauser Company (2023): Operating Instructions. Rxn-40 Raman spectroscopic probe. Hg. v. Endress+Hauser Company. Ann Arbor, MI 48103 USA.
- Epp, Bernhard; Fahlenkamp, Hans; Vogt, Monika (2011): Degradation of solutions of monoethanolamine, diglycolamine and potassium glycinate in view of tail-end CO₂ absorption. In: *Energy Procedia* 4, S. 75–80. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.025.
- Esche, Erik; Kraemer, B.; Müller, D.; Meyer, K.; Zientek, Nicolai; Maiwald, Michael; Wozny, Günter (2014): IMPROVED DESORPTION CONTROL VIA RAMAN SPECTROSCOPY. 20th International Conference Process Engineering and Chemical Plant Design, Berlin, Germany.
- Fan, Gao-jun; Wee, Andrew G. H.; Idem, Raphael; Tontiwachwuthikul, Paitoon (2009): NMR Studies of Amine Species in MEA-CO₂-H₂O System: Modification of the Model of Vapor-Liquid Equilibrium (VLE). In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (5), S. 2717–2720. DOI: 10.1021/ie8015895.
- Farley, K. A. et al. (2017): Utilizing on- and off-line monitoring tools to follow a kinetic resolution step during flow synthesis. In: *Magn. Reson. Chem.* (55), S. 348–354.
- Feron, Paul H.M.; Asbrock, Nick ten (2005): New solvents based on amino-acid salts for CO₂ capture from flue gases. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (Volume II Part 1), S. 1153–1158. DOI: 10.1016/B978-008044704-9/50121-X.
- Fischer, Sven (2001): Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen. Dissertation. Technische Universität München, Weihenstephan. Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt.
- Fredriksen, S. B.; Jens, Klaus-J. (2013): Oxidative Degradation of Aqueous Amine Solutions of MEA, AMP, MDEA, PZ: A Review. In: *Energy Procedia* 37, S. 1770–1777. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.053.
- Freeman, Stephanie A.; Chen, Xi; Nguyen, Thu; Rafique, Humera; Xu, Qing; Rochelle, Gary T. (2014): Piperazine/N-methylpiperazine/N,N'-dimethylpiperazine as an Aqueous Solvent for Carbon Dioxide Capture. In: *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 69 (5), S. 903–914. DOI: 10.2516/ogst/2012089.
- Fujiyama, Tsunetake (1973): Temperature Effect on Raman Intensity of Liquid Sample and Local Field Correction. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*.

Garcia, Susana; Weir, Henry; van der Spek, Mijndert; Saleh, Ahmed; Charalambous, Charithea; Sanchez-Fernandez, Eva et al. (2021): Process Integration of Advanced Amine-based Solvents in Power and Industrial Plants: A New Benchmark for Post-combustion Carbon Capture? In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3816508.

Garcia-Sanchez, Raul F.; Ahmido, Tariq; Casimir, Daniel; Baliga, Shankar; Misra, Prabhakar (2013): Thermal effects associated with the Raman spectroscopy of WO₃ gas-sensor materials. In: *The journal of physical chemistry. A* 117 (50), S. 13825–13831. DOI: 10.1021/jp408303p.

Gaspar, Jozsef; Solms, Nicolas von; Thomsen, Kaj; Fosbøl, Philip Loldrup (2016): Multivariable Optimization of the Piperazine CO₂ Post-Combustion Process. In: *Energy Procedia* 86, S. 229–238. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.01.024.

Gladstone, J. H.; Dale, T. P. (1863): XIV. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids. In: *Phil. Trans. R. Soc.* 153, S. 317–343. DOI: 10.1098/rstl.1863.0014.

Glasscock, David Arnold (1990): Modelling and experimental study of carbon dioxide absorption into aqueous alkanolamines. Dissertation. The University of Texas, Austin. Online verfügbar unter <https://search.proquest.com/openview/8953c7992d5f8cd77a78e0e193b05322/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>.

Gmehling, Jürgen; Kolbe, Bärbel (1992): Thermodynamik. 2. überarbeitet. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

Goertz (2019): 3: Dipolmoment und Molrefraktion. Allgemeine Grundlagen zu den Versuchen. Praktikum Teil C. Hg. v. TU Clausthal. Institut für Physikalische Chemie.

Goff, George S.; Rochelle, Gary T. (2004): Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (20), S. 6400–6408. DOI: 10.1021/ie0400245.

Green, Don W. (Hg.) (2008): Perry's Chemical Engineers' Handbook. Unter Mitarbeit von Robert H. Perry. 8 th: McGraw Hill.

Greiner, L. et al. (2007): Highly Flexible Fibre-Optic ATR-IR Probe for Inline Reaction Monitoring. In: *Organic Process Research & Development* 11 (1), S. 94–97.

Hädrich, Johannes (2014): Schätzung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352:2013-03. Hinweise zur praktischen Umsetzung. Internes Seminar CVUA Freiburg. European Union Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Feed and Food Freiburg, 26.02.2014. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/publication/318901746_Schatzung_der_Messunsicherheit_nach_DIN_ISO_113522013-03_Hinweise_zur_praktischen_Umsetzung_-_Estimation_of_Measurement_Uncertainty_according_to_DIN_ISO_113522013-03_Practical_Suggestions_and_Examples, zuletzt geprüft am 19.11.2023.

Hagewiesche, Daniel P.; Ashour, Sami S.; Al-Ghawas, H. A.; Sandall, Orville C. (1995a): Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and N-methyldiethanol amine. In: *Chemical Engineering Science* 50, S. 1071–1079.

Hagewiesche, Daniel P.; Ashour, Sami S.; Sandall, Orville C. (1995b): Solubility and Diffusivity of Nitrous Oxide in Ternary Mixtures of Water, Monoethanolamine and N-Methyldiethanolamine and Solution Densities and Viscosities. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (3), S. 627–629. DOI: 10.1021/je00019a020.

Haimour, N., Bidarian, A., Sandall, O. C. (1987): Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine. In: *Chemical Engineering Science* 42, S. 1393–1398.

Halstensen, Maths; Jilvero, Henrik; Jinadasa, Wathsala N.; Jens, Klaus-J. (2017): Equilibrium Measurements of the NH₃-CO₂-H₂O System: Speciation Based on Raman Spectroscopy and Multivariate Modeling. In: *Journal of Chemistry* 2017, S. 1–13. DOI: 10.1155/2017/7590506.

Han, Jingyi; Jin, Jing; Eimer, Dag A.; Melaaen, Morten C. (2012): Density of Water (1) + Monoethanolamine (2) + CO₂ (3) from (298.15 to 413.15) K and Surface Tension of Water (1) + Monoethanolamine (2) from (303.15 to 333.15) K. In: *J. Chem. Eng. Data* 57 (4), S. 1095–1103. DOI: 10.1021/je2010038.

Hanafiah, Ahmad Syukri; Maulud, Abdulhalim Shah; Shahid, Muhammad Zubair; Suleman, Humbul; Buang, Azizul (2021): Raman Calibration Models for Chemical Species Determination in CO₂-Loaded Aqueous MEA Solutions Using PLS and ANN Techniques. In: *ChemEngineering* 5 (4), S. 87. DOI: 10.3390/chemengineering5040087.

- Hanf, Stefan; Keiner, Robert; Di Yan; Popp, Jürgen; Frosch, Torsten (2014): Fiber-enhanced Raman multigas spectroscopy: a versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis. In: *Analytical chemistry* 86 (11), S. 5278–5285. DOI: 10.1021/ac404162w.
- Hartono, Ardi; Mba, Emmanuel Orji; Svendsen, Hallvard F. (2014): Physical Properties of Partially CO₂ Loaded Aqueous Monoethanolamine (MEA). In: *J. Chem. Eng. Data* 59 (6), S. 1808–1816. DOI: 10.1021/je401081e.
- Hatcher, Nate; Migliani, Manu; Govindarajan, Anand (2020): Design Guidelines for Heat Stable Salts Levels in Amine Systems. SulGas. Mumbai India.
- Hatcher, Nathan A.; Weiland, Ralph H. (2010): Acid Gas Loading Error Analysis: Is The Analysis Full of Error Or Is There Error in The Analysis? Paper presented at the 2009 Brimstone-STS Sulphur Symposium, Vail Colorado, September 2009.
- Hessen, Erik Troøien; Haug-Warberg, Tore; Svendsen, Hallvard F. (2009): Thermodynamic models for CO₂ - H₂O - alkanolamine systems, a discussion. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 971–978. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.129.
- Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Honda, M. (1977): The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. In: *The Chemical Engineering Journal* 13 (1), S. 7–12. DOI: 10.1016/0300-9467(77)80002-6.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Honda, M. (1977): The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoisopropanolamine, diglycolamine and ethylenediamine by a rapid mixing method. In: *Chemical Engineering Journal* 14, S. 27–30.
- Hume, Scott; Shah, Muhammad Ismail; Lombardo, Gerard; Cazenove, Thomas de; Feste, Jane Karin; Maxson, Andrew; Benquet, Christophe (2021): Results From MEA Testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. Verification of Residual Fluid Catalytic Cracker (RFCC) Baseline Results. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3821037.
- Huntsman Corporation (2005): Diglycolamine® Agent. Product information. Performance Products.
- Hupprich, Thorsten (2001): Raman-spektroskopische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen. Dissertation, Mainz.
- Idem, Raphael; Edali, Mohamed; Aboudheir, Ahmed (2009): Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 1343–1350. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.176.
- Idris, Zulkifli; Jens, Klaus J.; Eimer, Dag A. (2014): Speciation of MEA-CO₂ Adducts at Equilibrium Using Raman Spectroscopy. In: *Energy Procedia* 63, S. 1424–1431. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.152.
- Iocobucci, C.; Reale, S.; Angelis, F. de (2016): Elektrospray-Massenspektrometrie: ein umgekehrtes Periskop zur Erforschung von Reaktionsmechanismen in Lösung. In: *Angew. Chem.* 128, S. 3032–3045.
- Isehunwa, S. O.; Olanisebe E. A.; Ajiboye, O. O. and Akintola S. A. (2015): Estimation of the refractive indices of some binary mixtures. In: *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 4 (9), Artikel 28B614952528, S. 58–64.
- Isogai, Hirotaka; Endo, Takumi; Takano, Kenji; Nakagaki, Takao (2021): Holistic Approach to Understanding and Managing Amine Degradation during Post-combustion CO₂ Capture Operation. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3812865.
- Jayarathna, Chameera K.; Elverhøy, Anita B.; Jiru, Ying; Eimer, Dag (2013a): Experimentally based evaluation of accuracy of absorption equilibrium measurements. In: *Energy Procedia* 37, S. 834–843. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.05.176.
- Jayarathna, Sanoja A.; Jayarathna, Chameera K.; Kottage, Deshaka A.; Dayarathna, Sithara; Eimer, Dag A.; Melaen, Morten C. (2013b): Density and Surface Tension Measurements of Partially Carbonated Aqueous Monoethanolamine Solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 58 (2), S. 343–348. DOI: 10.1021/je300920t.

