

Die Berechnung komplexer Absorptionsgleichgewichte ionogener Substanzen in wässrigen Lösungsmitteln mit Hilfe eines Reaktionsmodells

Hans Huemer*, Friedrich J. Zitz und Franz Moser

Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 23. April 1982. Angenommen 14. Mai 1982)

The Calculation of Complex Absorption Equilibria of Ionogen Substances in Aqueous Solvents by Means of a Reaction Model

The solubility of ionogen substances in water and aqueous ionic solutions is important for calculation of absorption processes.

Aqueous solutions with complex reaction systems behave themselves extremely nonideal. In simple cases equilibria can be determined with the concept of nonideal thermodynamics. The model used in this work is based on ideal calculation of reaction equilibria and gas solubility. The model parameters (equilibrium constants and *Henry* constants) for the systems $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{MEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$, $\text{DEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ and $\text{MEA—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ are computed by regression of experimental data.

Equilibrium reactions are selected according to *Brinkley's* method. The selection of the reacting species has decisive influence on the accuracy of the data fitting. Data regression is done numerically and leads to the formulation of nonlinear systems of equations, which have to be solved for each data point. This solutions are performed in an inner loop. By using the maximum-likelihood-principle the model parameters are optimized in the superior regression loop. Experimental data for the regression are the partial pressure and the total concentration of gas in the liquid phase. The used model is able to fit these data satisfactorily.

The model parameters, which are calculated from simultaneous data regression for different temperatures, ensure a simple correlation of *van't Hoff*. However, for similar reactions equilibria in different reaction systems, it is impossible to compute the same values for the equilibrium constants.

(*Keywords: Absorption equilibrium; Data regression; Ionogene substances; Maximum likelihood principle; Reaction equilibrium*)

1. Einleitung

Ein Großteil der chemischen Produktionsprozesse ist verfahrenstechnisch als Stofftrennprozeß zu verstehen. Neben Destillation und

Extraktion zählt die Absorption zu den bedeutendsten Prozessen dieser Art. In vielen technischen Produktionsprozessen, wie etwa bei der Herstellung von Zellstoff nach dem Sulfit- oder Sulfatverfahren oder bei der Produktion von anorganischen Säuren, wird die Absorption als Teilprozeß eingesetzt. Ebenso ist die Absorption als Abgasreinigungsprozeß sehr bedeutsam, sei es in kalorischen Kraftwerken, wo große Mengen saurer Gase durch die Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt werden, oder bei der Verbrennung von Müll, wo ebenso umweltbelastende Gase entstehen.

Für die meisten Absorptionsprozesse stellt sich das Problem als Multikomponentenabsorption, für welches eine befriedigende Lösung des Gleichgewichtes gefordert wird. Auch für solche Systeme wird generell die Mischphasenthermodynamik verwendet^{1,2}. Die Lösung des Absorptionsgleichgewichtes stellt die Grundlage für die Berechnung von Stoffbilanz und Stoffübergangsgeschwindigkeit dar und ist für die verfahrenstechnische und apparative Auslegung und Optimierung eines Absorptionsapparates notwendig.

Wegen der großen Probleme, die sich bei der Berechnung komplexer Absorptionsgleichgewichte nach den Gesichtspunkten der realen Mischphasenthermodynamik ergeben³, ist das Ziel dieser Arbeit die Erstellung eines idealen Modells zur Berechnung dieser. Daraus sollen aus Korrelationsrechnungen mit diesem Modell für verschiedene, technisch erprobte, chemische Systeme Schlüsse auf die generelle Anwendbarkeit desselben für technische Zwecke gezogen werden.

In den ersten Abschnitten dieser Arbeit werden vor allem Aspekte der realen Mischphasenthermodynamik kurz erläutert bzw. auf Grenzen moderner Konzepte zur Berechnung von Phasengleichgewichten hingewiesen. Weiters wird das ideale Reaktionsmodell beschrieben, wobei vor allem der mathematische Aufbau behandelt wird. Im daran anschließenden Teil werden die ausgewählten chemischen Systeme $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{MEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$, $\text{DEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ und $\text{MEA—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ beschrieben und die Ergebnisse der Modellrechnung aufgezeigt. In den weiteren Abschnitten werden numerische und statistische Probleme der Datenkorrelation besprochen, die Ergebnisse derselben aus technischer Sicht kritisch diskutiert und mögliche weitere Schritte zur Erlangung eines universell anwendbaren Modells zur Berechnung von Absorptionsgleichgewichten erörtert.

2. Absorptionsgleichgewichte und Mischphasenthermodynamik

Zur Berechnung eines realen Absorptionsgleichgewichtes sind generell Konzepte der Mischphasenthermodynamik anzuwenden. Damit

ist formal sowohl die Korrelation der Gasphase durch das Fugazitätenkonzept und der Flüssigphase durch das Aktivitätskonzept möglich. Das Phasengleichgewicht ist durch das *Henry'sche* Gesetz unter Rücksichtnahme auf die realen Phasen auszudrücken. Für ionogene Substanzen ist zusätzlich das chemische Reaktionsgleichgewicht in der Flüssigphase zu berücksichtigen. Vereinfachende Annahmen wie vollständige Dissoziation der gelösten Stoffe und unendliche Verdünnung sind für technische Problemstellungen auf Grund der dort auftretenden hohen Konzentrationen, Drücke und der Komplexität der Systeme nicht zutreffend.

2.1. Reale Ionengleichgewichte

Die Dissoziationsgleichgewichte der gelösten Stoffe in wäßrigen Elektrolytsystemen bewirken die Bildung einer begrenzten Anzahl von Spezies. Durch Kombination dieser, welche auch an mehreren chemischen Reaktionen teilnehmen können, läßt sich ein Reaktionssystem erstellen, welches in vielen technisch interessanten Fällen sehr komplex werden kann. Die Auswahl der Spezies, durch welche das Reaktionsgleichgewicht erfaßt werden soll, ist durch den Chemismus⁴ des Systems vorgegeben. Für einfache Systeme, etwa die Hydrolyse von SO_2 , ist die chemische Zusammensetzung der Lösung klar ersichtlich. Bei komplexen Systemen ist es notwendig, eine algebraische Analyse vorzunehmen, woraus zu den bedingt frei wählbaren Spezies die notwendige Anzahl von Reaktionsgleichungen zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes erhalten wird. Nach *Brinkley*^{5,6} ergibt sich für jede Spezies, die aus chemischen Elementen (Atomen, Atomgruppen) aufgebaut ist, ein Formelvektor. Die Kombination dieser liefert eine Matrix, deren Rang der Anzahl der für das zu untersuchende Reaktionssystem notwendigen Reaktionen entspricht.

Die Formulierung des Reaktionsgleichgewichtes für reale Systeme muß nun unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten vorgenommen werden, um auch das Phasengleichgewicht ermitteln zu können. Für komplexe Reaktionssysteme stellt die Verfügbarkeit geeigneter Aktivitätskoeffizienten ein sehr großes Problem dar. Es gibt zwar Modelle, die eine Korrelation vorhandener physikalischer Meßdaten einfacher Ionenlösungen, wie etwa Aktivitätskoeffizienten oder osmotische Druckkoeffizienten, ermöglichen und einen guten Ausgleich dieser Daten liefern. Eine Extrapolation des Realverhaltens von einzelnen Ionenspezies bzw. von einfachen Gemischen auf komplexe Mischsysteme wird jedoch derzeit von diesen Modellen nicht gewährleistet.

2.1.1. Aktivitätskoeffizientenmodelle für Ionenlösungen

Das Modell von *Pitzer*⁷⁻¹⁵, welches derzeit das am weitesten entwickelte Modell ist, ist in der Lage, Meßdaten für einfache Elektrolyten und Elektrolytgemische unter Annahme vollständiger Dissoziation der gelösten Stoffe ausgezeichnet auszugleichen. Bei Kenntnis von experimentellen Informationen liefert das Modell unter mehr oder weniger großem numerischen Aufwand systemspezifische Parametergruppen. Experimentelle Daten für komplexe Systeme sind jedoch meist nicht vorhanden. Sie werden wegen des großen experimentellen Aufwandes nur in wenigen Fällen ermittelt bzw. können selbst unter Verwendung modernster Datenverarbeitungsmittel zur Korrelation dieser nur schwer bewältigt werden. Da das *Pitzer*-Modell nur für Systeme anwendbar ist, für welche eine vollständige experimentelle Information vorliegt, können komplexe Absorptionsgleichgewichte damit im allgemeinen nicht berechnet werden.

