

Masteroppgave i prosesseteknologi

Multivariat analyse av nær-infrarød spektroskopi og av fysiske egenskaper i piperazin-aktivert 2-amino-2-metylpropanol og blandingsforholdets effekt på CO₂-absorpsjon.

Kristoffer Mega Herdlevær



Kjemisk institutt
Universitetet i Bergen
Våren 2018

FORORD

Denne oppgaven er et samarbeidsprosjekt mellom Kjemisk institutt ved Universitetet i Bergen og Technology Center Mongstad (TCM). I oppgaven benyttes nær-infrarød spektroskopi og kjemometriske metoder for å teste hvordan blandingsforholdet av piperazin, 2-amino-2-metylpropanol og vann påvirker absorpsjon av CO₂.

Jeg vil takke min veileder Bjørn Grung for god veiledning og konstruktive tilbakemeldinger i løpet av denne oppgaven, og i løpet av masterstudiet.

Takk til Egil Nodland for gode innspill, opplæring og oppfølging på laboratoriet. Takk til andre ansatte ved kjemisk institutt for lån av utstyr og gode råd.

Takk til TCM, særlig Eirik Romslo Kleppe for opplæring av metodene på laboratoriet og konstruktive tilbakemeldinger.

Takk til medstudenter for hjelp, diskusjon og støtte under oppgaven.

INNHALDSFORTEGNELSE

FORORD	ii
INNHALDSFORTEGNELSE.....	iii
1. INNLEDNING.....	1
2. CO ₂ -fangst	2
2.1 Teknologier for CO ₂ -fangst	2
2.1.1 Før-forbrenning	2
2.1.2 Etter-forbrenning	3
2.1.3 Oksybrensel-forbrenning	3
2.2 Aminbasert CO ₂ -fangst	4
2.2.1 Piperazin	5
2.2.2 2-amino-2-metylpropanol	6
3. NÆR-INFRA RØD SPEKTROSKOPI (NIR)	7
3.1 Det elektromagnetiske spektrum	7
3.2 Vibrasjonsspektroskopi.....	8
3.2.1 Molekylære vibrasjoner	9
3.2.2 Dipol-moment	9
3.2.3 Harmoniske svingninger	10
3.2.4 Anharmoniske svingninger	13
3.3 Infrarød spektroskopi	14
3.4 Nær-infrarød spektroskopi	15
3.4.1 Komponenter i NIR-instrument.....	15
3.4.2 Analysemetoder	18
4. MULTIVARIAT DATAANALYSE	19
4.1 Faktoriell design.....	19
4.1.1 Reduserte faktorforsøk	22
4.1.2 Defineringsrelasjon og oppløsning.....	23
4.1.3 Randomisering.....	24
4.2 Forbehandling av data	25
4.2.1 Normalisering	25
4.2.2 Sentrering	26

4.2.3	Glatting	27
4.2.4	Derivasjon.....	27
4.2.5	Multiplikativ signalkorreksjon	28
4.3	Prinsipalkomponentanalyse	29
4.3.1	Skårer og ladninger	31
4.3.2	Residuale standardavvik.....	33
4.3.3	Uteliggere	33
5.	EKSPERIMENTELT	35
5.1	Materialer	35
5.1.1	Kjemikalier.....	35
5.1.2	Instrumenter	35
5.1.3	Programvare.....	36
5.1.4	Testing av metode.....	36
5.1.5	Målinger av NIR-spektre og tetthet	37
5.1.6	Målinger av temperatur og masse	38
6.	RESULTATER OG DISKUSJON	40
6.1	Målinger av tetthet.....	40
6.1.1	Replikatmålinger av tetthet	42
6.1.2	Feilkilder for tetthet.....	43
6.2	NIR-spektre	44
6.2.1	Replikatmålinger av NIR-spektre	50
6.2.2	Feilkilder for NIR-spektre	52
6.3	Målinger av temperatur	53
6.3.1	Replikatmålinger av temperatur.....	55
6.3.2	Feilkilder for temperaturmålinger	57
6.4	Målinger av masse	58
6.4.1	Feilkilder i mål av masse	62
7.	Konklusjon.....	63
7.1	Videre arbeid	65
	REFERANSER	66
	APPENDIKS.....	70
	Appendiks A – Målinger av tetthet.....	70
	Appendiks B – PCA av NIR-spektre. Nivå av AMP er kodet med samme farge.....	72

1. INNLEDNING

Denne oppgaven er et samarbeidsprosjekt mellom Kjemisk institutt og Technology Center Mongstad (TCM). Prosjektet omhandler testing av absorpsjonen av CO₂ i en vannbasert blanding av piperazin og 2-amino-2-metylpropanol.

De fleste klimaforskere er enige om at klimaendringene som skjer i dag kan reduseres ved å kontrollere CO₂-utslipp. Ved CO₂-fangst og lagring kan man fremdeles benytte fossilt brennstoff samtidig som man reduserer utslipp av drivhusgasser. De vanligste metodene for CO₂-fangst er:

- Før-forbrenning
- Etter-forbrenning
- Oksybrensel-forbrenning

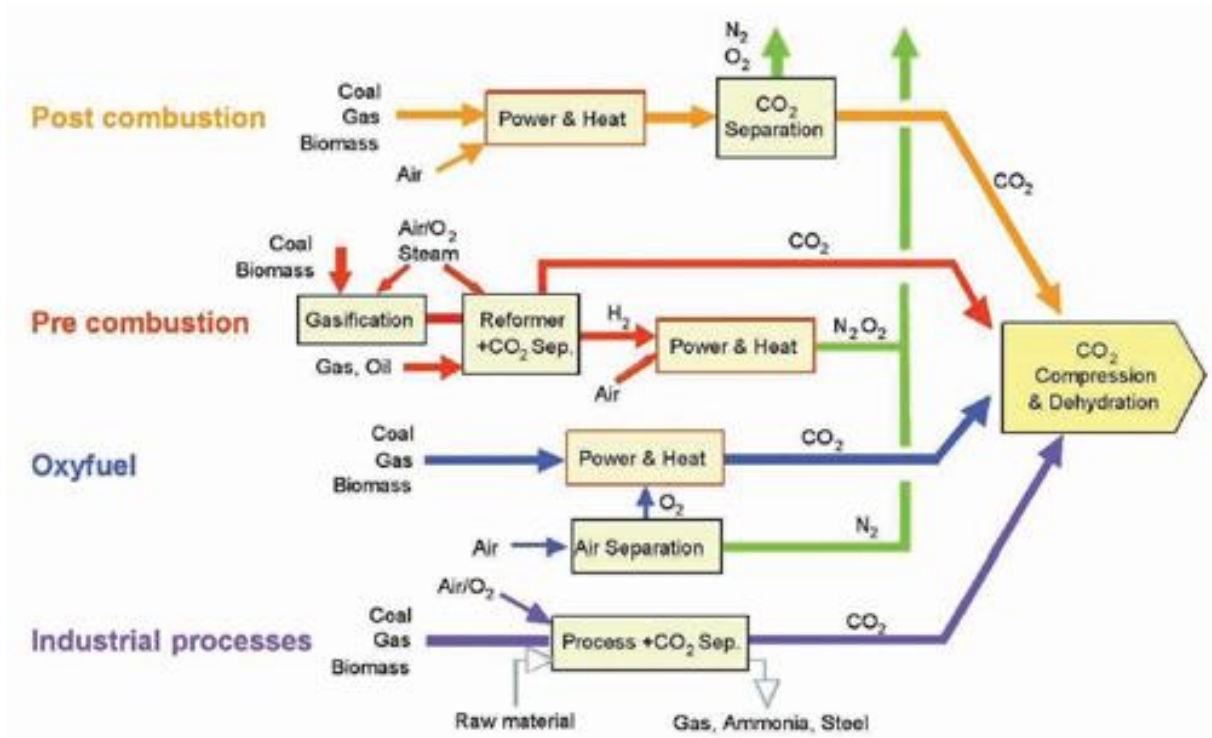
Disse metodene blir beskrevet i kapittel 2.1, hvor figur 2.1 gir en generell oversikt.

Denne oppgaven kommer til å handle om etter-forbrenning, som er prosessen hvor CO₂ fanges fra røykgassen til et forbrenningsanlegg. Røykgassen blir boblet gjennom et løsningsmiddel som absorberer CO₂. Videre blir CO₂-rikt løsningsmiddel oppvarmet for å frigi ren CO₂, som videre blir transportert og lagret.

Aminløsninger er hovedsakelig det som brukes for å absorbere CO₂, særlig monoetanolamin (MEA). Det er også gunstig og teste ut nye og eventuelt bedre løsninger. I denne oppgaven studeres en blanding av piperazin, 2-amino-2-metylpropanol og vann. Effekten av å endre blandingsforholdet mellom disse komponentene testes via nær-infrarød spektroskopi og multivariate metoder. Andre egenskaper blir også undersøkt, som for eksempel utfelling, temperatureffekter og avdamping.

2. CO₂-fangst

2.1 Teknologier for CO₂-fangst



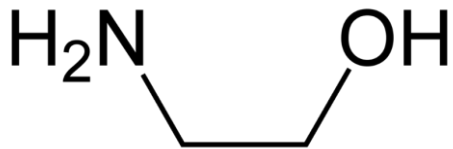
Figur 2.1: Oversikt over karbonfangst-teknologier [1].

2.1.1 Før-forbrenning

I før-forbrenning separeres CO₂ fra et drivstoff før forbrenning [2]. Fossilt drivstoff blir oksidert med vann og luft under høy temperatur og trykk for å danne syntesegass. Dette er en blanding mellom karbonmonoksid og hydrogengass. Ved å la blandingen reagere videre med vann dannes karbondioksid og hydrogen. Konsentrasjonen i denne blandingen vil variere mellom 15-50 %. CO₂ blir deretter separert gjennom en absorpsjonsprosess og hydrogen blir brukt som drivstoff. Dette anlegget er ofte dyrere og mer komplisert enn et vanlig forbrenningsanlegg, men separering av CO₂ er enklere og billigere. CO₂ kan separeres ved fysisk adsorpsjon og regenereres ved trykktap.

2.1.2 Etter-forbrenning

I etter-forbrenning separeres CO₂ etter forbrenning [2]. Røykgassen fra et forbrenningsanlegg føres gjennom et løsningsmiddel hvor CO₂ blir absorbert. CO₂-rikt løsningsmiddel blir oppvarmet for å frigi ren CO₂ som blir fraktet og lagret. Denne metoden er gunstig for eksisterende forbrenningsanlegg siden det kan monteres i ettertid. CO₂ kan absorberes fysisk ved bruk av løsningsmidler som Selexol eller propylenkarbamat. For kjemisk absorpsjon brukes amin-løsninger. Den vanligste av disse er monoetanolamin (MEA) (figur 2.2), selv om det kreves høy energi for regenerering av CO₂. Nye kjemiske løsningsmidler er stadig i utvikling for å konkurrere mot MEA.



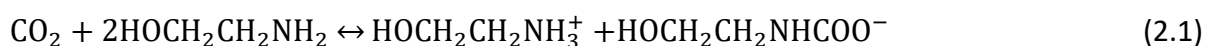
Figur 2.2: Monoetanolamin.

2.1.3 Oksybensel-forbrenning

Istedenfor å forbrenne drivstoff ved hjelp av luft, kan oksygen separeres fra luften på forhånd og deretter bli brukt i forbrenning [2]. Ved å unngå nitrogen i forbrenningen slipper man unna NO_x-gasser og andre urenheter. Røykgassen vil da hovedsakelig bestå av CO₂ og vann. Oksygen blir løst inn i gjenbrukt røykgass fra prosessen for å regulere temperaturen av forbrenningen. Vann separeres deretter ved nedkjøling og kompresjon av røykgassen. Utfordringene med oksybensel-forbrenning er at det trengs mye energi for å generere rent oksygen og at temperaturen blir for høy i forbrenningen. Dette reguleres ved resirkulering av røykgassen, men må overvåkes nøye ettersom det lett kan lekke luft inn til røykgassen. Som en metode for CO₂-fangst har det vært forsket på teoretisk og praktisk, men ingen kommersielle oksybensel-anlegg er bygget.

2.2 Aminbasert CO₂-fangst

Aminbaserte løsningsmidler brukes ofte for en kjemisk absorpsjon av CO₂ [3]. Dette er organiske forbindelser med en alkohol-gruppe (OH) og en amino-gruppe (NH₂) i den kjemiske strukturen. MEA er en av disse forbindelsene. MEA reagerer kraftig med CO₂ for å danne karbamat [4]:



Dette er en zwitterion-mekanisme. Det vil si at reaksjonen skjer over flere steg, hvor stegene innebærer dannelsen av et zwitterion. Dette er et molekyl med funksjonelle grupper som har både positiv og negativ ladning:



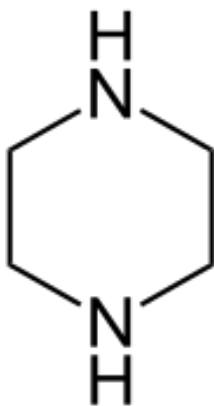
Den kraftige reaksjonen medfører at reaksjonen skjer fort og at MEA har en evne til å fjerne en stor prosentandel av CO₂. Det negative med dette er at det kreves høy energi for å regenerere CO₂ fra løsningen. Andre negative effekter er at MEA er svært korroderende. Alternative amin-løsninger er stadig i utvikling for bedre resultater [5]. Det viktigste er at regenereringsprosessen ikke krever like høy energi. Det fører også fort til at stoffet ikke er like reaktivt med CO₂ som MEA. Da vil ikke stoffet ta til seg like mye CO₂, og man må ha større mengder av det for samme resultat. Tiden det tar for at CO₂ skal absorberes skikkelig vil også være lengre.

2.2.1 Piperazin

Piperazin er en organisk, aminbasert forbindelse. Den består av en sekskantet ring som inneholder to nitrogenatomer på motsatt side av ringen (figur 2.3). Kjemiske egenskaper blir beskrevet i tabell 2.1. Piperazin brukes ofte sammen med andre aminforbindelser for CO₂-fangst [6]. Siden piperazin har lav løselighet brukes det ofte i små konsentrasjoner. Likevel gir det signifikant utslag på absorpsjonsraten og total kapasitet av CO₂. Piperazin vil også beskytte de andre aminløsningene mot termisk og oksidativ degradering. Piperazin blir for eksempel brukt sammen med metyldietanolamin (MDEA). I denne kombinasjonen blir MDEA beskyttet mot oksidativ degradering i tillegg til at blandingen har høyere kapasitet for opptak av CO₂ og krever mindre energi enn MDEA alene. Denne blandingen har potensialet til å ta opp 100 % mer CO₂ enn MEA [7].