- Jayarathna, Sanoja A.; Weerasooriya, Achini; Dayarathna, Sithara; Eimer, Dag A.; Melaen, Morten C. (2013c): Densities and Surface Tensions of CO₂ Loaded Aqueous Monoethanolamine Solutions with $r = (0.2 \text{ to } 0.7)$ at $T = (303.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$. In: *J. Chem. Eng. Data* 58 (4), S. 986–992. DOI: 10.1021/je301279x.
- Jens, Klaus-Joachim; Svendsen, John A.; Bernhardsen, Ida; Idris, Zulkifli; Jinadasa, M. H. Wathsala N.; Perinu, Cristina (2019): Speciation Modelling of the CO₂-H₂O-Alkanolamine System for Single Amines and Their Blends. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365903.
- Jinadasa, M. Wathsala N.H.; Jens, Klaus-J.; Øi, Lars Erik; Halstensen, Maths (2017): Raman Spectroscopy as an Online Monitoring Tool for CO₂ Capture Process: Demonstration Using a Laboratory Rig. In: *Energy Procedia* 114, S. 1179–1194. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1282.
- Jonassen, Øystein; Kim, Inna; Svendsen, Hallvard F. (2014): Heat of Absorption of Carbon Dioxide (CO₂) into Aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) and N,N-Dimethylmonoethanolamine (DMMEA). In: *Energy Procedia* 63, S. 1890–1902. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.198.
- Jou, Fang-Yuan; Mather, Alan E.; Otto, Frederick D. (1995): The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. In: *Can. J. Chem. Eng.* 73 (1), S. 140–147. DOI: 10.1002/cjce.5450730116.
- Jou, Fang-Yuan; Otto, Frederick D.; Mather, Alan E. (1994): Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (8), S. 2002–2005. DOI: 10.1021/ie00032a016.
- Ju, Huitian; ElMoudir, Walid; Aboudheir, Ahmed; Mahinpey, Nader (2018): Density, Viscosity, Refractive Index, and Electrical Conductivity of Degraded Monoethanolamine Solutions at Standard Temperatures. In: *J. Chem. Eng. Data* 63 (6), S. 1969–1976. DOI: 10.1021/acs.jced.7b01101.
- Just, Paul-Emmanuel; Leenders, Stefan; Wijenberg, John (2021): Non-Aqueous Solvents Unlikely to Present Any Cost Benefit for Post-Combustion CO₂ Capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3813213.
- Kachko, Alexandr; van der Ham, Leen V.; Bardow, André; Vlugt, Thijs J.H.; Goetheer, Earl L.V. (2016): Comparison of Raman, NIR, and ATR FTIR spectroscopy as analytical tools for in-line monitoring of CO₂ concentration in an amine gas treating process. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 47, S. 17–24. DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.01.020.
- Kadleíková, M.; Breza, J.; Veselý, M. (2001): Raman spectra of synthetic sapphire. In: *Microelectronics Journal* 32 (12), S. 955–958. DOI: 10.1016/S0026-2692(01)00087-8.
- Kaiser Optical Systems Inc. (2004): RamanRXN1. Operations Manual. 2006675 R7.
- Kaiser Optical Systems Inc. (Hg.) (2009): RAMAN RXN4. OPERATIONS MANUAL. 2010248 R1.
- Kapadi, U. R.; Hundiwale, D. G.; Patil, N. B.; Lande, M. K. (2002): Viscosities, excess molar volume of binary mixtures of ethanolamine with water at 303.15, 308.15, 313.15 and 318.15 K. In: *Fluid Phase Equilibria* 201 (2), S. 335–341. DOI: 10.1016/S0378-3812(02)00095-X.
- Karunaratne, Sumudu; Eimer, Dag; Øi, Lars (2019): Density and Viscosity Variations in an Amine Based Absorption Column. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365614.
- Karunaratne, Sumudu S.; Chhantyal, Khim; Eimer, Dag A.; Øi, Lars E. (2020a): Artificial Neural Networks (ANNs) for Density and Viscosity Predictions of CO₂ Loaded Alkanolamine + H₂O Mixtures. In: *ChemEngineering* 4 (2), S. 29. DOI: 10.3390/chemengineering4020029.
- Karunaratne, Sumudu S.; Eimer, Dag A.; Øi, Lars E. (2020b): Density, Viscosity, and Excess Properties of MDEA + H₂O, DMEA + H₂O, and DEEA + H₂O Mixtures. In: *Applied Sciences* 10 (9), S. 3196. DOI: 10.3390/app10093196.
- Karunaratne, Sumudu S.; Eimer, Dag A.; Øi, Lars E. (2020c): Physical Properties of MEA + Water + CO₂ Mixtures in Postcombustion CO₂ Capture: A Review of Correlations and Experimental Studies. In: *Journal of Engineering* 2020, S. 1–17. DOI: 10.1155/2020/7051368.
- Kessler, W.; Kessler, R. (2010): Multivariate Curve Resolution - Integration von Wissen in Chemometrische Modelle. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 (4), S. 441–451. DOI: 10.1002/cite.200900176.

Kessler, Waltraud (2007): *Multivariate Datenanalyse. Für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik. 1., Auflage, neue Ausg.* Weinheim: Wiley-VCH.

Khakharia, Purvil; Mertens, Jan; Huizinga, Arjen; Vroey, Séverine de; Sanchez Fernandez, Eva; Srinivasan, Sridhar et al. (2015): Online Corrosion Monitoring in a Postcombustion CO₂ Capture Pilot Plant and its Relation to Solvent Degradation and Ammonia Emissions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (19), S. 5336–5344. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00729.

Kiefer, Johannes (2015): Recent Advances in the Characterization of Gaseous and Liquid Fuels by Vibrational Spectroscopy. In: *Energies* 8 (4), S. 3165–3197. DOI: 10.3390/en8043165.

Kim, I., Svendsen, H. F. (2007): Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* (46), S. 5803–5809.

Ko, J.-J., Li, M.-H. (2000): Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water. In: *Chemical Engineering Science* 55, S. 4139–4147.

Koeijer, Gelein de; Benquet, Christophe; Knarvik, Anette Beate Nesse; Gjernes, Erik; Pedersen, Steinar; Hvidsten, Odd Arne (2021): A Benchmark for Compact CO₂ Capture Plant Designs by Monoethanolamine Solvent Testing at Technology Centre Mongstad. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3813201.

Kohl, A.L., Nielsen, R.B. (1997): *Gas Purification*. Houston: Elsevier Gulf.

Kragh, Helge (2018): The Lorenz-Lorentz Formula: Origin and Early History. 7-18 Pages / *Substantia*, Vol 2 No 2 (2018). DOI: 10.13128/SUBSTANTIA-56.

Kriesten, E.; Mayer, D.; Alsmeyer, Frank; Minnich, C. B.; Greiner, L.; Marquardt, Wolfgang (2008): Identification of unknown pure component spectra by indirect hard modeling. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 93, S. 108–119. DOI: 10.1016/j.chemolab.2008.05.002.

La Hoz, A. de; Gomez, M. V. (2017): NMR reaction monitoring in flow synthesis. In: *Beilstein J. Org. Chem.* (13), S. 285–300.

Languille, Baptiste; Drageset, Audun; Mikoviny, Tomas; Zardin, Erika; Benquet, Christophe; Ullestad, Øyvind et al. (2021): Best practices for the measurement of 2-amino-2-methyl-1-propanol, piperazine and their degradation products in amine plant emissions. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3812339.

Larkin, Peter J. (2017): *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Second edition.* Amsterdam: Elsevier.

Lee, J. I.; Otto, F. D.; Mather, A. E. (1974): The solubility of H₂S and CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions. In: *Can. J. Chem. Eng.* 52 (6), S. 803–805. DOI: 10.1002/cjce.5450520617.

Lee, Jong I.; Otto, Frederick D.; Mather, Alan E. (1976): Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions. In: *J. Appl. Chem.* 26 (1), S. 541–549. DOI: 10.1002/jctb.5020260177.

Lepaumier, H.; Picq, D.; Carrette, P. L. (2009): Degradation study of new solvents for CO₂ capture in post-combustion. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 893–900. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.119.

Li, Meng Hui; Shen, Keh Perng (1992): Densities and solubilities of solutions of carbon dioxide in water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine. In: *J. Chem. Eng. Data* 37 (3), S. 288–290. DOI: 10.1021/jc00007a002.

Lin, Fang; Sum, Amadeu K.; Bodnar, Robert J. (2007): Correlation of methane Raman ν₁ band position with fluid density and interactions at the molecular level. In: *J. Raman Spectrosc.* 38 (11), S. 1510–1515. DOI: 10.1002/jrs.1804.

Lin, Ke; Zhou, Xiaoguo; Luo, Yi; Liu, Shilin (2010): The microscopic structure of liquid methanol from Raman spectroscopy. In: *The journal of physical chemistry. B* 114 (10), S. 3567–3573. DOI: 10.1021/jp9121968.

Lin, S.; Magnin, Y.; Poinot, B.; Boisron, O.; Förster, G. D.; Martinez, V. et al. (2015): Interplay between Raman shift and thermal expansion in graphene: Temperature-dependent measurements and analysis of substrate corrections. In: *Phys. Rev. B* 91 (7). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.075426.

- Littel, R. J., Versteeg, G. F., Swaaij, W. M. (1992): Kinetics of CO₂ with primary and secondary amines in aqueous solutions-I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines. In: *Chemical Engineering Science* 47 (8), S. 2027–2035.
- Luis, Patricia (2016): Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. In: *Desalination* 380, S. 93–99. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.004.
- Maiwald, Michael (2012): Hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie für das Reaktions- und Prozeßmonitoring. Zugl.: Kaiserslautern, Techn. Univ., Habil.-Schr., 2012. Cuvillier, Göttingen.
- Majchrowicz, Magdalena E.; Brilman, D.W.F.; Groeneveld, Michiel J. (2009): Precipitation regime for selected amino acid salts for CO₂ capture from flue gases. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 979–984. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.130.
- Majchrowicz, Magdalena Elzbieta (2014): Amino acid salt solutions for carbon dioxide capture.
- Majer, Vladimir; Sedlbauer, Josef; Bergin, Gaetan (2008): Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons, CO₂ and H₂S over a wide range of temperature and pressure. In: *Fluid Phase Equilibria* 272 (1-2), S. 65–74. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.07.013.
- Mandal, B. P.; Guha, M.; Biswas, A. K.; Bandyopadhyay, S. S. (2001): Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions. In: *Chemical Engineering Science* 56 (21-22), S. 6217–6224. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00279-2.
- Martens, Harald; Nielsen, Jesper Pram; Engelsen, Søren Balling (2003): Light scattering and light absorbance separated by extended multiplicative signal correction. application to near-infrared transmission analysis of powder mixtures. In: *Anal. Chem.* 75 (3), S. 394–404. DOI: 10.1021/ac020194w.
- Mausch, Kai (2010): Eindimensionale Ramanspektroskopie zur Temperatur- und Konzentrationsmessung in Hydrogelen. Dissertation. RWTH Aachen, Aachen.
- Menges, F. (2020): Spectragryph - optical spectroscopy software. Version 1.2.14. Online verfügbar unter <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>.
- Merkley, K. E., Christensen, J. J., Izatt, R. M. (1987): Enthalpies of absorption of carbon dioxide in aqueous methyl-diethanolamine solutions. In: *Thermochimica Acta* 121, S. 437–446.
- Meschede, Dieter (Hg.) (2004): Gerthsen Physik. 22., völlig neu bearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch).
- Meschede, Dieter (Hg.) (2015): Gerthsen Physik. 25. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Springer-Lehrbuch).
- Mock, Bill; Evans, L. B.; Chen, Chau-Chyun (1986): Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. In: *AIChE J.* 32 (10), S. 1655–1664. DOI: 10.1002/aic.690321009.
- Moser, P.; Wiechers, G.; Schmidt, S.; Stahl, K.; Vorberg, G. und Stoffregen, T. (2018): OASE blue - Optimierte CO₂-Abtrenntechnik als Ergebnis des 10-jährigen Entwicklungsprogramm von BASF, Linde und RWE Power im Innovationszentrum Kohle in Niederaußem. In: *VGB PowerTech - International Journal for Electricity and Heat Generation (VGB PowerTech)* (1/2), S. 43–49.
- Moser, P.; Wiechers, G. et al. (2018): VGB PowerTech 1/2 (2018). OASE blue - Optimierte CO₂-Abtrenntechnik als Ergebnis des 10-jährigen Entwicklungsprogramms von BASF, Linde und RWE Power im Innovationszentrum Kohle in Niederaußem. In: *VGB PowerTech - International Journal for Electricity and Heat Generation (VGB PowerTech)* (1/2), S. 43–49.
- Muhammad, Ayyaz; Mutalib, Mohamed I. Abdul; Wilfred, Cecilia D.; Murugesan, Thanabalan; Shafeeq, Amir (2008): Viscosity, Refractive Index, Surface Tension, and Thermal Decomposition of Aqueous N -Methyldiethanolamine Solutions from (298.15 to 338.15) K. In: *J. Chem. Eng. Data* 53 (9), S. 2226–2229. DOI: 10.1021/je800282a.
- Murshid, Ghulam; Shariff, A. M.; Keong, Lau K.; Bustam, Mohamad Azmi (2011): Thermo Physical Analysis of 2-Amino-2-methyl-1-propanol Solvent for Carbon Dioxide Removal. In: *Chemical Engineering Transactions* 25, S. 45–50. DOI: 10.3303/CET1125008.