Auch *Renon*¹⁶⁻¹⁸ entwickelte ein Modell zur Korrelation von mittleren Aktivitätskoeffizienten. Dieses Modell wird vorwiegend für die Berechnung nichtwäßriger Elektrolytlösungen verwendet, berücksichtigt nur eine Gleichgewichtsreaktion und liefert ebenso wie das *Pitzer*-Modell systemspezifische Parameter. Dies führt für komplexe Systeme jedoch auch zu den erwähnten Problemen.

Auch die Korrelationsmodelle von *Chen*^{19,20}, *Meissner*²¹⁻²³ und *Bromley*^{24,25} vermögen diese gewichtigen Nachteile nicht zu überkommen.

Für einfache Probleme, für welche prinzipiell eine Korrelation mittlerer Aktivitätskoeffizienten möglich und somit die Berechnung des Phasengleichgewichtes unter Berücksichtigung dieser gewährleistet ist, bedarf die Verwendung von Korrelationsmodellen einer näheren Betrachtung. Die Auswahl unter den oben beschriebenen Modellen ist nicht nur von der Genauigkeit der Wiedergabe von Systemeigenschaften, sondern auch vom erforderlichen numerischen Aufwand abhängig. Auch für einfache chemische Systeme erfordert die Korrelation von mittleren Aktivitätskoeffizienten zumeist eine zu große Anzahl von Korrelationsparametern, um eindeutige Lösungen zu ergeben.

Für komplexe Reaktionsgleichgewichte ist derzeit keine Berechnung von Aktivitätskoeffizienten möglich, da keine individuellen Koeffizienten vorhanden sind und mittlere Aktivitätskoeffizienten jeweils nur für bestimmte, einfache Reaktionen bzw. Lösungen definiert sind. Diese mittleren Aktivitätskoeffizienten können auch nicht für mehrere Reaktionen zusammengesetzt werden, da sich dadurch eine sehr fehlerhafte Wiedergabe des Realverhaltens des Gesamtsystems ergibt. Nachdem eine Vorausberechnung von Systemeigenschaften für

komplexe, simultane Reaktionsgleichgewichte unmöglich ist, werden in dieser Arbeit eingangs erwähnte chemische Systeme nach einem idealen Reaktionsmodell berechnet.

2.1.2. Das ideale Reaktionsmodell

In dieser Arbeit wird auf die Korrelation von mittleren Aktivitätskoeffizienten verzichtet und ein ideales Reaktionsmodell zur Berechnung des Absorptionsgleichgewichtes eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein mathematisches System, welches auch für komplexe Reaktionssysteme noch unter vertretbarem numerischen Aufwand zu bewältigen ist. Darin wird sowohl die Gas- wie auch die Flüssigphase nach idealen Gesichtspunkten berücksichtigt und die Gaslöslichkeit selbst durch das *Henry'sche* Gesetz beschrieben. Das chemische Reaktionsmodell beruht auf der Berücksichtigung des Reaktionsgleichgewichtes durch das Massenwirkungsgesetz.

2.1.2.1. Experimentelle Erfassung eines Absorptionsgleichgewichtes

Die experimentelle Information zu einem Absorptionsgleichgewicht bezieht sich meistens auf den Partialdruck des zu lösenden Gases in der Gasphase sowie der Konzentration desselben in der Flüssigphase. Darin ist sowohl der Anteil an Gas, welcher durch chemische Reaktionen umgesetzt wurde, wie auch der rein physikalisch gelöste Anteil berücksichtigt. Nur selten sind *pH*-Angaben für die Flüssigphase zu finden. Die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase werden meistens in Torr oder Bar angegeben, die Mengen der gelösten Gase in der Flüssigphase in molaren Konzentrationen C , der Molalität m oder als Bruttomolenbrüche X . Die Möglichkeit, das *Henry'sche* Gesetz zur Korrelation der Gaslöslichkeit direkt durch die Bruttokonzentrationen der gelösten Komponenten in der Flüssigphase nach Gl. (1) zu formulieren,

$$p_i = X_i \cdot H_i^x = m_i \cdot H_i^m = C_i \cdot H_i^c \quad (1)$$

führt für ionogene Substanzen zu einer extremen Nichtidealität des Systems. Da ionogene Substanzen in wäßrigen Lösungen in einem Dissoziationsgleichgewicht stehen, wird ein Teil des insgesamt gelösten Gases chemisch umgesetzt. Für den nicht umgesetzten und somit physikalisch gelösten Anteil kann das *Henry'sche* Gesetz (1a) ebenso angesetzt werden.

$$p_i = X_{i,ph} \cdot H_i^x \quad (1a)$$

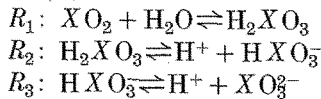
Um $X_{i,ph}$ aus der Massenbilanz der Flüssigphase ermitteln zu können, muß ein chemisches Reaktionssystem erstellt werden.

2.1.2.2. Berechnung der Massenbilanz des Reaktionssystems

Die Berechnung der Massenbilanz der Flüssigphase führt zur Formulierung eines nichtlinearen Gleichungssystems. Die darin enthaltenen n Gleichungen mit n Unbekannten setzen sich aus r Gleichgewichtsreaktionen nach dem Massenwirkungsgesetz, s Massenbilanzbedingungen für die chemischen Elemente und einer Gesamtteilchenbilanz zusammen, so daß Gl. (2) gilt.

$$n = r + s + 1 \quad (2)$$

Durch das Auflösen eines einfachen Gases der Form XO_2 ($X = S, C$) in Wasser sollen sich durch chemische Reaktionen p Spezies, etwa XO_2 , H_2XO_3 , HXO_3^- , XO_3^{2-} , H^+ , OH^- und H_2O bilden. Unter Berücksichtigung der s chemischen Elemente X , O und H können p Formelvektoren gebildet werden, wobei durch Kombination dieser die Matrix V vom Typ ($s \times p$) entsteht. Der Rang r der Matrix V bedeutet nach *Brinkley* die Anzahl notwendiger, unabhängiger Gleichgewichtsreaktionen, um das simultane Reaktionssystem ausreichend zu beschreiben. Für die angeführte Speziesgruppe ergibt sich $r = 3$, so daß



unabhängige Gleichgewichtsreaktionen ausgewählt werden können. Weitere denkbare Gleichgewichtsreaktionen wie etwa



lassen sich aus den Reaktionen R_1 bis R_3 durch Kombination erhalten und sind daher linear abhängig. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf R_1 bis R_3 ergeben sich r Gleichgewichtsbedingungen für das nichtlineare Gleichungssystem.

$$\begin{aligned} F_1 &= K_1 \cdot X_{H_2O} \cdot X_{XO_2} - X_{H_2XO_3} = 0 \\ F_2 &= K_2 \cdot X_{H_2XO_3} - X_{H^+} \cdot X_{HXO_3^-} = 0 \\ F_3 &= K_3 \cdot X_{HXO_3^-} - X_{H^+} \cdot X_{XO_3^{2-}} = 0 \end{aligned}$$

Für die Massenbilanzbedingungen ergeben sich für das ideale Reaktionsmodell zwei Möglichkeiten. Berücksichtigt man darin eine Bilanz aller Spezies, welche das Element X enthalten, wobei sowohl das

physikalisch gelöste XO_2 wie auch andere, durch chemische Umsetzungen entstandene Spezies zu verstehen sind, so folgt:

$$F_4 = C_O^0 - N_{ges} \cdot \sum_{j=1}^p (\nu_O \cdot p_j)$$

$$F_5 = C_H^0 - N_{ges} \cdot \sum_{j=1}^p (\nu_H \cdot p_j)$$

$$F_6 = C_X^0 - N_{ges} \cdot \sum_{j=1}^p (\nu_X \cdot p_j)$$

Die zweite Möglichkeit, s Massenbilanzbedingungen für das nichtlineare Gleichungssystem zu erhalten, besteht darin, eine Massenbilanz für das physikalisch gelöste XO_2 zu formulieren. Dies ist durch die Gleichgewichtsbedingung nach dem *Henry'schen* Gesetz in Verbindung mit den Bedingungen F_4 und F_5 möglich.

