

Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Speziesverteilungen im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser

Vom Fachbereich Maschinenbau
und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Ute Lichtfers
aus
Koblenz

Eingereicht am: 21. Juni 2000
Mündliche Prüfung am: 25. September 2000

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D. Hellmann
Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Prof. Dr. rer. nat. D. Woermann

Dekan: Prof. Dr.-Ing. D. Eifler

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Ute Lichtfers

**Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung
von Speziesverteilungen im System
Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser**

D 386 (Diss. Universität Kaiserslautern)

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Lichtfers, Ute:

Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Speziesverteilungen
im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser / Ute Lichtfers.

Aachen : Shaker, 2001

(Berichte aus der Verfahrenstechnik)

Zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8477-5

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8477-5

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1995 bis 2000 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin von Herrn Prof. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Maurer und Herr Dr. Rumpf haben diese Arbeit angeregt. Beide haben die Arbeit stets engagiert betreut und in jeder Hinsicht unterstützt. Viele anregende fachliche Diskussionen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür sei ihnen an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Herrn Prof. Dr. Woermann danke ich für die Übernahme des Korreferates und das meiner Arbeit entgegen gebrachte Interesse. Herrn Prof. Dr. Hellmann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes in der Promotionskommission, die er mit seinem ihm eigenen Charme mit Leben erfüllte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad-Godesberg, danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Desweiteren möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danken, die mit ihrer Hilfsbereitschaft diese Arbeit unterstützten. Besonders erwähnen möchte ich Frau Monika Reim, die durch ihr Engagement einen wesentlichen Anteil zu dem angenehmen Arbeitsklima am Lehrstuhl beigetragen hat. Ebenso großen Anteil daran hatten die Herrn Berthold Mrawek und Roland Sabertzky, die mir bei den Arbeiten im Labor stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mit denen ich fachliche, aber auch viele persönliche Diskussionen führte.

Ferner bedanke ich mich bei allen Studenten, die im Rahmen ihrer Studienleistungen oder als wissenschaftliche Hilfskräfte zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt danke ich von ganzem Herzen meiner Familie und meinem Freund Lutz, die mich mit ihrer Hilfsbereitschaft und ihrem Verständnis stets liebevoll unterstützt und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kaiserslautern, im Dezember 2000

Abstract

In many technical applications aqueous solutions containing ammonia and sour gases like carbon dioxide have to be conditioned. Typical examples are the cleaning of raw gases in power stations, or applications in the field of environmental protection. The design of usually applied thermal separation processes requires physico-chemical models to describe phase equilibria. Some applications like selective absorption and desorption of ammonia and carbon dioxide in water use kinetic effects for separation. The layout of these processes requires information about the phase equilibria and the kinetic effects of chemical reactions and mass transfer involved.

Correlating and predicting the simultaneous solubility of ammonia and sour gases such as carbon dioxide in aqueous phases is a difficult task, mainly caused by chemical reactions in the liquid phase and ionic interactions. Due to chemical reactions, ammonia and carbon dioxide are not only present in neutral, but also in ionic form. Besides, some products of the chemical reactions are only formed, when both gases are solved simultaneously in the liquid phase. A typical example is the formation of the carbamate-ion in the system ammonia-carbon dioxide-water.

Continuing earlier work on the simultaneous solubility of ammonia and sour gases in aqueous solutions (Müller [39], Göppert [16], Kurz [28], Sing [70]), the present work contains infrared-spectroscopic investigations for the determination of species distribution in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide. By using a special technique in spectroscopy called attenuated total reflection (ATR) spectroscopy, it is possible to measure the true concentrations in the liquid phase.

In the present work a new apparatus was developed for the measurement of species distributions at temperatures up to 393 K and pressures up to 0.15 MPa. For the experiments the evacuated cell, which is kept at a constant temperature, is filled with water or a saline solution and then pressurized. After adding ammonia and/or carbon dioxide the mixture is equilibrated. Thereafter the temperature, the density and the IR-spectrum of the solution are measured. The experimental investigations were carried out at temperatures ranging from 313 K to 393 K and at various overall concentrations of ammonia and carbon dioxide.