- Neumann, Tobias; Baumhögger, Elmar; Span, Roland; Vrabec, Jadran; Thol, Monika (2022): Thermodynamic Properties of Methyl Diethanolamine. In: *Int J Thermophys* 43 (1). DOI: 10.1007/s10765-021-02933-7.
- Notz, R. (2013): CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption. Dissertation Universität Stuttgart. 2. Aufl.: Logos Verlag Berlin GmbH.
- Oscarson, J. L., van Dam, R. H., Christensen, J. J., Izatt, R. M. (1989): Enthalpies of absorption of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions. In: *Thermochimica Acta* 146, S. 107–114.
- Otitoju, Olajide; Oko, Eni; Wang, Meihong (2021): Energy Performance Analysis of Post-combustion Carbon Capture using Piperazine for Large-scale Natural Gas Combined Cycle Power Plants. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3814904.
- Pac, J. S.; Maksimova, I. N. und Glushenko, L. V. (1984): Viscosity of alkaly salt solutions and comparative calculation method. In: *J. Appl. Chem. USSR* 57, S. 846.
- Pacheco, M. A., Kaganoi, S., Rochelle, Gary T. (2000): CO₂ absorption into aqueous mixtures of diglycolamine and methyldiethanolamine. In: *Chemical Engineering Science* 55, S. 5125–5140.
- Palaty, Z. (1992): Viscosity of diluted aqueous K₂CO₃/KHCO₃ solutions. In: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, S. 1879.
- Pattenaude, Shannon R.; Streacker, Louis M.; Ben-Amotz, Dor (2018): Temperature and polarization dependent Raman spectra of liquid H₂O and D₂O. In: *J Raman Spectrosc* 49 (11), S. 1860–1866. DOI: 10.1002/jrs.5465.
- Paul, Subham; Mandal, Bishnupada (2006): Density and Viscosity of Aqueous Solutions of (N -Methyldiethanolamine + Piperazine) and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from (288 to 333) K. In: *J. Chem. Eng. Data* 51 (5), S. 1808–1810. DOI: 10.1021/je060195b.
- Pawbake, Amit S.; Island, Joshua O.; Flores, Eduardo; Ares, Jose Ramon; Sanchez, Carlos; Ferrer, Isabel J. et al. (2015): Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Titanium Trisulfide (TiS₃) Nanoribbons and Nanosheets. In: *ACS applied materials & interfaces* 7 (43), S. 24185–24190. DOI: 10.1021/acsami.5b07492.
- Persson, Clas-Göran (2011): GUM – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. – and its possible use in geodata quality assessment. Q-KEN. Riga, Latvia.
- Pinto, Diego D.D.; Monteiro, Juliana G. M.-S.; Bersås, Anita; Haug-Warberg, Tore; Svendsen, Hallvard F. (2013): eNRTL Parameter Fitting Procedure for Blended Amine Systems: MDEA-PZ Case Study. In: *Energy Procedia* 37, S. 1613–1620. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.037.
- Portugal, A. F.; Derks, P. W. J.; Versteeg, G. F.; Magalhaes, F. D.; Mendes, A. (2007): Characterization of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes. In: *Chemical Engineering Science* 62, S. 6334–6547.
- Portugal, A. F.; Sousa, J. M.; Magalhães, F. D.; Mendes, A. (2009): Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of amino acid salts. In: *Chemical Engineering Science* 64 (9), S. 1993–2002. DOI: 10.1016/j.ces.2009.01.036.
- Pouryousefi, Fatemeh; Idem, Raphael O. (2008): New Analytical Technique for Carbon Dioxide Absorption Solvents. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (4), S. 1268–1276. DOI: 10.1021/ie0709786.
- Preston, C. K.; Bruce, C.; Monea, M. J. (2018): An Update on the Integrated CCS Project at SaskPower's Boundary Dam Power Station. 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-14, 21st -25th October 2018, Melbourne, Australia. DOI: 10.13140/RG.2.2.26838.50248.
- PTB (Hg.) (2011): Auswertung von Messdaten – Eine Einführung zum "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" und zu den dazugehörigen Dokumenten. Deutsche Ausgabe. Unter Mitarbeit von Arbeitsgruppe 1 des Gemeinsamen Ausschusses für Leitfäden in der Metrologie. BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC. IUPAP, OIML (JCGM, 104:2009).
- Pun, Betty; Ali, Ibrahim; Jadhav, Raja; Moure, Gustavo; Chen, Eric; Selinger, Joe et al. (2018): Advancing CO₂ Capture from Natural Gas Combined Cycle Power Plants with Piperazine Scrubbing. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365573.

Puxty, Graeme; Bennett, Robert; Conway, Will; Maher, Dan (2016): A comparison of Raman and IR spectroscopies for the monitoring and evaluation of absorbent composition during CO₂ absorption processes. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 49, S. 281–289. DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.03.012.

Puxty, Graeme; Bennett, Robert; Conway, Will; Webster-Gardiner, Mike; Yang, Qi; Pearson, Pauline et al. (2020): IR Monitoring of Absorbent Composition and Degradation during Pilot Plant Operation. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (15), S. 7080–7086. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05309.

Puxty, Graeme; Maeder, Marcel (2013): A simple chemical model to represent CO₂–amine–H₂O vapour–liquid–equilibria. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17, S. 215–224. DOI: 10.1016/j.ijggc.2013.05.016.

Ramachandran, Naveen; Aboudheir, Ahmed; Idem, Raphael; Tontiwachwuthikul, Paitoon (2006): Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (8), S. 2608–2616. DOI: 10.1021/ie0505716.

Rangwala, H. A., Morell, B. R., Mather, A. E., Otto, F. D. (1992): Absorption of CO₂ into aqueous tertiary amine/MEA solutions. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 70, S. 482–490.

Razavizadeha S.A.; Sheikh S.; Gerowgi, Z. Nassaj (2017): Measurement of Thermophysical Properties of Pure and Mixture of Alkanolamines from 288.15–323.15 K. In: *Phys. Chem. Res.* 5 (2), S. 269–279. DOI: 10.22036/pcr.2017.41046.

Read, Andy; Gittins, Chris; Uilenreef, Jan; Jonker, Tom; Neele, Filip; Goetheer, Earl; Wildenborg, Ton (2019): Lessons from the ROAD Project for Future Deployment of CCS. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3365901.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. (1968): Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. In: *AIChE J.* 14, S. 135–144.

Reynolds, Alicia; Verheyen, T. Vincent (2018): Use of MEA oxidation intermediates to monitor oxidation conditions during post-combustion capture of CO₂. 14th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-14. In: *SSRN Journal*.

Richner, Gilles; Puxty, Graeme (2012): Assessing the Chemical Speciation during CO₂ Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (44), S. 14317–14324. DOI: 10.1021/ie302056f.

Rinker, Edward B.; Ashour, Sami S.; Sandall, Orville C. (1995): Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. In: *Chemical Engineering Science* 50, S. 755–768.

Rinker, Edward B.; Ashour, Sami S.; Sandall, Orville C. (1996): Kinetics and Modeling of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of Diethanolamine. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (4), S. 1107–1114. DOI: 10.1021/ie950336v.

Rinker, Edward B.; Oelschlager, David W.; Colussi, A. Tomas; Henry, Kenneth R.; Sandall, Orville C. (1994): Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20–100 ° C. In: *J. Chem. Eng. Data* 39 (2), S. 392–395. DOI: 10.1021/je00014a046.

Rochelle, G. T.; Freeman, S. A.; Dugas, R. et al. (2008): Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. GHGT - 9. In: *Energy Procedia*.

Rochelle, Gary T.; Critchfield, J. E.; Glasscock, David Arnold (1991): CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. In: *Chemical Engineering Science* 11 (46), S. 2829–2845.

Rudolph, Wolfram W.; Irmer, Gert; Königsberger, Erich (2008): Speciation studies in aqueous HCO₃⁻-CO₃²⁻-solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* (7), S. 900–908. DOI: 10.1039/b713254a.

Sakwattanapong, Roongrat; Aroonwilas, Adisorn; Veawab, Amornvadee (2009): Reaction rate of CO₂ in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 217–224. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.031.

- Samarakoon, Gamunu L. A.; Andersen, Niels H.; Perinu, Cristina; Jens, Klaus-J. (2013): Equilibria of MEA, DEA and AMP with Bicarbonate and Carbamate: A Raman Study. In: *Energy Procedia* 37, S. 2002–2010. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.080.
- Sanchez-Fernandez, Eva; Miguel Mercader, Ferran de; Misiak, Katarzyna; van der Ham, Leen V.; Linders, Marco; Goetheer, Earl L. V. (2013): New process concepts for CO₂ capture based on precipitating amino acids. In: *Energy Procedia*.
- SaphTec GmbH (Hg.) (2023): Sapphire -General Info. Goslar. Online verfügbar unter <https://www.saph-tec.de/en/sapphire-general-info/>, zuletzt geprüft am 16.06.2023.
- Sattler, Klaus (2001): Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate. 3., überarb. u. erw. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz09368049xcov.htm>.
- Sattler, Klaus; Kasper, Werner (2000): Verfahrenstechnische Anlagen. Planung, Bau und Betrieb. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Schenk, Wolfgang; Franke, Thomas; Rieger, Peter (2014): Physikalisches Praktikum. 14., überarb. u. erw. Aufl. 2014. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Schmidt, S.; Moser, P. (2013): CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke. In: *VGB PowerTech - International Journal for Electricity and Heat Generation (VGB PowerTech)* (12), S. 35–41.
- Schmidt, Sandra (2014): Optimierung und experimentelle Untersuchung der CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke. Dissertation. Technische Universität München, München. Fakultät für Maschinenwesen.
- Schwarz, Willfried (2020): Methoden zur Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM - Teil 1. Methods for the Determination of the Measurement Uncertainty Using GUM – Part 1. In: *avn. Zeitschrift für Geodäsie und Geoinformation* 127 (2), S. 69–86.
- Schwedt, Georg; Schmidt, Torsten C.; Schmitz, Oliver J. (2016): Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. Dritte, überarbeitete und aktualisierte Auflage. Newark: John Wiley & Sons Incorporated. Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=4751492>.
- Sexton, Andrew J.; Rochelle, Gary T. (2006): Oxidation products of amines in CO₂ capture. GHGT 8 in Trondheim.
- Shahid, Muhammad Zubair; Maulud, Abdulhalim Shah; Bustam, M. A. (2018): Non-invasive monitoring of CO₂ concentration in aqueous diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA) and their blends in high CO₂ loading region using Raman spectroscopy and partial least square regression (PLSR). In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 68, S. 42–48. DOI: 10.1016/j.ijggc.2017.11.006.
- Shahid, Muhammad Zubair; Suleman, Humbul; Maulud, Adulhalim Shah; Khalil, Mohammad Azmi Bustam; Man, Zakaria (2015): Monitoring of Chemical Speciation of DEA – CO₂ – Water System by Raman Spectroscopy. In: *AMR* 1113, S. 358–363. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1113.358.
- Shang, Linbo; Chou, I-Ming; Burruss, R. C.; Hu, Ruizhong; Bi, Xianwu (2014): Raman spectroscopic characterization of CH₄ density over a wide range of temperature and pressure. In: *J. Raman Spectrosc.* 45 (8), S. 696–702. DOI: 10.1002/jrs.4529.
- Shen, Keh-Perng; Li, Meng-Hui (1992): Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine. In: *J. Chem. Eng. Data* 37, S. 96–100. DOI: 10.1021/je00005a025.
- Shen, K.-P. und Li, M.-H. (1992): Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine. In: *J. Chem. Eng. Data* (37), S. 96–100.
- Shokouhi, Mohammad; Jalili, Amir Hossein; Samani, Farid; Hosseini-Jenab, Masih (2015): Experimental investigation of the density and viscosity of CO₂-loaded aqueous alkanolamine solutions. In: *Fluid Phase Equilibria* 404, S. 96–108. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.034.
- Singh, P. et al. (2007): Structure and Activity Relationships for Amine Based CO₂ Absorbents. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (1), S. 5–10.