$$\bar{F}_6 = \frac{p_{XO_2}^{gem}}{H_{XO_2, ph}^x} - X_{XO_2, ph} = 0$$

Die n -te Gleichung für das nichtlineare Gleichungssystem ist eine Gesamtteilchenbilanz.

$$F_7 = 1 - N_{ges} \cdot \sum_{j=1}^p X_j$$

Die Konzentration der Hydroxylionen bzw. Protonen wird je nach Lage des pH -Wertes in den nichtlinearen Gleichungssystemen durch

$$X_{OH^-} = K_w \cdot \frac{X_{H_2O}}{X_{H^+}} \text{ bzw. } X_{H^+} = K_w \cdot \frac{X_{H_2O}}{X_{OH^-}} \quad (3, 4)$$

substituiert. Bei Kenntnis der Parameter K_1 bis K_3 , H und K_w , wobei die Dissoziationskonstante des reinen Wassers K_w ist, können die nichtlinearen Gleichungssysteme F_1 bis F_n und F_1 bis F_5 , \bar{F}_6 und F_n durch bekannte, meist als Bibliotheksfunktionen vorhandene EDV-Programme²⁶ leicht gelöst werden. Da diese Parameter aber meistens nicht vollständig aus Literaturdaten zu entnehmen sind, sind diese durch geeignete Datenregressionen zu ermitteln, um Phasengleichgewichtsberechnungen durchführen zu können.

2.1.2.3. Durchführung der Datenregression

Die meisten experimentellen Untersuchungen zu Absorptionsgleichgewichten liefern Meßwerte zu Druck und Konzentration des gelösten

Gases, welche entsprechend einer gewählten Meßmethode fehlerbehaftet sind. Üblicherweise werden Datenregressionen dennoch so durchgeführt, daß nur eine der beiden Variablen als fehlerbehaftet berücksichtigt wird, wobei die andere als fehlerfrei angenommen wird.

Wird die experimentell feststellbare Konzentration C_i^{gem} des gelösten Gases als fehlerfrei betrachtet, so muß die zweite Variable, hier der Partialdruck des Gases in der Gasphase, für die Datenregression herangezogen werden. Der Vergleich der fehlerbehafteten Variablen p_i^{gem} mit der mit Hilfe des *Henry'schen* Gesetzes berechneten Größe p_i^{cal} liefert die Bedingung für die Regression.

$$Z_p = p_{XO_2}^{gem} - p_{XO_2}^{cal} = p_{XO_2}^{gem} - X_{XO_2, ph} \cdot H_{XO_2}^x \stackrel{!}{=} 0 \quad (5a)$$

$X_{XO_2, ph}$ wird aus der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems F_1 bis F_n erhalten.

Im anderen Fall wird p_i^{gem} als fehlerfrei betrachtet. Die gemessene Konzentration des insgesamt gelösten Gases ist somit als fehlerbehaftet zu diskutieren und nach

$$Z_c = C_{XO_2}^{gem} - C_{XO_2}^{cal} \stackrel{!}{=} 0 \quad (5b)$$

zu korrelieren. Aus der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems F_1 bis F_5 , \bar{F}_6 und F_n kann C_X^{cal} nach

$$C_X^{cal} = N_{ges} \cdot \sum_{j=1}^p (v_X p_j) \quad (6)$$

berechnet werden.

Entsprechend einer gewählten Meßmethode sind aber die Meßgrößen beider unabhängiger Variablen (Druck, Konzentration) fehlerbehaftet. Um beide Fehlerquellen in die Regression einzubeziehen, wird hier das Maximum-Likelihood-Prinzip^{27, 28} angewendet. Für die Regression selbst eignen sich numerische Methoden²⁹, wie etwa die Gradientenmethode nach *Marquardt*³⁰. Dabei wird allgemein eine Quadratsumme minimiert, die sich hier zu

$$S = \frac{1}{\sigma_p^2} \cdot \sum_{i=1}^{MP} (Z_p^2)_i + \frac{1}{\sigma_c^2} \cdot \sum_{i=1}^{MP} (Z_c^2)_i \stackrel{!}{=} Min \quad (7)$$

ergibt.

σ_p^2 und σ_c^2 sind die Varianzen zu Druck und Konzentration, für welche, sofern sie nicht mit den Meßwerten angegeben werden, individuelle Schätzwerte einzusetzen sind.

2.1.2.4. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter

Die physikalische Signifikanz von Reaktionsmodellen kann durch die Überprüfung der Temperaturabhängigkeit seiner Parameter nach dem *Van't Hoff*'schen Gesetz festgestellt werden.

Das *Van't Hoff*'sche Gesetz läßt sich durch

$$\ln(K^v) = \frac{A}{T} + B \quad (8)$$

ausdrücken und die Größen A und B können durch eine Simultanregression von Meßdaten in einem Temperaturintervall ΔT ermittelt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter kann graphisch durch eine Gerade $\ln(K)$ gegen $1/T(K)$ dargestellt werden, wobei A der Anstieg der Geraden und B ihr Abszissenabschnitt ist. Gehorchen die aus Datenausgleichen bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Parameter dem *Van't Hoff*'schen Gesetz, so besitzt das Modell sowohl für individuelle wie auch für simultane Datenregressionen die gleiche physikalische Güte. Liefert ein Datenausgleich zu einer Temperatur T nur teilweise Parameter, die dem *Van't Hoff*'schen Gesetz genügen, so stellt eine simultane Datenregression über ein Temperaturintervall ΔT mit demselben Modell eine vom physikalischen Standpunkt gesehen verbesserte numerische Methode dar.

3. Ergebnisse der Datenregression

Mit dem idealen Modell zur Berechnung von Absorptionsgleichgewichten wurden vier chemische Systeme untersucht. Es sind dies die Systeme $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{MEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$, $\text{DEA—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ und $\text{MEA—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Die nichtlinearen Gleichungssysteme und mathematischen Bedingungen zur Datenregression für die Variablen Druck und Konzentration wurden nach dem in 2.1.2. beschriebenen Schema erstellt. Die nichtlinearen Gleichungssysteme wurden mit einem Gauss-Newton-Verfahren gelöst. Zur Regression der Meßdaten wurde eine Methode nach *Marquardt* eingesetzt.

3.1. Ergebnisse des Systems $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$

Die Gaslöslichkeit des SO_2 in H_2O wurde sehr oft und bei verschiedenen Temperaturen untersucht³¹⁻⁴⁴. Die experimentellen Ergebnisse für dieses einfache System stellen vielfach auch die Grundlage zur näherungsweise Berechnung von komplexeren Absorptionsgleichgewichten dar. Die chemische Struktur der SO_2 -haltigen Lösung ist nicht endgültig geklärt. Für dieses Modell wird eine chemische Umsetzung

des SO_2 mit Wasser zu H_2SO_3 angenommen, woraus sich ein nicht-lineares Gleichungssystem mit sieben Unbekannten ergibt. Entsprechend dem vorangestellten Schema sind zwei Gleichungssysteme zu formulieren, die wie folgt aufgebaut sind.

$$\begin{aligned}
 F_1 &= X_{\text{H}_2\text{SO}_3} - X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{SO}_2} \cdot K_1 = 0 \\
 F_2 &= K_2 \cdot X_{\text{H}_2\text{SO}_3} - X_{\text{H}^+} \cdot X_{\text{HSO}_3^-} = 0 \\
 F_3 &= K_3 \cdot X_{\text{HSO}_3^-} - X_{\text{H}^+} \cdot X_{\text{SO}_3^{2-}} = 0 \\
 F_4 &= C_{\text{O}}^0 / N_{\text{ges}} - (X_{\text{H}_2\text{O}} + K_W \cdot (X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{H}^+}) + 3 X_{\text{H}_2\text{SO}_3} + \\
 &\quad + 3 X_{\text{HSO}_3^-} + 3 X_{\text{SO}_3^{2-}} + 2 X_{\text{SO}_2}) = 0 \\
 F_5 &= C_{\text{H}}^0 / N_{\text{ges}} - (2 X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}^+} + K_W \cdot (X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{H}^+})] + \\
 &\quad + 2 X_{\text{H}_2\text{SO}_3} + X_{\text{HSO}_3^-} = 0 \\
 F_6 &= C_{\text{S}}^0 / N_{\text{ges}} - (X_{\text{H}_2\text{SO}_3} + X_{\text{HSO}_3^-} + X_{\text{SO}_3^{2-}} + X_{\text{SO}_2}) = 0 \\
 F_7 &= 1 - [X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}^+} + K_W \cdot (X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{H}^+}) + X_{\text{H}_2\text{SO}_3} + \\
 &\quad + X_{\text{HSO}_3^-} + X_{\text{SO}_3^{2-}} + X_{\text{SO}_2}] = 0 \\
 \bar{F}_6 &= p_{\text{SO}_2}^{\text{gem}} / H_{\text{SO}_2}^x - X_{\text{SO}_2, \text{ph}} = 0
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe des nichtlinearen Gleichungssystems F_1 bis F_7 wird

