

# Modellering og modellidentifisering av eit likevektsaminsystem

**Hilde Bråtveit Ekrheim**

Industriell kjemi og bioteknologi

Innlevert: juni 2013

Hovedveileidar: Magne Hillestad, IKP

Medveileidar: Hallvard Svendsen, IKP

Noregs teknisk-naturvitskaplege universitet  
Institutt for kjemisk prosesssteknologi



---

## FORORD

Masteroppgåva er skreva ved instituttet for kjemisk prosess teknologi ved Norges Tekniske Naturvitenskaplige Universitet (NTNU), våren 2013. Tema for oppgåva er likevektssystem med aminer, karbondioksid, og vatn.

Fyrst og fremst vil eg takke min hovudveileidar proffesor Magne Hillestad for god veiledning og oppfølging. Eg vil og takke Halvard Svendsen og resten av modelleringsgruppa for gode innspel. Takk går og til Juliana Monteiro og Ugochukwu E. Aronu som tok seg tid til å hjelpe meg med oppgåva. Eg vil og takke Sindre og Aslaug for korrekturlesing. Stor takk går og til studievenner for oppmuntring over ein kopp kaffe under masterskrivinga. Til slutt vil eg takke for fem flotte år ved NTNU.

Eg erklære at dette er eit sjølvstendig arbeid i henhold til forskrifta for eksamen ved Norges Tekniske Naturvitenskaplige Universitet (NTNU)

*Hilde B. Ekrheim*

Hilde B. Ekrheim, Trondheim vår 2013



## SAMANDRAG

Absorpsjon av karbondioksid ved hjelp av aminer er ein prosess som har stort potensial til å bli brukt på storskala anlegg. Mengde karbondioksid som blir absorbert i aminløysninga er avhengig av gass-væske likevekta. Fokuset er modellidentifisering av likevekt-saminsystemet. Likevektsmodell presenter i denne rapporten kalkulerer partialtrykket til karbondioksid som ein funksjon av ladningsgrad, aminkonsentrasjon og temperatur. Eksperimentelle data er blitt brukt til å estimere dei ukjente parameterane i likevektsmodellen. Det er blitt sett på toaminsystem, monoetanolamin og metyldietanolamin.

Eit kjent problem er at aminlikevektsmodellane er komplekse likningssystem som tar lang tid å løyse. Målet i denne rapporten er å finne ein løysningsmetode som løyser likningssystemet relativt raskt. Det er blitt sett på to metodar for å løyse likningssystemet, matlabfunksjonen *fmincon* og *nlinfit*. Utgangspunktet for begge metodane er å estimere dei ukjente parameterane i likningssystemet ved å minimalisere feilen mellom kalkulert responsvariabel og målt responsvariabel. I denne rapporten er det valgt at den naturlige logaritmen til partialtrykket er responsvariabelen.

Likevektsmodellen er blitt forenkla ved å gå ut i frå at aminlikevektssystemet ideell åtferd. Metoden forklart av Astarita et al. [1983] er brukt til å eliminere tal på reaksjonar i systemet. Likevektskonstantane til reaksjonane iaminsystemet er dei ukjente parameterane som skal estimerast.

Resultatet viser at likevektsmodellen forklarar åtferda til eitaminsystem med låg ladningsgrad relativt godt. Tilpassinga var best for monoetanolamin. Determinasjonsko-

effisienten ( $R^2$ ) var kalkulert til å bli 0,97 og 0,85 for høvesvis monoetanolamin og metyldietanolamin. Eit likningsystem som forklarar den ikkje-ideelle åtferda til aminsystemet bør innførast for å få ein betre modell. Matlabfunksjonen *fmincon* løyser likningsystemet relativt raskt og er meir stabilt samanlikna med matlabfunksjonen *nlinfit*.

## ABSTRACT

Absorption of carbon dioxide with amines is a process that has great potential to be used in large-scale plant. Amount of carbon dioxide being absorbed by amine are dependent on the vapour-liquid equilibrium. Identifying the equilibrium model for amine system is the focus in this report. The equilibrium model calculates the partial pressure of carbon dioxide as a function of loading, amine concentration and temperature. Experimental data have been used to estimate the unknown parameters in the equilibrium model. Two amine system have been investigated, monoethanolamine and methyldiethanolamine

The equations in the equilibrium system are complex and it takes long time to solve them. The aim is to develop a method that solves the equilibrium equation fast and stable. Two methods for solving the equations have been investigated, the matlab function *fmincon* and *nlinfit*. Both these methods estimate the unknown parameters in the equations by minimizing the error between the calculated response variable and the measured response variable. The response variable is chosen to be the natural logarithm to the partial pressure of carbon dioxide.

The equilibrium model has been simplified by assuming that amine equilibrium system has ideal behaviour. Using the method described in Astarita et al. [1983] eliminates number of reaction in the system. Equilibrium constants for reactions of amine system are the unknown parameters that are estimated.

The result shows that the equilibrium model explain the behaviour for the amine system when the loading is low. The fitting was best for monoethanolamine. The value for the

coefficient of determination (R-squared) was 0.97 for monoethanolamine and 0.84 for methyldiethanolamine. Introduction of equations that describe the non-ideal behaviour of the amine system have to be used to obtain a better model. The matlab function *fmincon* was found to be faster and more stable then *nlinfit*.



# INNHALD

<b>Forord</b>	<b>i</b>
<b>Samandrag</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Symbolliste</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Innleiing</b>	<b>1</b>
1.1 Bakgrunn . . . . .	1
1.2 Problemstilling . . . . .	2
1.3 Oppbygging av rapporten . . . . .	2
<b>2 Teoretisk bakgrunn</b>	<b>3</b>
2.1 Gassrensing med aminer . . . . .	3
2.1.1 Aminer . . . . .	4
2.2 Likevektsmodell . . . . .	5
2.2.1 Kjemisk likevekt . . . . .	5
2.2.2 Faselikevekt . . . . .	7
2.3 Metode for å løyse likevekta . . . . .	8

2.3.1	Lineærkombinasjon av reaksjonslikningane i eit likevektssystem med amin, karbondioksid og vatn . . . . .	10
2.4	Ikkje-ideelt system . . . . .	14
2.5	Termodynamiske parameterar . . . . .	14
2.6	Introduksjon av regresjonsanalyse . . . . .	15
2.6.1	Kurvetilpassing og minste kvadraters metode . . . . .	16
2.6.2	Feilmargin . . . . .	17
2.6.3	Residualplott . . . . .	18
2.6.4	Determinasjonskoeffisient . . . . .	19
2.6.5	Gjennomsnittlig absoluttavvik . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Metode og modell</b>	<b>21</b>
3.1	Eksperimentelle data . . . . .	22
3.2	Løysningsmetode ved hjelp av matlab . . . . .	23
3.2.1	Minimalisering av objektfunksjonen ved bruk av <i>fmincon</i> . . . . .	23
3.2.2	Estimere likevektsparemetere ved <i>nlinfit</i> . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Resultat</b>	<b>27</b>
4.1	Resultat ved bruk av litteraturverdiar . . . . .	27
4.2	Parametertilpassing; MEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O . . . . .	30
4.3	Parametertilpassing; MDEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Diskusjon</b>	<b>43</b>
5.1	Evaluering av løysningsmetoden i matlab . . . . .	43
5.2	Evaluering av likeveksmodellen . . . . .	44
5.3	Vidare arbeid . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Likevektmodell</b>	<b>55</b>
A.1	Likevektmodell for MDEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O . . . . .	55
<b>B</b>	<b>Residualplott</b>	<b>59</b>
B.1	Residualplott for MDEA . . . . .	59

---

<b>C</b>	<b>Matlabskript</b>	<b>61</b>
C.1	Bruk av <i>fmincon</i> . . . . .	61
C.1.1	mainMEA.m . . . . .	62
C.1.2	InitialXi.m . . . . .	66
C.1.3	equilibrium.m . . . . .	68
C.1.4	mainMDEA.m . . . . .	68
C.1.5	wtToConc.m . . . . .	72
C.1.6	EqConst.m . . . . .	72
C.1.7	fun.m . . . . .	73
C.1.8	nonlconMEA.m . . . . .	73
C.1.9	nonlconMDEA.m . . . . .	74
C.1.10	modelMEA.m . . . . .	75
C.1.11	modelMDEA.m . . . . .	76
C.1.12	SecondOrder.m . . . . .	76
C.2	Bruk av <i>lnifit</i> . . . . .	79
C.2.1	main.m . . . . .	79
C.2.2	model.m . . . . .	82



---

## TABELLAR

2.1	Likevektskonstantar og Henrys konstant i eit system med amin, karbon- dioksid og vatn . . . . .	14
2.2	Likevektsparameterar i den forenkla likevektsmodellen . . . . .	15
3.1	Oversikt over eksperimentelle data, likevektssystem med monoetanolamin	22
3.2	Oversikt over eksperimentelle data, likevektssystem med metyldietano- lamin . . . . .	22
4.1	Esimert likevektskonstantar for MEA-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O system . . . . .	30
4.2	Avvik mellom litteraturverdi og estimert verdi . . . . .	30
4.3	Esimert likevektsparameterar i eit likevektssystem med MDEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O . . . . .	38
4.4	Avvik mellom litteraturverdi og estimert verdi . . . . .	38
C.1	Oversikt av matlabskript . . . . .	62



## FIGURAR

2.1	Flytskjema over absorpsjonsprosess med aminer [Tobiesen and Svendsen, 2006] . . . . .	4
2.2	Likevekter i absorpsjon av CO <sub>2</sub> ved hjelp av aminer. Figuren er henta frå Hessen [2010] . . . . .	5
2.3	Residualplott . . . . .	19
3.1	Oppbygning av matlabskripta ved bruk av fmincon . . . . .	25
4.1	Likevektssystem med MEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O. $p_{CO_2}$ som ein funksjon av $y$ . Resultatet er oppnådd ved å bruke litteraturverdiar. Datapunkta er eksperimentelle data frå Aronu et al. [2011]. Konsentrasjon: Figur (a); 15wt% MEA, Figur (b); 30 wt% MEA, Figur (c); 45 wt% MEA. Temperatur: $\nabla$ , 40 °C; $\square$ , 60°C; $\circ$ , 80°C. . . . .	28
4.2	Likevektssystem med MDEA, CO <sub>2</sub> og H <sub>2</sub> O. $p_{CO_2}$ som ein funksjon av $y$ . Likevektskonstantane er funne i litteraturen. Konsentrasjon: Figur (a); 30 wt% MDEA, Figur (b); 50 wt% MDEA. Temperatur: $\nabla$ , 283 °C; $\square$ , 298 °C. . . . .	29

- 4.3 Temperaturavhengigheita til likevektssystemet.  $CO_2$ -partialtrykket som ein funksjon av ladningsgraden. Eksperimentelle data brukt for å estimere parameterane er vist i grafane. Konsentrasjon: Figure (a); 15wt% MEA, Figure (b); 30 wt% MEA, Figure (c); 45 wt% MEA. Temperatur:  $\nabla$ , 40 °C;  $\circ$ , 60 °C;  $\square$ , 80 °C. . . . . 32
- 4.4 Konsentrasjonsavhengigheita til likevektssystemet.  $CO_2$ -partialtrykket som ein funksjon av ladningsgrad. Eksperimentelle data brukt for å estimere parameterane er vist i grafane. Temperatur: Figure (a); 40 °C, Figure (b); 60 °C, Figure (c); 80 °C. Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\square$ ; 30 wt% MEA,  $\circ$ ; 45 wt% MEA. . . . . 33
- 4.5 Partialtrykket til  $CO_2$  som ein funksjon av ladningsgrad i eit likevektssystem med  $H_2O$ , MEA og  $CO_2$ . Konsentrasjonen til MEA er 15,2 wt%. Testsett:  $\circ$ ; Austgen et al. [1991],  $\triangle$ ; Lawson [1976] . . . . . 34
- 4.6 Ladningsgrad plotta mot residual. Temperatur: Figur (a); 40 °C, Figur (b); 60 °C, Figur (c); 80 °C. Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\circ$ ; 30 wt% MEA,  $\square$ ; 45 wt% MEA. . . . . 35
- 4.7 Residual plotta mot eksperimentell verdi for  $CO_2$ -partialtrykk . . . . . 36
- 4.8 Eksperimentelt  $CO_2$ -partialtrykk plotta mot estimert  $CO_2$ -partialtrykk. Konsentrasjonsintervall: 15-45 wt% MEA. Temperaturintervall: 40-60 °C 36
- 4.9 Estimerte verdier plotta mot eksperimentelle data, for partialtrykket til  $CO_2$ . Temperatur: Figur (a); 40 °C, Figur (b); 60 °C, Figur (c); 80 °C. Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\circ$ ; 30 wt% MEA,  $\square$ ; 45 wt% MEA. . . . . 37
- 4.10 Eksperimentelt  $CO_2$ -partialtrykk plotta mot estimert  $CO_2$ -partialtrykk. Eksperimentelle data:  $\nabla$ ; Lemoine et al. [2000],  $\square$ ; Rho et al. [1997] , + Huttenhuis et al. [2007] . . . . . 39
- 4.11 Residualplott, residual plotta mot ladningsgrad. Eksperimentelle data:  $\circ$ ; 100°C , Rho et al. [1997],  $\square$ ; 75°C, Rho et al. [1997],  $\nabla$ ; 50°C Rho et al. [1997],  $\diamond$ ; 298 K Huttenhuis et al. [2007], + 283 K Huttenhuis et al. [2007]. Konsentrasjonen i alle punkta er 50 wt% MDEA . . . . . 39
- 4.12 Residualplott, residual plotta mot ladningsgrad. Eksperimentelle data:  $\circ$ ; 100°C ,  $\square$ ; 75°C,  $\nabla$ ; 50°C. Konsentrasjon: Figur (a); 20,5 wt% MDEA, Figur (b); 75 wt% MDEA. Kilde; Rho et al. [1997] . . . . . 40



4.13	Temperaturavhengigheit, partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Punkta er eksperimenterelle data frå Huttenhuis et al. [2007]. Konsentrasjon: Figur (a); 35 wt% MDEA, Figur (b); 50 wt% MDEA. Temperatur: $\square$ , 283 °C; $\nabla$ , 298 °C. . . . .	41
4.14	Konsentrasjonsavhengigheit, partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Punkta er eksperimenterelle data frå Huttenhuis et al. [2007]. Temperatur: Figur (a); 283 K, Figur (b); 298 K. Konsentrasjon: $\nabla$ ; 50 wt% MDEA, $\square$ ; 35 wt% MDEA. . . . .	41
4.15	Eksperimentelle data som er uavhengig av regresjonsanalysen er vist i grafen for CO <sub>2</sub> -partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Testsett: Austgen et al. [1991]. Konsentrasjon: $\nabla$ ; 2 mol MDEA/L, $\square$ ; 4,28 mol MDEA/L. Temperatur 40 °C . . . . .	42
B.1	Residual plotta mot ladningsgrad. Konsentrasjon av MDEA 5 wt%. Temperatur: $\nabla$ ; 50 °C, $\square$ ; 75 °C, $\circ$ ; 100 °C. Eksperimentelle data: Rho et al. [1997] . . . . .	59
B.2	Residual plotta mot ladningsgrad. 23,63 wt% MDEA og 24,55 °C. Eksperimentelle data: Lemoine et al. [2000] . . . . .	60
B.3	Residual plotta mot ladningsgrad. Konsentrasjon av MDEA 35 wt%. Temperatur: $\nabla$ ; 9,85 °C, $\square$ ; 24,85 °C. Eksperimentelle data: Huttenhuis et al. [2007] . . . . .	60



## SYMBOLLISTE

### Symbol brukt i likevektsmodellen

#### *Latinske bokstavar*

$a$	Konsentrasjon flyktig komponent [ $mol/L$ ]
$A$	Flyktig komponent
$\mathbf{A}$	Reaksjonsmatrise
$Am$	Amin
$b_i^0$	Aminkonsentrasjon ikkje-flyktig komponent [ $mol/L$ ]
$b_i$	Konsentrasjon ikkje-flyktige komponent [ $mol/L$ ]
$B_i$	Ikkje-flyktige komponent
$\mathbf{B}$	Reaksjonsmatrise
$c_i$	Konsentrasjon for komponent $i$ [ $mol/L$ ]
$K$	Likevektskonstant
$m$	Konsentrasjon av amin [ $mol/L$ ]
MEA	Monoetanolamin
MDEA	Metyldietanolamin
$H$	Henrys konstant [ $kPa$ ]
$T$	Temperatur [ $K$ ]
$p_a$	Partialtrykk flyktig komponent [ $kPa$ ]
$p_{CO_2}$	CO <sub>2</sub> -partialtrykk [ $kPa$ ]
$\nu$	Tal på komponentar i reaksjonen
$y$	Ladningsgrad (Loading) [ $mol/mol$ ]

$x_i$	Molfraksjon komponent $i$
	<i>Greske bokstavar</i>
$\lambda_i$	Tal på aminmolekyl i ikkje-flyktig komponent
$\mu_i$	Tal på CO <sub>2</sub> -molekyl i ikkje-flyktig komponent
$\gamma_i$	Aktivitetskoeffisient for komponent $i$
$\xi$	Reaksjonsomgang [ <i>mol/L</i> ]

## Symbol brukt i regresjonsanalysen

	<i>Latinske bokstavar</i>
AARD	«Average absolute relative deviation»
$\hat{A}$	Estimert likevektsparemeter
$\hat{B}$	Estimert likevektsparemeter
$\hat{C}$	Estimert likevektsparemeter
$e$	Residualverdi
E	Forventningsverdi
F	Fisher fordeling
MSE	Gjennomsnittlig kvadratfeil (Mean squared Error)
N	Tal på målepunkt
H	Hessian-matrisa
$\hat{p}$	Estimert partialtrykk, [ <i>kPa</i> ]
P	Tal på ukjenta parameterar
R <sup>2</sup>	Determinasjonskoeffisient (R-squared)
SSE	Summen av kvadrerte feil (Sum of square of residual)
$s^2$	Gjennomsnittlig sum av kvadrert feil
t	Students T fordeling
TSS	Summen av total varians
var	Variansen
Y	Avhengig variabel / responsvariabel
$\hat{Y}$	Estimert responsvariabel
$\bar{Y}$	Middelverdi for responsvariabel

$x_i$  Uavhengig variabel / forklaringsvariabelen

*Greske bokstavar*

$\alpha$  Signifikansnivå

$1 - \alpha$  Konfidensintervall

$\beta$  Konstant parameter

$\hat{\beta}$  Estimert konstant parameter

$\phi$  Objektfunksjon

$\varepsilon$  Målefeil, regresjonsanalyse

$\sigma$  Standardavvik



Fangst og lagring av karbondioksid (CO<sub>2</sub>) er heilt avgjerande for å redusere utslepp av klimagassar. Dette fører til at ein ynskjer å utvikle effektive og økonomiske teknologiar for fangst av CO<sub>2</sub>. Ein eksisterande teknologi for CO<sub>2</sub>-fangst er absorpsjon av CO<sub>2</sub> ved hjelp av aminer. Dette er ein teknologi som har stort potensial til å bli brukt på storskala anlegg for å fjerne CO<sub>2</sub> frå forbrenningsgassar. Teknologisenteret på Mongstad bruker blant anna denne teknologien i sitt testanlegg [TCM, 2013].