- Smith, Ewen; Dent, Geoffrey (2013): *Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach*. New York, NY: John Wiley & Sons.
- Sommer, Klaus-Dieter; Kessel, Rüdiger (2014): Messunsicherheit. In: Hans-Rolf Tränkler und Leo Reindl (Hg.): *Sensortechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI-Buch), S. 21–53.
- Souchon, Vincent; Aleixo, Marco de Oliveira; Delpoux, Olivier; Sagnard, Corinne; Mougin, Pascal; Wender, Aurélie; Raynal, Ludovic (2011): In situ determination of species distribution in alkanolamine-H₂O-CO₂ systems by Raman spectroscopy. In: *Energy Procedia* 4, S. 554–561. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.088.
- Spieß, Gunnar; Klapötke, Thomas M. (1999): Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie. Vorlesungsskript der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Stephan, Peter; Mewes, Dieter; Kabelac, Stephan; Kind, Matthias; Schaber, Karlheinz; Wetzel, Thomas (Hg.) (2020): *VDI-Wärmeatlas*. Living reference work, continuously updated edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI Springer Reference).
- Stratmann, Alexander (2003): In-situ Raman-Spektroskopie an Verdampfungsgleichgewichten. Vermessung von Zweikomponentensystemen unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2003. Aachen: Shaker (Berichte aus der Verfahrenstechnik).
- Strazisar, Brian R.; Anderson, Richard R.; White, Curt M. (2003): Degradation Pathways for Monoethanolamine in a CO₂ Capture Facility. In: *Energy Fuels* 17 (4), S. 1034–1039. DOI: 10.1021/ef020272i.
- Suleman, Humbul; Shahid, Muhammad Zubair; Maulud, Abdulhalim Shah; Man, Zakaria; Khalil, Mohammad Azmi Bustam (2015): Determination of Chemical Species in MDEA – Carbon Dioxide – Water System by Raman Spectroscopy. In: *Advanced Materials Research* 1113, S. 261–266. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1113.261.
- Sung Rim Europe GmbH (Hg.): Sapphire (Al₂O₃) – datasheet. Unter Mitarbeit von Dr. Axel Wielpüt. Bruchköbel. Online verfügbar unter <https://www.sung-rim.com/de/download/Sapphire-Datasheet.pdf>, zuletzt geprüft am 16.06.2023.
- Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., Saiwan, C. (2006): Analysis of monoethanolamine and its oxidative degradation products during CO₂ absorption from flue gases. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, S. 2437–2451.
- Suresh Babu, Athreya; Rochelle, Gary T. (2021): Heat Loss and Energy Use in Pilot Plant Testing of Piperazine With the Advanced Stripper. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3811548.
- Swartzwelder, Ashley D. (2006): RAMAN SPECTROSCOPY OF THE CO₂-H₂O SYSTEM. Dissertation, Ohio.
- Syukri Na'im Bin Mohd Hanafiah, Ahmad; Shah Maulud, Abdulhalim (2020): Estimating species concentration in CO₂-loaded monoethanolamine using Raman spectroscopy. In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 778 (1), S. 12162. DOI: 10.1088/1757-899X/778/1/012162.
- Tednes, Marius; Thomassen, Jørgen; Fagerlund, Johan; Zevenhoven, Ron (2021): Highlights of an amine-based CO₂ capture pilot plant campaign at the Fortum Oslo Varme Waste to Energy plant in Oslo, Norway. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3812162.
- Thapa, Juddha; Liu, Bo; Woodruff, Steven D.; Chorpeneing, Benjamin T.; Buric, Michael P. (2017): Raman scattering in single-crystal sapphire at elevated temperatures. In: *Applied Optics* 56 (31), S. 8598–8606. DOI: 10.1364/AO.56.008598.
- Thompson, Jesse G.; Frimpong, Reynolds; Remias, Joseph E.; Neathery, Jim K.; Liu, Kunlei (2014): Heat Stable Salt Accumulation and Solvent Degradation in a Pilot-Scale CO₂ Capture Process Using Coal Combustion Flue Gas. In: *Aerosol Air Qual. Res.* 14 (2), S. 550–558. DOI: 10.4209/aaqr.2013.05.0150.
- Tong, Danlu; Trusler, J. Martin P.; Maitland, Geoffrey C.; Gibbins, Jon; Fennell, Paul S. (2012): Solubility of carbon dioxide in aqueous solution of monoethanolamine or 2-amino-2-methyl-1-propanol: Experimental measurements and modelling. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6, S. 37–47. DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.11.005.
- Tseng, Yu-Ming.; Thompson, A. Ralph. (1964): Densities and Refractive Indices of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamine. In: *J. Chem. Eng. Data* 9 (2), S. 264–267. DOI: 10.1021/je60021a043.

- Tuschel, David (2014a): Headspace Raman Spectroscopy. *Molecular Spectroscopy Workbench*. electronically reprinted. In: *Spectroscopy Solutions für Materials Analysis* (September).
- Tuschel, David (2014b): Raman Thermometry. *Molecular Spectroscopy Workbench*.
- Universität Leipzig (Hg.) (o. J.): Brechzahl von Gasen. Rayleigh-Loewe-Interferometer. Physikalisches Grundpraktikum. Fakultät für Physik und Geowissenschaften. Leipzig. Online verfügbar unter <https://home.uni-leipzig.de/prakphys/pdf/VersucheNF/Optik/O-08a-AUF.pdf>, zuletzt geprüft am 18.11.2023.
- van der Ham, Leen V.; Bakker, Daphne E.; Geers, Leon F. G.; Goetheer, Earl L. V. (2014): Inline Monitoring of CO₂ Absorption Processes Using Simple Analytical Techniques and Multivariate Modeling. In: *Chem. Eng. Technol.* 37 (2).
- Vandenabeele, Peter (2013): *Practical Raman spectroscopy. An introduction*. Chichester, West Sussex: Wiley.
- Veronezi Figueiredo, Roberta; Srivastava, Tanya; Skaar, Tarjei; Warning, Niels; Gravesteyn, Paul; van Os, Peter et al. (2021): Impact of Dissolved Oxygen Removal on Solvent Degradation for Post-Combustion CO₂ Capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3820518.
- Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M. (1988): Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* (33), S. 29–34.
- Vevelstad, Solrun Johanne; Svendsen, Hallvard F. (2016): Challenges Related to Analysis of Anions in Degraded Samples from Pilot and Lab Experiments. In: *Energy Procedia* 86, S. 181–196. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.01.019.
- Vogel, Helmut (Hg.) (1995): *Gerthsen Physik*. 18. Aufl. 1 Band: Springer Berlin Heidelberg New York.
- Vogt, Monika (2015): Optimierter Betrieb einer CO₂-Gaswäsche durch Inline-Waschmittelanalytik mit Raman-Spektroskopie. Jahrestreffen der Fachgruppen Gasreinigung und Mechanische Flüssigkeitsabtrennung. ProcessNet. Bremen, 25.03.2015.
- Vogt, Monika (2021): Entwicklung einer auf Raman-Spektroskopie beruhenden in situ Analyse von Gas- und Flüssigphase bei der katalytischen und photokatalytischen Reduktion von CO₂ zur Synthese von Kohlenwasserstoffen. In situ Raman Spektroskopie für CO₂-Katalyse. Sachbericht zum FuE-Vorhaben InnoKOM 49VF170028. Institut für Energie & Umwelt, Technik & Analytik e.V. (IUTA).
- Vogt, Monika (2022): Applicability of Raman Spectroscopy to CO₂ absorption - Species model and extraction of fluid properties. 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-16. Online verfügbar unter <https://ssrn.com/abstract=4282996>.
- Vogt, Monika; Bathen, Dieter; Bardow, André; et al. (2014): Entwicklung einer prozesstauglichen inline-Waschmittelanalytik mittels Raman-Spektroskopie am Beispiel der CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen. Schlussbericht des IGF-Vorhabens 17156 N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik. Institut für Energie & Umwelt, Technik & Analytik e.V. (IUTA). Duisburg und Aachen. Online verfügbar unter <https://www.iuta.de/igf/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/17156/>, zuletzt geprüft am 03.02.2024.
- Vogt, Monika; Kasper, Dennis (2022): In situ analysis of gas and liquid phase catalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons based on Raman spectroscopy. 16th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-16. Online verfügbar unter <https://ssrn.com/abstract=4283014>.
- Vogt, Monika; Pasel, Christoph; Bathen, Dieter (2011): Characterisation of CO₂ absorption in various solvents for PCC applications by Raman spectroscopy. In: *Energy Procedia* 4, S. 1520–1525. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.020.
- Wadi, R. K.; Saxena, P. (1995): Molar Conductivity of Alkali-Halides in Ethanolamine and Water Plus Ethanolamine at 298,15 K. In: *Indian J. Chem. Sect. A* 34, S. 273.
- Wang, Y. W.; Xu, S.; Otto, F. D.; Mather, A. E. (1992): Solubility of N₂O in alkanolamines and in mixed solvents. In: *The Chemical Engineering Journal* 48 (1), S. 31–40. DOI: 10.1016/0300-9467(92)85004-S.
- Weiland, Ralph H. (1996): Physical Properties of MEA, DEA, MDEA, and MDEA-Based Blends Loaded with CO₂. RR-152. Optimized Gas Treating Inc. Houston, Texas (Project 911).
- Weiland, Ralph H. (2018): CO₂ Removal with Piperazine-MDEA Solvents. In: *LNG Industry* (December).