$$p_{\text{SO}_2}^{\text{cal}} = X_{\text{SO}_2, \text{ph}} \cdot H_{\text{SO}_2}^x$$

berechnet, woraus

$$Z_p = p_{\text{SO}_2}^{\text{gem}} - p_{\text{SO}_2}^{\text{cal}} \stackrel{!}{=} 0$$

ermittelt werden kann. Das nichtlineare Gleichungssystem F_1 bis F_5 , \bar{F}_6 und F_7 liefert

$$C_{\text{S}}^{\text{cal}} = N_{\text{ges}} \cdot (X_{\text{H}_2\text{SO}_3} + X_{\text{HSO}_3^-} + X_{\text{SO}_3^{2-}} + X_{\text{SO}_2, \text{ph}})$$

und

$$Z_c = C_{\text{S}}^{\text{gem}} - C_{\text{S}}^{\text{cal}} \stackrel{!}{=} 0$$

Aus der Datenregression bei verschiedenen Temperaturen wurde das in der Tab. 1 zusammengefaßte Ergebnis für die Modellparameter erhalten.

Tabelle 1

T (K)	$\ln(K_1)$	$\ln(K_2)$	$\ln(K_3)$	$\ln(H)$	$\ln(K_W)$
283,15	11,34	-18,70	-19,11	14,46	-37,48
289,65	12,05	-19,02	-19,11	15,41	-37,48
295,15	12,61	-10,03	-19,11	16,18	-37,48
298,15	12,84	-8,36	-19,11	16,65	-37,48
300,15	13,11	-13,13	-19,11	16,85	-37,48

Die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter nach dem Van't Hoff'schen Gesetz wurde durch simultane Datenregression im Tem-

peraturintervall von $T_1 = 283,15$ K bis $T_5 = 300,15$ K überprüft. Dabei konnten die Größen A und B erhalten werden (Tab. 2).

Tabelle 2

Parameter	A	B
K_1	$-0,1886811 + 005$	$0,5499290 + 002$
K_2	$0,4178848 - 004$	$-0,1910996 + 002$
K_3	$-0,8397935 + 004$	$0,4078871 + 002$
K_H	$0,0000000$	$-0,3748397 + 002$
H	$-0,1225101 + 005$	$0,5746960 + 002$

Die Wiedergabe der Meßdaten mit den in Tab. 2 aufgeführten Parametern ist in Tab. 3 zusammengefaßt dargestellt und durch die Abb. 1—5 graphisch dokumentiert.

Tabelle 3

p^{gem}	p^{cal}	%	C^{gem}	C^{cal}	%
$T = 283,15$ K					
0,3240	0,2934	9,45	0,7475	0,8097	—8,32
0,6027	0,5555	7,82	1,3925	1,4853	—6,66
0,8986	0,8323	7,38	2,0563	2,1830	—6,16
1,1680	1,1080	5,14	2,7008	2,8064	—3,91
1,6600	1,5222	8,29	3,6401	3,8845	—6,71
1,7173	1,6252	5,36	3,8683	4,0225	—3,99
2,0573	2,0032	2,63	4,6890	4,7652	—1,63
$T = 289,65$ K					
0,4133	0,3834	7,25	0,7321	0,7653	—4,52
0,7027	0,7290	—3,75	1,3629	1,3499	0,95
1,1253	1,0945	2,73	2,0124	2,0378	—1,26
1,4853	1,4376	3,21	2,6068	2,6496	—1,64
2,0253	2,0047	1,02	3,5598	3,5729	—0,37
2,0800	2,1424	—3,00	3,7860	3,7586	0,72
2,5120	2,6401	—5,09	4,5866	4,5359	1,10
$T = 295,15$ K					
0,5040	0,4683	7,08	0,7184	0,7423	—3,33
0,9240	0,8961	3,02	1,3353	1,3508	—1,15
1,3627	1,3441	1,36	1,9628	1,9720	—0,47
1,7680	1,7739	—0,34	2,5495	2,5468	0,10
2,3773	2,4755	—4,12	3,4777	3,4421	1,02
2,4813	2,6435	—6,53	3,6949	3,6399	1,48
2,9627	3,2675	—10,29	4,4852	4,3907	2,11

Tabelle 3 (Fortsetzung)

p^{gem}	p^{cal}	%	C^{gem}	C^{cal}	%
$T = 298,15 \text{ K}$					
0,4107	0,4159	-1,29	0,5807	0,5784	0,34
0,8533	0,8466	0,78	1,1364	1,1392	-0,25
0,8827	0,8626	2,24	1,1569	1,1659	-0,78
0,8147	0,8110	0,45	1,0911	1,0926	-0,14
0,9733	0,9806	-0,74	1,3056	1,3026	0,23
$T = 300,15 \text{ K}$					
0,5973	0,5452	8,74	0,7048	0,7309	-3,70
1,0800	1,0511	2,67	1,3040	1,3161	-0,93
1,5773	1,5882	-0,69	1,9194	1,9154	0,21
2,0373	2,0970	-2,93	2,4864	2,4662	0,81
2,7586	2,9358	-6,42	3,3917	3,3386	1,56
3,5533	3,8759	-9,08	4,3669	4,2785	2,02

In Tab. 4 werden die Standardfehler des Druckes und der Konzentration bei der Korrelation der Meßdaten mit $K(H)$ bzw. $K^v(H^v)$ vergleichsweise zusammengefaßt.

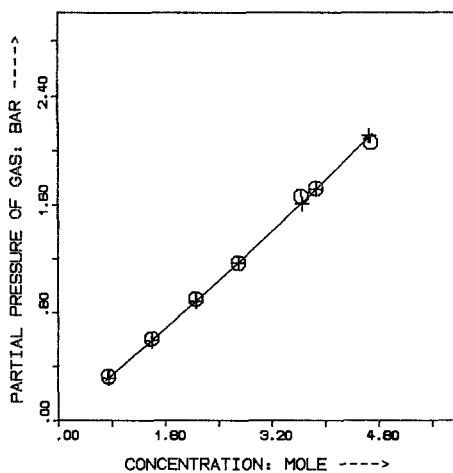
Tabelle 4

$T (K)$	σ_p	σ_p^v	σ_c	σ_c^v	MP^v
283,15	2,66	7,48	0,52	6,19	7
289,65	4,36	4,48	0,68	2,15	7
295,15	6,99	6,17	0,51	1,85	7
298,15	1,11	1,42	0,35	0,47	5
300,13	7,03	6,56	1,19	2,09	6

Die zur Korrelation dieses Systems verwendeten Meßdaten sind Lit.^{31, 32} entnommen.

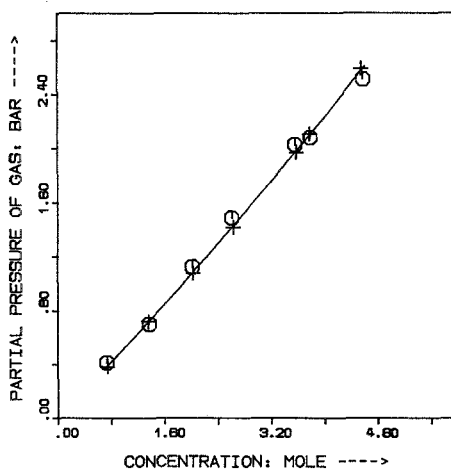
3.2. Ergebnisse der Systeme $MEA-H_2S-H_2O$ und $DEA-H_2S-H_2O$

Die Gaswäsche mit Aminen ist in der Industrie weit verbreitet. Es liegen zahlreiche experimentelle Arbeiten zu diesen Systemen in der Literatur vor⁴⁵⁻⁵⁸. Die Formulierung der für diese Systeme notwendigen nichtlinearen Gleichungssysteme und Regressionsbedingungen sind im Anhang 1 vollständig enthalten. Die Datenausgleiche wurden für das System $MEA-H_2S-H_2O$ bei den Temperaturen 313,15, 333,15, 353,15 und 373,15 K und für das System $DEA-H_2S-H_2O$ bei 288,15, 298,15, 323,15 und 348,15 K durchgeführt.