Tabell 2.1: Kjemiske egenskaper til piperazin [8]

Kjemisk formel	C ₄ H ₁₀ N ₂
Molar masse (gram/mol)	86,14
Smeltepunkt (°C)	106
Kokepunkt (°C)	146
Løselighet i vann	Løselig
Syrekonstant (pK_a)	9,8
Damptrykk (Pa, 20°C)	21



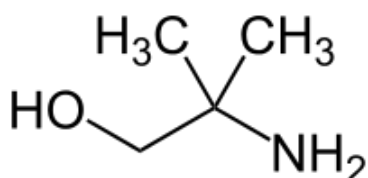
Figur 2.3: Piperazin.

2.2.2 2-amino-2-metylpropanol

2-amino-2-metylpropanol (AMP) er et sterisk hindret amin. Det vil si at amin-gruppen er bundet til et tertiært karbonatom (figur 2.4) [9]. Denne egenskapen gjør at AMP ikke danner stabilt karbamat like lett som MEA, men heller bikarbonat og karbonat fordi amin-gruppen er beskyttet av de nærliggende funksjonelle gruppene. Det kreves derfor ikke like høy regenereringsenergi, som gjør AMP et alternativ til MEA [10]. Ulempen med AMP er lavere reaksjonshastighet. Piperazin kan brukes i kombinasjon med AMP for å øke reaksjonshastigheten. Denne kombinasjonen skal derfor ha høy kapasitet og rask reaksjonstid i tillegg til lav regenereringsenergi. I forhold til MEA skal denne blandingen være mer gunstig i forhold til energi og kostnad [11]. Kjemiske egenskaper er beskrevet i tabell 2.2.

Tabell 2.2: Kjemiske egenskaper til AMP [12]

Kjemisk formel	C ₄ H ₁₁ NO
Molar masse (gram/mol)	89,14
Tetthet (gram/cm³)	0,934
Smeltepunkt (°C)	31
Kokepunkt (°C)	165,6
Løselighet i vann	Homogen blanding
Damptrykk (Pa, 20°C)	133



Figur 2.4: Aminometylpropanol.

3. NÆR-INFRARØD SPEKTROSKOPI (NIR)

3.1 Det elektromagnetiske spektrum

Det elektromagnetiske spektrum er elektromagnetisk stråling sortert etter bølgelengde [13]. Stråling er energi som spres fra en energikilde. Dette er alt fra lys fra en lampe, varme fra solen og røntgenstråler hos tannlegen. Forskjellen på disse strålingene er at synlig lys har en kortere bølgelengde enn radiobølger. Ultrafiolett stråling har enda kortere bølgelengde enn synlig lys (figur 3.1).

Infrarød stråling ligger mellom synlig lys og mikrobølger på det elektromagnetiske spekteret, hvor det nær-infrarøde ligger nærmest synlig lys (tabell 3.1)

Tabell 3.1: Infrarøde områder [16, s. 431]

Område	Bølgetall, cm^{-1}	Bølgelengde, nm
Nær-infrarød	4000-12800	780-2500
Midt-infrarød	200-4000	2500-50000
Fjern-infrarød	10-200	50000-100000

Bølgemodellen beskriver den elektromagnetiske strålingen som bølger med egenskapene bølgelengde λ (nm), som er lengden fra en bølgetopp til neste. Frekvens ν (Hz), er antall svingninger per sekund. Amplitude A , er avstanden fra toppunkt/bunnpunkt til likevektstilstand.

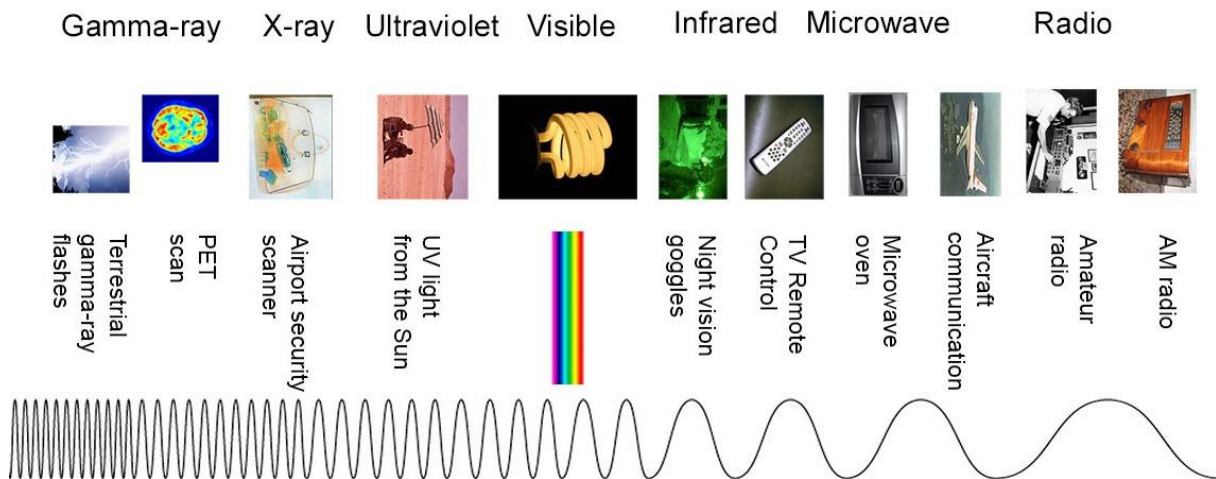
Sammenhengen mellom disse egenskapene og lysets hastighet c , beskrives av bølgeformelen:

$$c = \lambda\nu \quad (3.1)$$

Energien til strålingen kan regnes ut ved hjelp av Plancks konstant, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

Elektromagnetisk stråling må anses som små masseløse partikler (fotoner) istedenfor bølger for å kunne regne ut denne energien.



Figur 3.1: Det elektromagnetiske spektrum [14].

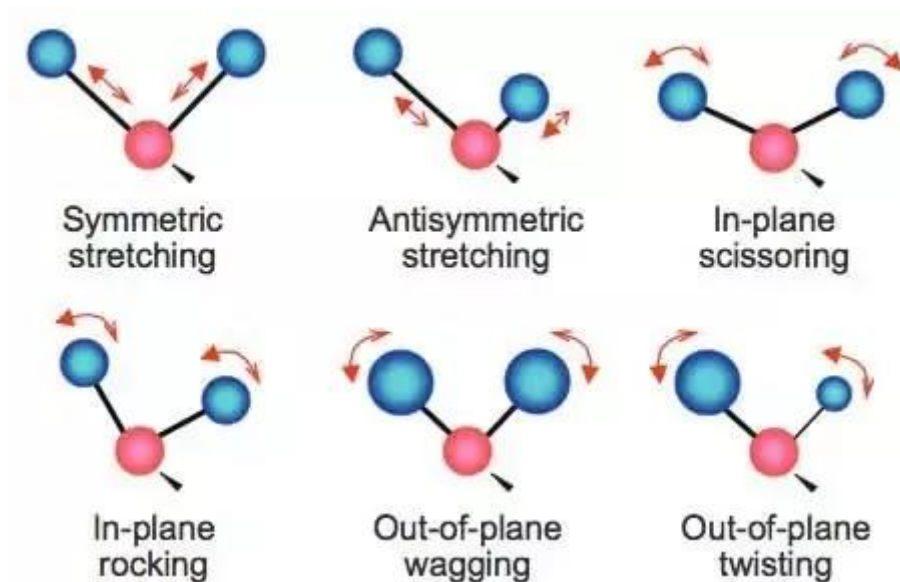
3.2 Vibrasjonsspektroskopi

Når et molekyl blir bestrålt av lys vil bindingene absorbere energi med spesielle bølgelengder [15, s. 137-196]. I det infrarøde området skjer absorpsjonen som strekk- og bøy-vibrasjoner, mens i det nærinfrarøde området skjer absorpsjonen som overtoner og kombinasjonstoner. I det nær-infrarøde området er det spesielt bindingene C-H, N-H, O-H og C=O som absorberer energi.

3.2.1 Molekylære vibrasjoner

Bindingene i et molekyl er i konstant bevegelse [16, s. 432-433][18, s. 16-17] Molekylære vibrasjoner er en av de tre bevegelsene et molekyl kan ha. De to andre er roterende bevegelse og bevegelse av hele molekylet i en retning (translasjon). Molekylær vibrasjon er når bindingene mellom atomene bøyes og strekkes av relativ bevegelse mellom to atomkjerner. En måte å se for seg dette er å tenke på atomkjernene som kuler koblet sammen med en fjær. Fjæren kan bøyes og strekkes i forskjellige retninger (figur 3.2).

Disse bevegelsene blir målt per sekund og varierer fra 10^{13} til 10^{14} Hz, som korresponderer til bølgetall rundt 300 til 3000 cm^{-1} .



Figur 3.2: De ulike bøy- og strekkvibrasjonene [17].

3.2.2 Dipol-moment

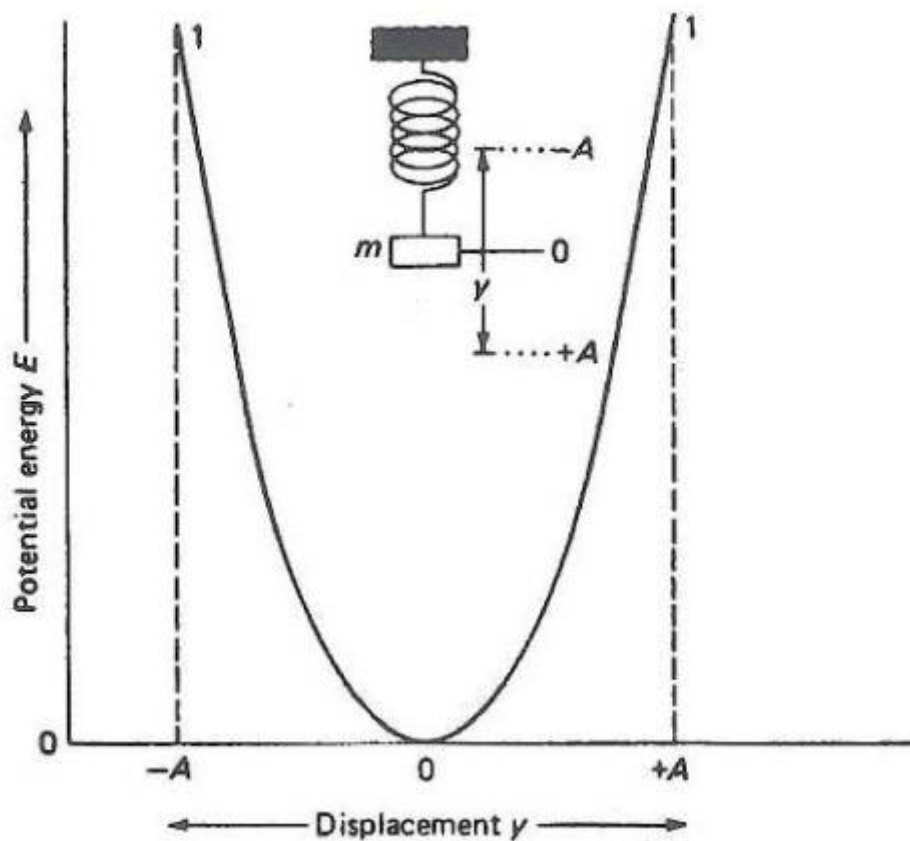
For at et molekyl skal kunne absorbere infrarød stråling må det ha forandring i dipol-moment når det vibrerer [16, s. 431-432]. Et eksempel på dette er hydrogenklorid. Klor-atomet har høyere elektronegativitet enn hydrogen, og gir dermed en dipol-effekt. Dette molekylet regnes som polart fordi den har en del som er mer positiv og en del som er mer negativ. Ladningsdifferansen varierer med elektronegativiteten til atomene og distansen mellom dem. Når dette molekylet vibrerer skapes svingning i dipol-momentet, og dermed et felt som kan

samhandle med feltet til infrarød stråling. Hvis frekvensen til strålingen samsvarer med frekvensen til svingningene i molekylet vil strålingen absorberes og amplituden til den molekylære vibrasjonen endres.

Et kraftig dipol-moment vil føre til absorpsjon av mer infrarød stråling. Dette betyr også at homonukleære molekyler som N_2 og H_2 ikke kan absorbere infrarød stråling. Det er fordi begge atomene har lik elektronegativitet, og de skaper dermed ingen dipol-moment.

3.2.3 Harmoniske svingninger

En mekanisk modell kan lages av et molekyl hvor et av atomene er et ubevegelig objekt og det andre en masse, knyttet sammen med en fjær [16, s. 433-436].



Figur 3.3: Mekanisk modell for harmoniske svingninger [16, s. 433].

Når massen står stille er det ingen potensiell energi, men hvis den flyttes opp eller ned vil fjæren strekkes eller presses sammen, og dette vil skape potensiell energi i systemet. Når massen slippes utgjør dette en harmonisk bevegelse (figur 3.3). Den potensielle energien er gitt ved:

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (3.3)$$

I dette uttrykket er k kraftkonstanten i fjæren og y er distansen massen er unna likevektstilstand. I en molekylær sammenheng vil k være forskjellig ut i fra forskjellige bindinger mellom forskjellige atomer.

Vibrasjonsfrekvensen ν_m , er gitt ved:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.4)$$

Hvis man skal betrakte begge atomene på hver side av fjæren må man erstatte m med μ (reduert masse):

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1m_2}} \quad (3.5)$$

hvor m_1 og m_2 er massene til de to atomene og k er bindingsstyrken mellom dem.