- Weiland, Ralph H.; Chakravarty, Tanmoy; Mather, Alan E. (1993): Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (7), S. 1419–1430. DOI: 10.1021/ie00019a016.
- Weiland, Ralph H.; Dingman, John C.; Cronin, D. Benjamin (1997): Heat Capacity of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, N -Methyldiethanolamine, and N -Methyldiethanolamine-Based Blends with Carbon Dioxide. In: *J. Chem. Eng. Data* 42 (5), S. 1004–1006. DOI: 10.1021/je960314v.
- Weiland, Ralph H.; Dingman, John C.; et al. (1998): Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends. In: *J. Chem. Eng. Data* (43), S. 378–382.
- Weiland, Ralph H.; Trass, Olev. (1969): Titrimetric determination of acid gases in alkali hydroxides and amines. In: *Anal. Chem.* 41 (12), S. 1709–1710. DOI: 10.1021/ac60281a024.
- Williams, Jeffrey H. (2016): Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement(the GUM). In: Jeffrey Williams (Hg.): Quantifying Measurement The tyranny of numbers: IOP Publishing.
- Wong, M. K.; Bustam, M. A.; Shariff, A. M. (2015): Chemical speciation of CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine investigated by in situ Raman spectroscopy. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 39, S. 139–147. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.016.
- Wong, M. K.; Shariff, A. M.; Bustam, M. A. (2016): Raman spectroscopic study on the equilibrium of carbon dioxide in aqueous monoethanolamine. In: *RSC Adv.* 6 (13), S. 10816–10823. DOI: 10.1039/C5RA22926J.
- Woodward, L. A.; George, J. H. B. (1951a): Light Flux received by a Spectrograph from a Spatially Extended Refracting Source. In: *Proc. Phys. Soc. B* 64 (9), S. 780–782. DOI: 10.1088/0370-1301/64/9/308.
- Woodward, L. A.; George, J. H. B. (1951b): Refractive Index Correction in Relative Raman Intensity Measurements. In: *Nature* 167 (4240), S. 193. DOI: 10.1038/167193a0.
- Workman, Jerry (2016): Raman spectroscopy. New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai, Tokyo: World Scientific (The concise handbook of analytical spectroscopy, theory, applications, and reference materials / Jerry Workman (Unity Scientific, USA and National University, USA) ; Volume 5).
- Xie, Shuibo; Iglesia, Enrique; Bell, Alexis T. (2001): Effects of Temperature on the Raman Spectra and Dispersed Oxides. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (22), S. 5144–5152. DOI: 10.1021/jp004434s.
- Xu, Qing; Rochelle, Gary T. (2011): Total pressure and CO₂ solubility at high temperature in aqueous amines. In: *Energy Procedia* 4, S. 117–124. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.031.
- Yang, Qi; Bown, Mark; Ali, Abdelselam; Winkler, Dave; Puxty, Graeme; Attalla, Moetaz (2009): A Carbon-13 NMR Study of Carbon Dioxide Absorption and Desorption with Aqueous Amine Solutions. In: *Energy Procedia* 1 (1), S. 955–962. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.127.
- Yuan, Ye; Rochelle, Gary (2019): CO₂ Absorption Rate and Capacity of Semi-Aqueous Piperazine for CO₂ Capture. In: *SSRN Journal*. DOI: 10.2139/ssrn.3366220.
- Zhang, Jiafei; Fennell, Paul S.; Trusler, J. P. Martin (2015): Density and Viscosity of Partially Carbonated Aqueous Tertiary Alkanolamine Solutions at Temperatures between (298.15 and 353.15) K. In: *J. Chem. Eng. Data* 60 (8), S. 2392–2399. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00282.
- Zühlke, Martin; Sass, Stephan; Riebe, Daniel; Beitz, Toralf; Löhmannsröben, Hans-Gerd (2017): Real-Time Reaction Monitoring of an Organic Multistep Reaction by Electrospray Ionization-Ion Mobility Spectrometry. In: *ChemPlusChem* (82), S. 1266–1273. DOI: 10.1002/cplu.201700296.

Anhang A: Labormethoden

Titration zur Bestimmung des Amingehaltes

Für die Bestimmung der Aminkonzentration wird der Titrator T50 der Firma Mettler-Toledo verwendet.

Zunächst wird die Dichte durch Einwaage von 1 ml Probelösung bestimmt und die Probe anschließend in das Probengefäß des Titrators pipettiert. Das Probengefäß wird mit Wasser aufgefüllt, um das Zielvolumen zu erreichen. Die Wassermenge spielt bei der Titration keine Rolle.

Die Titration erfolgt mit 1 molarer HCl-Lösung. Dabei wird während der Dosierung von HCl zur Probe gleichzeitig der pH-Wert gemessen. Bei geringem Gradienten (kaum Änderung des pH-Wertes) erhöht der Titrator automatisch die Dosierung von HCl. Ein größerer Gradient führt zu einer automatischen Drosselung der HCl-Dosierung. Die Änderung des pH-Wertes über der Menge des HCl wird aufgezeichnet und ergibt die Titrationskurve. Es ergeben sich abhängig vom pH-Wert charakteristische Wendepunkte. Die Umwandlung von Amin kann bei pH 4 beobachtet werden. Über die Stöchiometrie des Umsatzes von Amin mit HCl (1 Mol HCl reagiert mit 1 Mol Amin) lässt sich aus dem HCl-Verbrauch auf den Amingehalt schließen.

Die CO₂-Beladung der Probe findet über die Dichte Berücksichtigung. In der Titrationskurve einer beladenen Probe treten bereits bei pH-Werten um 9 bzw. 8 Wendepunkte auf, die charakteristisch für die Reaktion des HCl mit den MEA-Spezies (MEACOO⁻ bzw. HCO₃⁻) sind.

Qualitätssicherung

Eine Kalibration des Titrators erfolgt arbeitstäglich mit kommerzieller Pufferlösung bei pH 4, 7 und 10. Die Titration erfolgt mit 1 molarer HCl, der Titer dieser kommerziellen Lösung wird nicht kontrolliert. Es wird täglich zu Beginn der Messungen eine Blindprobe mit H₂O erstellt. In der Regel werden Dreifachbestimmungen, zumindest jedoch Doppelbestimmungen durchgeführt.

Bei unbeladenen Laborproben bekannten MEA-Gehaltes wird im Bereich 0,20 bis 0,422 g MEA g⁻¹ ein mittlerer quadratischer Fehler von 0,0044 g MEA g⁻¹ ermittelt. Bei einer Wiederholungsmessung (9 Messungen) für eine unbeladene Lösung mit 0,30 g MEA g⁻¹ ergibt sich ein Mittelwert von 0,2984 g MEA g⁻¹ mit einer Standardabweichung s von $\pm 0,000112$ g MEA g⁻¹. Alle Messwerte liegen im Bereich der einfachen Standardabweichung um den Mittelwert.

Bei beladenen Aminlösungen treten weitere Wendepunkte in der Titrationskurve auf. Hierdurch kann es zu höheren Abweichungen kommen. Eine weitere Fehlerquelle stellt die Einwaage dar.

Manometrische CO₂-Bestimmung

Für die CO₂-Bestimmung wird eine bei IUTA entwickelte Methode verwendet. Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung, die von IUTA konzipiert und gefertigt wurde, zeigt Abbildung 68.

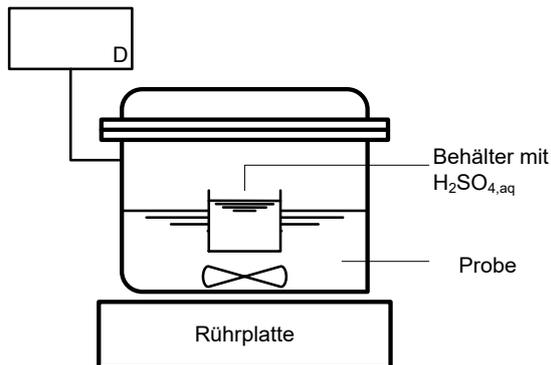


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für den CO₂-Austreibversuch

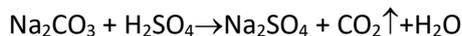
Der Methode liegt zugrunde, dass Carbamat säurekatalysiert zu Hydrogencarbonat hydrolysiert und sowohl Hydrogencarbonat als auch Carbonat mit Säure unter Freisetzung von CO₂ reagiert.

Es werden 5 ml Probe mit 15 ml VE-Wasser gemischt und in den Reaktor eingefüllt. Ferner wird ein kleines Töpfchen mit Säure (HCl oder H₂SO₄) mit einem Rührfisch versehen und in die Probelösung gesetzt. Dabei ist eine Vermischung von Säure und Probelösung unbedingt zu vermeiden. Der Reaktor wird mit einem Deckel druckfest verschlossen und auf einen Magnetrührer platziert. Am Deckel wird ein Manometer angeschlossen. Durch Anschalten des Magnetrührers wird das Töpfchen mit der Säure umgestoßen und diese reagiert unter Freisetzung von CO₂ mit der Probelösung. Die vorgelegte Säuremenge muss ausreichen, um sicher einen vollständigen Umsatz des in der Probe chemisch gebundenen CO₂ zu gewährleisten und wird daher deutlich überstöchiometrisch vorgelegt.

Durch die Freisetzung des CO₂ über die exotherme Reaktion kommt es zu einem Druckanstieg. Dieser Druckanstieg entspricht dem CO₂-Partialdruck in der Gasphase und kann nach dem Erreichen des Maximaldrucks über die Kalibration mit der Beladung korreliert werden.

Qualitätssicherung:

Die Kalibration des Zusammenhangs zwischen einem Druckanstieg und der Stoffmenge des freigesetzten CO₂ erfolgt mittels definierter Mengen Natriumcarbonat Na₂CO₃ (0,1 bis 2 g) mit 30 ml VE-Wasser. Der Kalibration liegt folgende Reaktion zugrunde:



Zwischen Probenahme und der CO₂-Bestimmung werden die Proben bei Raumtemperatur oder in der Kühlkammer bei 7 °C gelagert. Während dieser Zeit stellt sich in dem Probengefäß ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase ein, das sich gerade bei höheren Beladungen von dem bei der Probenahme sowie den Inline-Messungen unterscheidet. Dort herrschen nach Absorber bis zu 60 °C, nach Desorber bis zu 110 °C. Während der Abkühlung absorbiert CO₂ aus der Gasphase des Probengefäßes, so dass die im Labor bestimmte Beladung in der Regel höher ist, als die inline mittels Raman-Spektroskopie bestimmte. Um diesen Einfluss zu mindern, werden die Probengefäße möglichst vollständig gefüllt.

Die Waschmittelproben werden vor der CO₂-Bestimmung zunächst durch Schütteln homogenisiert. Damit stehen gegebenenfalls Flüssig- und Gasphase nicht mehr im Gleichgewicht. Weitere Fehlerquellen ergeben sich unter Umständen aus Ablesefehlern des Maximaldrucks sowie unterschiedlichen Anteilen des Wasserdampfpartialdrucks bei Kalibration und Messung. Dies kann durch die Exothermie der Reaktionen von Na₂CO₃ bzw. den beladenen Waschmittellösungen mit der Säure hervorgerufen werden.