SO₂-H₂O (T=10 C)

Abb. 1*



SO₂-H₂O (T=16.5 C)

Abb. 2*

* ○ : gemessener Datenpunkt; + : berechneter Datenpunkt; ———: berechnete Ausgleichskurve.

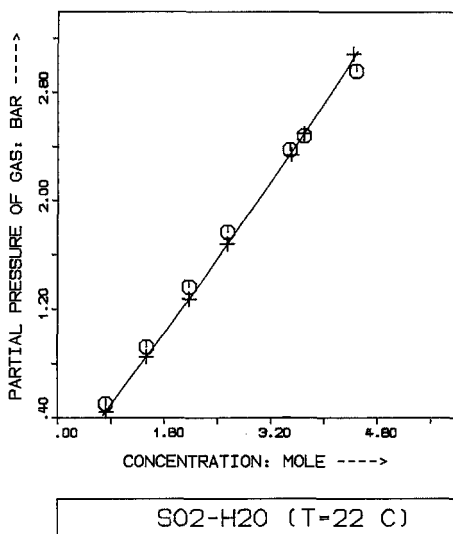


Abb. 3*

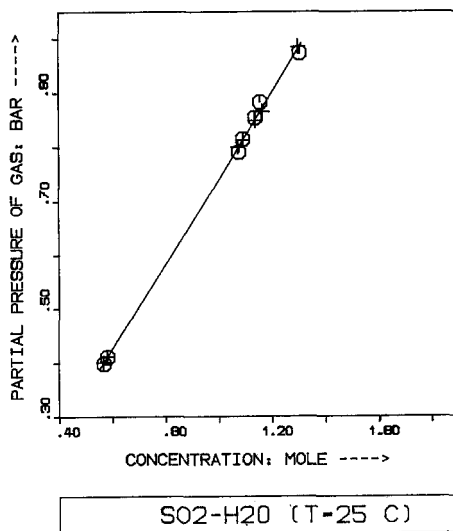


Abb. 4*

* ○: gemessener Datenpunkt; +: berechneter Datenpunkt;
 berechnete Ausgleichskurve.

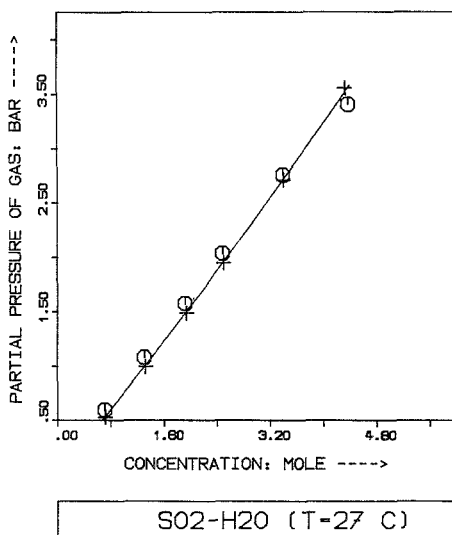


Abb. 5*

3.2.1. Zum System *MEA*—H₂S—H₂O

Die individuelle Datenregression zu den angegebenen Temperaturen lieferte für dieses System das in Tab. 5 dargestellte Resultat für die Modellparameter.

Tabelle 5

T (K)	$\ln(K_1)$	$\ln(K_2)$	$\ln(K_3)$	$\ln(H)$	$\ln(K_W)$
313,15	—4,41	—35,99	—11,91	7,26	—36,33
333,15	—6,27	—36,00	—11,07	5,98	—36,33
353,15	—6,10	—36,00	—10,43	6,53	—36,33
373,15	—7,74	—36,00	—9,35	5,88	—36,33

Die Größen A und B zu diesem System wurden mittels eines simultanen Datenausgleichs im Temperaturintervall von $T_1 = 313,15$ bis $T_1 = 373,15$ K ermittelt und sind in Tab. 6 enthalten.

Tabelle 6

Parameter	A	B
K_1	—0,4557800 + 004	0,1380100 + 002
K_2	0,5698805—009	—0,2600000 + 002
K_3	—0,4030500 + 004	0,4812596 + 001
K_W	0,0000000	—0,3633000 + 002
H	—0,5453500 + 004	0,2641599 + 002

Tab. 7 enthält die Standardfehler des Druckes und der Konzentration für die durchgeführten Modellrechnungen zu diesem System.

Tabelle 7

T (K)	σ_p	σ_p^2	σ_c	σ_c^2	MP^v
313,15	5,34	5,58	1,35	1,45	8
333,15	1,93	5,90	2,15	3,76	6
353,15	2,61	4,31	4,24	4,45	8
373,15	7,03	5,46	5,46	4,78	8

Die zur Korrelation dieses Systems verwendeten Meßdaten sind Lit.⁵⁵ entnommen.

3.2.2. Zum System $DEA-H_2S-H_2O$

Für dieses System wurde für die angegebenen Temperaturen das in Tab. 8 dargestellte Ergebnis erhalten.

Tabelle 8

T (K)	$\ln(K_1)$	$\ln(K_2)$	$\ln(K_3)$	$\ln(H)$	$\ln(K_w)$
288,15	-2,05	-26,00	-9,52	7,52	-36,33
298,15	-2,10	-26,00	-9,02	7,71	-36,33
323,15	-2,31	-26,00	-8,27	8,00	-36,33
348,15	0,68	-26,00	-6,73	10,78	-36,33

Der simultane Datenausgleich im Temperaturbereich von $T_1 = 288,15$ bis $348,15$ K lieferte folgende, in Tab. 9 zusammengefaßte Werte für die Größen A und B für das *Van't Hoff'sche* Gesetz.

Tabelle 9

Parameter	A	B
K_1	-0,4557900 + 004	0,1376600 + 002
K_2	0,5700000 - 002	-0,2600000 + 002
K_3	-0,4030500 + 004	0,2644700 + 002
K_w	0,0000000	-0,3633000 + 002
H	-0,5453400 + 004	0,2644700 + 002

In Tab. 10 sind die Standardfehler des Druckes und der Konzentration für die durchgeführten Modellrechnungen zum System $DEA-H_2S-H_2O$ zusammengefaßt.

Tabelle 10

T (K)	σ_p	σ_p^2	σ_c	σ_c^2	MP^v
288,15	3,26	3,29	0,72	0,65	10
298,15	1,59	2,97	0,46	1,04	9
323,15	1,39	6,02	1,08	3,22	7
348,15	0,76	0,83	1,12	1,20	7

Die zur Korrelation dieses Systems verwendeten Meßdaten sind Lit.⁴⁷ entnommen.

3.3. Ergebnisse für das System $MEA-CO_2-H_2O$

Dieses System ist aus den vier ausgewählten das komplexeste. Wie sich aus der mathematischen Formulierung (siehe Anhang 2) ergibt, sind zehn Unbekannte des nichtlinearen Gleichungssystems und sieben Modellparameter zu berechnen. Das chemische System besitzt ebenso große technische Bedeutung⁴⁵⁻⁵⁸ und wurde bei den Temperaturen 313,15, 333,15, 353,15 und 373,15 K korreliert. Die aus Einzelregressionen zu den angegebenen Temperaturen erhaltenen Modellparameter sind in Tab. 11 enthalten.

Tabelle 11

T (K)	$\ln(K_1)$	$\ln(K_2)$	$\ln(K_3)$	$\ln(K_4)$	$\ln(K_5)$
313,15	5,36	-3,14	-16,41	-20,91	-18,67
333,15	4,32	-3,25	-17,78	-21,55	-18,50
353,15	4,24	-3,33	-18,19	-21,15	-18,53
373,15	4,34	-3,01	-18,75	-21,08	-18,49

T (K)	$\ln(H)$	$\ln(K_W)$
313,15	22,04	-36,33
333,15	23,18	-36,33
353,15	24,09	-36,33
373,15	25,67	-36,33

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter nach dem *Van't Hoff*'schen Gesetz wurden aus einem Simultan- ausgleich im Temperaturbereich $T_1 = 313,15$ bis $T_4 = 373,15$ K die in Tab. 12 zusammengefaßten Werte für die Größen A und B erhalten.