## 1.1 Bakgrunn

Samanhengen mellom likevekta til karbondioksid og aminer er avgjerande for å kunne forbetra absorpsjonsprosessen. Dette mogeleggjjer blant anna reduksjon av kapitalkostnadar og driftkonstnadar til anlegget. Stor forskning er gjort på likevektssystemet med aminer. Det er eit kjent problem at likevektsmodellane er komplekse likningssystem som tar lang tid å løyse. Eit av fokusa i denne rapporten er å finne ein løysningsmetode som løyser likningssystemet relativt raskt og stabilt.

## 1.2 Problemstilling

Hovudmålet i denne oppgåva er å identifisere åtferda til eit likevektssystem med amin, karbondioksid og vatn. Modellen skal rekne ut konsentrasjonen til CO<sub>2</sub> i gassfasen som ein funksjon av temperatur, ladningsgrad og aminkonsentrasjon Eksperimentelle data skal bli brukt til å finne dei ukjente parametrane i likningssystemet.

## 1.3 Oppbygging av rapporten

I *teorikapittelet* blir bakgrunnsinformasjon som er nødvendig for å løyse problemstilling gitt. *Teorikapittelet* er delt i to delar. Den fyrste delen fokuserer på det kjemiske likevektssystemet og den andre delen gir nødvendig bakgrunnsinformasjon om parametertilpassing. *Metode og modell* kapittelet viser korleis teorien om likevektssystemet og parametertilpassing er brukt for å løyse problemstillinga. Forutsetningane som er gjort i modelleringa er og gitt i dette kapittelet *Resultatkapittelet* summerer opp resultata og dei blir drøfta i *diskusjonskapittelet*. Til slutt kjem *konklusjonen*.



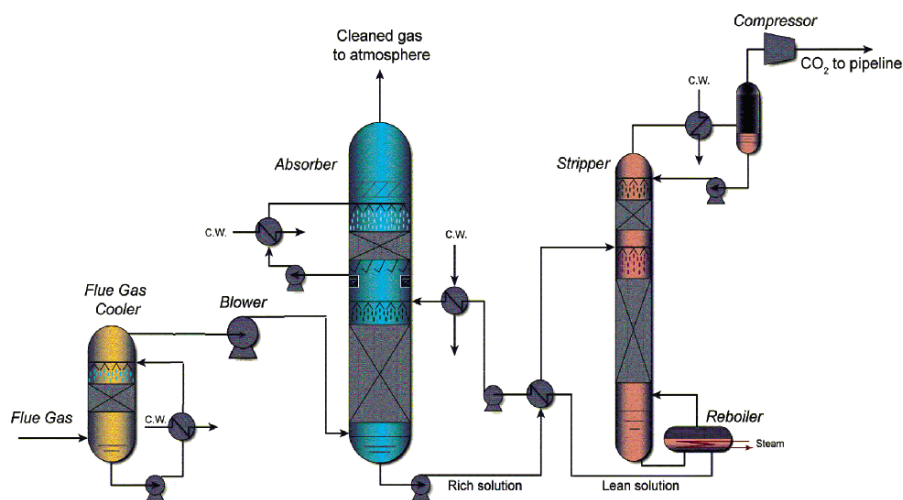
## KAPITTEL 2

### TEORETISK BAKGRUNN

Dette kapitlet vil gjengi bakgrunnsinformasjon som er nødvendig for å løse problemstillinga i oppgåva. Fokuset i oppgåva er å estimere parameterar i ein kjemisk modell ved hjelp av parametertilpassing. Teorikapitlet vil gi informasjon om det kjemiske systemet og teori om parametertilpassing.

### 2.1 Gassrensing med aminer

Figur 2.1 viser eit forenkla flytskjema over ein regenererbar prosess for CO<sub>2</sub>-fangst ved hjelp av kjemiske løysemiddel [Tobiesen and Svendsen, 2006]. Dette er ein prosess for å fjerne CO<sub>2</sub> frå forbrenningsgass. Kald forbrenningsgass blir ført inn i botn av absorpsjonskolonna. CO<sub>2</sub>-gassen reagerer med løysemiddelet, og rein forbrenningsgass (forbrenningsgass utan CO<sub>2</sub>) kjem ut i toppen av kolonna. Løysemiddelet med absorbert CO<sub>2</sub> går vidare inn i strippekolonna, i denne kolonna finner ein revers reaksjon stad og desoprsjon av CO<sub>2</sub>. Rein CO<sub>2</sub>-gass går ut i toppen av kolonna medan løysemiddelet går tilbake til absorpsjonskolonna [Hessen, 2010].

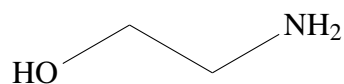


**Figur 2.1:** Flytskjema over absorpsjonsprosess med aminer [Tobiesen and Svendsen, 2006]

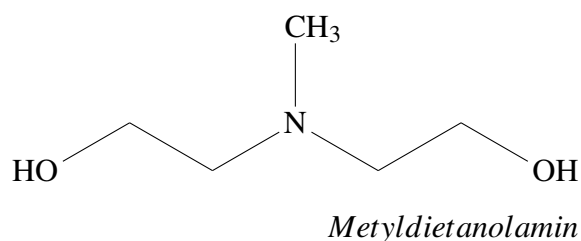
Ladningsgrad, mengde  $\text{CO}_2$ -gass absorbert i løysemiddelet, er avhengig av gass-væske likevekta. Ved ein gitt temperatur og løysemiddel, er likevektspartialtrykket til  $\text{CO}_2$  ein funksjon av ladningsgraden. Gass-væske likevekta er ofte vist som eit plot av ladningsgrad mot  $\text{CO}_2$ -partialtrykk [Astarita et al., 1983]. I denne oppgåva blir det sett på likevekta mellom løysemiddelet og  $\text{CO}_2$  i absorpsjonsprosessen. Løysemiddelet som er sett på er monoetanolamin (MEA) og metyldietanolamin (MDEA).

### 2.1.1 Aminer

Molekylstrukturen til dei to forskjellige aminene er vist under.



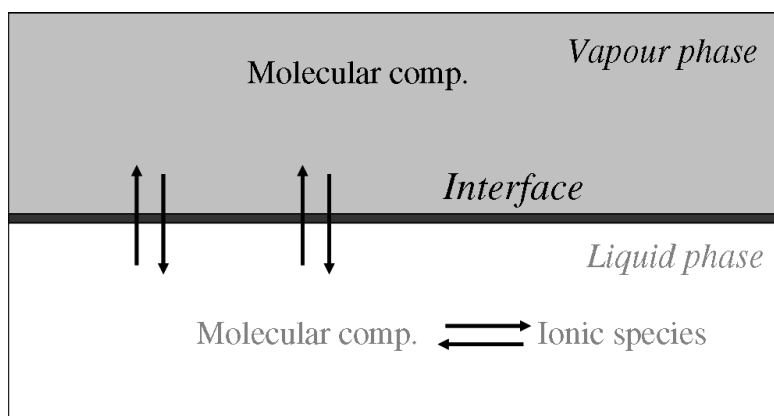
*Monoetanolamin*



MEA er eit primært amin, dette aminet har ei molekylgruppe festa til nitrogenatomet. MDEA har tre molekylgrupper festa til nitrogenatomet, og er eit tertiært amin.

## 2.2 Likevektsmodell

I absorpsjonsprosessen av  $\text{CO}_2$  ved hjelp av aminer inngår det to likevekter, kjemisk likevekt og gass-væske likevekt. Figur 2.2 viser likevektene som inngår i systemet.



**Figur 2.2:** Likevekter i absorpsjons av  $\text{CO}_2$  ved hjelp av aminer. Figuren er henta frå Hessen [2010]

### 2.2.1 Kjemisk likevekt

Reaksjonane i væskefasen for eit system med karbondioksid, amin og vatn er funne i Hessen [2010] og Hoff [2003]. Reaksjonslikningane gitt under forklarar korleis absorp-

sjon av CO<sub>2</sub> i ei løysning med amin går føre seg.

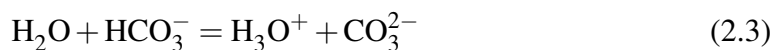
Ionisering av vatn:



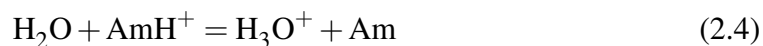
Reaksjon mellom vatn og karbondioksid:



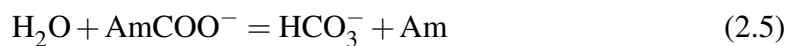
Reaksjon mellom vatn og bikarbonat:



Reaksjon mellom vatn og protonert amin:



Reaksjon mellom vatn og karbamat, denne reaksjonen gjelder kun for primære amin.



Likevektskonstantane for reaksjonane er som følgjande;

$$K_1 = \frac{x_{H_3O^+} x_{OH^-}}{x_{H_2O}^2} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_{H_2O}^2} \quad (2.6)$$

$$K_2 = \frac{x_{H_3O^+} x_{HCO_3^-}}{x_{H_2O}^2 x_{CO_2}} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H_2O}^2 \gamma_{CO_2}} \quad (2.7)$$

$$K_3 = \frac{x_{H_3O^+} x_{CO_3^{2-}}}{x_{H_2O} x_{HCO_3^-}} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{H_2O} \gamma_{HCO_3^-}} \quad (2.8)$$

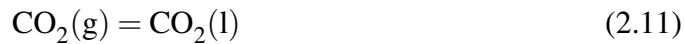
$$K_4 = \frac{x_{H_3O^+} x_{Am}}{x_{H_2O} x_{AmH^+}} \frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{Am}}{\gamma_{H_2O} \gamma_{AmH^+}} \quad (2.9)$$

$$K_5 = \frac{x_{HCO_3^-} x_{Am}}{x_{H_2O} x_{AmCOO^-}} \frac{\gamma_{HCO_3^-} \gamma_{Am}}{\gamma_{H_2O} \gamma_{AmCOO^-}} \quad (2.10)$$

I likningane gitt over er  $x_i$  molfraksjonen til komponent  $i$  og  $\gamma_i$  er aktivitetskoeffisienten til komponent  $i$ . I eit ideelt system blir aktivitetskoeffisienten sett til å vere ein.

### 2.2.2 Faselikevekt

Faserovergangen for  $CO_2$  i systemet er gitt i reaksjon 2.11



Likevekta for denne reaksjonen er gitt av Henrys konstant,  $H$ . Mengde  $CO_2(g)$  i gassfasen er gitt av likning 2.12 under.

$$p_{CO_2} = H \cdot x_{CO_2} \quad (2.12)$$

I denne likninga er  $p_{CO_2}$  partialtrykket til  $CO_2$  i gassfasen gitt i  $kPa$  og  $x_{CO_2}$  er molfraksjonen av  $CO_2$  i væskefasen. Henrys konstant er gitt i  $kPa$ . [Astarita et al., 1983]

## 2.3 Metode for å løyse likevekta

I denne oppgåva er metoden presentert i Astarita et al. [1983] brukt for å løyse den kjemiske likevekta i væskefasen. Denne metoden går ut på å eliminere reaksjonane. Den fyrste føresetnaden er at konsentrasjonen til  $\text{OH}^-$  og  $\text{H}_3\text{O}^+$  er neglisjerbar, dermed blir reaksjon 2.1 eliminert. Ei anna forenkling er at det berre er ein flyktig komponent i systemet, dette er komponenten som skal bli fjerna frå gassfasen. I dette tilfellet er  $\text{CO}_2$  den flyktige komponenten. Dei resterande komponentane i systemet er dermed ikkje-flyktige og eksistere kun i væskefasen.

I metoden forklart av Astarita et al. [1983] er likevektsproblemet i væskefasen delt inn i to separate deler. Likevekta til dei ikkje-flyktige komponentane er løyst uavhengig av konsentrasjonen til  $\text{CO}_2$ . Dei opphavlege uavhengige reaksjonslikningane blir lineær kombinert til å få den generelle forma gitt under;

$$A + \sum_i v_i B_i = 0 \quad (2.13)$$

$$\sum_{ik} v_{ik} B_i = 0 \quad (2.14)$$

I reaksjonslikning 2.13 og 2.14 over er  $A$  den flyktige komponenten i væskefasen og  $B_i$  er dei ikkje-flyktige komponentane i væskefasen.  $v$  er tal på komponentar i reaksjonen. Indeksen  $i$  er tal på ikkje-flykteige komponentar og  $k$  er tal på reaksjonar mellom ikkje-flyktige komponentar.

Molbalansen til systemet er gitt under;

$$m = \sum_i \lambda_i b_i \quad (2.15)$$

$$ym = \sum_i \mu_i b_i \quad (2.16)$$

I likning 2.15 og 2.16 er  $m$  molariteten til aminet gitt i  $\text{mol amin/L}$ . Ladningsgraden,  $y$ , er gitt i  $\text{mol CO}_2/\text{mol amin}$ .  $b_i$  er konsentrasjonen til komponent  $B_i$ .  $\lambda_i$  er tal på aminmolekyl i komponent  $B_i$  og  $\mu_i$  kor mange kjemisk bunde A det er i komponent  $B_i$ .

Likevektskonsentrasjonen til dei ikkje-flyktige komponentane,  $b_i$ , er gitt under i likning 2.17

$$b_i = b_i^o + \sum_k v_{ik} \xi_k \quad (2.17)$$

I denne likningen er  $b_i^o$  initialkonsentrasjonen. Initialkonsentrasjonen blir funne ved å anta at all A er kjemisk bunde i ei form av  $B_i$ . Dei resterande komponentane med kjemisk bunde A har dermed ein initialkonsentrasjon lik null.  $\xi_k$  er reaksjonsomfanget til reaksjon  $k$ .

Likevektsuttrykket til reaksjon 2.14 er gitt under

$$\ln(K_k) = \sum_i v_{ik} \ln(b_i^o + \sum_k v_{ik} \xi_k) \quad (2.18)$$

$$f(\xi_k) = \ln(K_k) - \sum_i v_{ik} \ln(b_i^o + \sum_k v_{ik} \xi_k) \quad (2.19)$$

$K_k$  likevektskonstanten til reaksjon  $k$ . Ved å sette  $f(\xi_k) = 0$  i likning 2.19 blir reaksjonsomfanget funne. Konsentrasjonen til komponentane blir deretter kalkulert ved å bruke likning 2.17

Etter at konsentrasjonen til dei ikkje-flyktige komponentane er rekna ut, kan konsentrasjonen til  $a$  bli funne ved å bruke likevektskonstanten til reaksjon 2.13.

$$\ln(a) = \sum_i v_i \ln(b_i) - \ln(K) \quad (2.20)$$

Mengde  $a$  i gassfasen kan bli funne ved hjelp av Henrys konstant

$$\ln(p_a) = \sum_i v_i \ln(b_i) - \ln(K) + \ln(H) \quad (2.21)$$

### 2.3.1 Lineærkombinasjon av reaksjonslikningane i eit likevektssystem med amin, karbondioksid og vatn

I dette kapitlet er eit eksempel på bruk av løysningsmetoden i kapittel 2.3 presentert. Eksempelen viser løysningsmetoden for eit system med monoetanolamin. Reaksjonslikningane for systemet blir funne ved å kombinera dei gitte reaksjonslikningane i kapittel 2.2.1. Reaksjonen for absorpsjonen mellom den flyktige komponenten og dei ikkje-flyktige komponentane blir funne ved å kombinera reaksjon 2.2, 2.4 og 2.5. Reaksjonslikningane er gitt under;



Likevektsuttrykket for denne reaksjonen blir som følgjande;

$$K_{abs} = \frac{K_2}{K_4 K_5} \quad (2.23)$$

Reaksjonane for dei ikkje-flyktige komponentane er gitt under. Den første reaksjonen blir funne ved å kombinera reaksjon 2.3 og 2.4.



Dette er likevekta mellom bikarbonat og karbonat. Likevektskonstanten for reaksjon 2.24 er gitt under;

$$K_{\text{MEAH}^+} = \frac{K_3}{K_4} \quad (2.25)$$

Den andre reaksjonen mellom dei ikkje-flyktige komponentane blir funne ved snu reaksjonsvegen til reaksjon 2.5. Reaksjonslikningen er gitt under;





Denne reaksjonen viser likevekta mellom bikarbonat og karbamet. Likevektskonstanten for denne reaksjonen blir som følgjande

$$K_{\text{MEACOO}^-} = \frac{1}{K_5} \quad (2.27)$$

Dei kjemiske komponentane blir omskreve for å forenkla dei komande likningane.

$$\begin{aligned} A &= \text{CO}_2 & B_1 &= \text{RNH}_2 \\ B_2 &= \text{RNH}_3^+ & B_3 &= \text{RNHCOO}^- \\ B_4 &= \text{HCO}_3^- & B_5 &= \text{CO}_3^{-2} \end{aligned}$$

Molbalansen i dette tilfelle er gitt under i likning 2.28 og 2.29

$$m = b_1 + b_2 + b_3 \quad (2.28)$$

$$my = b_3 + b_4 + b_5 \quad (2.29)$$

Initialkonsentrasjonen til systemet blir funne ved å gå ut i frå at all  $\text{CO}_2$  i systemet eksisterer som bikarbonat. Ved å bruke likning 2.28 og 2.29 blir initailkonsentrasjonen som følgjande;

$$\mathbf{b}^0 = \begin{bmatrix} m(1-y) \\ my \\ 0 \\ my \\ 0 \end{bmatrix}$$

Likevektskonsentrasjonen til dei ikkje-flyktige komponentane  $b_i$  kan bli uttrykt som gitt under på vektorform

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}^0 + \mathbf{B}\xi \quad (2.30)$$

På logaritmisk form kan likning 2.30 uttrykkes på følgjande måte

$$\ln(\mathbf{b}) = \ln(\mathbf{b}^0 + \mathbf{B}\xi) \quad (2.31)$$

$\mathbf{B}$  er reaksjonsmatrisa for reaksjon 2.24 og 2.26.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Likevektsuttrykket for rekasjon 2.24 og 2.26 blir uttrykt på følgjande måte, gitt på logaritmisk form.

$$\ln(\mathbf{K}) = \mathbf{B}^T \ln(\mathbf{b}^0 + \mathbf{B}\xi) \quad (2.32)$$

Reaksjonsomfanget blir funne ved å løyse likning 2.32. Konsentrasjonen  $\text{CO}_2$  i væskefasen blir funne ved å løyse likevekta til reaksjon 2.23. Likningen er gitt under på logaritmisk form.

$$\ln(a) = \mathbf{A}^T \ln(\mathbf{b}) - \ln(K_{abs}) \quad (2.33)$$

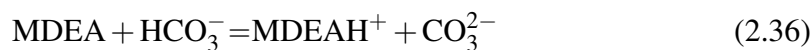
I dette uttrykket er  $\mathbf{A}$  reaksjonsvektoren til reaksjon 2.23, gitt under.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Likningen 2.12 er brukt for å finne  $\text{CO}_2$ -partialtrykket, gjenngitt under;

$$\ln(p_a) = \mathbf{A}^T \ln(\mathbf{b}) - \ln(K_{abs}) + \ln(H) \quad (2.34)$$

Den same metoden er og brukt for å løyse den kjemiske likevekta i ei løysning med metyldietanolamin. Metyldietanolamin er eit tærtiertamin og det blir ikkje danna karbamet. Reaksjonsomfanget,  $\xi$ , for reaksjon 2.5 blir dermed sett til null. Reaksjonslikningane i likevektssystemet med MDEA,  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  er gitt under;



Likevektsuttrykket for reaksjonane blir som følgjande

$$K_{abs} = \frac{K_2}{K_4} \quad (2.37)$$

$$K_{\text{MDEAH}^+} = \frac{K_3}{K_4} \quad (2.38)$$

Likevekta til reaksjon 2.36 blir løyst fyrst. Likevektsuttrykket til reaksjon 2.36 kan bli omskreve til ein andregradslikning. Etter at konsentrasjonen til dei ikkje-flyktige komponentane er funne, kan konsentrasjonen til  $\text{CO}_2$  i væskefasen bli kalkulert ved hjelp av likevektsuttrykket til reaksjon 2.35. I tillegg A er løysningsmetoden til eit dette system

forklart ytterligere.