Anhang B: Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller	Spezifikation
Monoethanolamin CAS 141-43-5	Merck KGaA	Reinheit $\geq 99,0\%$ mit $\leq 0,25\%$ H ₂ O
Ethanolaminhydrochlorid CAS 2002-24-6	Merck KGaA	Reinheit $\geq 99,0\%$
Kohlendioxid N45 CAS 124-38-9	AirLiquide	Reinheit $\geq 99,995\%$
Stickstoff N45 CAS 7727-37-9	AirLiquide	Reinheit $\geq 99,995\%$
Reinstwasser CAS 7732-18-5	eigene Herstellung (Milli-Q® Anlage)	Typ I, $< 0,1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ bei $25\ ^\circ\text{C}$
KHCO ₃ CAS 298-14-6	Merck KGaA	Reinheit $\geq 99,5\%$
CaCO ₃ CAS 471-34-1	Merck KGaA	Reinheit $\geq 99,0\%$
Aerosil® 200 CAS 112 945-52-5 CAS 7631-86-9	Evonik Industries	SiO ₂ -Nanopartikeln mit mittlerem Partikeldurchmesser von 12 nm SiO ₂ Gehalt $\geq 99,8\%$

Anhang C: Spezifikationen Geräte

Raman-Spektrometer RXN 4

Dioden-Laser Invictus™ NIR 785 nm

Laser-Wellenlänge	785 nm
Linienbreite	0,1 nm
Laser-Leistung	400 mW

f/1.8 Holographic Imaging Spectrograph mit Holographic SuperNotch-Plus™ Filter und HoloPlex™ Transmission Grating

Spektrale Abdeckung	150 bis $3425\ \text{cm}^{-1}$
Spektrale Auflösung	$4\ \text{cm}^{-1}$

1024 Pixel CCD Detektor, thermoelektrisch gekühlt ($< -40\ ^\circ\text{C}$)

WetHead™ Prozess-Tauchsonde($\frac{1}{2}$ ") aus Alloy-C276

Temperatur:	$-30\ ^\circ\text{C}$ bis $+450\ ^\circ\text{C}$ ($< 6\ ^\circ\text{C}/\text{min}$)
Druck:	bis 20 MPa
Saphirfenster, kurzer Fokus	

Mess-, Steuer- und Regelungstechnik

Tabelle 10: Mess-, Steuer- und Regeltechnik Rührkesselreaktor am Lehrstuhl TVT

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Messbereich (Genauigkeit)
Druckmesser	Bronkhorst	EL-Press P-502C-S/N M8209922B	0 - 26 bar (a) ($\pm 0,5\%$ v. E., $\pm 0,15$ bar)
Thermoelement	TC Direct	Typ T (Klasse 1)	-40 bis 125 °C ($\pm 0,5$ °C)
Kälte-Umwälzthermostat	JULABO GmbH	F 25-ME	-25 bis 200 °C ($\pm 0,01$ °C)
Magnet-Heizplatte	IKA	RET Control-Visc	0 - 340 °C ($\pm 0,1$ °C) und 0 – 1500 min ⁻¹)
Massedurchflussregler	Bronkhorst	EL-Flow F-201CV S/N 8209922A	2,7 l (i.N.) min ⁻¹ @ 30 bar (a) ($\pm 0,5\%$ vom Messwert und $\pm 0,1\%$ v. E.)
Waage	PCE Instruments	PCE-BSH 10000	bis 10.000 g / 0,2 g ($\pm 0,2$ g Reproduzierbarkeit; $\pm 0,4$ g Linearität)

Tabelle 11: Mess-, Steuer- und Regeltechnik Rührkesselreaktor am IUTA

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Messbereich (Genauigkeit)
Druckmessumformer	WIKA SE & Co. KG	A-10	0 ... 160 bar (relativ) ($\pm 0,5\%$ v. E.)
Pt 100 Sensor	TC Direct	Pt 100 – 1/3 B	-200 bis 500 °C ($\pm 0,1\%$ @ 0 °C und $\pm 0,27$ °C @ 100 °C)
Thermostat	JULABO GmbH	HT30-M1	70 bis 400 °C ($\pm 0,1$ °C)
Massedurchflussregler	Brooks Instruments GmbH	SLA 5850	0 - 100 l (i. N.) h ⁻¹ CO ₂ @ 40 bar ($\pm 0,5\%$) 0 - 91 l (i. N.) h ⁻¹ N ₂ @ 50 bar ($\pm 0,7\%$)
Präzisionswaage	PCE Instruments	BT - 2000	bis 2.100 g / 0,01 g ($\pm 0,02$ g, $\pm 0,04$ g)

Massedurchflussregler

Zur Ermittlung der eingeleiteten CO₂-Menge kommt ein Massedurchflussregler (englisch Mass Flow Controller - MFC) zum Einsatz. Das Funktionsprinzip wird anhand des an der Laboranlage des TVT eingesetzten MFC EL-FLOW der Firma Bronkhorst HIGH-TECH erläutert. In Abbildung 69 ist das Funktionsprinzip dargestellt.

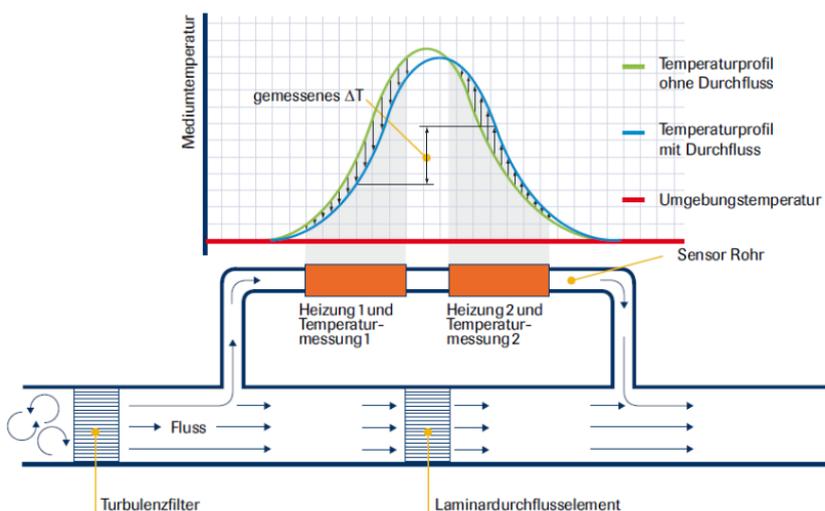


Abbildung 69: Funktionsprinzip thermischer Massedurchflussregler EL-FLOW (Bronkhorst HIGH-TECH 2013)

Der MFC wird in eine Gasleitung installiert und der gesamte Gasstrom durchströmt zunächst einen Turbulenzfilter, um anschließend aufgeteilt zu werden. Hierzu kommt ein Laminar-Durchfluss-Element zum Einsatz, das einen Strömungswiderstand darstellt und so zu einer definierten Aufteilung des Gasstroms führt. Ein kleiner Anteil wird durch eine Kapillare, das sogenannte Sensor-Rohr geführt. Im Hauptgasstrom und im Bypass durch das Sensorrohr herrschen laminare Strömungsbedingungen und Druck und Durchfluss stimmen überein.

Das Sensor-Rohr ist mit zwei thermischen Widerstandselementen ausgestattet. Diese erwärmen den Teilgasstrom über eine elektrische Heizung und erfassen die Temperatur des Gases an den beiden Positionen. In Abhängigkeit vom Massendurchfluss des Gases stellt sich eine Temperaturdifferenz gegenüber dem Referenzzustand im nicht durchströmten Zustand ein. Die Temperaturdifferenz ΔT , die im Sensor-Rohr gemessen wird, ist abhängig von der thermischen Energie, die durch das durchströmende Gas im Sensor-Rohr aufgenommen wird. Damit ist sie direkt proportional mit dem Massedurchfluss \dot{m}_{Sensor} im Sensor-Rohr sowie der spezifischen Wärmekapazität c_p des Gases.

Die Eigenschaften des MFC, insbesondere die thermische Energie der beiden Heizungen, werden über eine Kalibrierkonstante k erfasst.

$$\dot{Q} = \dot{m}_{\text{Sensor}} \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \xrightarrow{\text{mit } \dot{Q}=\text{const}} \Delta T = k \cdot c_p \cdot \dot{m}_{\text{Sensor}} \quad (169)$$



Copy
Printed by R.Mu.

Page : 1-1

CUSTOMER CALIBRATION CERTIFICATE

We herewith certify that the instrument mentioned below meets its specified accuracy and has been calibrated in accordance with the stated values and conditions. The calibration standards used are traceable to national standards of the Dutch Metrology Institute VSL.

Identifications

	Calibrated Instrument	Calibration Standard
Type	Flow controller (D)	Flow controller (D)
Serial number	M8209922A	M7208826J
Model number	F-201CV-5K0-AAD-33-E	F-201CV-5K0-RAD-22-V
Certificate no.	BHTC69/CL9/697007	BHTG42/509265

Conditions

	Customer		Calibration
Fluid	CO2	Fluid	AiR
Pressure	30 bar (a)	Pressure	5.0 bar (a)
Temperature	20 °C	Temperature	22.3 °C
Flow (*)	2.7 l/min		
Output range	0 - 100 %	Atm. pressure	995 hPa

Results

Calibration Results		Conversion Results		Calculation Results	
Calibrated Sensor Signal	Calibrated Flow AiR	Customer Flow(*) CO2	Customer Output Signal	Customer Output Signal	Customer Output Signal
0.0000 [%]	0.000E+00 [l/min]	0.0000 [l/min]	0.0000 [%]	0.0000 [V]	0.0000 [V]
4.305 [%]	3.996E-01 [l/min]	0.2459 [l/min]	9.109 [%]	0.4555 [V]	0.4555 [V]
8.623 [%]	7.996E-01 [l/min]	0.4923 [l/min]	18.23 [%]	0.9116 [V]	0.9116 [V]
12.95 [%]	1.199E+00 [l/min]	0.7385 [l/min]	27.35 [%]	1.368 [V]	1.368 [V]
17.28 [%]	1.599E+00 [l/min]	0.9852 [l/min]	36.49 [%]	1.824 [V]	1.824 [V]
21.63 [%]	1.999E+00 [l/min]	1.232 [l/min]	45.63 [%]	2.281 [V]	2.281 [V]
25.98 [%]	2.399E+00 [l/min]	1.479 [l/min]	54.78 [%]	2.739 [V]	2.739 [V]
34.59 [%]	3.199E+00 [l/min]	1.975 [l/min]	73.15 [%]	3.658 [V]	3.658 [V]
43.06 [%]	3.999E+00 [l/min]	2.474 [l/min]	91.62 [%]	4.581 [V]	4.581 [V]
51.27 [%]	4.798E+00 [l/min]	2.976 [l/min]	110.2 [%]	#N/A	#N/A

Notes

- * Reference conditions of flow units: 0.00 °C, 1013.25 hPa (a).
- * The calibrated flow is converted to customer flow using Bronkhorst High-Tech FLUIDAT® software.
- * Related Primary Certificate: BHTG67/JST/696771

Abbildung 70: Kalibrierprotokoll MFC Bronkhorst F-201CV-5K0-AAD-33-E

Anhang D: Ergebnisse

Nachfolgend sind die Vorhersageergebnisse der Kalibriermodelle unter Angabe des Vorhersageintervalls (Unsicherheit) und dem jeweiligen Referenzwert angegeben. Die Laborproben sind bei den Untersuchungen an der Apparatur des Lehrstuhls TVT gewonnen worden. Es handelt es sich um die Validierproben, als Referenz dienen die Ergebnisse der Modellierung. Die erweiterte relative Messunsicherheit beträgt $\pm 4,23\%$. Für die Anwendung im Technikum dienen als Referenz Laboranalysen des IUTA e. V. (Titration bzw. Austreibversuch). Einige Angaben zur Messunsicherheit enthält Anhang A.