Tabelle 12

Parameter	A	B
K_1	0,1977894 + 004	-0,9821873
K_2	-0,2498530 + 003	-0,2362449 + 001
K_3	0,4549974 + 004	-0,3094549 + 002
K_4	0,3489828 + 003	-0,2203520 + 002
K_5	-0,3686830 + 003	-0,1752203 + 002
K_W	0,0000000	-0,3634309 + 002
H	-0,7055119 + 004	0,4456797 + 002

In Tab. 13 sind die Standardfehler des Druckes und der Konzentration für die durchgeführten Modellrechnungen zum System $MEA-CO_2-H_2O$ zusammengestellt.

Tabelle 13

T (K)	σ_p	σ_p^2	σ_c	σ_c^2	MP
313,15	1,33	3,94	0,04	0,12	8
333,15	2,98	4,83	0,09	0,16	8
353,15	1,01	3,83	0,04	0,15	8
373,15	1,53	2,27	0,10	0,12	8

Die zur Korrelation dieses Systems verwendeten Meßdaten sind Lit.⁵⁵ entnommen.

4. Diskussion der angewandten Methodik und der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Datenregression für die ausgewählten Systeme mit dem idealen Reaktionsmodell, worin zur Lösung der nicht linearen Gleichungssysteme ein *Gauss-Newton*-Verfahren und zur Optimierung der Modellparameter eine Gradientenmethode nach *Marquardt* verwendet wurden, sind aus verschiedenen Gesichtspunkten zu diskutieren. Es sind vor allem mathematische Probleme, die bei der Regression auftraten, zu erläutern, und statistische, physikalische Fragen, die sich bei der Interpretation des an sich guten Datenausgleichs ergaben, zu beantworten.

4.1. Mathematische Probleme

Die Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems bei gegebenen Modellparametern (Gleichgewichtskonstanten), Bruttokonzentrationen und Partialdrücken einerseits und die Ermittlung der optimalen Modellparameter durch Regression vorhandener Meßdaten andererseits stellen die zentrale mathematische Problemstellung dar.

Die gemeinsame Lösung dieser ist prinzipiell auf numerischem Wege möglich und stellt einen ineinander geschachtelten Algorithmus dar, dessen innere Schleife die eigentliche Gleichungslösung beinhaltet. Die äußere Schleife dient der Regression der Meßdaten, wobei unter Verwendung der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems die optimalen Parameter, hier im Fall von Einzelregressionen die Größen K_i und H , und im Fall des simultanen Datenausgleichs die Größen A und B für das *Van't Hoff'sche* Gesetz, ermittelt werden.

Bei der numerischen Berechnung der nichtlinearen Gleichungssysteme können folgende Schwierigkeiten auftreten. Einerseits besitzt ein derartiges Gleichungssystem mehrere Lösungen. Für einen positiven Parametersatz (K_i , H , p^{gem} , C^{gem}) läßt sich zeigen⁵⁹, daß stets eine und nur eine durchgehend positive Lösung existiert. Die anderen Lösungen enthalten mindestens eine negative oder komplexe Wurzel und stellen daher keine physikalisch sinnvollen Lösungen dar.

Andererseits hängt die durch das numerische Verfahren berechnete Lösung sowie die Anzahl notwendiger Iterationsschritte zur Erlangung einer geforderten Genauigkeit der Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems von der Wahl geeigneter Startwerte ab. Diese Startwerte sind aus der Literatur nicht zu entnehmen und müssen deshalb durch relativ großen Aufwand vorausberechnet werden.

Selbst bei Vorgabe positiver, sinnvoller Startwerte können die Iterationsmechanismen aber auf teilweise negative (physikalisch sinnlose) Lösungen zustreben. Daher müssen geeignete Schranken für die Unbekannten des nichtlinearen Gleichungssystems vorgegeben werden, wobei für die Molenbrüche die Bedingung

$$0 \leq X \leq 1$$

und für die Gesamtteilchenzahl

$$0 \leq N_{ges}$$

gesetzt wurden.

Die Modellparameter (K_i , H , A , B) werden durch Regression von Meßdaten erhalten. Ausgehend von geeigneten Startwerten für die Modellparameter, werden diese durch das Regressionsprogramm (*Marquardt-Methode*) bis zur Erreichung der minimalen Quadratsumme

verändert. Zur Ermittlung der Suchrichtung und des Betrages der Veränderung der Parameter in Richtung dieser werden mehrmalige Lösungen des nichtlinearen Gleichungssystems für verschiedene Parametersätze benötigt.

Übliche Regressionsmechanismen verändern bei großer Entfernung von den optimalen Parametern diese relativ stark. Diese großen Veränderungen führen zu Startwertproblemen bei der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems. Dem gegenüber wird der numerische Aufwand für das Regressionsproblem bei zu geringer erlaubter Veränderung der Modellparameter, die eine sichere Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems gewährleisten, untragbar hoch. Ein Kompromiß zwischen diesen beiden Extremfällen ist durch die Berechnung der Modellparameter in logarithmisch transformierter Form zu erreichen. Dies scheint speziell für dieses Problem die beste Möglichkeit zu sein, dem mathematischen Gesamtsystem größere Stabilität zu geben.

4.2. Statistische Analyse der Ergebnisse

Wie schon eingangs erwähnt, werden bei experimentellen Untersuchungen von Absorptionsgleichgewichten meistens der Partialdruck des zu lösenden Gases in der Gasphase und die Konzentration des sowohl physikalisch gelösten wie auch chemisch gebundenen Gases in der Flüssigphase ermittelt. Entsprechend einer vom Problem abhängigen Meßmethode besitzen die Meßergebnisse einen meistens nicht näher erläuterten Fehler. Der Umstand, daß jede Meßgröße fehlerbehaftet ist, bewog zur Anwendung des Maximum-Likelihood-Prinzips in dieser Arbeit. Dadurch gelang es, alle Variablen des Modells als fehlerbehaftet zu berücksichtigen. Wie in 2.1.2.3. beschrieben, wurde bei der Durchführung der Datenregression die Güte der Meßwerte durch eine Gewichtung der Quadratsumme Z mittels individueller Varianzen σ_p^2 und σ_c^2 für die Variablen Druck und Konzentration berücksichtigt, wodurch eine optimale Fehlerinformation für diese erhalten werden konnte. Die so erhaltenen Fehlerangaben in Prozenten stellen die Summe aus den eigentlichen Meßfehlern und dem Modellfehler dar. Das nichtlineare Regressionsmodell besitzt keine lineare Wiedergabegüte von Meßdaten im zu untersuchenden Wertebereich. Durch Auswahl jener Spezies, welche am besten geeignet sind, ein chemisches Reaktionsmodell zu beschreiben, gelingt es auch, den Modellfehler gering zu halten.

4.3. Physikalische Deutung der Ergebnisse

Das ideale Reaktionsmodell liefert Parameter, welche formal Gleichgewichtskonstanten sind. Nach dem *Van't Hoff'schen* Gesetz (8)

sollten die Modellparameter K_i und H auf der Geraden $\ln(K)$ [bzw. $\ln(H)$] gegen $1/T$ (K) liegen, wobei A der Anstieg und B der Abszissenabschnitt der Geraden sind. Nach dem in 2.1.2. erläuterten Schema wurden durch Datenregression sowohl Parameter zu verschiedenen Temperaturen als auch A und B durch simultanen Datenausgleich im Temperaturintervall T für ein chemisches System ermittelt. Dabei zeigte sich, daß die Parameter aus den einfachen Datenausgleichungen nicht dem *Van't Hoff'schen* Gesetz gehorchen. Die Ursachen dafür liegen in der numerischen Instabilität des Gesamtsystems. Erstens werden von den Lösungen der nichtlinearen Gleichungssysteme nicht alle Spezieskonzentrationen zur Durchführung der Datenregression benötigt, zweitens gibt es mehrere Sätze von Modellparametern, die die gleiche Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems bezüglich der benötigten Spezieskonzentrationen erbringen.

Deswegen sind die Datenregressionen zu verschiedenen Temperaturen als reine Datenanpassungen zu interpretieren und liefern als solche auch nur Anpassungsparameter, die aber dennoch eine hinreichende Güte des Datenausgleichs gewährleisten.

Die Ermittlung der Größen A und B stellt eine physikalisch gesehen verbesserte Methode dar, da die nach dem *Van't Hoff'schen* Gesetz ermittelbare Modellparameter K^v und H^v ebenso eine zufriedenstellende Wiedergabe experimenteller Daten ermöglichen.