## 2.4 Ikkje-ideelt system

I eit ideelt system blir aktiviteten sett til ein. Dette er ikkje tilfelle i eit reellt system. Det finnes fleire likningssystem som kalkulerer aktivitetane i eit reelt system, blant anna Wilson, NRTL og UNIQUAC [Prausnitz et al., 1986]. Aktivitetskoeffisienten kan og bli slått saman med likevektskonstanten [Aronu et al., 2011]

## 2.5 Termodynamiske parameterar

Likevektskonstanten og Henrys konstant er parameterar som er avhengig av temperatur. Temperaturavhengigheita til konstantane kan bli uttrykt på følgjande måte [Hessen, 2010];

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (2.39)$$

Dei forskjellige konstantane er gitt i Tabell 2.1.

**Tabell 2.1:** Likevektskonstantar og Henrys konstant i eit system med amin, karbondioksid og vatn

	A	B	C	D	Kilde
$\ln K_1$	132.90	-13445.9	-22.48	0	Edwards et al. [1978]
$\ln K_2$	231.47	-12092.1	-36.78	0	Edwards et al. [1978]
$\ln K_3$	216.05	-12431.7	-35.48	0	Edwards et al. [1978]
$\ln K_4$ (MEA)	-4.91	-6166.12	0	$-9.85^{-4}$	Bates and Pinching [1951]
$\ln K_4$ (MDEA)	-60.02	-1974.4	7.53	0	Oscarson et al. [1995]
$\ln K_5$ (MEA)	2.89	-3635.09	0	0	Austgen et al. [1991]
$\ln H$	170,71	-8477,1	21,95	0,0058	Chen et al. [1979]

Parameterane i den forenkla likevektsmodellen blir som følgjande;

**Tabell 2.2:** Likevektsparameterar i den forenkla likevektsmodellen

Reaksjon	A	B	C
$\ln K_{MEAH^+}(MEA)$	221.3	-6265.8	-35.5
$\ln K_{MEACOO^-}$	-2.9	3635	0
$\ln H - \ln K_{abs}(MEA)^1$	-71.8	6186	14.8
$\ln K_{MDEAH^+}$	276,07	-10457,3	-43,01
$\ln H - \ln K_{abs}(MDEA)^1$	-351,5	8143,3	51,9

<sup>1</sup> Parameterane er slått saman for å eliminere tal på parameterar

## 2.6 Introduksjon av regresjonsanalyse

Regresjonsanalyse er ein statistisk metode for å finne eit tilnærma uttrykk for korleis ein variabel endrar seg som funksjon av dei andre variablane [snl.no, 2013]. Ein ynskjer å finne ein modell for systemet som samsvarer med innhenta data. Dette underkapittelet gir ein introduksjon til regresjonsanalyse. Målet i denne oppgåva er å finne ein modell som forklarar korleis partialtrykket til  $CO_2$  avhenger av temperatur, ladningsgrad og aminkonsentrasjon. Ein generell regresjonsmodelle er gitt under i likning 2.40

$$Y_i = f(x_i, \beta) + \varepsilon_i \quad (2.40)$$

I denne likningen er  $Y_i$  avhengig variabel eller responsvariabel,  $x_i$  er uavhengig variabel eller forklaringsvariabel,  $\beta$  konstant parameter og  $\varepsilon_i$  er målefeil. Målefeilen er ein tilfeldig variabel som er normalt distrubiert med  $E(\varepsilon) = 0$  og  $Var(\varepsilon) = \sigma^2$ . Parameteren  $\sigma^2$  er variansen av residualet. Regresjonsmodellen, likning 2.40, gitt over er konseptuell i naturen. Dette vil sei at ein aldri observere den faktiske verdien for  $\varepsilon$  [Walpole et al., 2002].

### 2.6.1 Kurvetilpassing og minste kvadraters metode

I regresjonsanalysen ynskjer ein å finne eit uttrykk for korleis responsvariabelen endrar seg som funksjon av forklaringsvariabelen. Den estimerte regresjonsmodellen er gitt under;

$$\hat{Y}_i = f(x_i, \hat{\beta}_i) \quad (2.41)$$

I denne likningen er  $\hat{Y}_i$  den estimerte verdien for responsvariabelen og  $\hat{\beta}$  er den estimerte verdien for parameterane i modellen. Parameteren,  $\hat{\beta}$ , blir estimert ved å kurvetilpasse modellen til eksperimentelle data. Dette vil sei at ein ynskjer å finne ein verdi for  $\hat{\beta}$  som gir det minste avviket mellom eksperimentell responsvariabel og responsvariabel estimert ved hjelp av modellen, sjå likning 2.42

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad (2.42)$$

i denne likningen er  $e_i$  feilen i den tilpassa modellen eller residualet.

I minste kvadraters metode ynskjer ein å finne ein verdi for  $\hat{\beta}$  som gir den minste verdien for summen av kvadrerte feil, SSE. Dette vil sei at ein ynskjer å finne  $\hat{\beta}$  ved å minimalisere likning 2.43 [Walpole et al., 2002].

$$SSE = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (2.43)$$

#### Ikkje-linær minste kvadrater metode

I ein modell der parameterane er ikkje-linære blir parameterane estimert ved å minimalisere objektfunksjonen [Rawlings and Ekedt, 2002].

$$\Phi(\beta) = \sum_{i=1}^n (Y_i - f(x_i, \beta))^2 \quad (2.44)$$

$$\hat{\beta} = \min \Phi(\beta) \quad (2.45)$$

$\Phi$  er objektfunksjonen til problemet

## 2.6.2 Feilmargin

Objektfunksjonen kan bli omskrevet ved hjelp av en Taylor-rekke [Rawlings and Ekedt, 2002]. Det blir gått ut i frå at objektfunksjonen er nær det optimale, det vil sei at minimumet er oppnådd

$$\Phi(\beta) \approx \Phi(\hat{\beta}) + (\nabla\Phi)^T|_{\beta=\hat{\beta}}(\beta - \hat{\beta}) + \frac{1}{2}(\beta - \hat{\beta})^T H|_{\beta=\hat{\beta}}(\beta - \hat{\beta}) \quad (2.46)$$

Gradienten,  $\nabla\Phi$ , er den fyrstederiverte av objektfunksjonen og Hessian-matrisa,  $H$ , er den andrederiverte av objektfunksjonen

$$(\nabla\Phi)_j = \frac{\partial\Phi}{\partial\beta_j} \quad (2.47)$$

$$H_{kj} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\beta_k\partial\beta_j} \quad (2.48)$$

I minimumet til løysninga er gradienten til objektfunksjonen null og likning 2.49 blir forenkla.

$$\Phi(\beta) - \Phi(\hat{\beta}) \approx \frac{1}{2}(\beta - \hat{\beta})^T H|_{\beta=\hat{\beta}}(\beta - \hat{\beta}) \quad (2.49)$$

konfidensintervallet til funksjonen over er som følgjande;

$$\frac{1}{2}(\beta - \hat{\beta})^T H|_{\beta=\hat{\beta}}(\beta - \hat{\beta}) = Ps^2F(P, N - P, \alpha) \quad (2.50)$$

$N$  og  $P$  er høvesvis tal på datapunkt og ukjente parameterar,  $\alpha$  er signifikansnivået og

$$s^2 = \frac{\Phi(\hat{\beta})}{N - P} \quad (2.51)$$

Ved å samanlikne med eit linært problem har ein at

$$(\beta - \hat{\beta})^T X^T X |_{\beta = \hat{\beta}} (\beta - \hat{\beta}) = P s^2 F(P, N - P, \alpha) \quad (2.52)$$

Ved å skrive det ikkje-linære problemet om til eit linært problem frå ein at  $H = 2X^T X$ . Feilmarginen til parameterane kan bli funne ved å bruke Students t-fordeling [Bates and Pinching, 1951]

$$\hat{\beta} \pm \sigma t(N - P, \frac{\alpha}{2}) \quad (2.53)$$

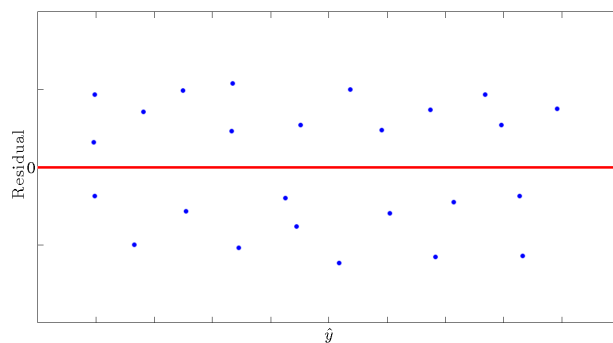
for eit omskreve ikkje-linært problem får ein at

$$\sigma^2 = s^2 2(H)^{-1} \quad (2.54)$$

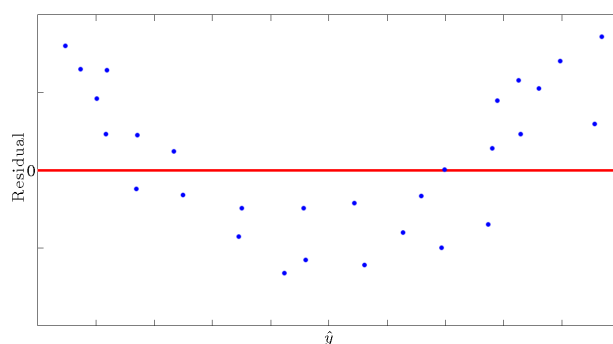
### 2.6.3 Residualplott

I minste kvadraters metode er det gått ut i frå at  $E(e) = 0$  og  $var(e) = \sigma^2$ . Dette vil med andre ord sei at residualet er uavhengig av funksjonsmodellen, residualet er normalfordelt, middelværdien til residualet er null og residualet har konstant varians [Beates and Watts, 1988]. Den same forutsetnaden innbere homogen variasjon i regresjonsanalysen. Brot på vilkåret kan fangas opp ved å plote eit residualplott. Residualplott er residual plotta mot f. eks. forklaringsvariabelen, estimert responsvariabel eller målt responsvariabel. Eksempel på residualplott er gitt under [Walpole et al., 2002];





(a)



(b)

**Figur 2.3:** Residualplott

Figure 2.3 a) viser resultatet ein ynskjer å oppnå etter parametertilpassinga. Dette resultatet tyder på at modellen fangar opp den reelle åtferden til system. Residualplottet i figure 2.3 b) har ikkje ein homogen fordeling, dette vil sei at regresjonsmodellen ikkje fangar opp alle innverknadane i systemet. Dette tyder på at modellen må vere meir kompleks.

## 2.6.4 Determinasjonskoeffisient

For å avgjere nøyaktigheita til tilpassinga kan determinasjonskoeffisienten,  $R^2$ , bli kalkulert.

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{TSS} \quad (2.55)$$

TSS den totale variansen , gitt av likning under.

$$TSS = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2 \quad (2.56)$$

I denne likningen er  $Y_i$  måledata og  $\bar{Y}_i$  middelveiden til måledata. Viss verdien for  $R^2$  er omtrent ein, indikerer dette ei god tilpassing [Walpole et al., 2002].

### 2.6.5 Gjennomsnittlig absoluttavvik

I litteraturen er det vanleg å oppgi AARD, «average absolute relative deviation», for å angi nøyaktigheita til modellen. AARD blir rekna ut ved å bruke likning 2.57 gitt under.

$$AARD = 100\% \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{Y}_i - Y_i|}{Y_i} \quad (2.57)$$

AARD angir avviket til modellen frå eksperimentelle data[Aronu et al., 2011].

## KAPITTEL 3

### METODE OG MODELL

Eit av måla i denne rapporten er å finne ein metode for å løyse likevektsproblemet relativt raskt og stabilt. Det er blitt sett på to løysningsmetodar, bruk av matlabfunksjonen *fmincon* og *nlinfit*. I dette kapitlet er skilnaden mellom dei to matlabfunksjonane gitt, og det er vist korleis dei er blitt brukt til å estimere dei ukjente parameterane i likevektsmodellen. Generelle forutsetningar som er gjort i likevektsmodellen er og presentert i dette kapitlet.

Dei ukjente parameterane i ein likevektsmodell som forklarar samanhengen mellom CO<sub>2</sub>-partialtrykket, ladningsgrad, temperatur, og aminkonsentrasjon skal bli estimert. Ved ein gitt temperatur er CO<sub>2</sub>-partialtrykket ein funksjon av ladningsgrad og aminkonsentrasjonen. For å forklare temperaturavhengigheita til systemet blir likevektskonstantane i modellen kalkulert som ein funksjon av temperaturen. Det er parameterane i denne funksjonen ein ynskjer å estimere i denne oppgåva. Likevektsmodellen som er brukt er gitt i kapittel 2.3. Aktiviteten til dei forskjellige komponentane er slått saman med likevektskonstantane. Dette vil sei at ein har gått ut i frå at aktiviteten er uavhengig av konsentrasjon. Dette er antakeleg grov forenkling av systemet. Initialverdiane til likevektsparameterane er gitt i Tabell 2.2.

### 3.1 Eksperimentelle data

Eksperimentelle data brukt i regresjonsanalysen er funne i litteraturen. Oversikt over dei eksperimentelle dataane er gitt i Tabell 3.1 for MEA og Tabell 3.2 for MDEA

**Tabell 3.1:** Oversikt over eksperimentelle data, likevektssystem med monoetanolamin

y (mol/mol)	T (K)	m (wt%)	$P_a$ (kPa)	N <sup>1</sup>	Kilde
0.017-0.5650	313,15-353,15	15-45	0.0008-16.00	138	Aronu et al. [2011]
0.110-0.9980	313,15-413,15	15,2	1,33-2786,43	20	Lawson [1976]
0,2665-0,687	313,15-353,15	15,2	0,094-228,7	8	Austgen et al. [1991]

<sup>1</sup> Datapunkt

Verdiane funne i Aronu et al. [2011] er brukt til å estimere parameterane. Dei eksperimentelle verdiane funne i Lawson [1976] og Austgen et al. [1991] er eit testsett.

**Tabell 3.2:** Oversikt over eksperimentelle data, likevektssystem med metyldietanolamin

y (mol/mol)	T (K)	m (wt%)	$P_a$ (kPa)	N <sup>1</sup>	Kilde
0,0087-0,8474	323,25-373,15	5-75	0,775-268,3	103	Rho et al. [1997]
0,0171-0,2625	297,7	26,63	0,02-1,636	13	Lemoine et al. [2000]
0,0470-0,9360	283-298	35-50	0,054-986,8	49	Huttenhuis et al. [2007]
0,0031-0,8420	313,15	25,2-52,2	0,0056-93,6	27	Austgen et al. [1991]

<sup>1</sup> Datapunkt

Dei eksperimentelle verdiane funne i Rho et al. [1997], Lemoine et al. [2000] og Huttenhuis et al. [2007] er brukt til å estimere dei ukjente parameterane. Austgen et al. [1991] sin eksperimentelle verdiar er brukt som testsett.

## 3.2 Løsningsmetode ved hjelp av matlab

Nemnt i kapittel 2.6 ynskjer ein å finne dei ukjente parameterane ved å minimalisere objektfunksjonen. I denne oppgåva er det valgt at logaritmisk CO<sub>2</sub>-partialtrykk er responsvariabelen. Det er blitt sett på to forskjellige metodar for å minimalisere objektfunksjonen. Ein metode kan vere å bruke den innebygde matlab-funksjonen *fmincon*. Den andre metoden sett på i denne oppgåva er å bruke matlabfunksjonen *nlinfit*. For å auke forståinga er dei naudsynte likningane frå likevektsmodellen gjengitt.

### 3.2.1 Minimalisering av objektfunksjonen ved bruk av *fmincon*

I den eine løsningsmetoden er den innebygde matlabfunksjonen *fmincon* brukt. Parameterane,  $\hat{\beta}$ , blir estimert ved å minimalisere objektfunksjonen, likning 3.1.

$$\mathbf{J} = \Sigma(\ln(\mathbf{p}_a) - \ln(\hat{\mathbf{p}}_a))^2 \quad (3.1)$$

I objektfunksjonen gitt over er  $\mathbf{p}_a$  målt partialtrykket til CO<sub>2</sub>, og  $\hat{\mathbf{p}}_a$  er estimert partialtrykket til CO<sub>2</sub>.

$$\hat{\mathbf{p}}_a = f(\hat{\beta}, \mathbf{X}) \quad (3.2)$$

CO<sub>2</sub>-partialtrykket er ein funksjon av dei ukjente parameterane,  $\hat{\beta}$ , og dei forklarand variablane,  $\mathbf{X}$ , som i dette tilfelle er temperatur, ladningsgrad og konsentrasjon av amin. Likningen for å kalkulere CO<sub>2</sub>-partialtrykket er gjengitt under.

$$\ln(p_a) = \sum_i v_i \ln(b_i^o + \sum_i v_{ik} \xi_k) - \ln(K_{abs}) + \ln(H) \quad (3.3)$$

For å finne det fysikalse minimumet til objektfunksjonen må likevektsvilkåret samtidig vere oppfylt.