For å beskrive energien mer nøyaktig må man betrakte flere parametere. For eksempel vil molekylet falle inn i naturlige energinivåer. Dette gjør at formelen for potensiell energi må endres til:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.6)$$

hvor h er Plancks konstant og ν er energinivå (heltall). Denne formelen kan skrives om til:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_m \quad (3.7)$$

For den potensielle energien i det første energinivået, E_0 , vil formelen være:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m \quad (3.8)$$

og for neste energinivå:

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m \quad (3.9)$$

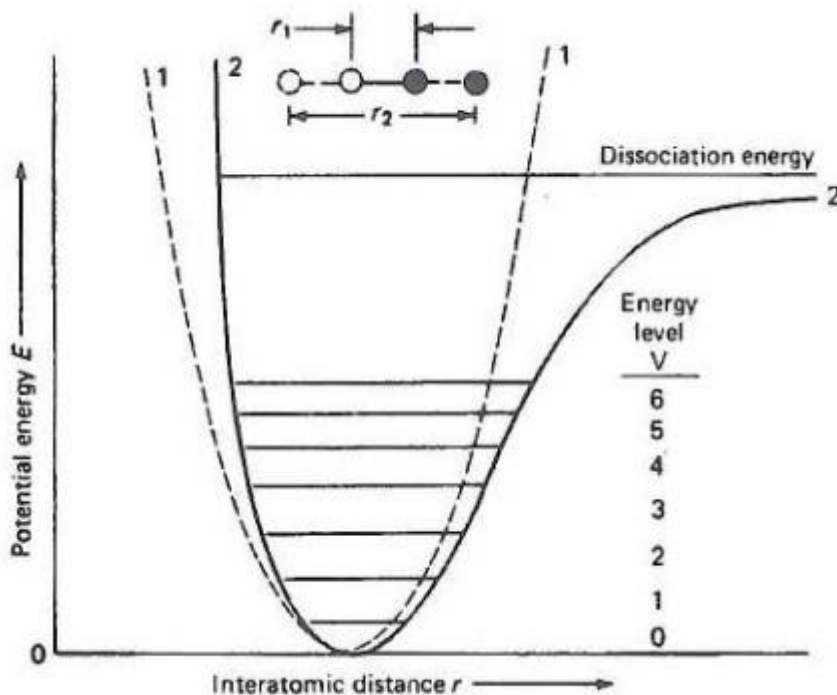
For differansen mellom to energinivå:

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) h\nu_m = h\nu_m \quad (3.10)$$

I denne modellen er det kun tillatt transisjon som fører til at energinivåene endres med én enhet. De fleste molekyler befinner seg i grunntilstand, og vil eksitere fra 0 til 1 når de blir bestrålt. Det er disse vibrasjonene som blir observert i infrarød spektroskopi.

3.2.4 Anharmoniske svingninger

Harmonisk svingning er en tilnærming som kun fungerer for små svingninger med lav potensiell energi [15, s. 142-147][16, s. 436-438]. Når svingningene blir større vil det være flere krefter som spiller inn. For eksempel når atomene kommer nært hverandre vil det bli en ekstra frastøtning på grunn av positiv ladning i atomkjernene. Når de er langt i fra hverandre i svingningen vil det bli motsatt effekt (figur 3.4). Dette medfører anharmoniske svingninger.



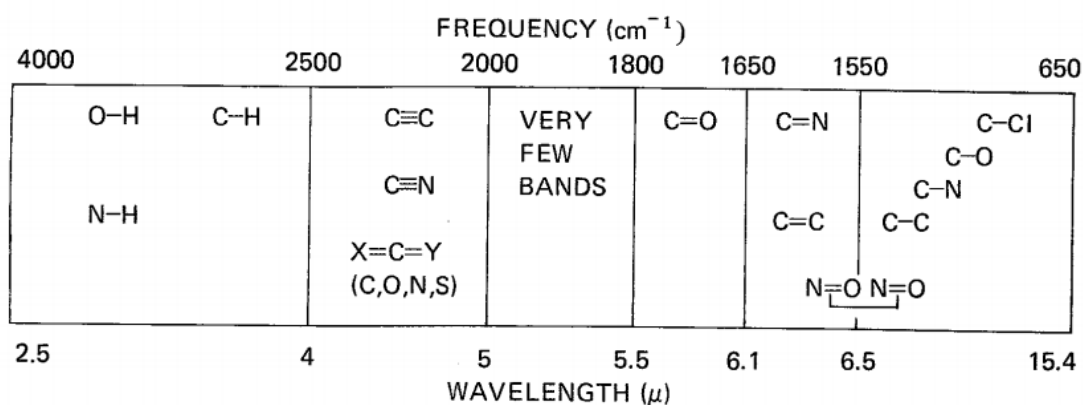
Figur 3.4: anharmoniske svingninger [16, s. 433].

Den potensielle energien og distansen er ikke lengre proporsjonal. Dette medfører redusert potensiell energi og energinivåene blir dermed ikke alltid oppfylt. Svakere transisjoner kan dermed forekomme, kalt overtoner. Disse tilsvarer endring i energinivå ± 2 og ± 3 . I nær-infrarød spektroskopi er det overtonene som blir observert i tillegg til kombinasjonstoner. Kombinasjonstoner blir skapt når to vibrasjonsfrekvenser i molekylet harmonerer og den nye frekvensen kan bli påvirket av infrarød stråling.

3.3 Infrarød spektroskopi

Hver type binding har sin egen vibrasjonsfrekvens. De vil derfor absorbere forskjellige frekvenser av infrarød stråling. Dette kan brukes til å identifisere hvilken binding det er [18, s. 15-16]. Resten av molekylet vil ha en innvirkning på hvordan bindingen vil vibrere. Derfor vil to forskjellige molekyler alltid ha litt forskjellige absorpsjonsmønstre. Man kan sammenligne det infrarøde spekteret av to molekyler for å sjekke om de er identiske eller ikke. Dette kan sammenlignes med menneskets fingeravtrykk.

Ved å se på det infrarøde spekteret av et molekyl kan man finne informasjon om strukturen til molekylet. Bindinger mellom forskjellige atomer gir forskjellige utslag i spekteret (figur 3.5). Hvis man for eksempel har et molekyl med C-H gir det utslag med en frekvens på rundt 3000 cm^{-1} .



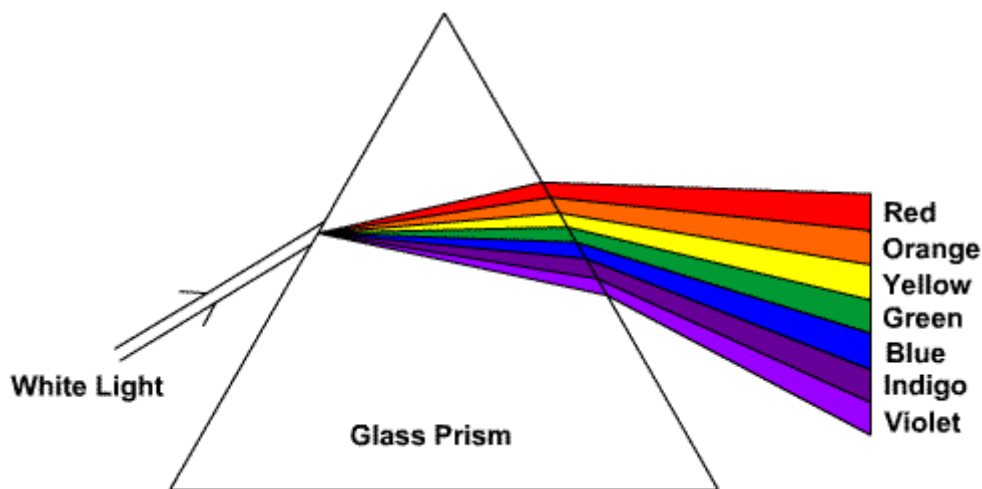
Figur 3.5: Bindinger i forskjellige områder av det infrarøde spekteret [18, s. 15].

3.4 Nær-infrarød spektroskopi

Infrarød spektroskopi er mye brukt både i kvalitativ og kvantitativ analyse [19]. Nær-infrarød (NIR) spektroskopi ble ikke brukt særlig mye før multivariate metoder ble implementert. Disse metodene hjalp med å trekke ut nyttig informasjon fra ellers lite selektive spektre med brede topper og lav intensitet. I dag brukes nær-infrarød spektroskopi til materialeinspeksjon, kjemisk informasjon for kontroll av produksjon og mye annet. Fordelen med å bruke NIR spektroskopi er at prøvene man måler ikke trenger særlig forberedning eller fortynning. Dette gjør NIR spektroskopi lett å implementere i for eksempel prosessovervåking og andre situasjoner hvor mange analyser må utføres.

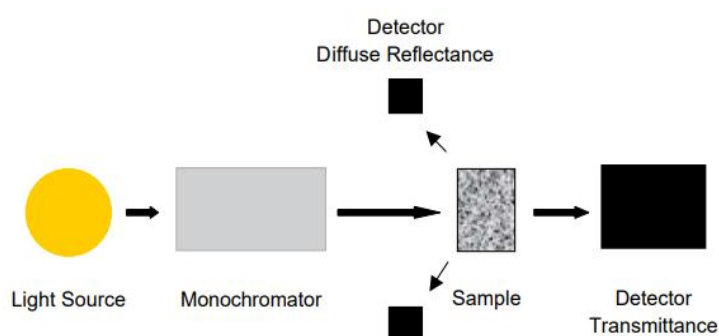
3.4.1 Komponenter i NIR-instrument

Som nevnt i kapittel 3.2.2 må et molekyl bli bestrålt av infrarød stråling med en viss bølgelengde for å absorbere strålingen [20]. For å oppnå riktig bølgelengde kan lys bli rettet gjennom et prisme (figur 3.6) eller et gitter for å splitte lyset opp i forskjellige bølgelengder, og dermed velge hvilke av dem som skal slippe gjennom en spalte for å så bestråle molekylet.

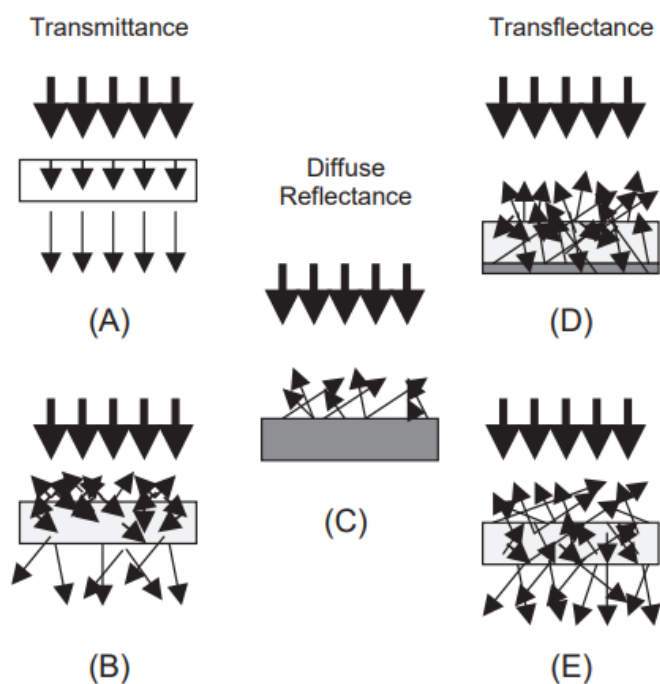


Figur 3.6: Hvitt lys splittet i prisme [21].

Et NIR-spektrometer består hovedsakelig av en lyskilde, monokromator og en detektor (figur 3.7). Monokromatoren vil splitte lyset fra lyskilden ved hjelp av et prisme eller et gitter og velger hvilken bølgelengde som får slippe gjennom spalten. Denne bølgelengden bestråler prøven, og detektorene måler hvor mye som trenger gjennom prøven (transmittans) og/eller hvor mye som reflekteres av prøven (reflektans) (figur 3.8). Ut i fra denne informasjonen utregnes det hvor mye av strålingen som er absorbert.



Figur 3.7: Prinsippkisse av spektrometer [20].



Figur 3.8: Transmittans og reflektans [20].

Den vanligste prøvebeholderen for et NIR-spektrometer er kvyetten. Andre kan være utstyrt med en sonde som er koblet sammen med instrumentet via en fiberoptisk kabel (figur 3.9). Sonden senkes ned i beholderen med prøve. Veilengden fra refleksjonsspeilet til vinduet kan justeres for å endre intensiteten til absorbanse i spekteret. Den effektive veilengden til strålingen blir det dobbelte av veilengden som innstilles, siden strålingen må nå fram til speilet og tilbake.



Figur 3.9: Sonde koblet til NIR-spektrometer.

3.4.2 Analysemetoder

Det er vanlig å dele analysemetoder inn i fire kategorier for prosessovervåking. Hver har sine fordeler og ulemper [20].

Off-line:

En prøve fra en prosess tas ut og transporteres til et laboratorium hvor analyse blir utført. Man får testet prøven under kontrollerte forhold, hvor analyseinstrument ikke påvirkes av resten av prosessen. Dette er tidskrevende og lite økonomisk om prosessen må stanses mellom hver prøve. Prøvene får også endret forhold som temperatur og trykk som kan gå ut over resultatene.

At- line:

Prøven tas ut av prosessen og analyseres like ved anlegget. Analyseinstrument ligger nært prosessområdet og kan derfor testes raskere og oftere. Ellers har at- line samme ulemper som offline.

On-line:

Analyseinstrument er koblet til prosessen. Noe av produktet blir ført gjennom analyseinstrumentet og videre ut igjen til prosessen. På denne måten får man målt prøver i sine rette forhold. Ulemper er støy, partikler og luftbobler fra prosessen.

In- line:

Deler av analyseinstrumentet blir direkte knyttet prosessen for å måle produktet. Prosessen blir på denne måten mest nøyaktig fulgt. Ulempene vil være de samme som for on-line, hvor prøvene er preget av støy og uregelmessigheter fra prosessen.

4. MULTIVARIAT DATAANALYSE

Spektroskopi benytter ofte flere tusen bølglengder. Dette skaper ofte enormt store datamengder som kan være vanskelig å anvende og hente nyttig informasjon ut fra. Multivariat dataanalyse er en analyse av store data med mange variabler. Denne type analyse benytter avanserte matematiske og statistiske metoder for å optimalisere og forenkle data, gjenkjenne mønstre og hente ut nyttig informasjon.