Die Modellparameter K und H stellen jedoch keine universellen Gleichgewichtskonstanten dar, weil sie für gleiche Reaktionen in unterschiedlichen Reaktionssystemen verschieden sind. Zur Ermittlung universeller Reaktionsparameter ist sicher die Berücksichtigung des Realverhaltens der Lösung erforderlich.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden komplexe Absorptionsgleichgewichte mit chemischer Reaktion in der Flüssigphase mittels eines idealen Reaktionsmodells berechnet. Dazu wurden nichtlineare Gleichungssysteme formuliert, um die Massenbilanzen der einzelnen, ausgewählten chemischen Reaktionssysteme zu berechnen. Diese Gleichungssysteme liefern unter anderen jeweils eine für das Modell physikalisch sinnvolle positive Lösung. Nach dem in 2.1.2. erläuterten Schema wurden durch Datenregression Modellparameter ermittelt, welche formal Gleichgewichtskonstanten des chemischen Systems sind. Die Korrelationsrechnungen für verschiedene Reaktionssysteme wurden sowohl für Datensysteme zu einer Temperatur T wie auch simultan für ein Temperaturintervall ΔT durchgeführt. Die Güte der jeweils erhaltenen Datenausgleiche ist vergleichbar.

Daher ist die Ermittlung der Größen A und B für das *Van't Hoff'sche* Gesetz zielführender, da dadurch die Bestimmung der Modellparameter und Berechnung des Absorptionsgleichgewichtes für ein größeres Temperaturintervall möglich ist.

Ein Nachteil des idealen Reaktionsmodells liegt allerdings darin, daß aus verschiedenen chemischen Systemen für die gleichen Reaktionen nicht die selben Reaktionskonstanten erhalten werden können. Die mit diesem Reaktionsmodell ermittelbaren Parameter sind Systemgrößen, die allerdings einen Datenausgleich mit ausreichender Genauigkeit gewährleisten. Eine universelle Anwendbarkeit dieser Parameter zur Berechnung von Absorptionsgleichgewichten ist daher nicht möglich, so daß jedes chemische Reaktionssystem getrennt untersucht werden muß.

Nur der Einbau geeigneter Realfaktoren in ein vorliegendes Reaktionsmodell könnte die Bestimmung universeller Reaktionskonstanten ermöglichen.

Für komplexe Reaktionssysteme, bei denen gleiche Spezies in verschiedenen Reaktionen vorkommen, ist jedoch nur die Verwendung individueller Aktivitätskoeffizienten zielführend. Für diese liegen jedoch nach dem derzeitigen Stand des Wissens keine geeigneten Ansätze vor.

Dank

Dem Jubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank sei für die finanzielle Unterstützung durch das Projekt Nr. ÖNB-1457 gedankt.

Anhang 1. Mathematische Formulierungen zu den Systemen

$MEA-H_2S-H_2O$ und $DEA-H_2S-H_2O$

$$F_1 = K_1 \cdot X_{H_2S} - X_{H^+} \cdot X_{HS^-} = 0$$

$$F_2 = K_2 \cdot X_{HS^-} - X_{H^+} \cdot X_{S^{2-}} = 0$$

$$F_3 = X_{H^+} \cdot X_{RRNH} - X_{RRNH_2^+} \cdot K_3 = 0$$

$$F_4 = C_O^0 / N_{ges} - [X_{H_2O} + (K_W \cdot X_{H_2O} / X_{H^+})] = 0$$

$$F_5 = C_H^0 / N_{ges} - [2 X_{H_2O} + (K_W \cdot X_{H_2O} / X_{H^+}) + X_{H^+} + 2 X_{H_2S} + X_{HS^-} + 2 X_{RRNH_2^+} + X_{RRNH}] = 0$$

$$F_6 = C_S^0 / N_{ges} - (X_{H_2S} + X_{HS^-} + X_{S^{2-}}) = 0$$

$$F_7 = C_{RRN}^0 / N_{ges} - (X_{RRNH} + X_{RRNH_2^+}) = 0$$

$$F_8 = 1 - [X_{H_2O} + (K_W \cdot X_{H_2O} / X_{H^+}) + X_{H^+} + X_{H_2S} + X_{HS^-} + X_{S^{2-}} + X_{RRNH} + X_{RRNH_2^+}] = 0$$

$$F_6 = p_{H_2S}^{gem} / H_{H_2S}^x - X_{H_2S, ph} = 0$$

Aus der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems F_1 bis F_8 folgt:

$$p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{cal}} = X_{\text{H}_2\text{S},ph} \cdot H_{\text{H}_2\text{S}}^x$$

und

$$Z_p = p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{gem}} - p_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{cal}} \stackrel{!}{=} 0$$

Das nichtlineare Gleichungssystem F_1 bis F_5 , \bar{F}_6 , F_7 und F_8 liefert

$$C_{\text{S}}^{\text{cal}} = N_{\text{ges}} \cdot (X_{\text{H}_2\text{S},ph} + X_{\text{HS}^-} + X_{\text{S}^{2-}})$$

und

$$Z_c = C_{\text{S}}^{\text{gem}} - C_{\text{S}}^{\text{cal}} \stackrel{!}{=} 0$$

Anhang 2. Mathematische Formulierungen zum System

MEA—CO₂—H₂O

$$F_1 = X_{\text{H}_2\text{CO}_3} - X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot K_1 = 0$$

$$F_2 = K_2 \cdot X_{\text{H}_2\text{CO}_3} - (K_w \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH}^-}) \cdot X_{\text{HCO}_3^-} = 0$$

$$F_3 = K_3 \cdot X_{\text{HCO}_3^-} - (K_w \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH}^-}) \cdot X_{\text{CO}_3^{2-}} = 0$$

$$F_4 = (K_w \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH}^-}) \cdot X_{\text{RRNH}} - X_{\text{RRNH}_2^+} \cdot K_4 = 0$$

$$F_5 = X_{\text{RRNCOO}^-} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{RRNH}} \cdot X_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_5 = 0$$

$$F_6 = C_{\text{O}}^0 / N_{\text{ges}} - (X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{OH}^-} + 3 X_{\text{H}_2\text{CO}_3} + 3 X_{\text{HCO}_3^-} + 3 X_{\text{CO}_3^{2-}} + 2 X_{\text{CO}_2} + 2 X_{\text{RRNCOO}^-}) = 0$$

$$F_7 = C_{\text{H}}^0 / N_{\text{ges}} - [2 X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{OH}^-} + (K_w \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH}^-}) + 2 X_{\text{H}_2\text{CO}_3} + X_{\text{HCO}_3^-} + 2 X_{\text{RRNH}_2^+} + X_{\text{RRNH}}] = 0$$

$$F_8 = C_{\text{C}}^0 / N_{\text{ges}} - (X_{\text{H}_2\text{CO}_3} + X_{\text{HCO}_3^-} + X_{\text{CO}_3^{2-}} + X_{\text{CO}_2} + X_{\text{RRNCOO}^-}) = 0$$

$$F_9 = C_{\text{RRN}}^0 / N_{\text{ges}} - (X_{\text{RRNH}} + X_{\text{RRNH}_2^+} + X_{\text{RRNCOO}^-}) = 0$$

$$F_{10} = 1 - [X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{OH}^-} + (K_w \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH}^-}) + X_{\text{H}_2\text{CO}_3} + X_{\text{HCO}_3^-} + X_{\text{RRNH}} + X_{\text{RRNH}_2^+} + X_{\text{RRNCOO}^-} + X_{\text{CO}_2}] = 0$$

$$\bar{F}_8 = p_{\text{CO}_2}^{\text{gem}} / H_{\text{CO}_2}^x - X_{\text{CO}_2,ph} = 0$$

Aus der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems F_1 bis F_{10} folgt

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{cal}} = X_{\text{CO}_2,ph} \cdot H_{\text{CO}_2}^x$$

und

$$Z_p = p_{\text{CO}_2}^{\text{gem}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{cal}} \stackrel{!}{=} 0$$