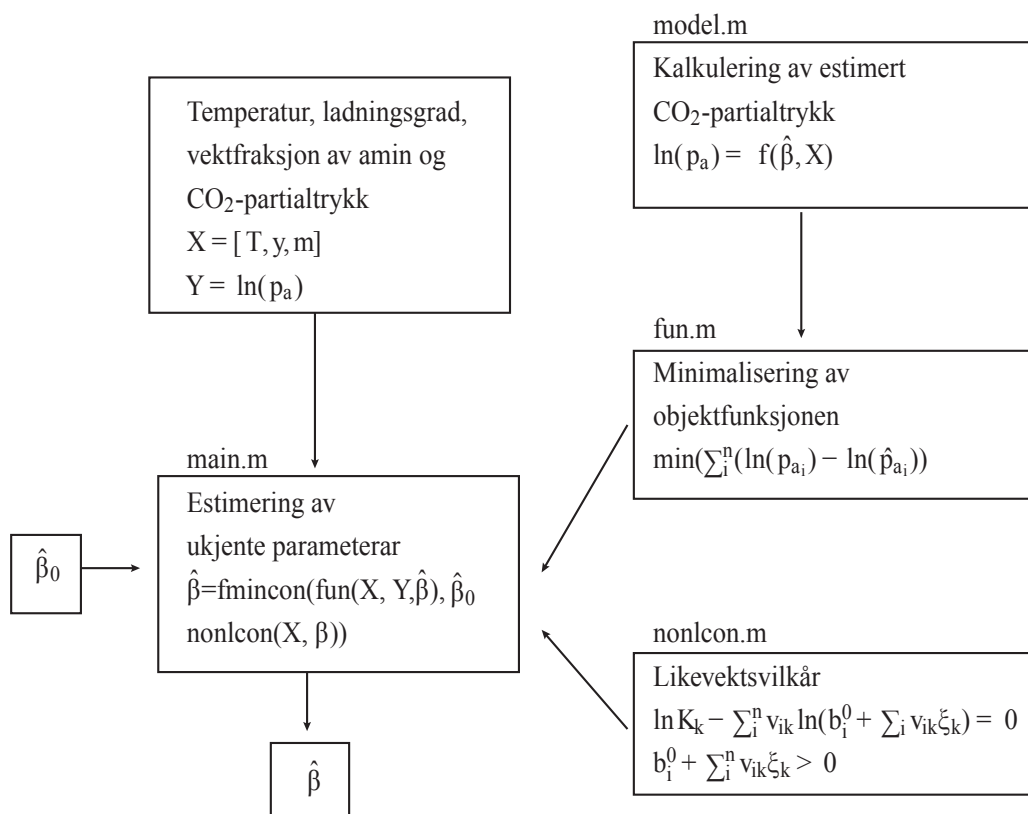
$$\min (J(\hat{p}_a, p_a)) \text{ slik at } \begin{cases} f(\xi_k) = \ln(K_k) - \sum_i v_{ik} \ln(b_i^0 + \sum_i v_{ik} \xi_k) = 0 \\ b_i^0 + \sum_i v_{ik} \xi_k > 0 \end{cases}$$

I tilfelle for monoetanolamin er dei ukjente parameterane likevektskonstantane og reaksjonsomfanget. For metyldietanolamin kan reaksjonsomfanget bli kalkulert ved hjelp av ein andregradslikning og dei ukjente parameterane i modellen er likevektskonstantane.

Syntaksten til *fmincon* er gitt under.

$$\hat{\beta} = \text{fmincon}(@(\hat{\beta}) \text{fun}(X, Y, \hat{\beta}), \hat{\beta}_0, @(\hat{\beta}) \text{nonlcon}(X, \hat{\beta}))$$

*fun* er objektfunksjonen. *nonlcon* ein funksjon for å kalkuler likevektsvilkåret.  $\hat{\beta}_0$  er initialverdien for parameterane som skal bli estimert og  $\hat{\beta}$  er dei estimerte verdiane til parameterane. Dei forklarande variablane er gitt som X. Responsvariabelen er gitt som Y, og er det logaritmiske CO<sub>2</sub>-partialtrykket i dette tilfelle. Figur 3.1 viser oppbygninga av matlabskripta. I tillegg C matlabskripta gitt.



Figur 3.1: Oppbygning av matlabskripta ved bruk av *fmincon*

### 3.2.2 Estimere likevektsparameterane ved *nlinfit*

Ved bruk av *nlinfit* er parameterane estimert ved hjelp av ein iterativ minste kvadraters metode [Mathworks, 2013]. Parameterane,  $\hat{\beta}$  blir estimert ved å gi ein initialverdi for parameterane,  $\hat{\beta}_0$ . Syntaksten til funksjonen er vist under

$$\hat{\beta} = \text{nlinfit}(X, Y, \text{modelfun}, \hat{\beta}_0)$$

$X$  er ei matrise med dei forklarande variablane. Responsvariabelen er gitt som  $Y$ . *modelfun* er i dette tilfellet likevektsmodellen for å kalkulere  $\text{CO}_2$ -partialtrykket. I tilfelle for monoetanolamin blir reaksjonsomfanget kalkulert ved å løyse eit sett med ikkje-linære

likningar. Matlabfunksjonen *fsolve* er brukt til å løse det ikkje-linære likningssystemet. Oversikt over matlabskripta er gitt i tillegg C



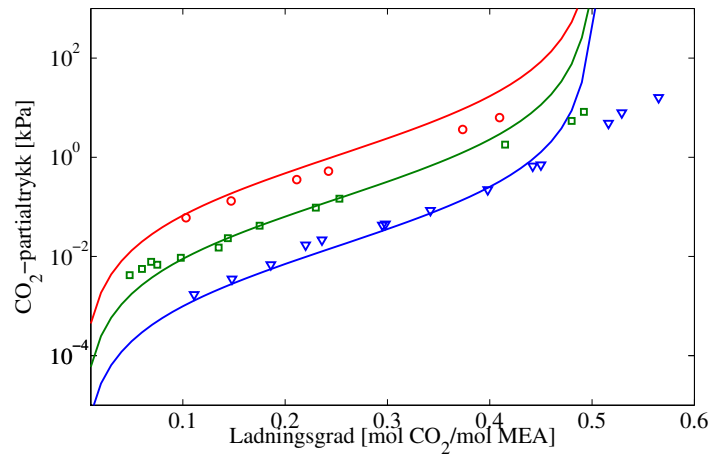
## KAPITTEL 4

## RESULTAT

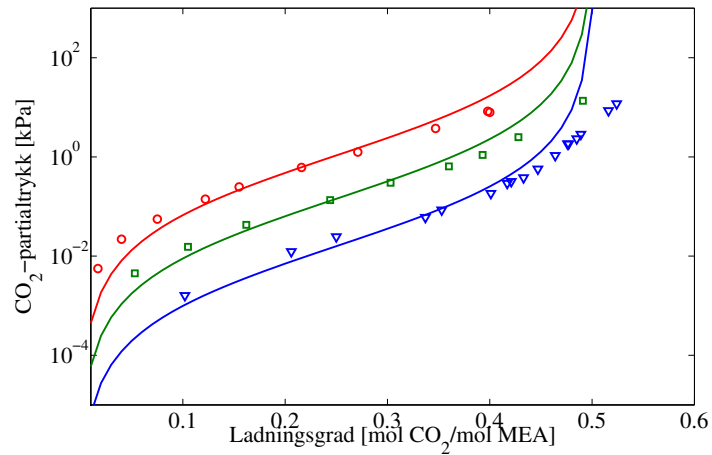
Dette kapitlet summerer opp resultatet. Resultatet til likevektsmodellen med og utan parametertilpassing er vist. Fokuset er på den parametertilpassa modellen. Resultatet for den parametertilpassa modellen er delt inn i to deler. Ein for MEA og ein for MDEA.

### 4.1 Resultat ved bruk av litteraturverdiar

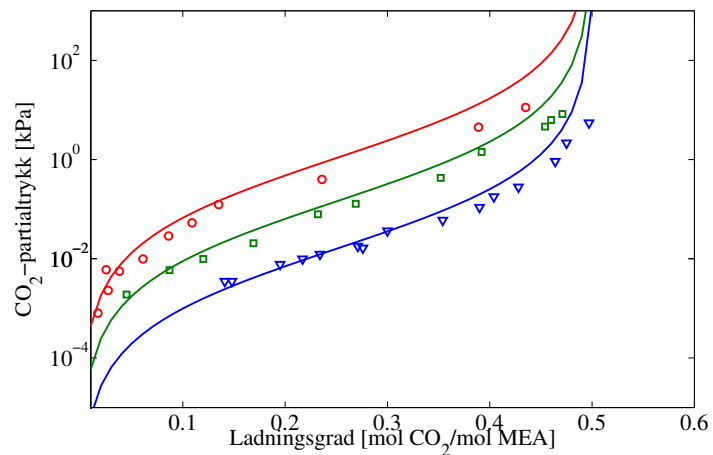
Dette underkapitlet viser resultatet ved å bruke litteraturverdiar for dei ukjente parameterane. Likevektskonstantane er gitt i Tabell 2.2. Likevektsmodellen presentert i kapittel 2.3 er brukt til å rekne ut  $\text{CO}_2$ -partialtrykket. Aktivitetskoeffisienten,  $\gamma$ , sett til å vere ein. Under er høvesvis resultatet for MEA og MDEA gitt, figure 4.1 og 4.2. Grafane viser  $p_{\text{CO}_2}$  plotta mot ladningsgraden,  $y$ . Figur 4.1 viser resultatet når konsentrasjonane av MEA er 15, 30 og 45 wt%. Eksperimentelle data funne i Aronu et al. [2011] er plotta i dei same grafane. I figure 4.1 er den blå linja resultatet ved 40 °C, grøn linje resultatet ved 60°C og raud linje er resultatet ved 80 °C



(a)



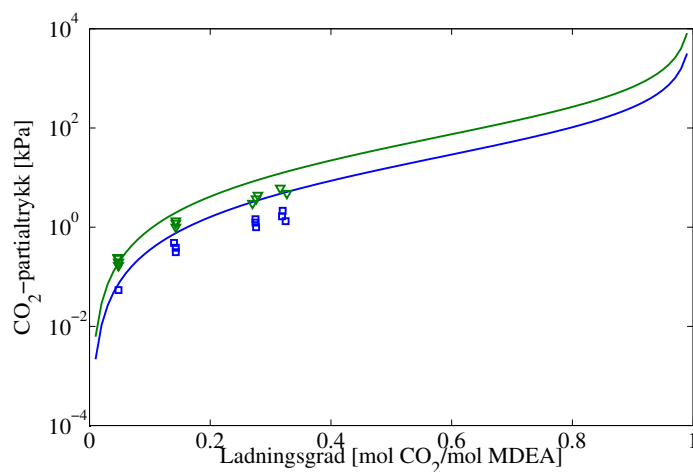
(b)



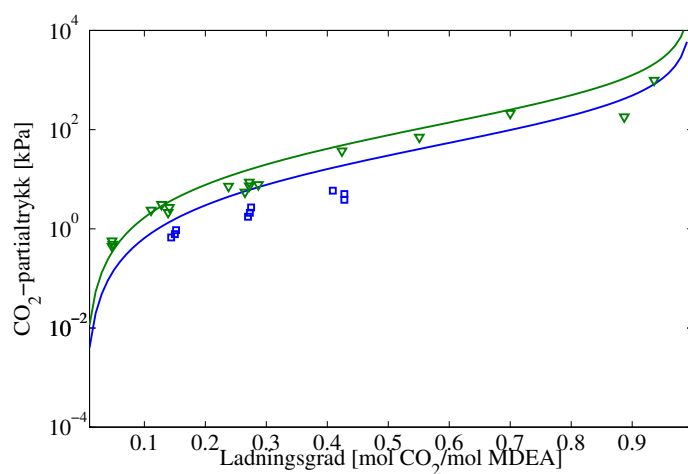
(c)

**Figur 4.1:** Likevktssystem med MEA,  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ .  $p_{\text{CO}_2}$  som ein funksjon av  $y$ . Resultatet er oppnådd ved å bruke litteraturverdiar. Datapunkta er eksperimenterelle data frå Aronu et al. [2011]. Konsentrasjon: Figur (a); 15wt% MEA, Figur (b); 30 wt% MEA, Figur (c); 45 wt% MEA. Temperatur:  $\nabla$ , 40 °C;  $\square$ , 60°C;  $\circ$ , 80°C.

Figur 4.2 viser resultatet når konsentrasjonen er 30 og 50 wt% MDEA. Blå linje viser resultatet ved 283 K og grøn linje viser resultatet ved 298 K. Eksperimentelle data henta frå Huttenhuis et al. [2007] er plotta i grafane.



(a)



(b)

**Figur 4.2:** Likevektssystem med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O.  $p_{\text{CO}_2}$  som ein funksjon av  $y$ . Likevektskonstantane er funne i litteraturen. Konsentrasjon: Figur (a); 30 wt% MDEA, Figur (b); 50 wt% MDEA. Temperatur:  $\nabla$ , 283 °C;  $\square$ , 298 °C.

## 4.2 Parametertilpassing i eit likevektssystem med MEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O

I dette kapitlet er likevektsparameterane i system med MEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O estimert. Matlabfunksjonen *fmincon* er brukt til å estimere dei ukjente parameterane. Løysningsmetoden er presentert i kapittel 3.2.1. Funksjonen *nlinfit* kan og brukast til å estimere dei ukjente parameterane. I tilfelle for monoetanolamin ville ikkje funksjonen konvergere til ynskjet resultat ved bruk av *nlinfit*.

Resultatet gitt i dette underkapitlet er oppnådd ved å bruke eksperimentelle data frå Aronu et al. [2011]. Tabell 4.1 viser dei estimerte likevektsparameterane. Parameterane er gitt med usikkerheit. Usikkerheita er kalkulert ved hjelp av Hessian-matrissa og eit konfidensintervall på 0,95 er brukt.

**Tabell 4.1:** Esimert likevektskonstantar for MEA-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

	$\hat{A}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$
$\ln K_{MEAH^+}$	$220,4 \pm 1,3$	$-6265,0 \pm 1,3$	$-36,1 \pm 1,3$
$\ln K_{MEACOO^-}$	$-34,0 \pm 46,6$	$3634,9 \pm 2,1$	$4,3 \pm 8,5$
$\ln H - \ln K_{abs}$	$-50,5 \pm 12,0$	$-6185,8 \pm 1,9$	$11,8 \pm 2,0$

Avviket mellom litteraturverdiar og estimert verdiar er gitt i Tebell 4.2.

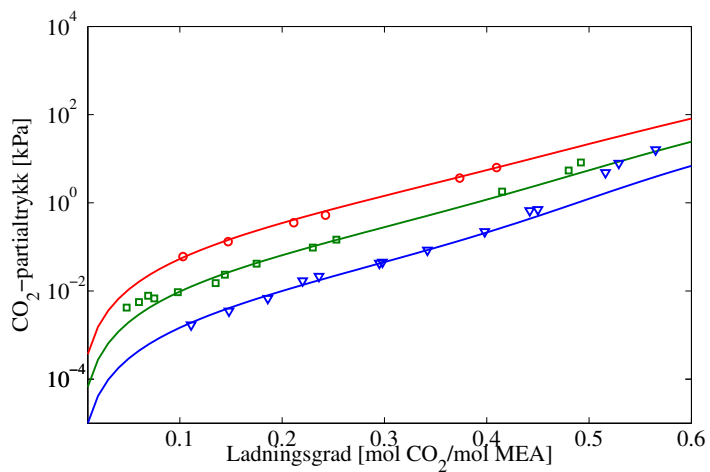
**Tabell 4.2:** Avvik mellom litteraturverdi og estimert verdi

	$A^1 - \hat{A}$	$B^1 - \hat{B}$	$C^1 - \hat{C}$
$\ln K_{MEAH^+}$	0,5	0,01	0,6
$\ln K_{MEACOO^-}$	31,1	0,7	-4,3
$\ln H - \ln K_{abs}$	-19,2	-0,4	3,0

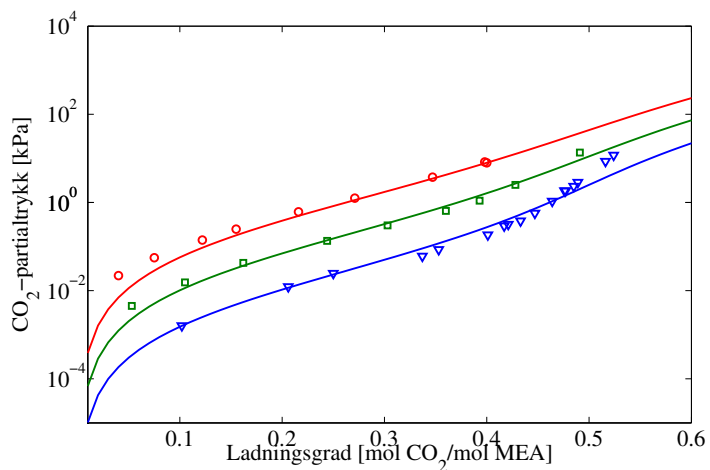
<sup>1</sup> Litteraturverdi

Dei estimerte parameterane gav eit «average absolute relative deviation» (AARD) for  $\text{CO}_2$ -partialtrykket til å vere 34.2 %. Aronu et al. [2011] har sett på det same likevektssystemet. UNIQUAC-modellen er brukt for å kalkulere aktivitetskoeffisientane i systemet. I dette tilfelle er AARD oppgitt til å vere 24.3 % for partialtrykket til  $\text{CO}_2$ .

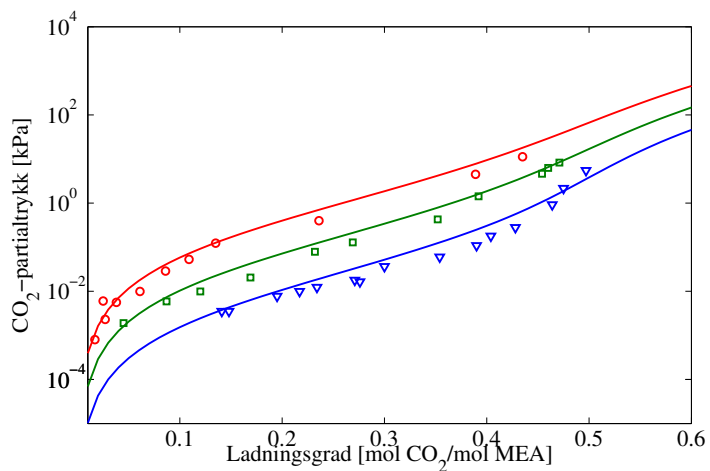
Figur 4.3 og 4.4 under viser høvesvis temperaturavhengigheita og konsentrasjonsavhengigheita til systemet. I begge figurane er ladningsgraden plotta mot partialtrykket til  $\text{CO}_2$ . Dei estimerte likevektskonstantane i Tabell 4.1 er brukt for å oppnå resultatet. I figur 4.3 er den blå linja resultatet ved 40 °C, grøn linje er resultatet ved 60 °C og raud linje er resultatet ved 80 °C. Figur 4.3 a) til c) er dei respektive resultata til ein konsentrasjon på 15, 30 og 45 wt% MEA. I figur 4.4 er den blå, grønne og raude linja resultatet for høvesvis 15, 30 og 45 wt% MEA. Figur 4.4 a) viser resultatet ved 40 °C, figur 4.4 b) viser resultatet ved 60 °C og figur 4.4 c) viser resultatet ved 80 °C. Eksperimentelle data funne i Aronu et al. [2011] er og plotta i grafane.