Tabelle 12: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol⁻¹ (PLS2)

Messung	MEA	Unsicherheit	Referenz	MEAH ⁺	Unsicherheit	Referenz
1	0,106	± 0,007	0,089	-0,008	± 0,004	0,000
2	0,084	± 0,008	0,072	0,005	± 0,004	0,009
3	0,074	± 0,013	0,063	0,013	± 0,007	0,014
4	0,060	± 0,010	0,054	0,018	± 0,005	0,019
5	0,033	± 0,005	0,036	0,029	± 0,003	0,028
6	0,010	± 0,004	0,018	0,041	± 0,002	0,038
7	0,000	± 0,004	0,010	0,046	± 0,002	0,043
8	-0,005	± 0,004	0,003	0,051	± 0,002	0,047
9	-0,009	± 0,004	0,000	0,064	± 0,003	0,056
10	0,114	± 0,011	0,112	-0,002	± 0,006	0,000
11	0,102	± 0,004	0,100	0,004	± 0,002	0,007
12	0,091	± 0,004	0,088	0,013	± 0,002	0,013
13	0,081	± 0,009	0,075	0,022	± 0,005	0,020
14	0,066	± 0,007	0,063	0,028	± 0,004	0,026
15	0,038	± 0,003	0,038	0,040	± 0,002	0,039
16	0,014	± 0,006	0,014	0,052	± 0,003	0,052
17	0,005	± 0,005	0,004	0,057	± 0,002	0,059
18	0,001	± 0,004	0,001	0,063	± 0,002	0,065
19	0,000	± 0,003	0,000	0,071	± 0,002	0,071
20	-0,001	± 0,004	0,000	0,078	± 0,002	0,075
21	0,116	± 0,011	0,127	0,000	± 0,006	0,000
22	0,097	± 0,003	0,101	0,015	± 0,002	0,013
23	0,088	± 0,006	0,089	0,023	± 0,003	0,020
24	0,075	± 0,006	0,076	0,030	± 0,003	0,026
25	0,049	± 0,004	0,051	0,041	± 0,002	0,040
26	0,026	± 0,004	0,025	0,052	± 0,002	0,053
27	0,016	± 0,006	0,013	0,059	± 0,003	0,060
28	0,008	± 0,005	0,004	0,062	± 0,003	0,067
29	0,003	± 0,003	0,000	0,074	± 0,001	0,078
30	0,003	± 0,008	0,000	0,088	± 0,004	0,087
31	0,119	± 0,013	0,137	0,002	± 0,007	0,000
32	0,090	± 0,005	0,096	0,026	± 0,003	0,022
33	0,078	± 0,006	0,082	0,034	± 0,003	0,029
34	0,051	± 0,004	0,055	0,045	± 0,002	0,043
35	0,027	± 0,006	0,027	0,057	± 0,003	0,058
36	0,017	± 0,007	0,014	0,063	± 0,004	0,065
37	0,010	± 0,006	0,003	0,066	± 0,003	0,073
38	0,006	± 0,003	0,000	0,078	± 0,002	0,085

Tabelle 13: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol⁻¹ (PLS2) (Fortsetzung)

Messung	MEACOO ⁻	Unsicherheit	Referenz	HCO ₃ ⁻	Unsicherheit	Referenz
1	- 0,008	± 0,004	0,000	0,000	± 0,003	0,000
2	0,006	± 0,004	0,009	-0,002	± 0,003	0,000
3	0,014	± 0,007	0,013	-0,003	± 0,005	0,000
4	0,019	± 0,005	0,017	-0,003	± 0,004	0,000
5	0,030	± 0,003	0,025	-0,004	± 0,002	0,000
6	0,039	± 0,002	0,034	-0,003	± 0,002	0,001
7	0,041	± 0,002	0,037	0,000	± 0,001	0,001
8	0,46	± 0,002	0,039	0,008	± 0,001	0,004
9	0,051	± 0,003	0,033	0,025	± 0,002	0,018
10	-0,003	± 0,006	0,000	0,002	± 0,004	0,000
11	0,003	± 0,002	0,006	0,000	± 0,001	0,000
12	0,012	± 0,002	0,012	0,000	± 0,001	0,000
13	0,021	± 0,005	0,018	0,000	± 0,003	0,000
14	0,026	± 0,004	0,024	-0,001	± 0,003	0,000
15	0,038	± 0,002	0,035	-0,002	± 0,001	0,000
16	0,047	± 0,003	0,046	0,000	± 0,002	0,001
17	0,047	± 0,002	0,050	0,005	± 0,002	0,003
18	0,044	± 0,002	0,047	0,014	± 0,002	0,012
19	0,043	± 0,002	0,042	0,023	± 0,001	0,023
20	0,042	± 0,002	0,037	0,031	± 0,001	0,033
21	-0,002	± 0,006	0,000	0,002	± 0,004	0,000
22	0,013	± 0,002	0,012	0,001	± 0,001	0,000
23	0,021	± 0,003	0,018	0,000	± 0,002	0,000
24	0,028	± 0,004	0,024	0,000	± 0,002	0,000
25	0,028	± 0,002	0,036	-0,001	± 0,001	0,000
26	0,048	± 0,002	0,048	0,000	± 0,001	0,000
27	0,052	± 0,003	0,053	0,002	± 0,002	0,001
28	0,050	± 0,003	0,057	0,007	± 0,002	0,004
29	0,046	± 0,001	0,048	0,024	± 0,001	0,025
30	0,045	± 0,004	0,039	0,037	± 0,003	0,044
31	0,000	± 0,007	0,000	0,002	± 0,005	0,000
32	0,023	± 0,003	0,020	0,001	± 0,002	0,000
33	0,030	± 0,004	0,027	0,001	± 0,002	0,000
34	0,041	± 0,002	0,040	0,000	± 0,001	0,000
35	0,051	± 0,003	0,052	0,001	± 0,002	0,000
36	0,054	± 0,004	0,058	0,003	± 0,003	0,001
37	0,052	± 0,003	0,062	0,009	± 0,002	0,004
38	0,046	± 0,002	0,053	0,025	± 0,001	0,027

Tabelle 14: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol⁻¹ (PLS1)

Messung	MEA	Unsicherheit	Referenz	MEAH ⁺	Unsicherheit	Referenz
1	0,106	± 0,008	0,089	-0,007	± 0,004	0,000
2	0,081	± 0,005	0,072	0,004	± 0,003	0,009
3	0,068	± 0,010	0,063	0,012	± 0,004	0,014
4	0,055	± 0,007	0,054	0,017	± 0,002	0,019
5	0,031	± 0,003	0,036	0,028	± 0,003	0,028
6	0,010	± 0,006	0,018	0,041	± 0,003	0,038
7	0,000	± 0,007	0,010	0,046	± 0,002	0,043
8	-0,005	± 0,005	0,003	0,050	± 0,003	0,047
9	-0,009	± 0,004	0,000	0,063	± 0,004	0,056
10	0,116	± 0,009	0,112	0,001	± 0,003	0,000
11	0,103	± 0,004	0,100	0,004	± 0,002	0,007
12	0,091	± 0,003	0,088	0,012	± 0,002	0,013
13	0,078	± 0,009	0,075	0,021	± 0,002	0,020
14	0,064	± 0,007	0,063	0,026	± 0,001	0,026
15	0,039	± 0,002	0,038	0,039	± 0,003	0,039
16	0,015	± 0,005	0,014	0,053	± 0,002	0,052
17	0,006	± 0,005	0,004	0,058	± 0,002	0,059
18	0,001	± 0,003	0,001	0,063	± 0,003	0,065
19	0,000	± 0,003	0,000	0,070	± 0,003	0,071
20	-0,001	± 0,004	0,000	0,077	± 0,002	0,075
21	0,120	± 0,010	0,127	0,002	± 0,002	0,000
22	0,098	± 0,002	0,101	0,015	± 0,003	0,013
23	0,086	± 0,007	0,089	0,022	± 0,002	0,020
24	0,074	± 0,007	0,076	0,029	± 0,001	0,026
25	0,050	± 0,003	0,051	0,041	± 0,002	0,040
26	0,027	± 0,003	0,025	0,053	± 0,002	0,053
27	0,018	± 0,005	0,013	0,060	± 0,003	0,060
28	0,009	± 0,004	0,004	0,063	± 0,002	0,067
29	0,003	± 0,003	0,000	0,075	± 0,002	0,078
30	0,002	± 0,008	0,000	0,088	± 0,006	0,087
31	0,124	± 0,011	0,137	0,004	± 0,002	0,000
32	0,090	± 0,006	0,096	0,024	± 0,003	0,022
33	0,077	± 0,008	0,082	0,032	± 0,002	0,029
34	0,052	± 0,003	0,055	0,044	± 0,003	0,043
35	0,029	± 0,004	0,027	0,059	± 0,004	0,058
36	0,019	± 0,005	0,014	0,065	± 0,003	0,065
37	0,011	± 0,004	0,003	0,068	± 0,004	0,073
38	0,006	± 0,004	0,000	0,079	± 0,002	0,085

Tabelle 15: Vorhersage für Laborproben - Spezieskonzentrationen in mol mol⁻¹ (PLS1) (Fortsetzung)

Messung	MEACOO ⁻	Unsicherheit	Referenz	HCO ₃ ⁻	Unsicherheit	Referenz
1	-0,003	± 0,002	0,000	0,000	± 0,001	0,000
2	0,007	± 0,001	0,009	0,000	± 0,001	0,000
3	0,014	± 0,002	0,013	0,000	± 0,002	0,000
4	0,016	± 0,001	0,017	0,000	± 0,001	0,000
5	0,024	± 0,001	0,025	0,000	± 0,001	0,000
6	0,034	± 0,001	0,034	0,000	± 0,001	0,001
7	0,040	± 0,001	0,037	0,000	± 0,001	0,001
8	0,040	± 0,001	0,039	0,005	± 0,001	0,004
9	0,031	± 0,002	0,033	0,023	± 0,002	0,018
10	0,000	± 0,002	0,000	0,001	± 0,001	0,000
11	0,005	± 0,001	0,006	0,000	± 0,001	0,000
12	0,011	± 0,001	0,012	0,000	± 0,001	0,000
13	0,020	± 0,001	0,018	0,000	± 0,001	0,000
14	0,023	± 0,001	0,024	0,000	± 0,001	0,000
15	0,033	± 0,001	0,035	0,000	± 0,001	0,000
16	0,046	± 0,001	0,046	0,001	± 0,001	0,001
17	0,051	± 0,001	0,050	0,002	± 0,001	0,003
18	0,048	± 0,001	0,047	0,011	± 0,001	0,012
19	0,044	± 0,001	0,042	0,022	± 0,001	0,023
20	0,038	± 0,001	0,037	0,033	± 0,001	0,033
21	0,001	± 0,001	0,000	0,000	± 0,001	0,000
22	0,012	± 0,002	0,012	0,000	± 0,001	0,000
23	0,020	± 0,001	0,018	0,000	± 0,001	0,000
24	0,025	± 0,001	0,024	0,001	± 0,001	0,000
25	0,035	± 0,001	0,036	0,001	± 0,001	0,000
26	0,048	± 0,001	0,048	0,000	± 0,001	0,000
27	0,055	± 0,001	0,053	0,001	± 0,001	0,001
28	0,056	± 0,001	0,057	0,004	± 0,001	0,004
29	0,048	± 0,001	0,048	0,023	± 0,001	0,025
30	0,039	± 0,002	0,039	0,044	± 0,001	0,044
31	0,002	± 0,001	0,000	0,000	± 0,001	0,000
32	0,021	± 0,001	0,020	0,000	± 0,001	0,000
33	0,028	± 0,001	0,027	0,000	± 0,001	0,000
34	0,040	± 0,002	0,040	0,001	± 0,002	0,000
35	0,053	± 0,002	0,052	0,001	± 0,001	0,000
36	0,059	± 0,001	0,058	0,002	± 0,001	0,001
37	0,059	± 0,002	0,062	0,007	± 0,002	0,004
38	0,052	± 0,001	0,053	0,025	± 0,001	0,027

Tabelle 16: Vorhersage für Laborproben - Amingehalt in g MEA g⁻¹ und Beladung in mol CO₂ mol⁻¹ MEA (PLS1)