Das nichtlineare Gleichungssystem F_1 bis F_7 , \bar{F}_8 , F_9 und F_{10} liefert

$$C_C^{cal} = N_{ges} \cdot (X_{H_2CO_3} + X_{HCO_3^-} + X_{CO_3^{2-}} + X_{CO_2, ph} + X_{RR'NCOO^-})$$

und

$$Z_c = C_C^{gem} - C_C^{cal} \stackrel{!}{=} 0$$

Anhang 3. Nomenklatur

A	Van't Hoff-Parameter
B	Van't Hoff-Parameter
C	Konzentration (mol/l)
F	Residuum
H	Henry-Konstante (bar/molenb.)
K	Modellparameter (Gleichgewichtskonst.)
MP	Meßpunkteanzahl
m	Molalität (mol/kg)
N_{ges}	Gesamtteilchenanzahl
n	Anzahl von Unbekannten
p	Partialdruck (bar)
p	Anzahl von Spezies
p	Formelvektor
R	Reaktionsgleichung
r	Anzahl unabhängiger Gleichgewichtsreaktionen
S	Regressionsbedingung
s	Anzahl von Elementen
T	Temperatur (K)
X	Molenbruch
Z	Quadratsumme
MEA	Monoethanolamin
DEA	Diethanolamin
ν	stöch. Koeffizient
σ^2	Varianz
σ	Standardabweichung
Δ	Intervall

tiefgestellte Indizes:

j	Spezies, allgemein
i	Spezies, gel. Gas
ph	physikalisch gelöst
c	auf Konzentration bezogen
p	auf Druck bezogen

O	Sauerstoff
H	Wasserstoff
S	Schwefel
RR'N	bei MEA: $R = H$, $R' = C_2H_5^-$ bei DEA: $R = R' = C_2H_5^-$
X	Atome, Atomgruppen allgemein
W	Wasser

hochgestellte Zeichen:

<i>gem</i>	gemessen
<i>cal</i>	berechnet
0	gesamt, in Lösung vorhanden
<i>c</i>	auf Konzentration bezogen
<i>m</i>	auf Molalität bezogen
<i>x</i>	auf Molenbruch bezogen
<i>v</i>	aus <i>Van't Hoff'schen</i> Gesetz

Anmerkung: In den Gleichungssystemen F_1 bis F_n steht für $X_{\text{gel. Gas}}$, ph $X_{\text{gel. Gas}}$

Literatur

- Harned H. S., Owen B. B.*, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, 3. Aufl. New York: Reinhold. 1958.
- Van Zeggeren F., Storey H.*, The Computation of Chemical Equilibrium. Cambridge: University Press. 1970.
- Prausnitz J. M., Gmehling J.*, Thermodynamik der Phasengleichgewichte. Mainz: Krauskopf. 1980.
- Zeleznik F. J., Gordon S.*, Ind. Eng. Chem. **60**, 27 (1968).
- Brinkley S. R. Jr.*, J. Chem. Ph. **14**, 563 (1946).
- Brinkley S. R. Jr.*, J. Chem. Ph. **15**, 107 (1947).
- Pitzer K. S.*, J. Phys. Chem. **77**, 268 (1973).
- Pitzer K. S., Mayorga G.*, J. Phys. Chem. **77**, 2300 (1973).
- Pitzer K. S., Mayorga G.*, J. Sol. Chem. **3**, 538 (1974).
- Pitzer K. S., Kim J. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5701 (1975).
- Pitzer K. S., Silvester L. F.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4930 (1977).
- Silvester L. F., Pitzer K. S.*, J. Sol. Chem. **7**, 327 (1978).
- Pitzer K. S.*, J. Sol. Chem. **4**, 248 (1975).
- Pitzer K. S., Silvester L. F.*, J. Phys. Chem. **82**, 1239 (1978).
- Pitzer K. S.*, Proceedings of 2nd World Congress of Chemical Engineering, Montreal/Can. 10. 1981, Vol. V.
- Renon H., Prausnitz J. M.*, AIChE J. **14**, 135 (1968).
- Cruz J. L., Renon H.*, AIChE J. **24**, 817 (1978).
- Cruz J. L., Renon H.*, IEC Fundamentals **18**, 168 (1979).
- Chen C. C., Bitt H. I., Boston J. F., Evans L. A.*, AIChE J. **25**, 820 (1979).
- Chen C. C.*, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1980.
- Meissner H. P., Kusik C. L.*, IEC Proc. Des. Dev. **12**, 205 (1973).

- 22 *Meissner H. P., Manning M. P.*, Proceedings of 2nd World Congress of Chemical Engineering, Montreal/Can. 10. 1981, Vol. V.
- 23 *Meissner H. P., Kusik C. L.*, IEC Proc. Des. Dev. **18**, 1979 (1979).
- 24 *Bromley L. A.*, AIChE J. **19**, 313 (1973).
- 25 *Ray P., Bromley L. A.*, AIChE J. **21**, 600 (1975).
- 26 NAG-Library, Rechenzentrum Graz, 1978.
- 27 *Kreyszig E.*, Advanced Engineering Mathematics. New York-London-Sydney: J. Wiley. 1967.
- 28 *Prausnitz J. M., Anderson T. F., Grens E. H., Eckert C. A., Hsieh R., O'Connell J. P.*, Computer Calculation for Multicomponent V—L and L—L Equilibrium. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall. 1980.
- 29 *Frank W.*, Mathematische Grundlagen der Optimierung. München-Wien: R. Oldenbourg. 1969.
- 30 *Hoffmann U., Hofmann H.*, Einführung in die Optimierung. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1971.
- 31 *Maass C. E., Maass O.*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1352 (1928).
- 32 *Campbell W. B., Maass O.*, Can. J. Res. **2**, 42 (1930).
- 33 *Johnstone H. F., Leppla P. W.*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2233 (1934).
- 34 *Johnstone H. F.*, Ind. Eng. Chem. **29**, 1396 (1937).
- 35 *Johnstone H. F., Read H. J., Blankmeyer H. C.*, Ind. Eng. Chem. **30**, 101 (1938).
- 36 *Johnstone H. F.*, Ind. Eng. Chem. **27**, 587 (1935).
- 37 *Johnstone H. F., Keyes B.*, Ind. Eng. Chem. **27**, 659 (1935).
- 38 *Beuschlein W. L., Simenson L. O.*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 609 (1934).
- 39 *Rabe A. E., Harris J. H.*, J. Chem. Eng. Data **8**, 333 (1963).
- 40 *Hales J. M., Sutter S. L.*, Atm. Env. Pergamon Press **7**, 996 (1973).
- 41 *Spleeding D. J., Brimblecombe P.*, Atm. Env. Pergamon Press **8**, 1063 (1974).
- 42 *Plummer A. W.*, Chem. Eng. Prog. **7**, 369 (1960).
- 43 *Davis D. S.*, Chem. Met. Eng. **39**, 615 (1932).
- 44 *Spall B. C.*, Can. J. Chem. Eng. **4**, 79 (1963).
- 45 *Reed R. M., Updegraff N. C.*, Ind. Eng. Chem. **42**, 2269 (1950).
- 46 *Danckwerts P. V., McNeil K. M.*, Trans. Inst. Chem. Engrs **45**, T32 (1967).
- 47 *Kent R. L., Eisenberg B.*, Hydrocarbon Processing **55**, 87 (1976).
- 48 *Chen C. C., Ng A.*, Hydrocarbon Processing **59**, 122 (1980).
- 49 *Muhlbauer G., Monaghan P. R.*, Oil, Gas J., April 29, 139 (1957).
- 50 *Perry C. R.*, Proceedings of 57th Annual GPA Convention, New Orleans, Louisiana, März 1978.
- 51 *Smith R. F., Younger A. H.*, Hydrocarbon Processing **51**, 98 (1972).
- 52 *Scheirman W. L.*, Hydrocarbon Processing **52**, 95 (1973).
- 53 *Smith R. F., Younger A. H.*, Hydrocarbon Processing **51**, 98 (1972).
- 54 *Rosen W. R.*, Oil, Gas J., March 18, 75 (1968).
- 55 *Jones J. H., Froning H. R., Claytor E. E. Jr.*, Pan. Am. Petrol Corp. **4**, 85 (1959).
- 56 *Isaacs E. E., Otto F. D., Mather A. E.*, J. Chem. Eng. Data **25**, 118 (1980).
- 57 *Atwood K., Arnold M. R., Kindrick P. C.*, Ind. Eng. Chem. **49**, 1439 (1957).
- 58 *Reed R. M., Wood W. R.*, Trans Amer. Inst. Chem. Engr. **32**, 27 (1941).
- 59 *Shapiro N. Z., Shapley L. S.*, J. Soc. Indust. Appl. Math. **13**, 353 (1965).