(a)

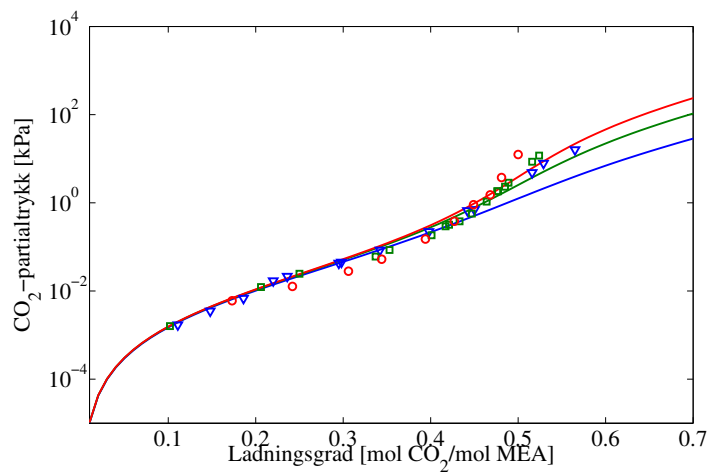


(b)

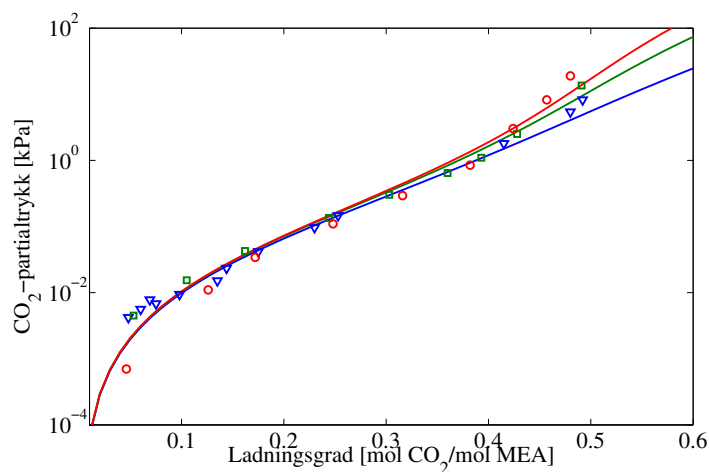


(c)

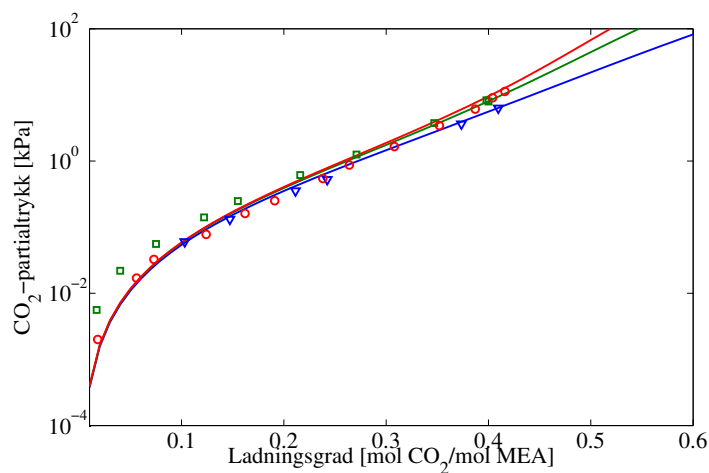
**Figur 4.3:** Temperaturavhengigheita til likevektssystemet. CO<sub>2</sub>-partialtrykket som ein funksjon av ladningsgraden. Eksperimentelle data brukt for å estimere parameterane er vist i grafane. Konsentrasjon: Figure (a); 15wt% MEA, Figure (b); 30 wt% MEA, Figure (c); 45 wt% MEA. Temperatur: ▽, 40 °C; ○, 60 °C; □, 80 °C.



(a)



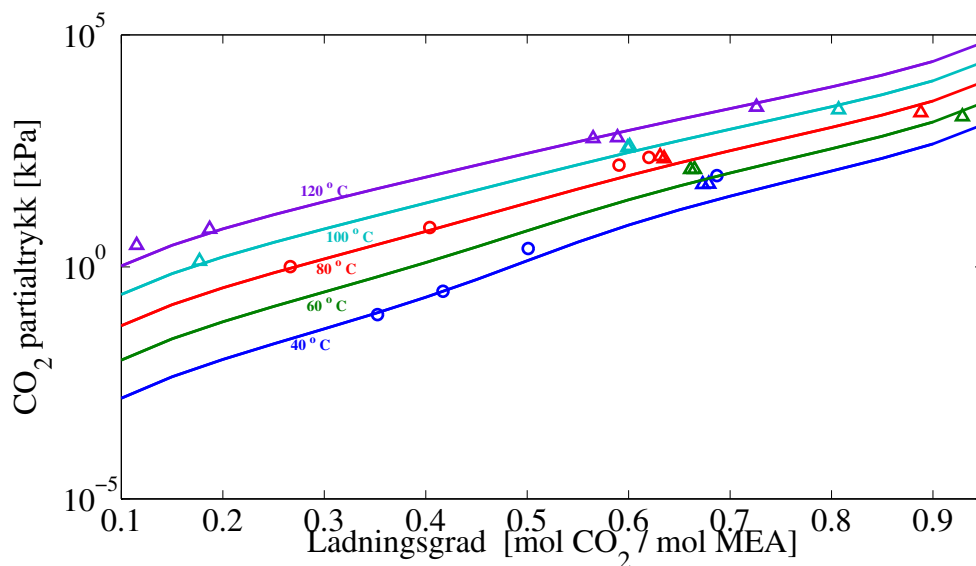
(b)



(c)

**Figur 4.4:** Konsentrasjonsavhengigheita til likevektssystemet.  $\text{CO}_2$ -partialtrykket som ein funksjon av ladningsgrad. Eksperimentelle data brukt for å estimere parameterane er vist i grafane. Temperatur: Figure (a); 40 °C, Figure (b); 60 °C, Figure (c); 80 °C. Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\square$ ; 30 wt% MEA,  $\circ$ ; 45 wt% MEA.

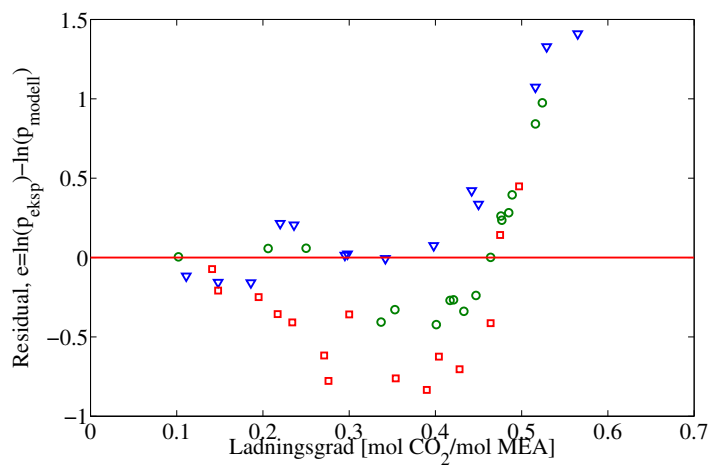
Figur 4.5 viser korleis modellen avviker frå uavhengige eksperimentelle data. CO<sub>2</sub>-partialtrykket er plotta mot ladningsgrad. Testsettet er funne i Austgen et al. [1991] og Lawson [1976]. Resultatet er for høvesvis, 40, 60, 80, 100 og 120 °C, grafen stiger med aukande temperatur. MEA konsentrasjonen er på 15,2 wt%,



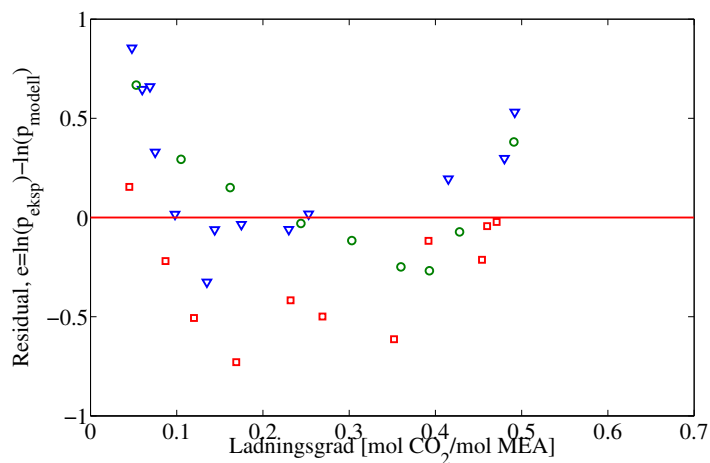
**Figur 4.5:** Partialtrykket til CO<sub>2</sub> som ein funksjon av ladningsgrad i eit likevektssystem med H<sub>2</sub>O, MEA og CO<sub>2</sub>. Konsentrasjonen til MEA er 15,2 wt%. Testsett: ○; Austgen et al. [1991], △; Lawson [1976]

Residualplottet er presentert i figur 4.6. Avviket mellom eksperimentel verdi og estimerede verdiar, er plotta mot ladningsgrad. Figur 4.6 a)-c) viser resultatet for høvesvis 40, 60 og 80 °C. Konsentrasjonsintervallet er mellom 15-45 wt% MEA.

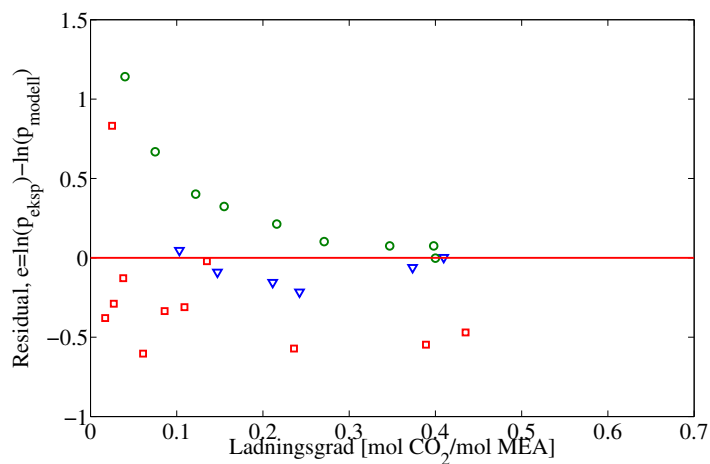




(a)



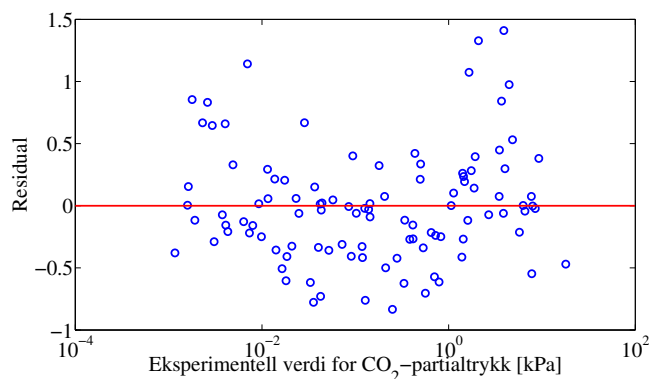
(b)



(c)

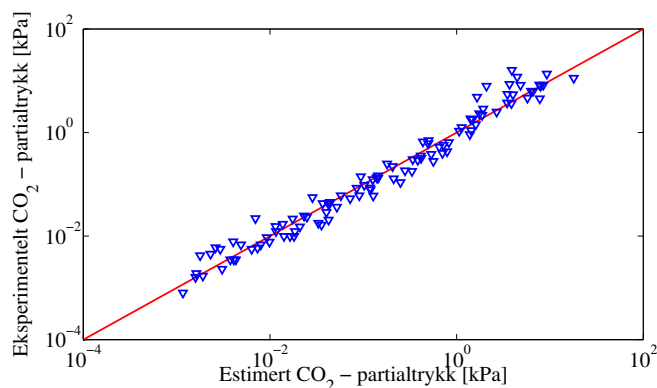
**Figur 4.6:** Ladningsgrad plotta mot residual. Temperatur: Figur (a); 40 °C, Figur (b); 60 °C, Figur (c); 80 °C. Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\circ$ ; 30 wt% MEA,  $\square$ ; 45 wt% MEA.

Figur 4.7 viser residualaet for alle målingane plotta mot eksperimentell verdi for CO<sub>2</sub>-partialtrykket.



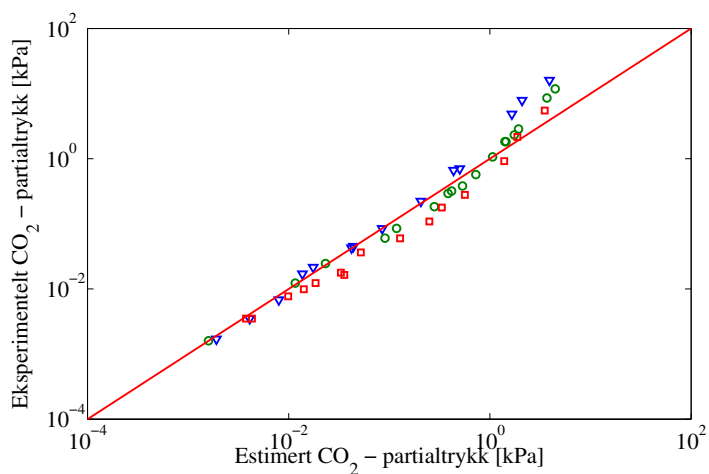
**Figur 4.7:** Residual plotta mot eksperimentell verdi for CO<sub>2</sub>-partialtrykk

Figur 4.8 viser eit paritetsplott, eksperimentelt CO<sub>2</sub>-partialtrykk plotta mot estimert CO<sub>2</sub>-partialtrykk. Konsentrasjonsintervallet til punkta er mellom 15 og 45 wt% MEA. Temperaturintervallet til punkta er mellom 40-80 °C. Eksperimentelle data er frå Aronu et al. [2011]. Determinasjonskoeffisienten til resultatet er kalkulert til å bli 97%

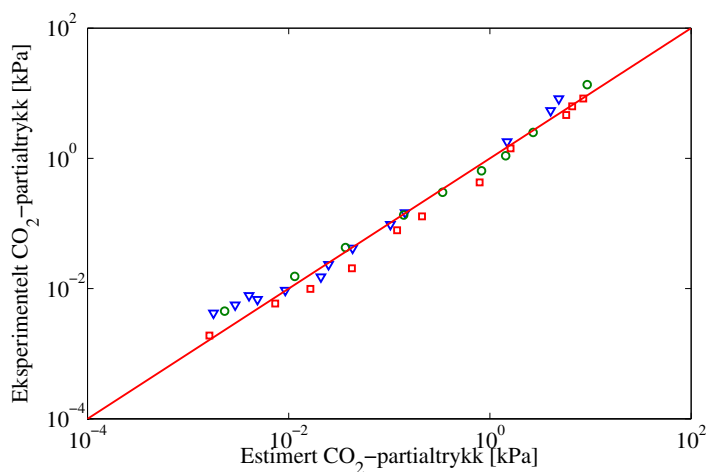


**Figur 4.8:** Eksperimentelt CO<sub>2</sub>-partialtrykk plotta mot estimert CO<sub>2</sub>-partialtrykk. Konsentrasjonsintervall: 15-45 wt% MEA. Temperaturintervall: 40-60 °C

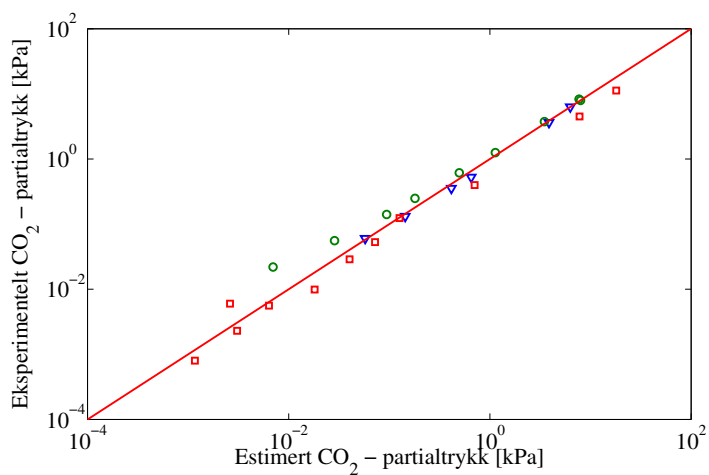
Figur 4.9 viser og estimert CO<sub>2</sub>-partialtrykk plotta mot eksperimentelt CO<sub>2</sub>-partialtrykk. I denne grafen kan trendane for dei forskjellige temperaturane og konsentrasjonane bli sett. Figur 4.9 a)-c) viser høvesvis resultatet for 40, 60 og 80 °C.



(a)



(b)



(c)

**Figur 4.9:** Estimerte verdier plotta mot eksperimentelle data, for partialtrykket til  $\text{CO}_2$ . Temperatur: Figur (a);  $40^\circ\text{C}$ , Figur (b);  $60^\circ\text{C}$ , Figur (c);  $80^\circ\text{C}$ . Vektfraksjon MEA:  $\nabla$ ; 15 wt% MEA,  $\circ$ ; 30 wt% MEA,  $\square$ ; 45 wt% MEA.

### 4.3 Parametertilpassing i eit likevektssystem med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O

Likevektsparemetrane i eit likevektssystem med MDEA, CO<sub>2</sub> og vatn er estimert i dette kapitlet. Resultatet er oppnådd ved å bruke matlabfunksjonen *fmincon*. I dette tilfelle ville heller ikkje matlabfunksjonen *nlinfit* konvergere til ynskjet resultat. Likevektsparemetrane estimert er gitt i Tabell 4.3. Paremetrane er oppgitt med usikkerheit.