Furthermore a method to evaluate the complex spectra was developed. For each temperature the dependence of absorbance (in the spectrum) on the species concentration was determined in calibration measurements in five binary systems ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$). The evaluation of the spectrum requires information about the peak size of each species, so the overlapping peaks of all the species in the spectrum must be separated. This separation is carried in such a way, that the absolute deviation between the summarized single peaks and the measured spectrum becomes as small as possible. Thereafter the species con-

centration can be determined by using the calibration functions (usually a linear relationship between species concentration and species absorbance is observed).

The results for the species concentrations have been compared with the prediction of a thermodynamic model used to describe the vapour-liquid equilibrium in the system ammonia-carbon dioxide-water. It was developed by Kurz et al. [30] and is based on a method published by Pitzer [52]. Particularly the correct description of the species distribution at the phase equilibrium is required, when applying kinetically controlled processes, because the deviation from the phase equilibrium is the driving force of the mass transfer.

Although the model developed by Kurz et al. is capable of describing vapour-liquid equilibria in this complex system up to concentrated solutions reliably, it is not always able to provide a reliable description for the species distribution. It was found in this present work, that for some (mainly ionic) species there are significant deviations in the species concentration between the calculations of the model and the spectroscopic results. For this reason the model of Kurz et al. for the system ammonia-carbon dioxide-water was revised using the species concentrations determined in the present work. This revised version is capable of describing reliably both the vapour-liquid equilibrium and the species distribution for the system ammonia-carbon dioxide-water. Also this new model is able to predict quantitatively the experimental results for the changes of the enthalpy of mixing and dilution of aqueous solutions containing ammonia and carbon dioxide, as well as the changes of enthalpy of partial evaporation of those systems (Weyrich [80]). Furthermore, predictions of vapour-liquid equilibria in aqueous solutions of strong electrolytes (like ammonium chloride or sodium sulfate) containing ammonia and carbon dioxide (Bieling et al. [4], Kurz et al. [29], [31], Sing [70]) are in good agreement with the experimental results. Predictions of the changes of enthalpy of partial evaporation of quaternary aqueous systems containing ammonia, carbon dioxide and a strong electrolyte (ammonium sulfate or sodium sulfate) are also in good agreement with the experimental results of Weyrich [80], whereas the deviations become significant applying the predictions of this model to the changes of enthalpy of mixing of quaternary aqueous systems containing ammonia, carbon dioxide and a strong electrolyte ammonium sulfate or sodium sulfate (Weyrich [80]).

In the present work, for the first time species concentrations in the complex system ammonia-carbon dioxide-water could be determined. The revised version of the model gives a better description of the thermodynamic properties in the above mentioned ternary and the quaternary systems and can be used as a basis to expand the model to describe transport kinetics and kinetics of the chemical reactions involved.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen	XIII
1 Einleitung	1
2 Thermodynamische Grundlagen	3
2.1 Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes	3
2.2 Thermodynamische Ansätze zur Berechnung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten	10
3 Grundlagen der Spektroskopie	15
3.1 Quantitative Infrarotspektroskopie	19
3.2 ATR-Technik	20
4 Untersuchungen zur Ermittlung der Spezieskonzentrationen im System $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$	23
4.1 Versuchsapparatur	23
4.2 Überblick über die Untersuchungen	26
4.3 Kalibriermessungen in binären Systemen	28
4.4 Messungen am System $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$	36
4.5 Überarbeitung der Modellierung	46
4.5.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildung	47
4.5.2 Anpassung der Wechselwirkungsparameter	47
4.5.3 Vergleich mit Literaturangaben für die Spezieskonzentrationen	54
4.5.4 Vorhersage von Mischungsenthalpien im System $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$	56
4.5.5 Vorhersage von Enthalpieänderungen beim partiellen Verdampfen wäßriger Lösungen von NH_3 und CO_2	59
4.5.6 Vorhersage von Phasengleichgewichten in quaternären Systemen	62
4.5.7 Vorhersage von kalorischen Effekten in quaternären Systemen	66
5 Zusammenfassung	69