4.1 Faktoriell design

Forsøksplanlegging og optimering er noe som bør anvendes for å systematisk undersøke effekten av ulike faktorer [23][24][25, s. 173-222]. I et eksperimentelt design vil man ha ulike faktorer som gir ulikt utslag på en respons ut i fra nivået på faktorene. Et eksempel på dette kan være hvordan forskjellige fysiske parametere (trykk, temperatur osv.) kan påvirke en kjemisk prosess, hvor responsen kan være konsentrasjon til ønsket stoff i en syntese. Ved å endre faktorene systematisk kan man kartlegge hvordan de vil påvirke responsen. I et design med to nivåer vil man velge en høy og en lav verdi for hver faktor og gjøre så mange forsøk at man har prøvd alle kombinasjoner.

Et konkret eksempel er organisk syntese, hvor det er ønskelig å undersøke effekten av katalyserkonsentrasjon, reaksjonstemperatur og reaksjonstid på utbyttet av organisk stoff. I dette forsøket er to nivåer valgt, høyt og lavt, hvor hvert nivå blir illustrert med + og -.

Tabell 4.1: Variabler og nivåer

Faktorer	(-)-nivå	(+)-nivå
X_1 = katalysatorkonsentrasjon (%)	0,1	0,3
X_2 = reaksjonstemperatur (°C)	60	80
X_3 = Reaksjonstid (minutter)	20	40

Siden dette er et design med tre faktorer og to nivåer må man gjøre $2^3 = 8$ forsøk:

Tabell 4.2: Design og respons

Eksperiment nr.	X ₁	X ₂	X ₃	Utbytte (%)
1	-	-	-	73
2	+	-	-	71
3	-	+	-	79
4	+	+	-	82
5	-	-	+	78
6	+	-	+	89
7	-	+	+	83
8	+	+	+	93

Ved å studere tabellen kan man lett se en tendens for responsen. I vårt tilfelle vil det være gunstig å holde alle faktorene på et høyt nivå fordi prøve nummer 8 gir best respons. Dette gir oss bare et veldig enkelt overblikk. Hvilke faktorer har størst effekt? Er denne responsen bra nok? Hva kan vi gjøre videre? For å gå i dybden må man undersøke hver faktor nærmere og gjøre noen kalkulasjoner. For effekten av hver faktor brukes ligningen:

$$[\sum(y+) - \sum(y-)]/N \quad (4.1)$$

Hvor y+ og y- viser til responsen av høyt og lavt nivå henholdsvis. N er antall forsøk. For X₁ vil dette bli

$$X_1 = \frac{[(71 + 82 + 89 + 93) - (73 + 79 + 78 + 83)]}{8} = 2,8$$

Denne utregningen gir

$$X_1 = 2,8$$

$$X_2 = 3,2$$

$$X_3 = 4,9$$

Utrekningen viser at faktoren X_3 har størst innvirkning på effekten.

Faktorene har ofte stor påvirkning på responsen, men sammensetningen av faktorene kan også ha en effekt på responsen. Kanskje en god respons er avhengig av at X_1 og X_2 er motsatte, og ikke nødvendigvis hva de er individuelt. Effekten av separate faktorer kalles hovedeffekt, mens effekten av interaksjoner er kalt samspillseffekt. For å inkludere disse i vårt design må det utvides. Hver samspillseffekt kan gis verdier likt høyt og lavt nivå avhengig av faktorene. Hvis faktorene har likt nivå har samspillseffekten høyt nivå (+). Hvis de er ulike har samspillseffekten lavt nivå (-).

Tabell: 4.3: Utvidet design

Nr.	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Utbytte (%)
1	-	-	-	+	+	+	-	73
2	+	-	-	-	-	+	+	71
3	-	+	-	-	+	-	+	79
4	+	+	-	+	-	-	-	82
5	-	-	+	+	-	-	+	78
6	+	-	+	-	+	-	-	89
7	-	+	+	-	-	+	-	83
8	+	+	+	+	+	+	+	93

For å regne ut samspillseffekt brukes formel (4.1) og samme fremgangsmåte som for hovedeffekt. X_1X_2 , X_1X_3 og X_2X_3 er kalt to-faktorinteraksjoner, og $X_1X_2X_3$ er en tre-faktorinteraksjon.

4.1.1 Reduserte faktorforsøk

I eksperimentell design kan det fort bli mange forsøk ettersom antall nivåer er opphøyd i antall faktorer [24][25, s. 235-273]. Syv faktorer med to nivåer tilsvarer $2^7 = 128$ forsøk. Mange forsøk kan bli tidskrevende, dyre og er generelt sett ikke ønskelig. Det finnes metoder for å redusere antall forsøk, som å introdusere generatorer. Ved å definere en faktorinteraksjon som en ny hovedfaktor reduseres antall effekter i designet. Reduserte design skrives ofte som 2^{3-1} hvor man egentlig skulle hatt 8 forsøk. Reduksjonen gjør at man kun trenger 4. I tabell 4.3 varierer X_3 på samme måte som produktet til X_1 og X_2 for forsøk nummer 2, 3, 5 og 8. Generatoren her er $X_3=X_1X_2$. Disse fire forsøkene danner et redusert faktorforsøk vist i tabell 4.4.

Tabell 4.4: Redusert design

Nr.	X_1	X_2	$X_3 (X_1X_2)$
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

I tabellen overlapper nå den nye faktoren, X_3 , med to-faktorinteraksjonen X_1X_2 . Ved å redusere designet blir informasjonen om samspillseffekten til X_1X_2 sammenblandet med X_3 , og jo mer man reduserer, desto mer sammenblandinger blir det. Det er derfor lurt å sette opp designet slik at hovedeffektene er sammenblandet med faktorinteraksjonen av størst grad, siden effekten blir mindre signifikant desto høyere grad av samspill det er.

4.1.2 Defineringsrelasjon og oppløsning

Et viktig begrep for å analysere hvilke effekter som er sammensatt er defineringsrelasjonen [24][25 s. 242]. Dette er et sett med faktorer i designmatrisen som multiplisert får en kolonne med bare +. Denne kolonnen blir kalt I. I tabell 4.4 er X_3 sammensatt med interaksjonen X_1X_2 , men X_1 og X_2 er også sammensatt henholdsvis med to-faktorinteraksjonene X_2X_3 og X_1X_3 . Hver hovedeffekt er altså sammensatt med en to-faktorinteraksjon. Produktet til $X_1X_2X_3$ blir en kolonne med bare +, derfor kan man skrive $I=X_1X_2X_3$. Denne relasjonen er generatoren som inneholder informasjon om hvordan de forskjellige faktorene kan multipliseres for å oppnå I.

Oppløsningen til et design sier noe om evnen til å separere hovedeffekter fra samspillseffekter. Oppløsning blir skrevet i romertall, hvor tallet er lengden på den korteste strengen i defineringsrelasjonen. Oppløsning III, IV og V er de viktigste, siden I og II enten er at variabelen blir holdt konstant eller at hovedeffekter er sammenblandet med andre hovedeffekter. For oppløsning over V vil tre og høyere faktorinteraksjoner være sammenblandet med andre tre eller høyere faktorinteraksjoner. Vanligvis er det ikke noe nyttig informasjon å hente fra så høye faktorinteraksjoner, så et slik type redusert design vil ikke være nødvendig og brukes derfor sjeldent.

Tabell 4.5: Oppløsning

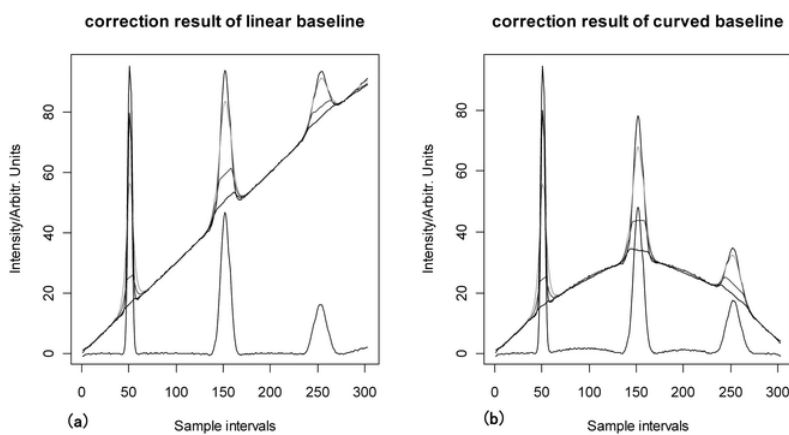
Oppløsning	Egenskap	Eksempel
I	Ikke nyttig. Variabelen blir holdt konstant.	2^{1-1} $I=X_1$
II	Ikke nyttig. Hovedeffekter sammensatt med andre hovedeffekter.	2^{2-1} $I=X_1X_2$
III	Hovedeffekter sammensatt med to-faktorinteraksjoner.	2^{3-1} $I= X_1X_2X_3$
IV	To-faktorinteraksjoner sammensatt med andre to-faktorinteraksjoner.	2^{4-1} $I= X_1X_2X_3X_4$
V	To-faktorinteraksjoner sammensatt med tre-faktorinteraksjoner.	2^{5-1} $I= X_1X_2X_3X_4X_5$
VI	Tre-faktorinteraksjoner sammensatt med andre tre-faktorinteraksjoner.	2^{6-1} $I= X_1X_2X_3X_4X_5X_6$

4.1.3 Randomisering

Når forsøkene i et design utføres kan det være mye som påvirker responsen [24][25, s. 92-94]. Det er ikke sikkert at man har klart å inkludere alle faktorene i sitt design. For eksempel kan laboranten som utfører forsøkene få bedre og bedre teknikk etter hvert som forsøkene utføres. Et annet eksempel er at temperaturen på laboratoriet kan endres hvis forsøkene gjøres over en lengre periode. Hvis man gjør forsøkene i rekkefølgen til designet kan disse faktorene bli sammensatt med noen av de inkluderte faktorene. Hvis man har et 2^3 -design vil X_3 ha fire forsøk med ett nivå på rad, og så fire med det andre nivået. Hvis responsen blir bedre og bedre på grunn av en faktor som ikke er inkludert, vil det gå ut over effekten til X_3 . For å unngå dette kan man gjøre forsøkene i tilfeldig rekkefølge. Dette skal transformere alle systematiske faktorer som ikke er med i designet til tilfeldig støy.

4.2 Forbehandling av data

Et datasett som er hentet direkte fra et måleinstrument er kalt rådata. Rådata kan inneholde effekter som ikke er konsekvenser av kjemiske, biologiske eller fysiske faktorer. Dette kan gjøre det vanskelig å utføre multivariat analyse og få ut nyttig informasjon [27]. Disse uønskede effektene kan være støy, drivende baselinje (figur 4.1), spredningseffekter og dominerende variabler. Forbehandling av data utføres for å fjerne disse uønskede effektene.



Figur 4.1: Baselinjekorreksjon av additive og drivende baselinjer [26].

4.2.1 Normalisering

Normalisering er en forbehandlingsmetode som brukes når intensiteten i spektre varierer på grunn av andre faktorer enn de kjemiske [27]. Dette kan være på grunn av intensiteten til strålingskilden, veilengden til strålingen før absorbansen blir målt, mengde stoff osv. Ved å gjøre variablene om til forholdstall representerer de mer sammenlignbar informasjon. Dette gjøres med følgende formel:

$$X_c(i, j) = X(i, j)/m \quad (4.2)$$

hvor $X(i,j)$ er datamatriksen, $X_c(i,j)$ den normaliserte datamatriksen og m et konstant tall. Dette tallet varierer ut i fra hvilken type normalisering man vil gjøre. For eksempel kan man normalisere til konstant sum:

$$m = \sum x_j \quad (4.3)$$

I dette tilfellet kan alle variablene i et spekter summeres til 1.

4.2.2 Sentrering

Spektrenes posisjon i forhold til hverandre er ofte viktigere enn spektrenes posisjon i forhold til origo [27]. Et eksempel på dette er om hvert spektrum har et nivåskift i grunnlinjen. Sentrering kan gjøres på flere måter, blant annet variabelsentrering. Her trekkes gjennomsnittsverdien for alle spektrene i fra hvert spektrum:

$$X_c(i,j) = X(i,j) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X(i,j) \quad (4.4)$$

hvor X_c er den nye sentrerte datamatriksen, $X(i,j)$ er hver hvert element i den opprinnelig datamatriksen og N er antall spektre.

4.2.3 Glatting

Glatting reduserer støy ved å gjøre spekteret mindre intenst. Dette gjør at de signifikante punktene kommer frem mer tydelig [27]. Et eksempel på glatting er metoden glidende gjennomsnitt. I denne metoden velges en vindusstørrelse (bestående av noen få punkter). Gjennomsnittet av punktene i vinduet erstatter dem og deretter flytter man vinduet et steg videre og utfører samme prosess.