**Tabell 4.3:** Esimert likevektsparemetrar i eit likevektssystem med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O

	$\hat{A}$	$\hat{B}$	$\hat{C}$
$\ln K_{MDEAH^+}$	$275,9 \pm 2,4$	$-10457,3 \pm 2,3$	$-43,4 \pm 2,4$
$\ln H - \ln K_{abs}$	$-295,4 \pm 8,2$	$8144,5 \pm 2,3$	$48,2 \pm 1,4$

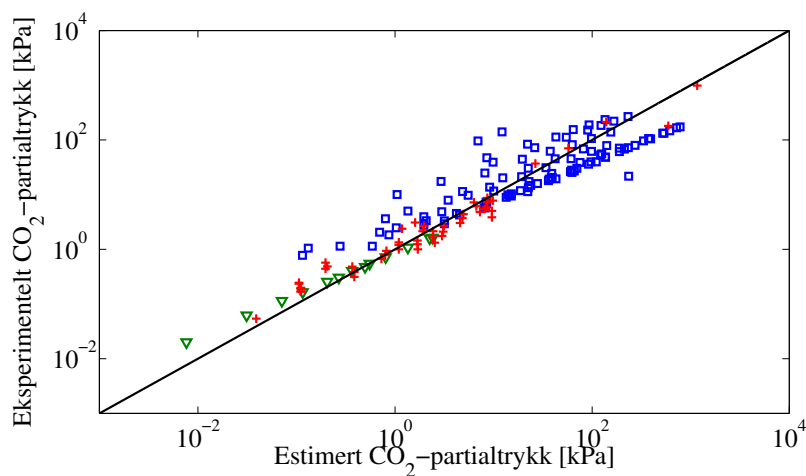
Tebell 4.4 viser avviket mellom litteraturverdi og estimert verdi.

**Tabell 4.4:** Avvik mellom litteraturverdi og estimert verdi

Reaksjon	$A^1 - \hat{A}$	$B^1 - \hat{B}$	$C^1 - \hat{C}$
$\ln K_{MDEAH^+}$	0,1	-0,006	0,43
$\ln H - \ln K_{abs}$	-56,1	-1,2	3,68

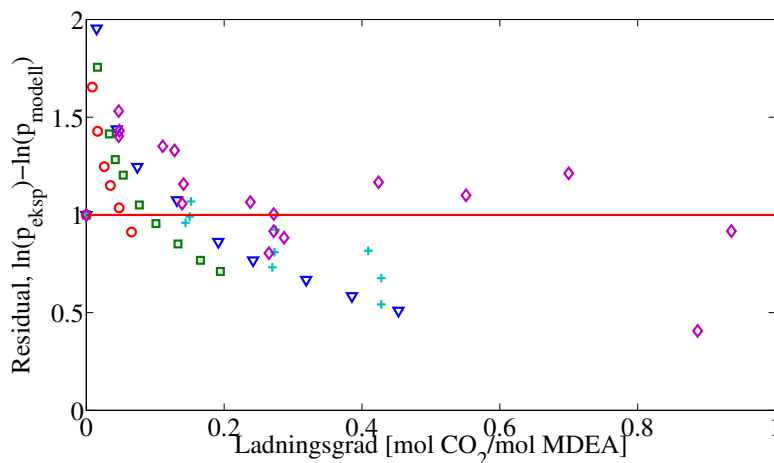
<sup>1</sup> Litteraturverdi

Figur 4.10 viser estimert verdi plotta mot eksperimentell verdi. Dei eksperimentelle verdiane er funne i Lemoine et al. [2000], Rho et al. [1997] og Huttenhuis et al. [2007]. Temperaturintevallet til punkta er mellom 283-373.15 K, konsentrasjonintevallet er mellom 5 og 75 wt% MDEA, og ladningsgraden varierer mellom 0,02-0,85 mol CO<sub>2</sub>/mol MDEA. Determinasjonskoeffisienten, R<sup>2</sup>, for resultatet er 84,9 %.



**Figur 4.10:** Eksperimentelt  $\text{CO}_2$ -partialtrykk plotta mot estimert  $\text{CO}_2$ -partialtrykk. Eksperimentelle data:  $\nabla$ ; Lemoine et al. [2000],  $\square$ ; Rho et al. [1997], + Huttenhuis et al. [2007]

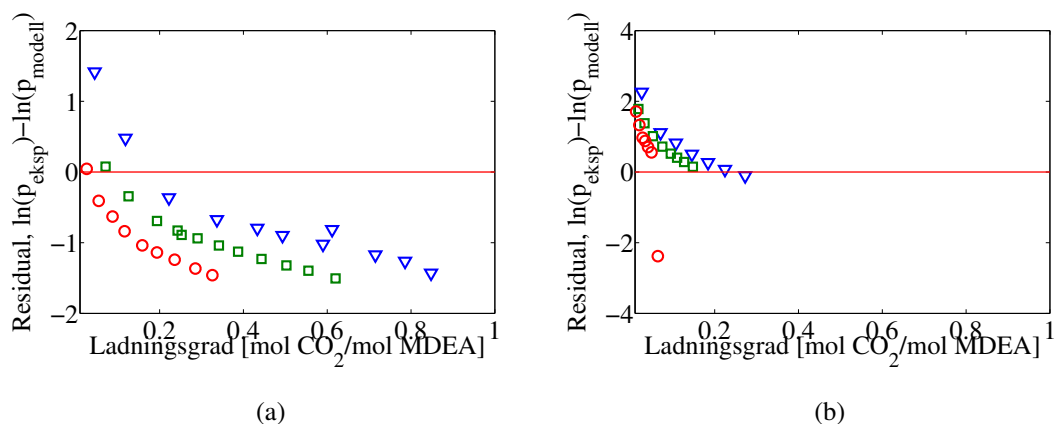
Residualplotta gitt i figur 4.11-4.12 viser avviket mellom eksperimentell verdi og estimert verdi, plotta mot ladningsgraden. Figur 4.11 viser resultatet ved ein konsentrasjon på 50 wt% MDEA og eit temperaturintervall mellom 283-373,15 K.



**Figur 4.11:** Residualplott, residual plotta mot ladningsgrad. Eksperimentelle data:  $\circ$ ; 100°C, Rho et al. [1997],  $\square$ ; 75°C, Rho et al. [1997],  $\nabla$ ; 50°C Rho et al. [1997],  $\diamond$ ; 298 K Huttenhuis et al. [2007], + 283 K Huttenhuis et al. [2007]. Konsentrasjonen i alle punkta er 50 wt% MDEA

Resultatet i figur 4.12 har eit temperaturintervall mellom 50-100°C. Figur 4.12 a) og b)

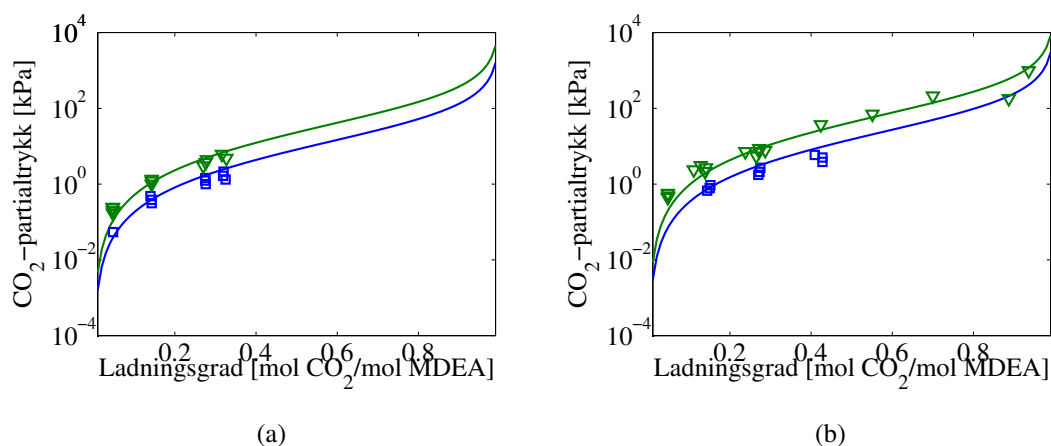
viser høvesvis resultatet ved 20,5 wt% MDEA og 75 wt% MDEA



**Figur 4.12:** Residualplott, residual plotta mot ladningsgrad. Eksperimentelle data:  $\circ$ ; 100°C,  $\square$ ; 75°C,  $\nabla$ ; 50°C. Konsentrasjon: Figur (a); 20,5 wt% MDEA, Figur (b); 75 wt% MDEA. Kilde; Rho et al. [1997]

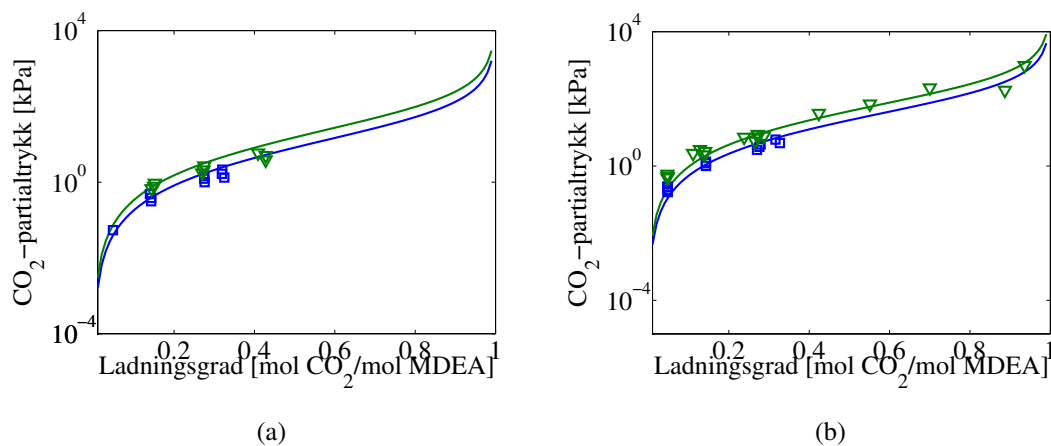
Dei resterande residualplotta for MDEA er gitt i tillegg B

Figur 4.13 og 4.14 viser CO<sub>2</sub>-partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Dei estimerede likevektskonstantane i Tabell 4.3 er brukt for å oppnå resultatet. Eksperimentelle data frå Huttenhuis et al. [2007] er plotta i figurane. Figur 4.13 viser temperaturavhengigheita til systemet. Den blå linja i grafen er resultatet ved 283 K og den grønne linja er resultatet ved ein temperatur på 298 K. Figur 4.13 a) viser resultatet ved ein MDEA konsentrasjon på 35 wt% og figur 4.13 b) viser resultatet for 50 wt% MDEA.



**Figur 4.13:** Temperaturavhengighet, partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Punkta er eksperimentelle data frå Huttenhuis et al. [2007]. Konsentrasjon: Figur (a); 35 wt% MDEA, Figur (b); 50 wt% MDEA. Temperatur: □, 283 °C; ▽, 298 °C.

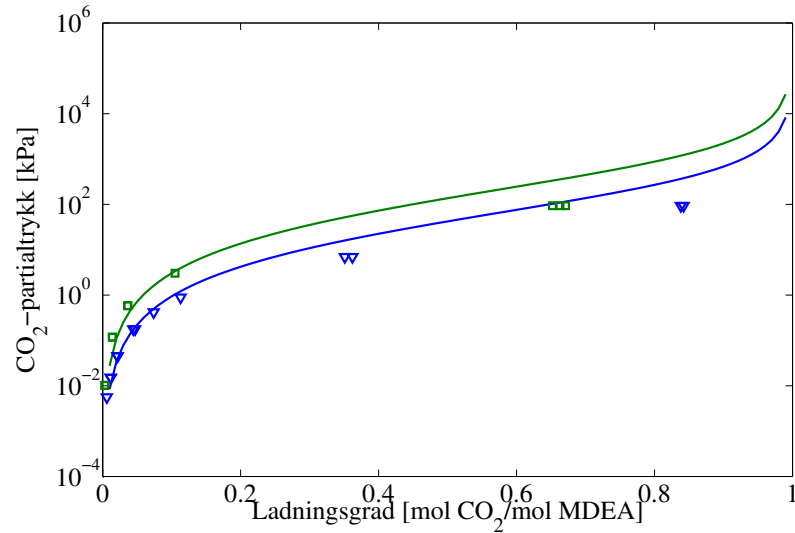
Konsentrasjonsavhengigheita til systemet er pressenter i figur 4.14. Blå linje er resultatet ved 35 wt% MDEA og grønn linje er resultatet ved 50 wt% MDEA. Figur 4.14 a) og b) er høvesvis resultatet ved 283 K og 298 K.



**Figur 4.14:** Konsentrasjonsavhengighet, partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Punkta er eksperimentelle data frå Huttenhuis et al. [2007]. Temperatur: Figur (a); 283 K, Figur (b); 298 K. Konsentrasjon: ▽; 50 wt% MDEA, □; 35 wt% MDEA.

Figure 4.15 viser eit sett med uavhengige eksperimentelle data plotta i grafen som viser

CO<sub>2</sub>-partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Testsettet er funne i Austgen et al. [1991]. Figuren viser resultatet ved 40 °C. Den blå linja er resultatet ved 2 mol MDEA / L og den grønne linja er resultatet ved 4,28 mol MDEA / L.



**Figur 4.15:** Eksperimentelle data som er uavhengig av regresjonsanalysen er vist i grafen for CO<sub>2</sub>-partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad. Testsett: Austgen et al. [1991]. Konsentrasjon: ▽; 2 mol MDEA/L, □; 4,28 mol MDEA/L. Temperatur 40 °C



## KAPITTEL 5

## DISKUSJON

I dette kapitlet vil resultatet bli drøfta. Diskusjonen er delt i tre deler. I den fyrste delen vil fokuset vere på løysningsmetoden i matlab. Den andre delen fokuserer på om likevektsmodellen forklarar åtferda til det kjemiske systemet. Til slutt vil det bli gitt forslag til vidare arbeid.

### 5.1 Evaluering av løysningsmetoden i matlab

Det er blitt sett på to løysningsmetodar i matlab, bruke av matlabfunksjonen *fmincon* og *nlinfit*. Ved bruk av *nlinfit* er matlabfunksjonen *fsolve* brukt til å kalkulere reaksjonsomfanget. *fsolve* brukar ein iterativ metode for å kalkulere reaksjonsomfanget, og *nlinfit* brukar ein iterativ metode for å estimere dei ukjente parameterane. Kombinasjonen av *nlinfit* og *fsolve* gir eit tungt program. Funksjonen *fsolve* er svært sensitiv i forhold til startvardiane og *fsolve* gir nødvendigvis ikkje eit fysikalskresultat (komplekse verdiar). Ved bruk av *fmincon* tvingar ein programmet til å estimere parameterane ved gitte føresetnadar. Dette vil sei at ein tvingar algoritmen til å gi eit fysikalsk resultat. Dette eliminerer tal på løysningar og algoritmen estimerer parameterane relativt fort. Ved bruk av *fmincon* blir reaksjonsomfanget og dei ukjente parameterane kalkulert i den

same iterasjonssløyfa. Det er og viktig å poengtere at startverdien til reaksjonsomfanget blei funne ved å løyse  $f(\xi) = 0$  ved hjelp av litteraturverdiar. Dette blei gjort for å få eit best mogeleg starttipp. Bruk av *fmincon* er den mest gunstige metoden å bruke for å estimere parameterane i det tilfelle reaksjonsomfanget må kalkulerast ved hjelp av ein numeriskmetode. Det blei og valgt å bruke *fmincon* i det tilfelle reaksjonsomfanget kan bli kalkulert analytisk. Dette blei gjort for å unngå at eit ikkje-fysikalsk minimum blei funne.

## 5.2 Evaluering av likeveksmodellen

CO<sub>2</sub>-partialtrykk som ein funksjon av ladningsgrad gir ei tilnærma eksponentialkurve. Dei målte verdiane til CO<sub>2</sub>-partialtrykket ligger innanfor eit stort intervall. Måleverdi-ane som er brukt i parametertilpassinga ligger mellom 0,0008-16,00 kPa for MEA og mellom 0,775-986,8 kPa for MDEA. Ein antek at variansen til residualet ikkje er konstant. Variansen til residualet vil antakelig auke med aukande CO<sub>2</sub>-partialtrykk. Nemt i teorikapittelet ynskjer ein å ha konstant varians. For å løyse dette problemet blir CO<sub>2</sub>-partialtrykket transformert ved å ta den naturlige logaritmen. Figur 4.7 viser at transformasjonen av CO<sub>2</sub>-partialtrykket føre til at variansen ikkje auka med aukande partialtrykk.

Litteraturverdiar blei brukt for dei ukjente parameterane for å finne ut om likevektsmodellen var eit bra utgangspunkt. CO<sub>2</sub>-partialtrykk kalkulert ved hjelp av likevektsmodellen blei plotta mot ladningsgrad. Avviket frå eksperimentell verdi og kalkulert verdi gir ein indikasjon på om modellen forklarar åtferda til systemet. Ved bruk av litteraturverdiar viser resultatet for MEA at likevektsmodellen stemmer forholdsvis godt ved låge ladningsgrader, sjå figur 4.1. Avviket er størst ved ladningsgrad over 0,4 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA. Resultatet viser og at avviket minka med aukande konsentrasjon av MEA. Litteraturverdiar blei og brukt for dei ukjente parameterane i eit system med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Avviket mellom kalkulert verdi og eksperimentell verdi var større i dette tilfelle enn for MEA, sjå figur 4.2. Resultatet for MDEA viser at estimert verdi er høgare enn eksperimentell verdi. Estimering av parameterane vil antakeleg gi ein modell som forklarar åtferda til systemet meir nøyaktig.

Som anteke gav estimering av parameterane ein modell som forklara åtferda for systemet meir nøyaktig. CO<sub>2</sub>-partialtrykk kalkulert ved hjelp av den nye modellen plotta mot ladningsgrad er vist i figur 4.3 og 4.4 for MEA. Avviket mellom målte verdiar og estimerte verdiar er størst ved høge ladningsgrad, men avviket er lågare samanlikna med modellen utan parametertilpassing. Tilpassinga auka med aukande temperatur og minkande konsentrasjon av MEA. Den parametertilpassa modellen for MDEA, figur 4.13 og 4.14, viser at avviket mellom målt verdi og estimert verdi har minka samanlikna med modellen utan parametertilpassing.

Eit sett med uavhengige eksperimentelle data, testsett, blei plotta i den same grafen som funksjonsmodellen. Figur 4.5 og 4.15 viser resultata for høvesvis MEA og MDEA. Resultatet for begge systema viser at modellen gir ei bra estimering av CO<sub>2</sub>-partialtrykket ved låg ladningsgrad.

Residualplott og paritetsplott er framstillingar som gir indikasjon på om modellen forklarar åtferda til systemet. I ei optimal parametertilpassing er forventningsverdien til residuala null og variansen er konstant. Dette vil sei at residualplottet skal vere homogent fordelt. Residualverdien er plotta mot ladningsgraden. Sjå figur 4.6 a)-c) for MEA, og figur 4.11-4.12 for MDEA. Resultatet i begge tilfellene viser at det er klare trendar i plottet, og modellen er dermed ikkje optimal. Dette tyder på at modellen ikkje klarer å forklare variasjonen av CO<sub>2</sub>-partialtrykket med den gitte funksjonen. Paritetsplottet til MEA og MDEA er gitt i høvesvis figur 4.9 og 4.10. I eit ideelt paritetsplott skal punkta treffe på linja  $f(x)=x$ . Resultatet for MEA viser at avviket frå linja er størst ved høge CO<sub>2</sub>-partialtrykk. Paritetsplotta viser og at tilpassinga auka med aukande temperatur. I tilfelle for MDEA avviker og punkta frå linja, i dette tilfelle er og avviket størst ved høge partialtrykk.