Messung	Amin	Unsicherheit	Referenz	Beladung	Unsicherheit	Referenz
1	0,257	± 0,003	0,251	0,005	± 0,011	0,000
2	0,245	± 0,003	0,246	0,100	± 0,005	0,101
3	0,239	± 0,005	0,244	0,154	± 0,005	0,151
4	0,242	± 0,003	0,242	0,209	± 0,005	0,201
5	0,234	± 0,005	0,237	0,318	± 0,008	0,302
6	0,230	± 0,004	0,233	0,421	± 0,011	0,402
7	0,229	± 0,003	0,231	0,469	± 0,009	0,452
8	0,227	± 0,002	0,229	0,518	± 0,005	0,502
9	0,226	± 0,005	0,226	0,602	± 0,015	0,599
10	0,308	± 0,003	0,301	0,003	± 0,011	0,001
11	0,300	± 0,003	0,297	0,050	± 0,007	0,056
12	0,295	± 0,003	0,294	0,103	± 0,003	0,111
13	0,292	± 0,003	0,290	0,158	± 0,004	0,166
14	0,290	± 0,002	0,287	0,217	± 0,005	0,222
15	0,285	± 0,004	0,281	0,332	± 0,009	0,332
16	0,275	± 0,003	0,274	0,442	± 0,011	0,442
17	0,273	± 0,003	0,271	0,495	± 0,007	0,497
18	0,269	± 0,002	0,268	0,544	± 0,003	0,551
19	0,270	± 0,002	0,266	0,589	± 0,011	0,603
20	0,266	± 0,003	0,264	0,627	± 0,018	0,647
21	0,328	± 0,002	0,330	-0,001	± 0,010	0,000
22	0,323	± 0,004	0,322	0,092	± 0,004	0,100
23	0,319	± 0,002	0,318	0,143	± 0,003	0,151
24	0,316	± 0,002	0,315	0,196	± 0,005	0,201
25	0,308	± 0,004	0,308	0,303	± 0,008	0,301
26	0,301	± 0,002	0,301	0,406	± 0,011	0,402
27	0,300	± 0,003	0,297	0,456	± 0,011	0,452
28	0,294	± 0,004	0,294	0,502	± 0,006	0,502
29	0,286	± 0,002	0,288	0,588	± 0,010	0,598
30	0,282	± 0,004	0,284	0,653	± 0,022	0,672
31	0,341	± 0,002	0,352	-0,004	± 0,010	0,000
32	0,337	± 0,002	0,338	0,144	± 0,004	0,152
33	0,330	± 0,002	0,334	0,199	± 0,006	0,202
34	0,326	± 0,005	0,326	0,310	± 0,009	0,303
35	0,318	± 0,002	0,318	0,415	± 0,012	0,403
36	0,313	± 0,004	0,315	0,467	± 0,011	0,453
37	0,309	± 0,006	0,311	0,513	± 0,005	0,503
38	0,299	± 0,003	0,305	0,590	± 0,010	0,596

Tabelle 17: Vorhersage für Laborproben - Amingehalt in g MEA g⁻¹ und Beladung in mol CO₂ mol⁻¹ MEA (PLS1 Mittelwerte)

Messung	Amin	Unsicherheit	Referenz	Beladung	Unsicherheit	Referenz
1	0,259	± 0,003	0,251	0,006	± 0,012	0,000
2	0,245	± 0,003	0,246	0,100	± 0,006	0,101
3	0,240	± 0,003	0,244	0,154	± 0,007	0,151
4	0,237	± 0,002	0,242	0,210	± 0,007	0,201
5	0,236	± 0,003	0,237	0,322	± 0,010	0,302
6	0,230	± 0,003	0,233	0,425	± 0,013	0,402
7	0,229	± 0,003	0,231	0,474	± 0,011	0,452
8	0,228	± 0,003	0,229	0,523	± 0,006	0,502
9	0,228	± 0,004	0,226	0,602	± 0,018	0,600
10	0,308	± 0,002	0,301	0,001	± 0,012	0,001
11	0,297	± 0,002	0,297	0,048	± 0,008	0,056
12	0,296	± 0,002	0,294	0,101	± 0,005	0,111
13	0,293	± 0,002	0,290	0,159	± 0,006	0,166
14	0,289	± 0,002	0,287	0,219	± 0,006	0,222
15	0,284	± 0,003	0,281	0,335	± 0,010	0,332
16	0,278	± 0,003	0,274	0,446	± 0,013	0,442
17	0,274	± 0,003	0,271	0,499	± 0,008	0,497
18	0,271	± 0,002	0,268	0,547	± 0,005	0,552
19	0,271	± 0,003	0,266	0,593	± 0,013	0,605
20	0,269	± 0,003	0,264	0,626	± 0,021	0,653
21	0,327	± 0,004	0,330	-0,001	± 0,012	0,000
22	0,324	± 0,002	0,322	0,091	± 0,005	0,100
23	0,320	± 0,002	0,318	0,143	± 0,005	0,150
24	0,315	± 0,002	0,315	0,198	± 0,007	0,201
25	0,309	± 0,002	0,308	0,307	± 0,010	0,301
26	0,302	± 0,002	0,301	0,410	± 0,013	0,402
27	0,300	± 0,003	0,297	0,460	± 0,013	0,452
28	0,295	± 0,003	0,294	0,507	± 0,007	0,502
29	0,288	± 0,002	0,288	0,588	± 0,013	0,601
30	0,283	± 0,003	0,284	0,651	± 0,026	0,687
31	0,337	± 0,003	0,352	-0,005	± 0,012	0,000
32	0,336	± 0,002	0,338	0,143	± 0,006	0,152
33	0,333	± 0,002	0,334	0,199	± 0,008	0,202
34	0,326	± 0,003	0,326	0,313	± 0,011	0,303
35	0,319	± 0,002	0,318	0,420	± 0,014	0,403
36	0,314	± 0,003	0,315	0,471	± 0,013	0,453
37	0,311	± 0,003	0,311	0,518	± 0,006	0,503
38	0,299	± 0,002	0,305	0,592	± 0,013	0,598

Tabelle 18: Vorhersage Amingehalt in g MEA g⁻¹ im Einlauf des Absorbers

Messung	Datum	PLS	Unsicherheit	PLS Mittelwerte	Unsicherheit	Labor
1	18.02.2014	0,293	± 0,018	0,294	± 0,011	0,271
2	18.02.2014	0,281	± 0,018	0,282	± 0,011	0,267
3	18.02.2014	0,274	± 0,018	0,276	± 0,011	0,261
4	18.02.2014	0,265	± 0,017	0,266	± 0,010	0,258
5	19.02.2014	0,267	± 0,017	0,269	± 0,011	0,255
6	19.02.2014	0,262	± 0,017	0,263	± 0,011	0,250
7	19.02.2014	0,261	± 0,016	0,262	± 0,010	0,248
8	19.02.2014	0,267	± 0,016	0,267	± 0,010	0,263
9	19.02.2014	0,265	± 0,016	0,265	± 0,010	0,263
10	20.02.2014	0,275	± 0,008	0,276	± 0,005	0,264
11	20.02.2014	0,269	± 0,009	0,270	± 0,005	0,260
12	20.02.2014	0,270	± 0,009	0,272	± 0,006	0,263
13	20.02.2014	0,271	± 0,009	0,272	± 0,006	0,263
14	20.02.2014	0,274	± 0,010	0,275	± 0,006	0,265
15	20.02.2014	0,274	± 0,010	0,275	± 0,006	0,265

Tabelle 19: Amingehalt in g MEA g⁻¹ im Auslauf des Absorbers

Messung	Datum	PLS	Unsicherheit	PLS Mittelwerte	Unsicherheit	Labor
1	18.02.2014	0,300	± 0,008	0,300	± 0,006	0,270
2	18.02.2014	0,280	± 0,006	0,280	± 0,005	0,265
3	18.02.2014	0,276	± 0,007	0,276	± 0,005	0,262
4	18.02.2014	0,258	± 0,010	0,257	± 0,006	0,259
5	19.02.2014	0,283	± 0,009	0,284	± 0,006	0,258
6	19.02.2014	0,279	± 0,009	0,279	± 0,006	0,258
7	19.02.2014	0,269	± 0,009	0,270	± 0,006	0,255
8	19.02.2014	0,264	± 0,009	0,264	± 0,006	0,251
9	19.02.2014	0,263	± 0,010	0,263	± 0,007	0,249
10	19.02.2014	0,256	± 0,011	0,255	± 0,008	0,259
11	19.02.2014	0,252	± 0,013	0,250	± 0,009	0,257
12	20.02.2014	0,252	± 0,013	0,250	± 0,009	0,254
13	20.02.2014	0,252	± 0,013	0,250	± 0,009	0,254
14	20.02.2014	0,255	± 0,012	0,254	± 0,008	0,258
15	20.02.2014	0,252	± 0,014	0,251	± 0,009	0,259

Tabelle 20: Beladung in mol CO₂ mol⁻¹ MEA im Einlauf des Absorbers

Messung	Datum	PLS	Unsicherheit	PLS Mittelwerte	Unsicherheit	Labor
1	18.02.2014	0,005	± 0,011	0,009	± 0,014	0,013
2	18.02.2014	0,068	± 0,008	0,067	± 0,009	0,074
3	18.02.2014	0,167	± 0,005	0,157	± 0,008	0,183
4	18.02.2014	0,257	± 0,006	0,241	± 0,012	0,251
5	19.02.2014	0,322	± 0,008	0,310	± 0,013	0,337
6	19.02.2014	0,411	± 0,011	0,406	± 0,015	0,417
7	19.02.2014	0,439	± 0,012	0,435	± 0,016	0,443
8	19.02.2014	0,230	± 0,004	0,215	± 0,011	0,225
9	19.02.2014	0,310	± 0,007	0,297	± 0,013	0,311
10	20.02.2014	0,208	± 0,003	0,199	± 0,008	0,229
11	20.02.2014	0,303	± 0,007	0,301	± 0,010	0,296
12	20.02.2014	0,300	± 0,007	0,297	± 0,010	0,308
13	20.02.2014	0,315	± 0,007	0,312	± 0,010	0,319
14	20.02.2014	0,327	± 0,008	0,325	± 0,011	0,325
15	20.02.2014	0,321	± 0,007	0,319	± 0,011	0,321

Tabelle 21: Beladung in mol CO₂ mol⁻¹ MEA im Auslauf des Absorbers

Messung	Datum	PLS	Unsicherheit	PLS Mittelwerte	Unsicherheit	Labor
1	18.02.2014	0,000	± 0,009	0,000	± 0,012	0,012
2	18.02.2014	0,081	± 0,004	0,082	± 0,005	0,106
3	18.02.2014	0,156	± 0,003	0,152	± 0,006	0,170
4	18.02.2014	0,270	± 0,007	0,271	± 0,010	0,243
5	19.02.2014	0,215	± 0,005	0,215	± 0,007	0,272
6	19.02.2014	0,217	± 0,005	0,214	± 0,007	0,247
7	19.02.2014	0,305	± 0,008	0,309	± 0,011	0,332
8	19.02.2014	0,384	± 0,011	0,392	± 0,014	0,414
9	19.02.2014	0,410	± 0,011	0,418	± 0,014	0,449
10	19.02.2014	0,295	± 0,008	0,297	± 0,012	0,341
11	19.02.2014	0,411	± 0,010	0,420	± 0,014	0,467
12	20.02.2014	0,413	± 0,011	0,413	± 0,016	0,443
13	20.02.2014	0,426	± 0,011	0,428	± 0,016	0,465
14	20.02.2014	0,410	± 0,011	0,411	± 0,016	0,433
15	20.02.2014	0,471	± 0,008	0,473	± 0,012	0,447

„Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.“