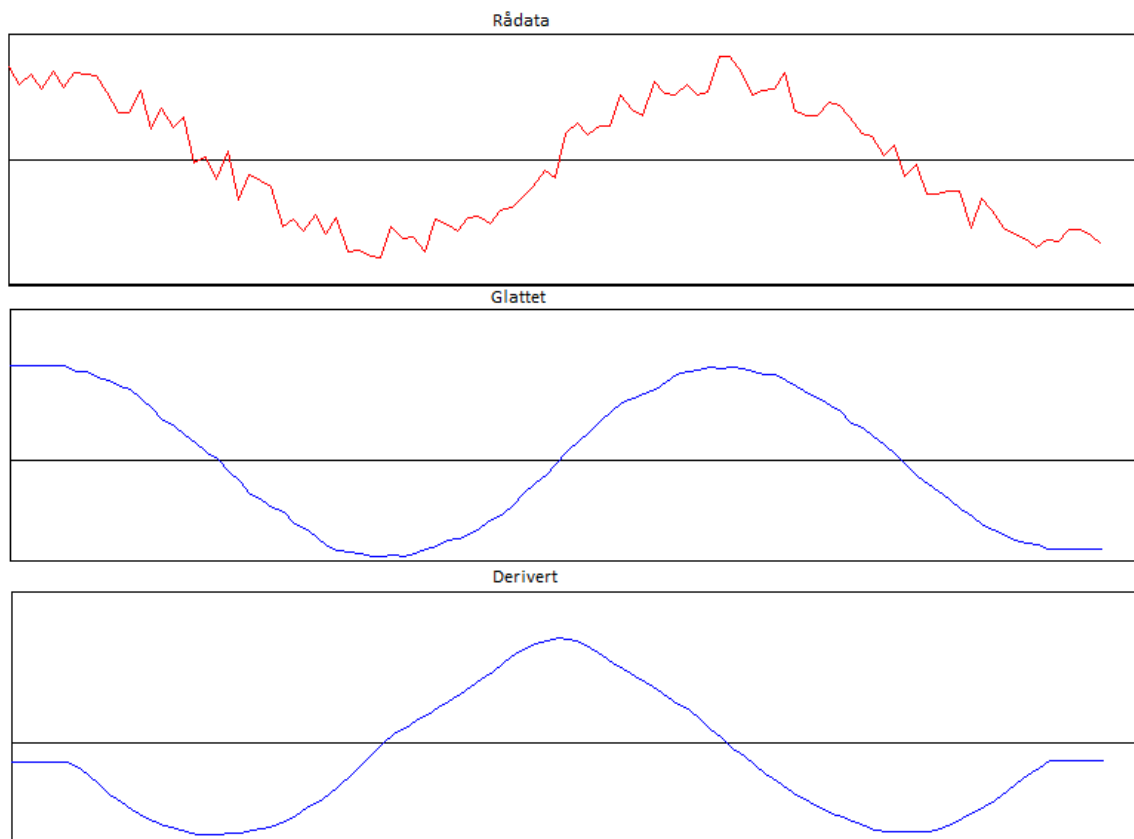
4.2.4 Derivasjon

Derivasjon av spektre fjerner additive og drivende baselinjer [27]. Første ordens derivasjon fjerner additive baselinjer og andre ordens derivasjon fjerner drivende baselinjer.

Hvis baselinjekorreksjon blir gjort korrekt vil den redusere antall signifikante faktorer i en latent dekomponering som PCA (kapittel 4.3), og dermed forenkle tolkningen av dataene.

Ved numerisk derivasjon deriveres hvert punkt. For hver derivasjon blir forholdet mellom signal og støy forverret.

Savitzky-Golay derivasjon er en metode som glatter dataene i tillegg til å derivere. Dette gjøres ved å tilpasse et polynom til et sett med punkter (vindusstørrelse) via minstekvadraters metode. Polynomet brukes for å finne nye punkter i dette området som erstatter de gamle. De nye dataene vil være mindre intense jo høyere vindusstørrelse man velger. For å oppnå det deriverte spekteret må hvert polynom deriveres. Effekten av glatting og derivasjon via Savitzky-Golay vises i figur 4.2.



Figur 4.2: Rådata behandlet med Savitzky-Golay derivasjon.

4.2.5 Multiplikativ signalkorreksjon

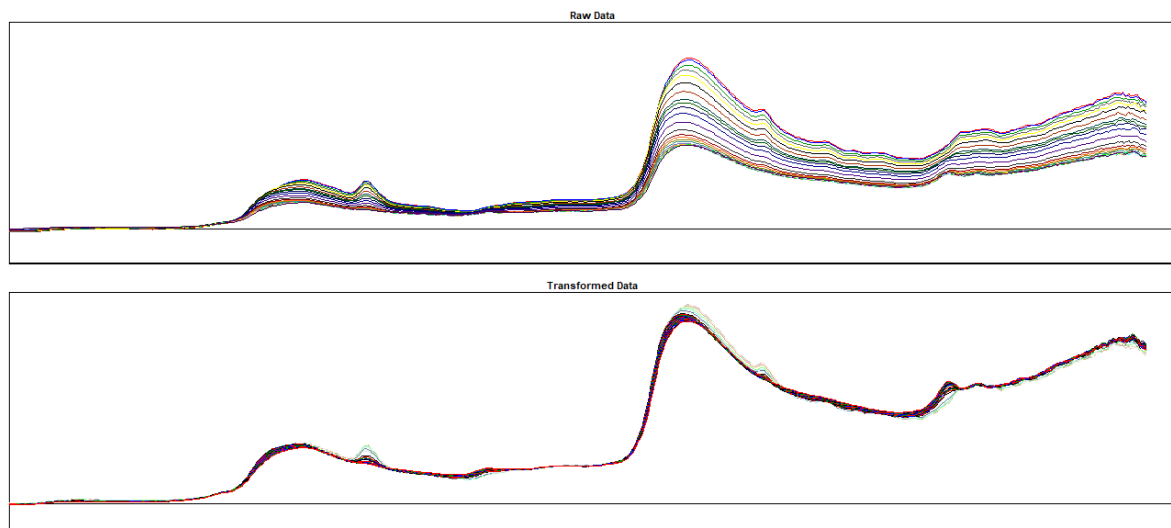
Multiplikativ signalkorreksjon (MSC) er en forbehandlingsmetode som brukes for å fjerne additiv og multiplikativ baselinje grunnet fysiske effekter som for eksempel lysspredning grunnet variasjon i partikkelstørrelse [27][28]. Dette er en forbehandlingsmetode som ofte brukes på NIR-data. MSC utføres via følgende formel:

$$X_c(i, j) = \frac{x(i, j) - a}{b} \quad (4.5)$$

hvor $X_c(i,j)$ er den transformerte datamatriksen og $X(i,j)$ er den ukorrigerede datamatriksen. Variablene a og b representerer additiv og multiplikativ baselinje. Disse kan anses som regresjonskoeffisienter:

$$X(i,j) = a + \bar{x}b + e(i,j) \quad (4.6)$$

hvor \bar{x} er gjennomsnittsspekteret og $e(i,j)$ er residualene. Regresjonskoeffisientene a og b regnes ut via minstekvadraters metode, og nye må regnes ut for hvert spekter. Effekten av MSC vises i figur 4.3.



Figur 4.3: Måleserie før og etter multiplikativ signalkorreksjon.

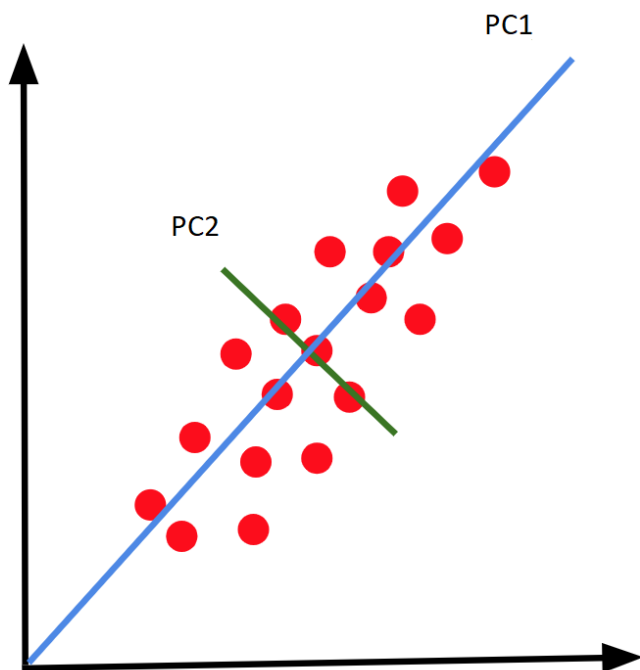
4.3 Prinsipalkomponentanalyse

Med dagens analysemetoder kan man ta opp veldig store datamengder [29][30]. Et eksempel innen kjemien er analytisk kjemi. Spektroskopi og kromatografi er begge metoder som brukes mye og gir svært mye data. Når disse metodene henter inn flere variabler for hver måling kalles det multivariate data. Variablene kan for eksempel være forskjellige bølgelengder hvor målingene blir gjort på forskjellige kjemiske forbindelser. Hver forbindelse kalles da et objekt.

Objekter og variabler danner en matrise, X . objektene, N , er rekkene og variablene, M , er kolonnene.

Korrelasjon mellom to variabler i et datasett kan lett visualiseres ved å plote alle objektene mot hverandre. Dette gir oss informasjon om korrelasjonen mellom variablene, men for hver variabel inkludert må plottet ha en ny dimensjon (akse). For tre variabler må plottet være tredimensjonalt. Hvis det er flere variabler enn dette kan man ikke lengre gjøre det på den måten, og ofte vil det være flere hundre variabler. Multivariat analyse hjelper oss med å redusere antall dimensjoner uten å miste signifikant informasjon ved å finne latente variabler. Dette er skjulte variabler som ikke kan observeres direkte. For å finne de latente variablene utføres en dekomponering av datamatriksen (kapittel 4.3.1).

Hvis det er korrelasjon i datasettet kan man bruke prinsipalkomponentanalyse (PCA). Denne metoden reduserer antall variabler basert på korrelasjon. PCA handler om å finne lineære kombinasjoner av variabler som inneholder mest mulig av variasjonen i datasettet. Disse kombinasjonene er latente variabler kalt prinsipalkomponenter, og de er ikke korrelerte. I et datasett er det like mange prinsipalkomponenter som det er variabler/objekter (hva enn det er færrest av), men få prinsipalkomponenter trengs for å oppnå signifikant informasjon. Den første prinsipalkomponenten (PC1) forklarer mest variasjon, PC2 nest mest osv. Det er lett å illustrere prinsipalkomponentene i et datasett med to variabler, vist i figur 4.4. Her ser man at prinsipalkomponentene er ortogonale.



Figur 4.4: To prinsipalkomponenter illustrert.

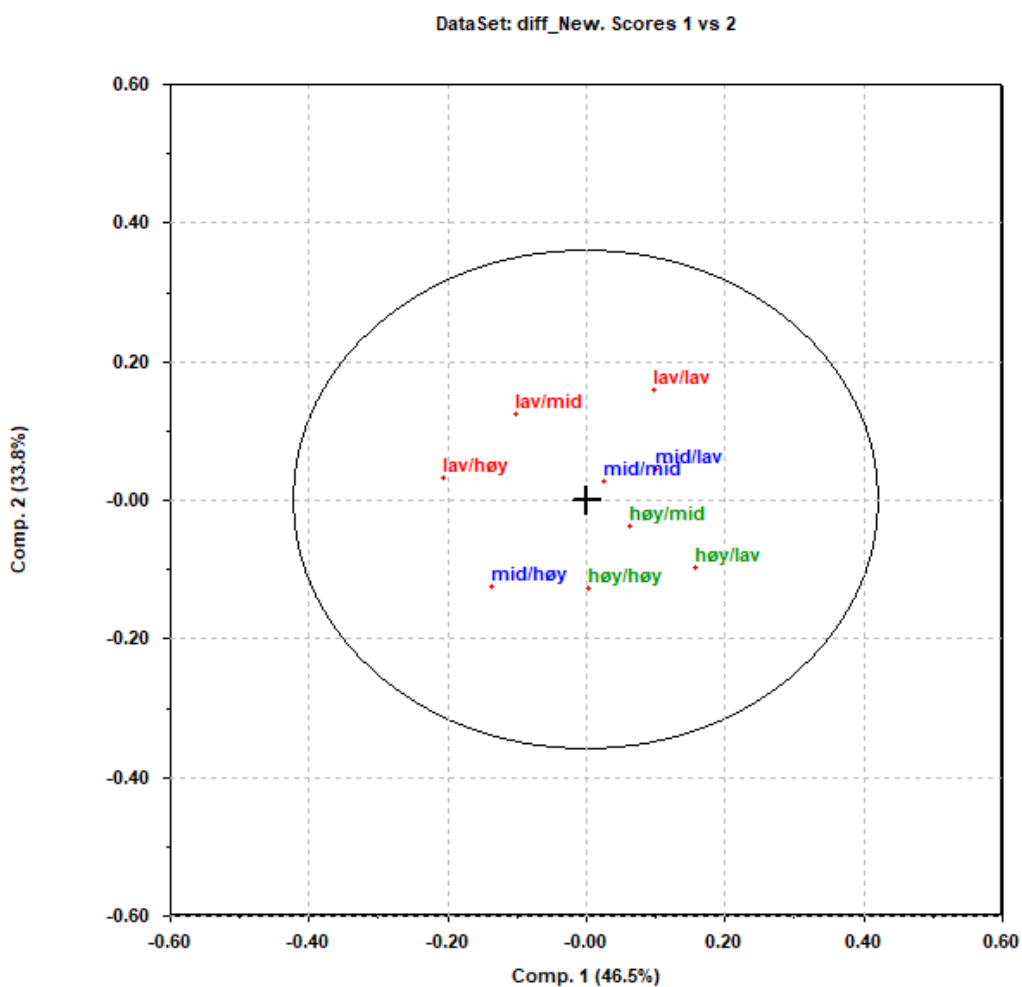
4.3.1 Skårer og ladninger

Hver prinsipalkomponent består av en skårevektor og en ladningsvektor [30]. Disse er tilsvarende objektene og variablene i datasettet. Ladningsvektorene beskriver variablene og skårevektorene beskriver objektene. Prinsipalkomponentanalyse på en datamatrix X kan skrives som

$$X = \sum_{a=1}^A t_a p_a + E = TP^T + E \quad (4.7)$$

Hvor A er antall prinsipalkomponenter, T er en matrise som inneholder ortogonale skårevektorer og P er en matrise som inneholder ortogonale ladningsvektorer. E er residualmatrisen. Den har samme dimensjon som X , og regnes som støy.

Skåren til et objekt kan finnes ved å projisere objektet på et koordinatsystem hvor aksene er prinsippkomponenter. Skåren vil da være avstanden til objektet fra origo. Denne typen koordinatsystem kalles skåreplott. Man kan bruke disse til å finne grupperinger, hvilke objekter som er like, korrelerte, ukorrelerte og antikorrelerte. Like objekter vil ligge nært hverandre i koordinatsystemet, vist i figur 4.5. For å finne informasjon om korrelasjonen trekkes en linje fra det ene punktet til origo, og derfra en ny linje til neste punkt. Hvis vinkelen mellom dem er liten er de korrelerte. Hvis vinkelen er nærmere 90° er de ukorrelerte, og nærmere 180° er de antikorrelerte.



Figur 4.5: Skåreplott med tydelige grupperinger.

Man kan projisere variabler på samme måte for å finne ladningen. Dette koordinatsystemet kalles ladningsplott, og brukes for å studere likheter mellom variablene.

Et biplott lages ved å projisere både objektene og variablene i samme koordinatsystem. Dette gir oss informasjon om hvilke objekter som forklares av hvilke variabler.