Determinasjonskoeffisienten fortel om modellen forklare variasjonen til CO<sub>2</sub>- partialtrykket. I ein god modell er determinasjonskoeffisienten ein. Determinasjonskoeffisienten blei kalkulert til å vere 0,97 og 0,85 for høvesvis MEA og MDEA. Dette vil sei at likevektsmodellen forklare variasjonen til CO<sub>2</sub>-partialtrykket betre i eit system med MEA enn MDEA. Dette tyder på at eit system med MEA er meir ideelt samanlikna med MDEA. Det er og viktig å poengtere at ein av årsakane til at determinasjonskoeffisienten er nærmare ein i tilfelle for MEA kan ha samanheng med at målepunkta for MEA

ligg innanfor eit mindre intervall enn for MDEA.

Usikkerheita til parameterane blei kalkulert ved hjelp av Hessian-matrisa og 95%- konfidensintervall. Resultatet for MEA viser at parameterane for å kalkulere likevektskonstanten til reaksjonen mellom bikarbonat og karbonat har minimal usikkerheit. Usikkerheita til parameterane for likevekta mellom bikarbonat og karbamet er betydelig større. Parameterane for å kalkulere likevektskonstanten for absorpsjon av CO<sub>2</sub> har og stor usikkerheit. I eit optimalt resultatet ynskjer ein at konfidensintervallet til parameterane skal vere innanfor eit lite intervall. Dette er ikkje tilfelle for alle parameterane i eit likevektssystem med MEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Usikkerheita til parameterane i eit system med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O er gitt i Tabell 4.3. I dette tilfelle er usikkerheita til parameterane mindre samanlikna med resultatet for MEA. Antakeleg er usikkerheita til parameterane i likevektsmodellen for MDEA mindre på grunn av at det er ferre parameterar, og det er mindre sannsynligheit for at nokon av parameterane er avhengig av kvarandre.

Det er og viktig å presisere at det i denne oppgåva er gått ut i frå at det ikkje er usikkerheit i måleparameterane. Dette kan hatt innverknad på resultatet. Residualplottet gir ein indikasjon på om måleverdiane er rette. Figur 4.12 viser at eit punkt avviker frå dei resterande punkta, dette gir ein indikasjon på at måleverdien er feil. Denne måleverdien blei tatt vekk i frå datasettet, og parametertilpassinga blei gjennomført på ny. Resultatet etter den nye parametertilpassinga gav ingen endring i verdien til dei estimerte parameterane.

For MEA er «average absolute relative deviation» for CO<sub>2</sub>-partialtrykket kalkulert. Denne verdien blei funne til å vere 34,2 % i denne oppgåva. Aronu et al. [2011] oppgav denne verdien til å vere 24,3 % i sin modell. Modellen bruk av Aronu et al. [2011] bruker UNIQUAC-modellen til å kalkulere aktivitetskoeffisientane til komponentane.

### 5.3 Vidare arbeid

I denne oppgåva er aktivetskoeffisientane til komponentane slått saman med likevektsparameterane. Dette vil seie at det er gått ut i frå at aktivetskoeffisienten er uavhengig konsentrasjonen. Med andre ord er det blitt antek at systemet har ideell åtferd. Avviket mellom likevektslinja og målt verdi tyder på at dette ikkje er tilfelle. For å få ein betre modell bør aktivetskoeffisienten bli kalkulert som ein funksjon av blant konsentrasjon.



## KAPITTEL 6

## KONKLUSJON

Denne rapporten har funne ut at *fmincon* er den mest gunstige matlabfunksjonen å bruke for å løyse likningssystemet i eit aminosystem. *fmincon* løyser likningssystemet relativt raskt og stabilt samanlikna med *nlinfit*.

Determinasjonskoeffisienten til tilpassinga er 0,97 og 0,84 for høveasvis MEA og MDEA. Likevektsmodellen presenter i denne rapporten forklarar åtferda til systemet ved låg ladningsgrad. Ein modell som kalkulerar aktivitetkoeffisienten til systemet bør innførast for å få ein meir nøyaktig modell.





---

## LITTERATUR

Ugochukwu E Aronu, Shahla Gondal, Erik T Hessen, Tore Haug-Warberg, Ardi Hartono, Karl A Hoff, and Hallvard F Svendsen. Solubility of co<sub>2</sub> in 15, 30, 45 and 60 massand model representation using the extended uniquac framework. *ChemicalEngineeringScience*, 2011.

Gianni Astarita, David W Savage, and Attilio Bisio. *Gas treating with chemical solvent*. John Wiley & Sons, 1983.

David M. Austgen, Gary T. Rochelle, and Chau Chyun Chen. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous mdea and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of mdea with mea or dea. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(3):543–555, 1991.

Roger G. Bates and Gladys D. Pinching. Acidic dissociation constant and related acidic dissociation constant and related thermodynamic quantities for monoethanolammonium ion in water from 0 to 50 °c. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 46(5):349–352, 5 1951.

D. M. Beates and D. G. Watts. *Nonlinear regression analysis and its applications*. John Wiley and Sons, 1988.

Chau-Chyun Chen, Herbert I. Britt, Joseph F. Boston, and Lawrence B. Evans. Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE Journal*, 25(5):820–831, 1979. ISSN 1547-5905. doi: 10.1002/aic.690250510.

- T. J. Edwards, Gerd Maurer, John Newman, and J. M. Prausnitz. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, 24(6):966–976, 1978.
- Erik Troøien Hessen. *Thermodynamic models for CO<sub>2</sub> absorption*. PhD thesis, NTNU, 2010.
- Karl Anders Hoff. *Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in a Membrane Contactor*. PhD thesis, NTNU, 2003.
- P.J.G. Huttenhuis, N.J. Agrawal, J.A. Hogendoorn, and G.F. Versteeg. Gas solubility of {H<sub>2</sub>S} and {CO<sub>2</sub>} in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55(1–2):122 – 134, 2007.
- A. W. Lawson, J. David & Garst. Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 21(1):20–30, 1976.
- B. Lemoine, Yi-Gui Li, R. Cadours, C. Bouallou, and D. Richon. Partial vapor pressure of {CO<sub>2</sub>} and {H<sub>2</sub>S} over aqueous methyldiethanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 172(2):261 – 277, 2000.
- Mathworks. Statistics toolbox; nonlinear model, 06 2013. URL <http://www.mathworks.no/help/stats/nlinfit.html>.
- John L Oscarson, Xuemin Chen, and Reed M. Izatt. A thermodynamically consistent model for the prediction of solubilities and enthalpies of solution of acid gases in aqueous alkanolamine solutions. Technical report, Brigham Young University, 1995.
- John M. Prausnitz, Ruediger N. Lichtenthaler, and Edmundo Gomes de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall Inc., 1986.
- Jeames B. Rawlings and Johan G. Ekedt. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Nob Hill publishing, 2002.
- Seung-Wook Rho, Ki-Pung Yoo, Jong Sup Lee, Sung Chan Nam, Jae Ek Son, and Byoung-Moo Min. Solubility of co<sub>2</sub> in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(6):1161–1164, 1997.
- snl.no. Regresjonsanalyse, 04 2013. URL <http://snl.no/regresjonsanalyse>.

TCM. Teknologier, 06 2013. URL <http://www.tcmda.com/no/Teknologi/>.

Finn Andrew Tobiesen and Hallvard F. Svendsen. Study of a modified amine-based regeneration unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8):2489–2496, 2013/06/10 2006. doi: 10.1021/ie050544f.

Ronald E. Walpole, Raymond H. Myers, Sharon L. Myers, and Keying Ye. *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*. Pearson, 7 edition, 2002.



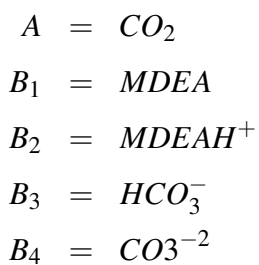
TILLEGG A

LIKEVEKTSMODELL

## A.1 Likevektsmodell for MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O

I dette tillegget er likningane i likevektsmodellen i eit system med MDEA, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O gitt.

Komponentane i systemet



Molbalansen

$$m = b_1 + b_2 + b_3 \tag{A.1}$$

$$my = b_4 + b_5 \quad (\text{A.2})$$

Initialkonsentrasjon

$$\begin{aligned} b_1^0 &= m(1-y) \\ b_2^0 &= my \\ b_3^0 &= my \\ b_4^0 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Likevektskonsentrasjonen

$$\begin{aligned} b_1 &= m(1-y) - \xi \\ b_2 &= my + \xi \\ b_3 &= my - \xi \\ b_4 &= \xi \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Likevektsuttrykket for rekasjonen mellom dei ikkje flyktige komponentane

$$K = \frac{b_2 b_4}{b_1 b_3} = \frac{(my + \xi)(\xi)}{(m(1-y) - \xi)(my - \xi)} \quad (\text{A.5})$$

Reaksjonsomfanget blir funne ved å løyse den gitte likningen analytisk

$$\xi = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} a &= K_{MDEAH^+} - 1 \\ b &= -mK_{MDEAH^+}(1+y) \\ c &= K_{MDEAH^+}m^2y(1-y) \end{aligned}$$

Konsentrasjonen til den flyktige komponenten

$$a = \frac{b_2 b_3}{b_1 c_{H_2O} K_{abs}} \quad (\text{A.7})$$

Logaritmisk CO<sub>2</sub>-partialtrykk blir kalkulert på følgende måte

$$\ln(p_a) = \ln(a) + \ln(H) \quad (\text{A.8})$$



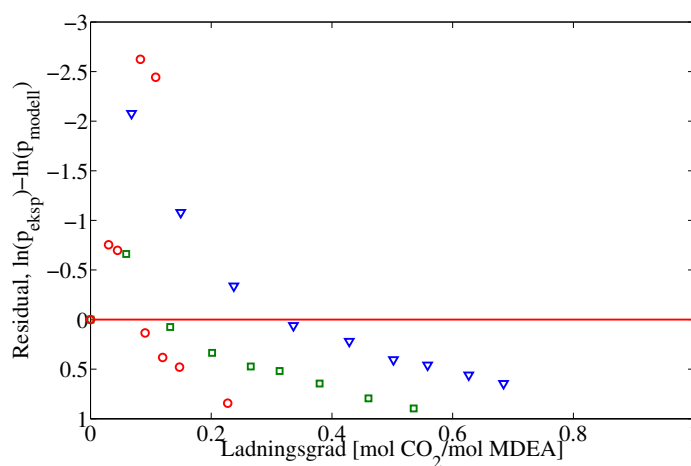


## TILLEGG B

## RESIDUALPLOTT

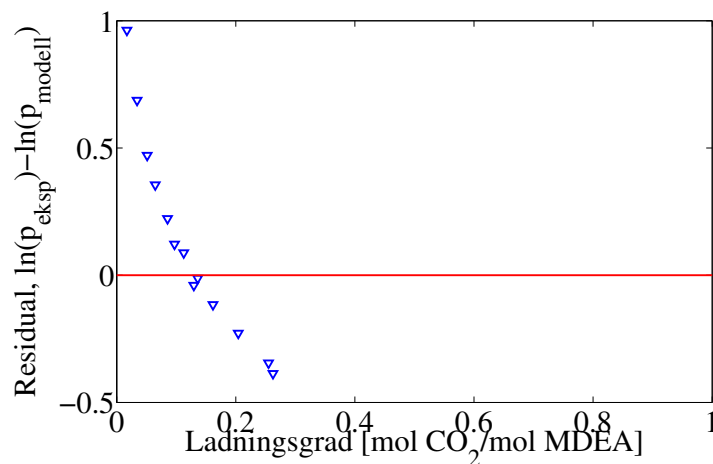
### B.1 Residualplott for MDEA

I dette tillegget er residualplott som er utelatt fra hovedrapporten gitt. Figuren under viser resultatet når konsentrasjonen av MDEA er 5 wt% og temperaturen er mellom 50-100 °C. Eksperimentelle data er funne i Rho et al. [1997]



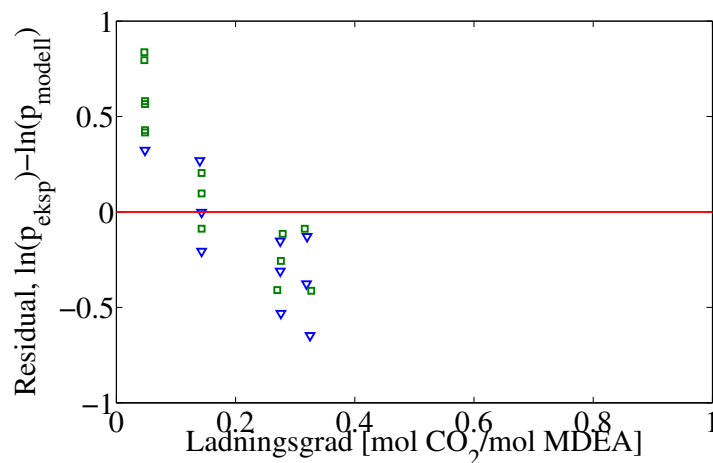
**Figur B.1:** Residual plotta mot ladningsgrad. Konsentrasjon av MDEA 5 wt%. Temperatur:  $\nabla$ ; 50 °C,  $\square$ ; 75 °C,  $\circ$ ; 100 °C. Eksperimentelle data: Rho et al. [1997]

Figur B.2 viser residualplottet når konsentrasjonen av MDEA er 23,63wt% og temperaturen er 24,55 °C. Eksperimentelle data er henta frå Lemoine et al. [2000]



**Figur B.2:** Residual plotta mot ladningsgrad. 23,63 wt% MDEA og 24,55 °C. Eksperimentelle data: Lemoine et al. [2000]

Figur B.3 viser resultatet med ein MEA konsentrasjon på 35 wt% og temperaturintervallet ligger mellom 9,85-24,85 °C. Eksperimentelle data er funne i Huttenhuis et al. [2007]



**Figur B.3:** Residual plotta mot ladningsgrad. Konsentrasjon av MDEA 35 wt%. Temperatur: ▽; 9,85 °C, □; 24,85 °C. Eksperimentelle data: Huttenhuis et al. [2007]

## C.1 Bruk av *fmincon*

Matlabskripta som trengs for å estimere likevektsparemetrane ved hjelp av den innebygde matlabfunksjonen *fmincon* er presentert i dette tillegget. Tabel C.1 viser ein oversikt av matlabskripta. I dette prosjektet har ein estimert likevektsparemetrane for to ulike likevektssystem. Nokon av matlabskripta er generelle og gjelder for begge likevektssystema, medan nokon av skripta er ulike. I det tilfelle skripta er ulike, er begge matlabskripta presentert.

**Tabell C.1:** Oversikt av matlabskript

Skript	Forklaring
mainMEA.m	Estimering av parameterane, MEA
InitialXi.m <sup>1</sup>	Initialverdi til reaksjonsomfanget, MEA
equilibrium.m <sup>1</sup>	Likevektsvilkår, MEA
mainMDEA.m	Estimering av parameterane, MDEA
wtToConc.m	Omrekning frå vektfraksjon til konsentrasjon
EqConst.m	Utrekning av likevektskonstantar
fun.m	Utrekning av objektfunksjonen
nonlconMEA.m	Modellavgransningar, MEA
nonlconMDEA.m	Modellavgransningar, MDEA
modelMEA.m	Utrekning av CO <sub>2</sub> -partialtrykk, MEA
modelMDEA.m	Utrekning av CO <sub>2</sub> -partialtrykk, MDEA
SecondOrder.m	Utrekning av reaksjonsomfanget, MDEA

<sup>1</sup> *InitialXi.m* og *equilibrium.m* er skript for å kalkulere initialverdien til reaksjonsomfanget. Dette er blitt gjort for å gi *fmincon* eit bra starttipp.

### C.1.1 mainMEA.m

```

1 clear all
2 clc
3 close all
4
5 load data.txt
6
7
8 global A B n M_amin M_H2O rho_amin rho_water n_p
9
10
11 %% ----Systemvilkaar----
12
13 M_amin=61.08;
14 % Molar masse til MEA [g/mol]
```

```
15
16 M_H2O=18.02;
17 % Molar masse til vatn [g/mol]
18
19 rho_amin=1012;
20 % Tettleik til MEA [g/L]
21
22 rho_water=917;
23 % Tettleik til vatn [g/L]
24
25 % Det er g?tt ut i fraa at temperaturavhengigheita til tettleiken
26 % er neglisjerbar
27
28
29 %% ----Maaleverdier----
30
31 lnp = log(data(:,1));
32 % Logaritmisk CO2-partialtrykk [kPa]
33
34 wt = data(:,3);
35 % Vektfraksjon MEA [wt%]
36
37 m = wtToConc(wt);
38 % Konsentrasjon MEA [mol/L]
39
40 y = data(:,2);
41 % Ladningsgrad [mol/nmol]
42
43 T = data(:,4)+273;
44 % Temperatur [K]
45
46 n=length(y);
47 % Lengden av datapunkta
48
49
50 %% ----Reaksjonsmatriser----
51
52 % Reaksjonsmatrise; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar i
53 % veaskefasen
```

```

54
55 B= [  -1    -1      % MEA          b1
56        1     0      % MEAH +       b2
57        0     1      % MEACOO -     b3
58       -1    -1      % HCO3 -       b4
59        1     0];    % CO3 2-       b5
60
61 % Reaksjonsmatrise; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar og
62 % flyktig komponent i veaskefasen
63
64 A= [ -2                % MEA          b1
65        1                % MEAH +       b2
66        1                % MEACOO -     b3
67        0                % HCO3 -       b4
68        0];           % CO3 2-       b5
69
70 %% ----Initialkonsentrasjon----
71
72 %      b1      b2      b3          b4      b5
73 b0 = [(1-y).*m  y.*m  zeros(n,1)  y.*m  zeros(n,1)];
74 %b0=b0+1e-5;
75
76
77 %% ----Estimering av likevektsparameterane----
78
79 X=[m y T b0];
80 % Matrise med dei forklarande variablane
81
82 a0=[220.95      -2.89      -69.68  ]';
83 b0=[-6265      3635.58     -6186.21]';
84 c0=[-35.48      0          14.82  ]';
85 % Litteratur, [Hessen 2010]
86
87 n_p=length(a0);
88 % Antal parameterar
89
90 load xi.txt
91 %xi=InitialXi([a0;b0;c0],X);
92 % Initialverdi til reaksjonsomfanget