6 Literaturverzeichnis	72
Anhang	78
A Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen	79
A.1 Verwendete Chemikalien	79
A.2 Aufbereitung des Wassers und Herstellung der Salzlösungen	79
A.3 Verwendete ATR-Zellen	80
A.4 Dichtebestimmung, Temperaturmessung	84
A.4.1 Dichtemessung	84
A.4.2 Temperaturmessung	84
A.5 Unsicherheiten der experimentellen Untersuchungen	84
A.6 Beispiele für die Spektrenzerlegung in den binären Systemen	85
A.7 Kalibrierungen bei Temperaturen zwischen 313 und 393 K	88
A.7.1 Untersuchungen bei 313 K mit dem ZnSe-Kristall	88
A.7.2 Untersuchungen bei 313 K mit dem Diamant-Kristall	92
A.7.3 Ergänzungen zu den Untersuchungen bei 333 K	96
A.7.4 Untersuchungen bei 353 K	97
A.7.5 Untersuchungen bei 373 K	101
A.7.6 Untersuchungen bei 393 K	105
A.8 Untersuchungen im System $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$	109
A.9 Untersuchungen im System $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	110
A.10 Spektren des ternären Systems $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ im Bereich von 313 bis 393 K	112
A.11 Vorhersagen der Speziesverteilungen	129
A.12 Ergänzungen zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Carbamatbildung	134
B Ergänzungen zur Modellierung	138
B.1 Grundlagen der Modellierung kalorischer Zustandsgrößen in chemisch reagierenden Systemen	138

B.1.1	Thermodynamische Grundlagen	138
B.1.2	Beschreibung der Enthalpieänderungen beim Verdünnen/Vermischen	142
B.1.3	Enthalpie- und Massenbilanzen beim partiellen Verdampfen chemisch reagierender Systeme	143
B.2	Erweiterung der Gleichgewichtsbedingungen beim Auftreten fester Phasen	144
B.3	Henrysche Konstanten	146
B.4	Gleichgewichtskonstanten	147
B.5	Löslichkeitsprodukte	147
B.5.1	NaHCO_3	147
B.5.2	NaCl	148
B.5.3	Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4HCO_3	149
B.6	Virialkoeffizienten	149
B.7	Dampfdruck, Dichte und Verdampfungsenthalpie von Wasser	151
B.8	Partielle molare Volumina	153
B.9	Dielektrizitätskonstante von Wasser	153
B.10	Standardbildungsenthalpien und Molwärmen der Reinstoffe	154
B.11	Ergänzungen zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter	155
B.11.1	Wechselwirkungsparameter im System Ammoniak-Wasser	155
B.11.2	Wechselwirkungsparameter im System Kohlendioxid-Wasser	155
B.11.3	Wechselwirkungsparameter im System Salz-Wasser	155
B.11.3.1	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	156
B.11.3.2	$\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	156
B.11.3.3	$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	157
B.11.3.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	158
B.11.3.5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	159
B.11.3.6	$\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$	160
B.11.3.7	$\text{NaCl-H}_2\text{O}$	161