4.3.2 Residuale standardavvik

Som vist i formel 4.7 dekomponeres datamatriksen X til skårer, ladninger og residualer. [22, s. 161-165] Residualmatriksen har samme dimensjon som datasettet X , hvor hver residualvektor til et objekt i er gitt ved:

$$e_i^T = x_i^T - \sum_{a=1}^A t_{ia} P_a^T \quad (4.8)$$

Residuale standardavvik (RSD) benyttes for å studere hvor god modellen er:

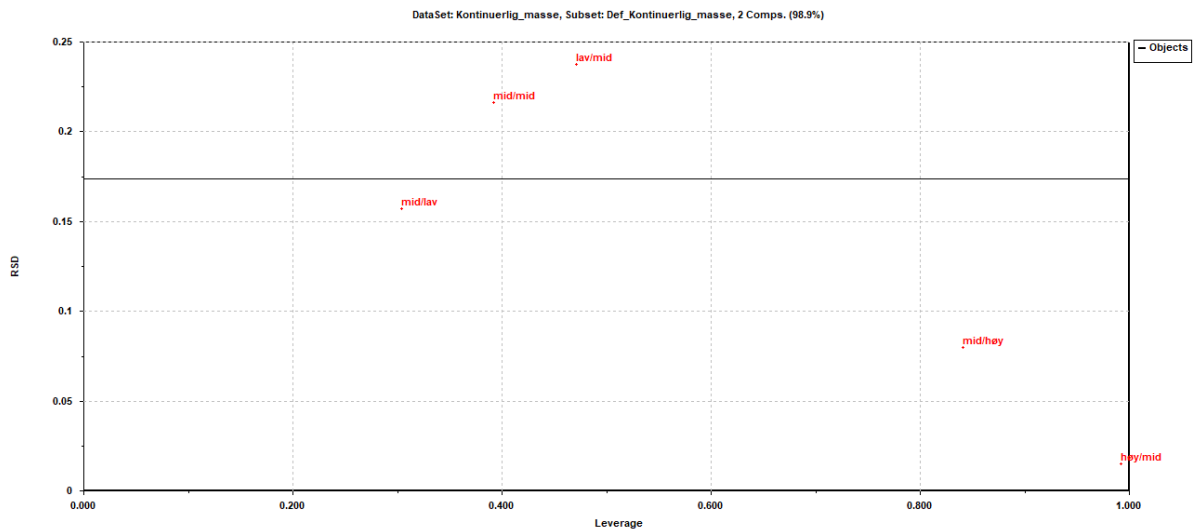
$$RSD = \sqrt{\frac{e_i^T * e_i}{M-A}} \quad (4.9)$$

Hvor e_i er residualvektoren til i , M er antall variabler og A er antall prinsipalkomponenter. RSD sier noe om objektets avstand til modellen.

4.3.3 Uteliggere

En uteligger er en verdi som skiller seg signifikant ut fra de andre verdiene [31, s. 484]. I sammenheng med PCA kan et objekt skille seg ut fra de andre. Dette er generelt sett ikke ønskelig, siden uteliggeren kan ha sterk påvirkning på modellen. Uteliggere kan oppdages på flere måter. Man kan for eksempel se på skåreplottet, hvor uteliggeren vil ligge langt utenfor origo og ofte for seg selv. Mindre tydelige uteliggere er ikke like enkelt å oppdage i et skåreplott. Da kan man se på RSD-verdien til de forskjellige objektene. Hvis objektet har mye større avvik enn de andre burde den bli vurdert som en uteligger.

Hvert objekt har en viss innflytelse på modellen (leverage). Hvis man plotter RSD mot leverage (figur 4.6) kan man sammenligne objektene lettere. Små uteliggere har ofte høy RSD og lav leverage. Store uteliggere har høy leverage og lav RSD ettersom modellen må strekke seg for å kunne forklare objektet.



Figur 4.6: RSD plottet mot leverage.

Når datasettet er lite kan det være problematisk å fjerne uteliggere. Hvert objekt har såpass stor påvirkning på modellen at hvis man fjerner noen, vil det gi store endringer. Dette er mindre problematisk med store datasett siden det er så mange andre objekter som gir innflytelse på modellen.

5. EKSPERIMENTELT

Den praktiske delen av denne oppgaven har vært utført på laboratorium ved Universitetet i Bergen, som demonstrert av TCM. Prøver med forskjellige blandingsforhold av piperazin, 2-amino-2-metylpropanol (AMP) og vann ble laget og testet. NIR-spektre, vekt, tetthet og temperatur ble målt av hver blanding både før, etter og under innbubling av CO₂.

5.1 Materialer

Det eksperimentelle gikk hovedsakelig ut på å lage til blandinger av piperazin, AMP og vann for deretter å boble inn CO₂-gass. NIR-spektre ble tatt opp med et fast tidsintervall i løpet av innbublingen.

5.1.1 Kjemikalier

Piperazin (>99%), AMP (>99%) og NaOH (>99%) ble kjøpt fra Sigma-Aldrich. Vannbaserte løsninger av disse stoffene ble laget ved å bruke ionisert vann. Komprimert CO₂ fra en gassylinder (>99%), kjøpt fra Yara Praxair, ble boblet inn i løsninger med forskjellige blandingsforhold av disse stoffene.

5.1.2 Instrumenter

NIRSystems™ Holographic Grating modell 6500 ble brukt for å ta opp 32-scan NIR-spektre i området 1100-2500 nm med en optisk oppløsning på 2 nm.

NIR-spektre ble tatt opp kontinuerlig samtidig som temperaturen ble notert fra et digitalt termometer og vekten fra en overskålsvekt. Tettheten ble utregnet ved å ta ut 15 mL og veie med en analysevekt.

5.1.3 Programvare

Programvarene brukt for resultatene er FOSS NIRSystems Vision 2.11 (Metrohm AG, Ionenstrasse, Sveits), MatLab R2015b (The Mathworks, Natick, Massachusetts, USA), Microsoft Excel v16.0 (Microsoft, Washington, USA) og Sirius 11.0 (Pattern Recognition Systems AS, Bergen, Norway). Vision er programvaren knyttet til NIR-instrumentet. MatLab ble brukt til å sortere NIR-spektre, visualisering og utregninger. For eksempel er differansespektrene i kapittel 6.2 laget i MatLab. Microsoft Excel ble brukt til å sortere og visualisere informasjon om masse, tetthet og temperatur. Noen utregninger ble også utført i Excel. Sirius ble brukt til å utføre forbehandling av data og PCA.

5.1.4 Testing av metode

En løsning av vann og NaOH ble laget for å teste at utstyret fungerte og at metoden ville gi synlige resultater. 250 ml løsning i et 500ml begerglass ble plassert på en overskålsvekt. En slange fra CO₂-sylinderen koblet til en glasspipette ble senket ned i prøven sammen med NIR-sonden og enden av et termometer. En plastfilm dekket over for å unngå avdamping og søl. Under innblanding av CO₂ ble NIR-spektre tatt opp hvert 5. minutt. I løpet av disse prøvene ble det bestemt at lengden fra vinduet til refleksjonsspeilet i sonden skulle være 0,1 mm. Dette gav gode spektre innenfor ønsket intensitet. Tre replikater med 15 mL løsning ble tatt ut før og etter bobling for å måle endring i tetthet.

5.1.5 Målinger av NIR-spektre og tetthet

Fremgangsmåten for å få et generelt overblikk var å lage et design med 9 blandinger av piperazin, AMP og vann. Hver blanding hadde et unikt blandingsforhold. Tre nivåer ble valgt for konsentrasjonen av piperazin og AMP; høyt, middels og lavt. Disse nivåene ble valgt ut i fra Kachko et al. [11], hvor kjemometriske metoder ble brukt for å forutsi konsentrasjonen i ukjente prøver. Volum AMP og masse piperazin ble utregnet for å oppnå disse konsentrasjonene i en 250 mL løsning, vist i tabell 5.1 og 5.2.

Tabell 5.1: Konsentrasjon og masse av piperazin i 250 mL løsning

	Lavt	Middels	Høyt
Masse (gram)	21,5	32,3	43,1
Kons. (mol/kg løsning)	1,0	1,5	2,0

Tabell 5.2: Konsentrasjon og volum av AMP i 250 mL løsning

	Lavt	Middels	Høyt
Volum (mL)	59,65	71,58	83,51
Kons. (mol/kg løsning)	2,5	3,0	3,5

Av hver blanding ble tre replikater av 15 mL tatt ut før og etter bobling for veiing. I løpet av innboblingen ble NIR-spektre tatt opp hvert 5. minutt. Innboblingen pågikk i totalt 55 minutter for hver prøve.

5.1.6 Målinger av temperatur og masse

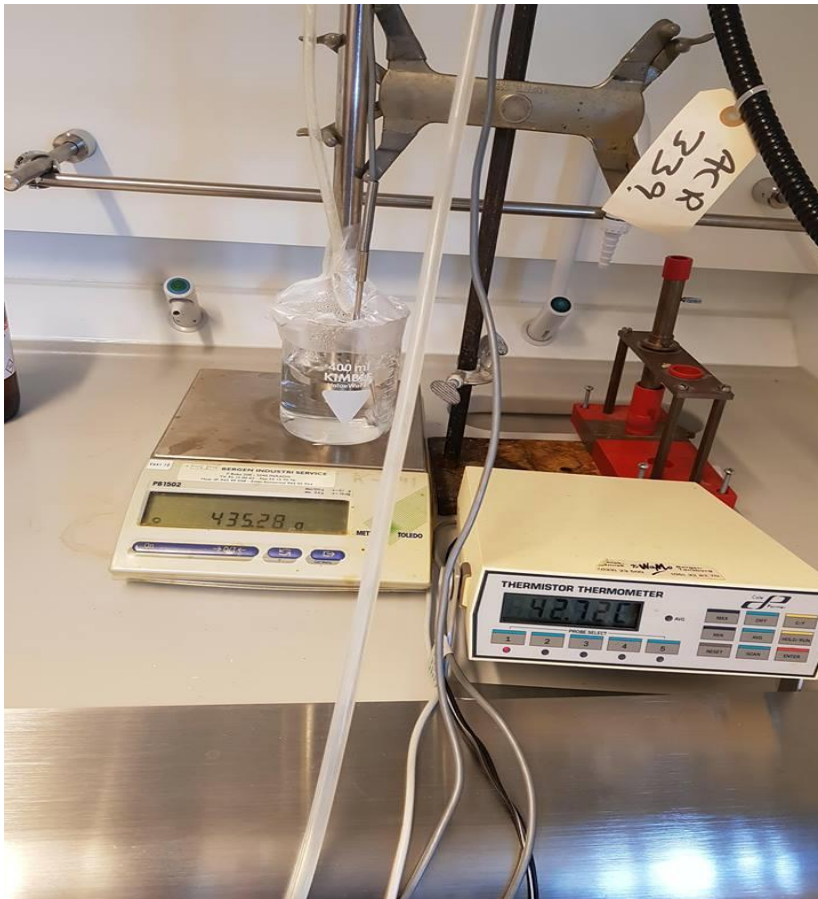
Hver prøve har blitt gitt et unikt navn for å differensiere dem ut i fra blandingsforholdene. Navnene inneholder en kombinasjon av ordene høy, mid og lav, hvor det første ordet beskriver nivået til piperazin og det andre ordet beskriver nivået til AMP (presentert i tabell 5.3).

5 av de 9 prøvene ble laget om igjen for kontinuerlige mål av temperatur og masse. De 5 nye prøvene var av nivåer rundt senter av designet (middels nivå). Disse ble valgt ut i fra resultatene på de tidligere målingene, beskrevet i kapittel 6. Blandingen av piperazin, AMP og vann skapte varmeutveksling, og prøvene måtte derfor stå til de hadde oppnådd en ønskelig temperatur før innbobligen startet. Forskjellen i starttemperatur blir forklart i detalj i kapittel 6.

Tabell 5.3 Temperaturmålinger

	Lav/mid	Mid/lav	Mid/mid	Mid/høy	Høy/mid
Start temp. (°C)	28,08	24,89	25,03	28,32	30,92
Kons. Piperazin (mol/kg)	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0
Kons. AMP (mol/kg)	3,0	2,5	3,0	3,5	3,0

Mål av masse ble utført ved å la begerglasset stå på en overskålsvekt under innbobligen (figur 5.1). NIR-spektre, temperatur og vekt ble målt hvert minutt i 50 minutter. I tillegg ble tetthet målt før og etter ved å veie tre replikater med 15 mL prøve.



Figur 5.1: Oppsett på laboratorium.

6. RESULTATER OG DISKUSJON

Denne oppgaven har hovedsakelig handlet om å teste hvordan blandingsforholdet av piperazin og AMP påvirker absorpsjonen av CO₂. Dette har blitt undersøkt gjennom NIR-spektre, vekt, temperatur og tetthet. Replikater av noen av prøvene ble testet for å sjekke hvor pålitelige målingene var.

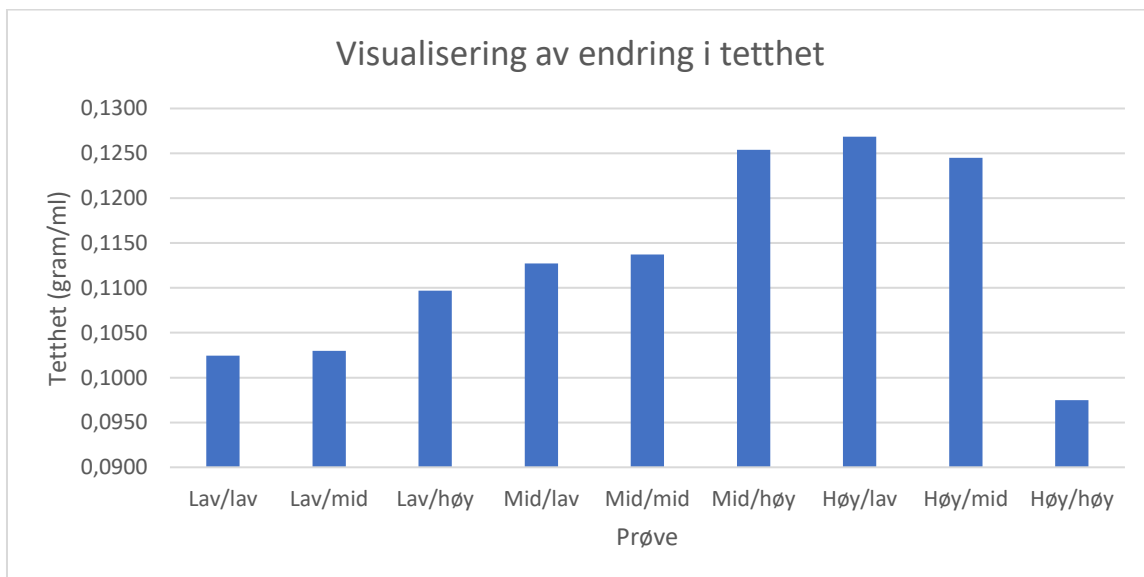
6.1 Målinger av tetthet

For å sjekke om reaksjonen mellom aminene og CO₂ påvirket tettheten ble den målt før og etter bobling. Hvis tettheten endret seg kunne det være en god antakelse at prøvene med høyest endring i tetthet også var prøvene som reagerte mest. Prøvene som hadde mest reaksjon ville også vært prøvene som hadde absorbert mest CO₂.