```

```
93
94 beta0 = [a0;b0;c0;xi(:,1);xi(:,2)];
95 % Initilvektor
96
97 K_LB=-ones(9,1)*inf;
98 xil_LB=ones(n,1)*1e-8;
99 xi2_LB=ones(n,1)*0.1;
100 LB=[K_LB;xil_LB;xi2_LB];
101 % Nedre granse til parameterane
102
103 K_UB=ones(9,1)*inf;
104 xil_UB=ones(n,1)*1e-4;
105 xi2_UB=ones(n,1)*3;
106 UB=[K_UB;xil_UB;xi2_UB];
107 % oevre grense til parameterane
108
109
110 options=optimset('display','iter-detailed','FunValCheck',...
111     'on','TolX',1e-10,'TolFun',1e-09,'TolCon',1e-08);
112
113
114 [beta,FVAL,EXITFLAG,OUTPUT,LAMBDA,GRAD,HESSIAN] = ...
115     fmincon(@(beta) fun(beta,X,lnp),beta0,[],[],[],[]...
116     ,LB,UB,@(beta) nonlcon(beta,X),options);
117
118 a=beta(1:3);
119 b=beta(4:6);
120 c=beta(7:9);
121 % Estimerte likevektsparameterat
122
123
124 lnp_hat=model(beta,X);
125 % Logaritmisk CO2-partialtrykk, kalkulert ved hjelp av
126 % likevektsmodellen
127
128
129 %% ----Konfidenseinterval----
130 H=HESSIAN(1:9,1:9);
131 inv_H=inv(H);
```

```

132 diag_H=diag(inv_H);
133
134 e=lnp-lnp_hat;
135
136 SSE=e'*e;
137
138 TSS=(lnp-mean(lnp))'*(lnp-mean(lnp));
139
140 sigma=sqrt(SSE/(n-9));
141
142 t=ttinv(0.975,(n-9));
143
144 conf=t*sqrt(2*diag_H)*sigma;
145
146 %% ----Determinasjonskoeffisient----
147
148 R2=1-(SSE/TSS);
149 R2_adj=1-(SSE/(n-9))/(TSS/(n-1));
150
151
152 %% ----AARD----
153 % average absolute relative deviation
154
155 AARD=100*(1/n)*sum(abs(exp(lnp_hat)-exp(lnp))./exp(lnp));

```

## C.1.2 InitialXi.m

```

1 function xi_save = InitialXi(beta,X)
2
3 global n
4
5 b0=X(:,4:8);
6 % Initialkonsentrasjon [g/L]
7
8 lnK=EqConst(beta,X);
9 % Likevektskonstantar
10
11 options=optimset('Display','off','TolFun', 1e-6 , 'TolX', 1e-6);
12

```



```
13
14 for i= 1 : n
15
16
17     xi_0=[0 0]';
18
19     x = [b0(i,:) lnK(i,1) lnK(i,2)];
20
21     [xi]=fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
22
23
24 % Oppdaterer xi_o viss resultatet blir negativt.
25
26 tic
27 while imag(xi(1)) ~= 0 || real(xi(1)) <= 0
28
29     xi_0(1)=xi_0(1)+1e-6;
30
31     [xi]=fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
32
33 end
34
35 while imag(xi(2)) ~= 0 || real(xi(2)) <= 0
36
37
38     xi_0(2)=xi_0(2)+1e-6;
39
40     [xi]=fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
41
42     xi_save(i,:)=xi';
43
44
45 end
46
47
48 end
```

### C.1.3 equilibrium.m

```
1
2 function f_xi=equilibrium(xi,x)
3
4 global B
5
6 b0=x(1:5)';
7 lnK=x(6:7)';
8
9 f_xi=lnK-B'*log(b0+B*xi);
10
11
12 end
```

### C.1.4 mainMDEA.m

```
1 clear all
2 clc
3 close all
4
5 load data.txt
6
7
8 global A B n M_amin M_H2O rho_amin rho_water n_p
9
10 %% ----Systemvilkaar----
11
12 M_amin=119.16;
13 % Molar masse til MDEA [g/mol]
14
15 M_H2O=18.02;
16 % Molar masse til vatn [g/mol]
17
18 rho_amin=1038;
19 % Tetthet til MDEA [g/L]
20
21 rho_water=917;
22 % Tetthet til vatn [g/L]
```

```
23
24 % Det er g?tt ut i fraa at temperaturavhengigheita til tettleiken
25 % er neglisjerbar
26
27
28 %% ----Maaleverdier----
29
30 lnp = log(data(:,3));
31 % CO2-partialtrykk CO2 [kPa]
32
33 wt = data(:,1);
34 % Vektfraksjon MEA [wt%]
35
36 [m c_H2O] = wtToConc(wt);
37 % Konsentrasjon MEA [mol/L] og konsentrasjon av vatn [mol/L]
38
39 y = data(:,2);
40 % Ladningsgrad [mol/mol MEA]
41
42 T = data(:,4)+273;
43 % Temperatur [K]
44
45 n = length(y);
46 % lengden av datapunkta
47
48
49 %% ----Reaksjonsbetingelsar----
50
51 % Reaksjonsmatrise; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar i
52 % veaskefasen
53
54 B= [ -1          %amine          b1
55       1          %amineH +        b2
56      -1          %HCO3 -          b4
57       1 ];      %CO3 2-          b5
58
59
60
61 % Reaksjonsmatride; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar og
```

```

62 % flyktig komponent i veaskefasen
63
64 A= [ -1          %amine          b1
65       1          %amineH +       b2
66       1          %HCO3 -         b4
67       0];        %CO3 2-         b5
68
69
70 %% ----Initialkonsentrasjon
71
72 %      b1      b2      b3      b4
73 b0 = [(1-y).*m  y.*m  y.*m  zeros(n,1)] ;
74 b0 = b0+1e-5;
75
76
77
78
79 %% ----Estimering av likevektsparameterar----
80
81 X=[m y T c_H2O b0];
82 % Matrise med dei forklarande variablane
83
84 a0=[276.0735      -351.514  ]';
85 b0=[-10457.3      8143.3  ]';
86 c0=[-43.0148      51.8474  ]';
87 % Litteratur, [Hessen 2010]
88
89 n_p=length(a0);
90 % Antal parameterar
91
92 beta0 = [a0;b0;c0];
93 % Initialvektor
94
95 options=optimset('display','iter-detailed','FunValCheck',...
96                 'on','TolX',1e-10,'TolFun',1e-07,'TolCon',1e-07);
97
98 [beta,FVAL,EXITFLAG,OUTPUT,LAMBDA,GRAD,HESSIAN] = ...
99     fmincon(@(beta) ...
100            fun(beta,X,lnp),beta0,[],[],[],[],[])...

```

```
100     , [], [], @(beta) nonlcon(beta, X), options);
101
102 a=beta(1:2);
103 b=beta(3:4);
104 c=beta(5:6);
105 % Estimerte likevektsparemetere
106
107 lnp_hat=model(beta, X);
108 % Logaritmsk CO2-partialtrykk, kalkulert ved hjelp av
109 % likevektsmodellen
110
111
112 %% ----Konfidensintervall----
113 H=HESSIAN(1:6, 1:6);
114 inv_H=inv(H);
115 diag_H=diag(inv_H);
116
117 e=lnp-lnp_hat;
118
119 SSE=e'*e;
120
121 TSS=(lnp-mean(lnp))'*(lnp-mean(lnp));
122
123 sigma=sqrt(SSE/(n-9));
124
125 t=tinv(0.975, (n-9));
126
127 conf=t*sqrt(2*diag_H)*sigma;
128
129 %% ----Determinasjonskoeffisient----
130
131 R2=1-(SSE/TSS);
132 R2_adj=1-(SSE/(n-9))/(TSS/(n-1));
133
134
135 %% ----AARD----
136 % average absolute relative deviation
137
138 AARD=100*(1/n)*sum(abs(exp(lnp_hat)-exp(lnp))./exp(lnp));
```

### C.1.5 wtToConc.m

```
1
2 function [c_amin c_H2O]= wtToConc(wt_amin)
3
4 global M_amin M_H2O rho_amin rho_water
5
6 % Rekne om fraa vektfraksjon til konsentrasjon
7
8 c_amin=(wt_amin/M_amin)./((wt_amin./rho_amin) ...
9     +(1-wt_amin)/rho_water));
10
11 c_H2O=((1-wt_amin)/M_H2O)./((wt_amin/rho_amin)...
12     +(1-wt_amin)/rho_water));
13
14 end
```

### C.1.6 EqConst.m

```
1 function lnK = EqConst(beta,X)
2
3 % Utrekning av likevektskonstantar
4
5 global n n_p
6
7 T=X(:,3);
8
9 a=beta(1:n_p)';
10 b=beta(n_p+1:2*n_p)';
11 c=beta(2*n_p+1:3*n_p)';
12
13 for i=1:n
14
15 lnK(i,:) = a+b/T(i)+c*log(T(i));
16
17 end
18
19 end
```

### C.1.7 fun.m

```
1 function f=fun(beta,X,lnp)
2
3 [lnp_hat]=model(beta,X);
4
5 Objektfunksjon
6 f=(lnp-lnp_hat) '*(lnp-lnp_hat);
7
8 end
```

### C.1.8 nonlconMEA.m

```
1 function [C,Ceq]=nonlcon(beta,X)
2
3
4 global B n
5
6 xi=[beta(10:9+n) beta(10+n:end)];
7 % Reaksjonsomfang
8
9 lnK=EqConst(beta,X);
10 % Likevektskonstantar
11
12 b0=X(:,4:8);
13 % Initialkonsentrasjon
14
15 for i = 1:n
16
17 b(i,:)=(b0(i,:)'+B*xi(i,:)');
18
19 f(i,:)=lnK(i,1:2) '-B'*log(b0(i,:)'+B*xi(i,:)');
20
21 end
22
23 % f(xi)=0
24 Ceq(1:n,1)=f(:,1);
25 Ceq(n+1:2*n,1)=f(:,2);
26
```

```

27 % b>0
28 C(1:n)=-b(:,1);
29 C(1+n:2*n)=-b(:,2);
30 C(1+2*n:3*n)=-b(:,3);
31 C(1+3*n:4*n)=-b(:,4);
32 C(1+4*n:5*n)=-b(:,5);
33
34 C=C-10e-7;
35
36
37 end

```

### C.1.9 nonlconMDEA.m

```

1 function [C,Ceq]=nonlcon(beta,X)
2
3 global B n
4
5 %% ----Systembetingelser----
6
7 lnK=EqConst(beta,X);
8 % Likevektskonstantar
9
10 b0=X(:,5:8);
11 % Initialkonsentrasjon [mol/L]
12
13 xi = SecondOrder(beta,X);
14
15 for i = 1:n
16
17 %f(xi)=0
18 f=lnK(i)-B'*log(b0(i,:)'+B*xi(i));
19 Ceq=f;
20
21 %b>0
22 b=(b0(i,:)'+B*xi(i))';
23 C=-b;
24
25 end

```



```
26
27
28 end
```

### C.1.10 modelMEA.m

```
1 function [lnp_hat b]=model(beta,X)
2
3 %Utrekning av CO2-partialtrykk paa logaritmisk form
4
5
6 global A B n
7
8 xi=[beta(10:9+n) beta(10+n:end)];
9 % Reaksjonsomfang
10
11 lnK=EqConst(beta,X);
12 % Likevektskonstantar
13
14 b0=X(:,4:8);
15 % Initialkonsentrasjon
16
17 for i = 1:n
18
19 b(i,:) = b0(i,:)'+B*xi(i,:)';
20
21 lnb=log(b0(i,:)'+B*xi(i,:)');
22
23 lnp_hat(i) = lnb'*A + lnK(i,3);
24
25 end
26
27 lnp_hat=lnp_hat';
28
29 end
```

### C.1.11 modelMDEA.m

```
1 function lnp_hat = model(beta,X)
2
3 %Utrekning av CO2-partialtrykk paa logaritmisk form
4
5
6 global A B n
7
8 lnK=EqConst(beta,X);
9 % Likevektskonstantar
10
11 c_H2O=X(:,4);
12 % Konsentrasjon vatn
13
14 b0=X(:,5:8);
15 % Initialkonsentrasjon [mol/L]
16
17 xi = SecondOrder(beta,X);
18
19 for i = 1:n
20
21 lnb=log(b0(i,:)'+B*xi(i));
22
23 lnp_hat(i) = lnb'*A + lnK(i,2) -log(c_H2O(i));
24
25 end
26
27 lnp_hat=lnp_hat';
28
29 end
```

### C.1.12 SecondOrder.m

```
1 function xi = SecondOrder(beta,X)
2
3 % Utrekning av reaksjonsomfanget ved hjelp av ein
4 % andregradslikning
5
```

```
6
7 global n
8
9 m=X(:,1);
10 % Konsentrasjon av MDEA [mol/L]
11
12 y=X(:,2);
13 % Ladningsgrad [mol/mol]
14
15 lnK=EqConst(beta,X);
16 % Likevektskonstantar
17
18
19 for i = 1:n
20
21 K_1=exp(lnK(i,1));
22
23 a=K_1-1;
24 b=-m(i)*(K_1+y(i));
25 c=K_1*m(i)^2*y(i)*(1-y(i));
26
27 xi1=(-b-sqrt(b^2-4*a*c))/2*a;
28 xi2=(-b+sqrt(b^2-4*a*c))/2*a;
29
30 if xi1>0
31
32     xi(i)=xi1;
33
34 else
35
36     xi(i)=xi2;
37
38 end
39
40
41
42 end
43
44
```

```
45 xi=xi';
```

```
46
```

```
47 end
```

## C.2 Bruk av *lninfit*

I dette tillegget er matlabskripta som trengs for å estimere parameterane ved hjelp av matlabfunksjonen *nlinfit* gitt. Skripta viser korleis likevektsparameterane blir estimert i eit likevekstsystem med monoetanolamin, karbondioksid og vatn. Matlabskriptet *wtToConc.m* er det same som i algoritmen for *fmincon*

### C.2.1 main.m

```
1 clear all
2 clc
3 close all
4
5 global A B bfixed P pfalse ptrue ap bp cp M_amin M_H2O rho_amin ...
   rho_water;
6
7
8 %% ----Systemvilkaar ----
9
10 M_amin =61.08;
11 % Molar masse til MEA [g/mol]
12
13 M_H2O =18.02;
14 % Molar masse til vatn [g/mol]
15
16 rho_amin =1012;
17 % Tetthet til MEA [g/L]
18
19 rho_water =917;
20 % Tetthet til vatn [g/L]
21
22
23 %% ----Maaleverdier----
24
25 load data.txt
26
27 X=data;
```

```

28
29 y = X(:,2);
30 % Ladningsgrad [mol/mol]
31
32 m = X(:,3);
33 % Vektfraksjon av amin [wt%]
34
35 T = X(:,4)+273;
36 % Temperatur [K]
37
38 m = wtToConc(m);
39 % Aminonsentrasjon [mol/L]
40
41 X=[y m T];
42 % Matrise med dei forklarande variablane
43
44 ln_p_a= log(X(:,1));
45 % CO2-Partialtrykk [kPa]
46
47
48 %% ----Reaksjonsmatriser----
49
50 % Reaksjonsmatrise; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar i
51 % veasjefasen
52
53
54 B= [ -1      -1          %MEA          b1
55       1      0          %MEAH +      b2
56       0      1          %MEACOO -      b3
57      -1     -1          %HCO3 -      b4
58       1      0];          %CO3 2-      b5
59
60
61 % Reaksjonsmatrise; Reaksjon mellom ikkje-flyktige komponentar og
62 % flyktoge komponentar
63
64
65
66 A= [ -2          %MEA          b1

```

```
67     1                               %MEAH +           b2
68     1                               %MEACOO -         b3
69     0                               %HCO3 -           b4
70     0];                             %CO3 2-          b5
71
72
73
74 %% ----Initialverdier---
75
76
77 a=[220.95      -2.89      -69.68]';
78 b=[-6265      3635.58    -6186.21 ]';
79 c=[-35.48      0          14.82]';
80 %Litteratur, [Hessen, 2010]
81
82 ap=length(a);
83 bp=length(b);
84 cp=length(c);
85
86 beta0=[a ; b ; c];
87
88
89 %Kan sette parameterane til ? vere konstante
90 %true = konstant parameter
91 %false = parameter som skal bli estimert
92
93 fixed=[true true true ...
94         true true true ...
95         false false false ];
96
97 P=[1:length(beta0)]';
98 p=length(P);
99
100 bfixed = beta0(fixed);
101 beta0 = beta0(~fixed);
102 ptrue = P(fixed);
103 pfalse = P(~fixed);
104
105
```

```

106 %% ----Prametertilpassing----
107
108 op=statset('FunValCheck','off','TolFun'...
109           ,1e-6,'TolX' ,1e-6,'Display' , 'iter');
110
111 [beta, resid, Jac, cobp, MSE]=nlinfit(X, ln_p_a, @model, beta0, op);

```

## C.2.2 model.m

```

1
2 function [ln_p_a] = model(beta0,X)
3
4 global A B bfixed P pfalse ptrue ap bp cp
5
6 %----Forklarande variablar----
7
8 y=X(:,1)
9 % Ladningsgrad [mol/mol]
10
11 m=X(:,2)
12 % Aminkonsentrasjon [mol/L]
13
14 T=X(:,3)
15 % Temperatur [K]
16
17 n=length(y)
18 % Lengde av datapunkt
19
20
21 % ----Ukjente parameterar----
22
23 beta=zeros(P,1);
24 beta(pfalse)=beta0;
25 beta(ptrue)=bfixed;
26
27 a=beta(1:ap);
28 b=beta(ap+1:ap+bp);
29 c=beta(ap+bp+1:ap+bp+cp);
30

```



```
31
32 for i=1:n
33
34 % -----Utrekning av likevektskonstantar-----
35
36 i
37
38 lnK = a+b/T(i)+c*log(T(i))
39
40
41 % ----Initialkonsentrasjon----
42
43 %      b1      b2      b3      b4      b5
44 b0 = [(1-y(i))*m(i)   y(i)*m(i)   0   y(i)*m(i)   0]
45
46
47 %% ----Reaksjonsomfang----
48
49
50 options=optimset('FunValCheck','off','Display',...
51     'off','TolFun', 1e-6 , 'TolX', 1e-6);
52
53     xi_0=[0 0]';
54
55     x = [b0 lnK(1) lnK(2)];
56
57     xi = fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
58
59
60 % Oppdaterer resultatet viss reaksjonsomfanget er negativt
61
62 while imag(xi(1)) ~= 0 || real(xi(1)) <= 0
63
64     xi_0(1)=xi_0(1)+1e-6;
65
66     xi=fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
67
68 end
69
```

```
70
71
72 while imag(xi(2)) ~= 0 || real(xi(2)) <= 0 || real(xi(1)) <= 0
73
74     xi_0(2)=xi_0(2)+1e-6;
75
76     xi=fsolve(@equilibrium,xi_0,options,x);
77
78
79 end
80
81 % Konsentrasjon av ikkje-flyktige komponentar
82 ln_b = log(b0'+B*xi);
83
84 % CO2-partialtrykk
85 ln_p_a(i) = lnK(3) + ln_b'*A ;
86
87
88 end
89
90 ln_p_a=ln_p_a';
91
92 end
```

Matlabskripta gitt over fungerer ikkje optimalt. Algoritmen konvergerer ikkje til eit resultat i løp av kort tid.