B.11.3.8	$\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	162
B.11.3.9	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	162
B.11.4	Wechselwirkungsparameter in den Systemen Salzsäure-Wasser und Natronlauge-Wasser	163
B.11.4.1	$\text{HCl-H}_2\text{O}$	163
B.11.4.2	$\text{NaOH-H}_2\text{O}$	163
B.11.5	Wechselwirkungsparameter in Systemen Gas-Salz-Wasser . . .	164
B.11.5.1	Wechselwirkungsparameter im System Kohlendioxid-Salz-Wasser	165
B.11.5.2	Wechselwirkungsparameter im System Ammoniak- Salz-Wasser	167
C	Graphischer Vergleich zwischen experimentellen Daten und Mo- dellberechnung	170
C.1	Speziesverteilungen im System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	170
C.2	Phasengleichgewichte im System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	187
C.3	Enthalpieänderungen beim Verdünnen im System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. . .	207
C.4	Enthalpieänderungen beim partiellen Verdampfen im System $\text{NH}_3\text{-}$ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	209
C.5	Phasengleichgewichte in quaternären Systemen	211
C.6	Verdünnungs- und Verdampfungsenthalpien in quaternären Systemen	251
D	Tabellarischer Vergleich zwischen Meß- und Rechenwerten	256
D.1	Speziesverteilungen	256
D.2	Phasengleichgewichte im System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	262
D.3	Verdünnungs- und Verdampfungsenthalpien im System $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	294
D.4	Phasengleichgewichte in quaternären Systemen	301
D.5	Verdünnungs- und Verdampfungsenthalpien in quaternären Systemen	319

Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen

Lateinische Buchstaben

A_φ	Debye-Hückel-Parameter
a	Aktivität
B	zweiter Virialkoeffizient
$B_{i,j}$	Kombination binärer Wechselwirkungsparameter
b	Konstante im Pitzer-Ansatz
b, c	Parameter für die Halbwertsbreite
c	Lichtgeschwindigkeit
c	Molarität
$\bar{c}$	pauschale Molarität
C^ϕ	dritter Virialkoeffizient für den osmotischen Koeffizienten
c_p	molare Wärmekapazität
D	Transmission
d	Schichtdicke
d_p	Eindringtiefe
d_e	effektive Schichttiefe
E	Energie
E	Extinktion
e	Elementarladung
f	Fugazität
d, e, f	Kalibrierkonstanten
f_1, f_2, f_3	Funktionen im Pitzer-Ansatz
G^E	Gibbssche Exzeßenthalpie
H	Henrysche Konstante
H	Enthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
h^E	mittlere molare Exzeßenthalpie
h_i	partielle molare Enthalpie der Komponente i
h_i^E	partielle molare Exzeßenthalpie der Komponente i
δh_{gas}	Realanteil der Enthalpie der Gasphase
Δh^v	Verdampfungsenthalpie
I	Ionenstärke
I, I_0	Intensität
K_R	Gleichgewichtskonstante der Reaktion R
K_S	Löslichkeitsprodukt des Salzes S
k	Boltzmann-Konstante

k	Kraftkonstante
M	Meßpunkte
M	Molmasse in g/mol
M^*	Molmasse in kg/mol
m	wahre Molalität
$\bar{m}$	pauschale Molalität
$\tilde{m}$	Masse
$m^\ominus$	Standardmolalität (= 1 mol/kg)
n	Brechungsindex
n	Anzahl
N_A	Avogadrozahl
$\bar{n}$	pauschale Molzahl
n	wahre Molzahl
p	Gesamtdruck
p_i	Partialdruck der Komponente i
$p^\ominus$	Standarddruck (= 0.1 MPa)
R	universelle Gaskonstante
s	fest (solid)
T	absolute Temperatur
$T^\ominus$	Standardtemperatur = 298.15 K
T_R	Referenztemperatur = 298.15 K
t	Temperatur in °C
V	Volumen
v_i	partiell molares Volumen
v_i^+	charakteristisches Volumen
x	Molenbruch
y	Molenbruch in der Gasphase
Z	Schwingungsfreiheitsgrad
z	Realgasfaktor
z	Ladungszahl