Tettheten ble estimert ved å veie tre replikater på 15 mL før og etter bobling. Tabell A.1 i appendiks viser rådata for vekten av hvert replikat før og etter bobling i tillegg til standardavviket. For å regne ut tettheten ble vekten av tørre dramglass trukket fra og den nye verdien ble dividert med 15 mL. Tettheten for hvert replikat vises i tabell A.2 i appendiks. Gjennomsnittet av replikatene ble utregnet. Endringene mellom før og etter innbobling vises i tabell 6.1. figur 6.1 visualiserer disse endringene.

Tabell 6.1: Endring i tetthet før og etter innbobling

	Tetthet (gram/mL)	St.avvik
Lav/lav	0,1024	0,0160
Lav/mid	0,1030	0,0403
Lav/høy	0,1097	0,0323
Mid/lav	0,1127	0,0301
Mid/mid	0,1137	0,0335
Mid/høy	0,1254	0,1424
Høy/lav	0,1269	0,0307
Høy/mid	0,1245	0,0229
Høy/høy	0,0975	0,0049



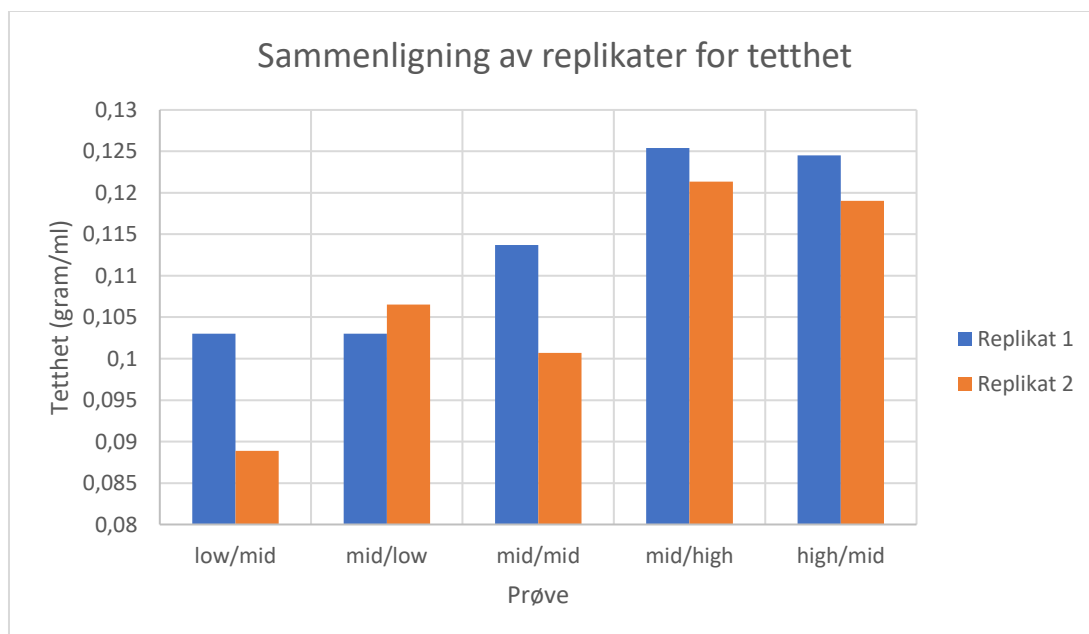
Figur 6.1: Visualisering av endring i tetthet.

Ved å studere figur 6.1 kan man se en generell trend, hvor endring i tetthet øker med nivået av piperazin. Høy/høy avviker fra denne trenden, og burde vurderes som en uteligger. Avviket

kan skyldes høy viskositet i løsningen. Dette gjorde at den ble vanskelig å jobbe med, og det kan ha forekommet unøyaktige målinger. Det kan også være at mengden aminer ble for stor i forhold til hva som er gunstig for absorpsjon av CO₂. Målingene tilsier at mid/høy, høy/lav og høy/mid er prøvene med kraftigst reaksjon, gitt at tettheten er en indikasjon på dette.

6.1.1 Replikatomålinger av tetthet

Replikatomålinger ble utført på prøvene hvor enten piperazin eller AMP hadde middels nivå. En sammenligning vises i figur 6.2. Replikatomålingene viser lavere endring av tetthet (med unntak av mid/low). Dette kan tyde på en systematisk feil. Andre feilkilder er avdamping både før og under innboblning. Hvis noen komponenter i prøven fordampes mer enn andre vil dette påvirke konsentrasjonen. Dette tas nærmere opp i kapittel 6.4, da målinger av massen viser denne feilkilden bedre.



Figur 6.2: Replikatomålinger av tetthet.

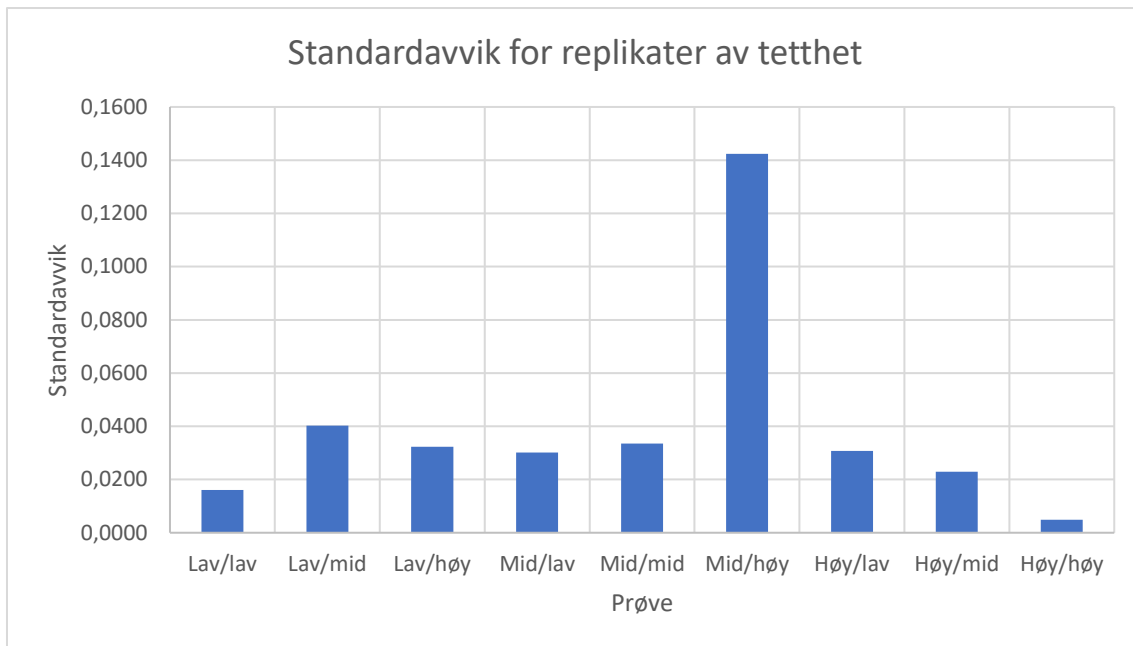
6.1.2 Feilkilder for tetthet

Siden blandingen består av komponenter med forskjellig tetthet, kokepunkt og damptrykk vil det forekomme ulik fordamping av de forskjellige komponentene. Piperazin og AMP har et damptrykk på 21 Pa og 133 Pa, henholdsvis (tabell 2.1 og tabell 2.2) ved en temperatur på 20°C. Vann har et damptrykk på 2338 Pa ved samme temperatur. Piperazin og AMP har kokepunktene 146 °C og 165 °C. Både kokepunktet og damptrykket tilsier at vann er komponenten som lettest fordampes fra løsningen.

Etter hvert som fordamping foregår vil tetthet og masse endres i hver prøve. Det vil si at tettheten endres av andre faktorer enn reaksjoner som følge av absorbering av CO₂. Hvis fordampingen kan antas å være konstant vil den påvirke alle prøvene likt. Det vil gjøre at forholdet mellom dem fremdeles kan tydes og relateres til blandingsforholdets effekt på absorbering. Denne feilkilden vil likevel påvirke resultatet da tiden det tok fra innbobligen var ferdig til replikatene var tatt opp og veid kunne variere litt. For å unngå dette måtte systemet ha vært lukket. Det eneste som ble gjort for å redusere fordamping var plastfilm over begerglasset. Dette kan ha forhindret noe av fordampingen, men er ikke et godt nok tiltak for å gjøre systemet lukket. Plastfilm var hovedsakelig lagt til for å unngå søl.

AMP har høy viskositet. Dette gjorde det vanskelig å jobbe med blandinger med høyt nivå av AMP. Å måle 15 mL med en fullpipette var ofte problematisk med disse prøvene.

Standardavviket til prøven mid/høy etter innbobligen er mistenkelig høy (figur 6.3). Dette kan blant annet være forårsaket unøyaktige målinger, rester i dramglass og/eller tiden det tok før hvert replikat ble laget. Signifikanstester burde utføres på denne prøven for å sjekke om den kan kategoriseres som en uteligger, og eventuelt bli forkastet og laget på nytt.