Griechische Buchstaben

α	Einfallswinkel der Strahlung
α_c	Grenzwinkel der Totalreflexion
α	Konstante im Pitzer-Ansatz
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
γ	Aktivitätskoeffizient
$\gamma_\pm$	mittlerer ionischer Aktivitätskoeffizient
Δ	Differenz

∂	Partielle Ableitung
ϵ	Extinktionskoeffizient
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_w	relative Dielektrizitätskonstante des Wassers
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
μ	chemisches Potential
ν	Frequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
ν	reduzierte Masse
$\nu_{i,R}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion R
ν_+, ν_-	Anzahl der Kationen und Anionen im Salz MX
ν_+^i, ν_-^i	Anzahl der Kationen und Anionen im Salz $(MX)_i$
ξ_R	Reaktionslaufzahl
ϱ	Dichte
ς	Standardabweichung
θ	reduzierte Temperatur
τ	Schwingungsdauer
$\tau_{i,j,k}$	ternäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Ansatz
$\Gamma_{i,j,k}$	Kombination ternärer Wechselwirkungsparameter
ϕ	Giauque-Funktion
φ	Fugazitätskoeffizient

Indizes

<i>abs</i>	absolut
<i>aus</i>	Austritt
<i>ber</i>	berechnet
<i>cal</i>	berechnet
<i>c</i>	kritische Größe
<i>E</i>	Exzeß
<i>ein</i>	Eintritt
<i>exp</i>	experimentell
<i>gas</i>	gasförmig
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Komponente i
<i>id. Gas</i>	ideales Gas
<i>int</i>	integral
<i>j</i>	Komponente j

<i>Konz</i>	Konzentration
<i>k</i>	Komponente k
<i>LM</i>	Lösungsmittel
<i>Lsg</i>	Lösung
<i>liq</i>	liquid
<i>MX</i>	Salz MX
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>mix</i>	Mischung
(<i>m</i>)	definiert mit dem Konzentrationsmaß Molalität
(<i>o</i>)	obere Kammer der Mischzelle
<i>R</i>	Reaktion R
<i>Ref</i>	Referenzzustand
<i>rein</i>	reiner Stoff
<i>s</i>	Sättigung
<i>S</i>	Salz
(<i>u</i>)	untere Kammer der Mischzelle
<i>v</i>	Quantenzustand
<i>vib</i>	Schwingung
<i>w</i>	Wasser
z_+, z_-	Ladungszahl der Kat- und Anionen eines Salzes
$\ominus$	Standardzustand
(1), (2)	Zustand (1), (2)
<i>l</i>	flüssige Phase
<i>g</i>	Gasphase
∞	in unendlicher Verdünnung

Abkürzungen

WW	Wechselwirkung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
FQS	Fehlerquadratsumme
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
VLSE	Dampf-Flüssig-Fest-Gleichgewicht

Chemische Formeln

CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat-Ion
Cl ⁻	Chlor-Ion

HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Ion
H_2O	Wasser
H^+	Wasserstoff-Ion
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
KHCO_3	Kaliumhydrogencarbonat
K^+	Kalium-Ion
NaCl	Natriumchlorid
Na_2CO_3	Natriumcarbonat
NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
NaNO_3	Natriumnitrat
NaOH	Natriumhydroxid
Na_2SO_4	Natriumsulfat
Na^+	Natrium-Ion
NH_3	Ammoniak
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
NH_4HCO_3	Ammoniumhydrogencarbonat
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat
NH_2COO^-	Carbamat-Ion
NH_4^+	Ammonium-Ion
OH^-	Hydroxid-Ion
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion

Definitionen

Absolute Abweichung:

$$\Delta^{abs}(X) = X_{exp} - X_{cal}$$

Relative Abweichung:

$$\Delta(X) = \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}}$$

Mittlere absolute Abweichung:

$$\bar{\Delta}^{abs}(X) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |\Delta^{abs}(X)|$$

Mittlere relative Abweichung:

$$\bar{\Delta}(X) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |\Delta(X)|$$