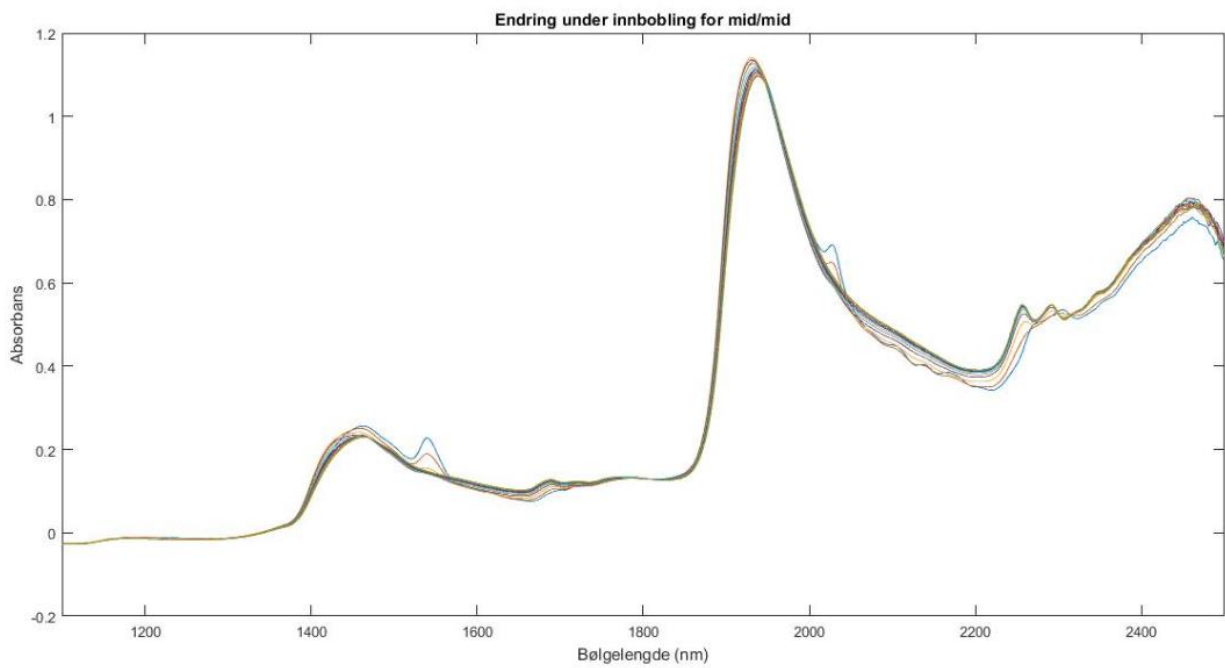


Figur 6.3: Visualisering av standardavvik i tabell 6.1

6.2 NIR-spektre

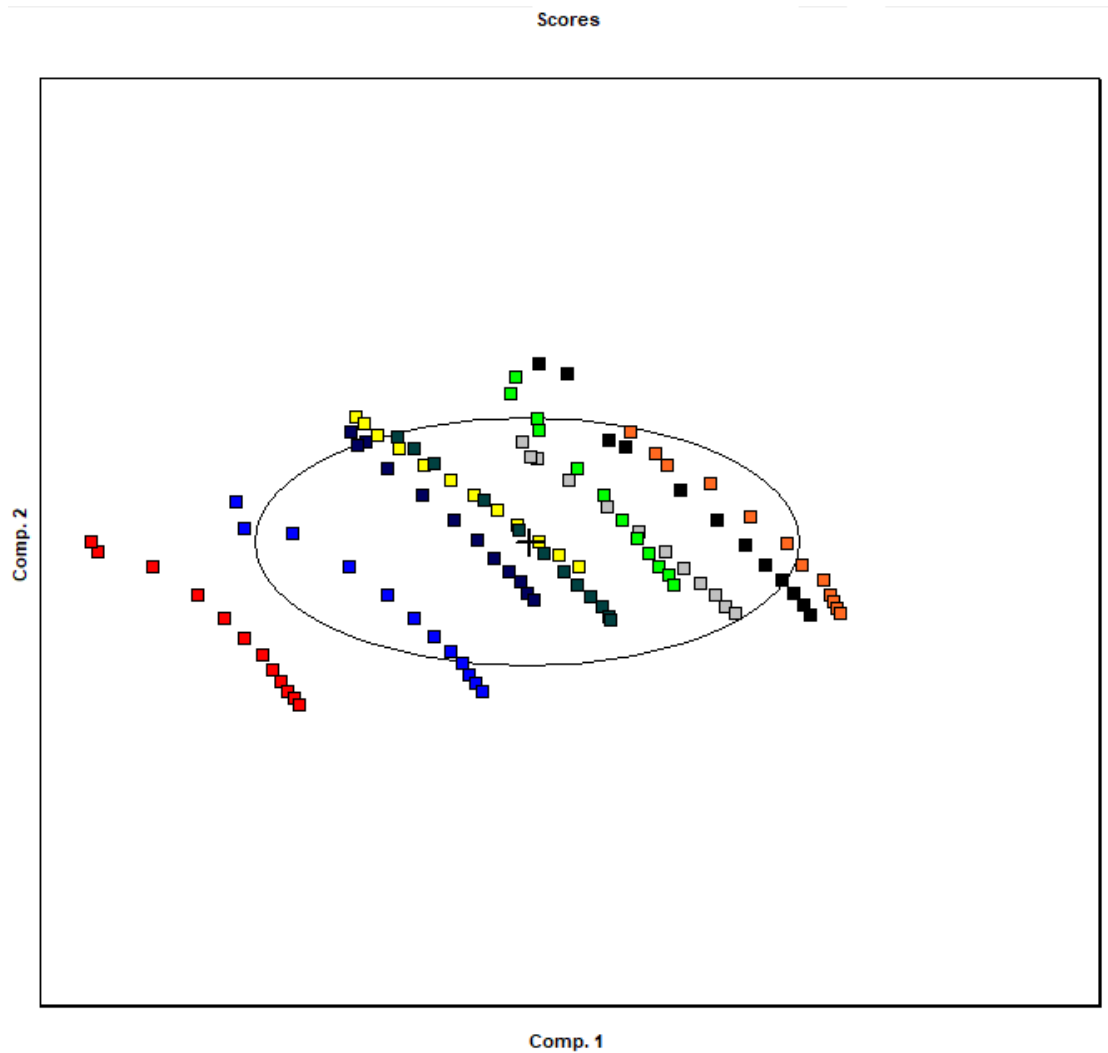
NIR spektroskopi ble valgt som analysemetode fordi det er enkelt å overvåke prosessen med en sonde i løsningen. NIR spektroskopi måler absorpsjonen i bølgelengdene hvor NH_2 -grupper gir utslag. Derfor er dette en metode som passer for analyser av aminer. Det vil også være interessant å kunne sammenligne resultater fra NIR spektroskopi med andre analysemetoder når denne blandingen testes videre.

NIR-spektrene viste tydelige endringer under innblanding i alle prøvene. Noen endret seg i større grad enn andre. I figur 6.3 vises NIR-spektrene tatt opp av prøve mid/mid under innblanding. Toppene rundt 1540 nm og 2030 nm forsvinner, mens toppene rundt 2250-2300 nm blir tydeligere. Området til disse endringene forklares i kapittel 3.3. Toppene for NH_2 -grupper ligger i området 1400-1600 nm (første overtone) og området 2000-2200 nm (kombinasjonstone). Endringene skjer fordi molekylet som inneholder NH_2 reagerer og får en NHCOO^- -gruppe istedenfor. (reaksjonslikning 2.1).



Figur 6.3: Endring i NIR-spektre under innbubling av CO₂ på prøve mid/mid.

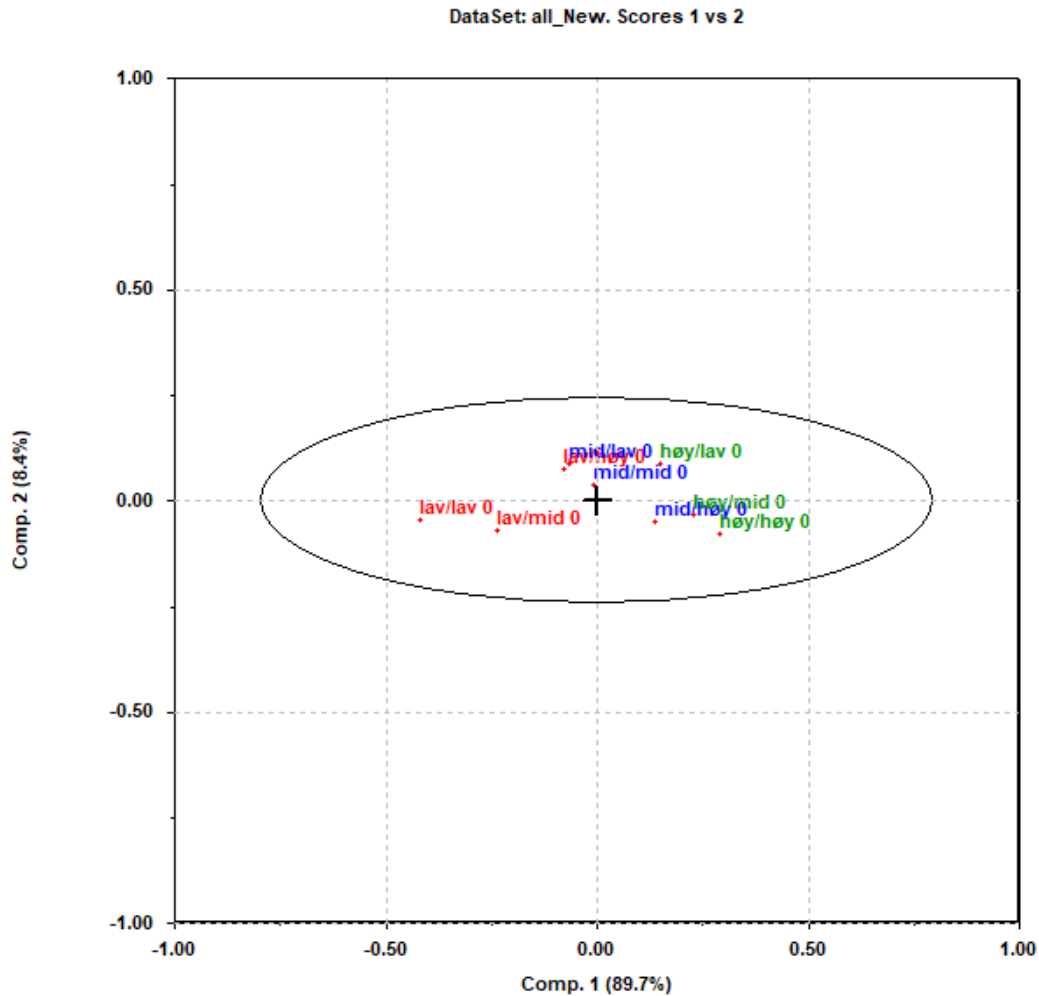
Prinsippkomponentanalyse ble gjort på alle spektrene for å sjekke om hver serie av målinger ville dele seg inn i grupper, og hvilke av dem som hadde størst påvirkning på modellen (figur 6.4). Normalisering av data blir utført før PCA for å fjerne uønsket variasjon av intensiteten i absorbansen.



Figur 6.4: Skåreplott for alle spektrene. Hver måleserie er kodet med hver sin farge.

I skåreplottet er hver serie kodet med hver sin farge. Her ser man grupperinger, hvor hver serie ligger mer eller mindre på linje.

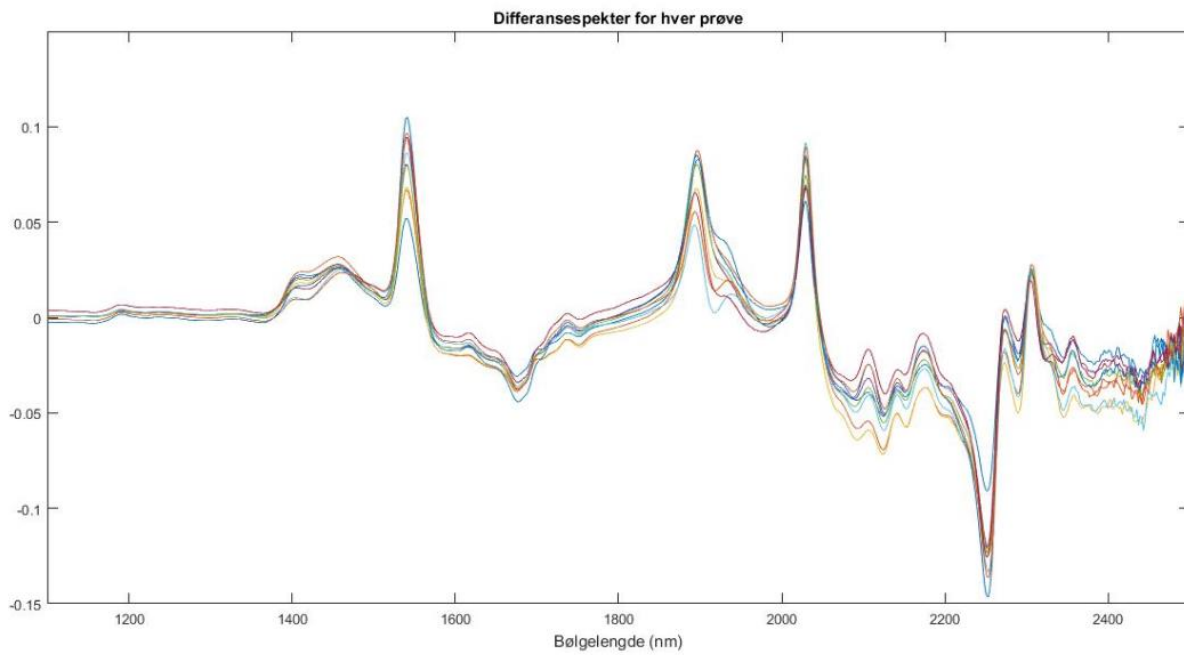
Hver serie har forskjellige utgangspunkt fordi blandingsforholdet er forskjellig fra starten av. PCA ble gjort på første spekter i hver serie for å sjekke om forskjellen i spektrene kan relateres til blandingsforholdet. Disse spektrene er normaliserte. Dette er fordi noen spektre hadde en generelt høyere intensitet enn andre.



Figur 6.5: Skåreplott for første spekter i hver serie. Nivå piperazin er kodet med samme farge.

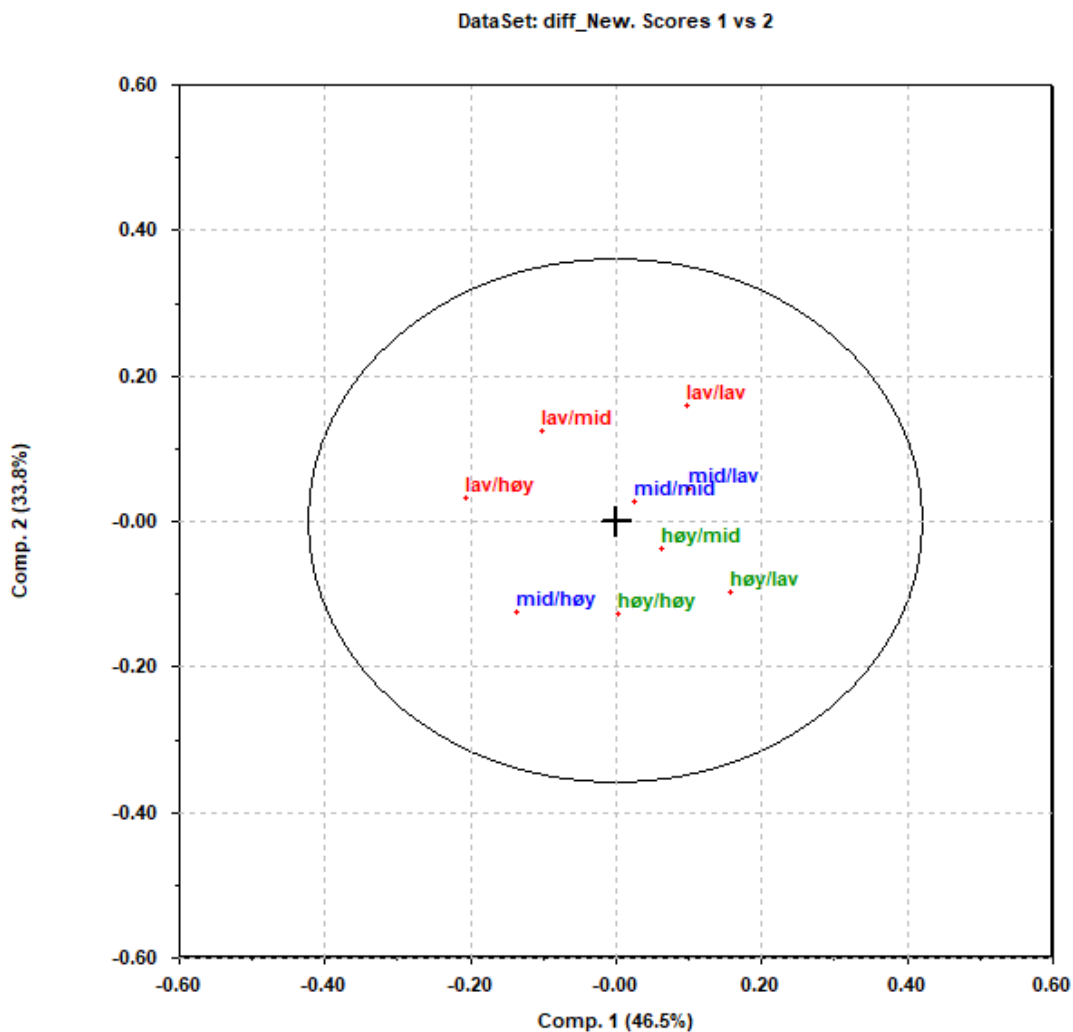
Man kan se en viss gruppering både for nivåene piperazin og AMP, men de er ikke veldig tydelige (figur 6.5 og figur B.1 i appendiks).

For å danne en forståelse for hvor endringene skjer i spekteret og i hvilke prøver som gav størst utslag ble et differansespekter laget hvor det siste spekteret i en serie blir trukket fra det første spekteret. Dette ble gjort for alle prøvene, og illustrert i figur 6.6



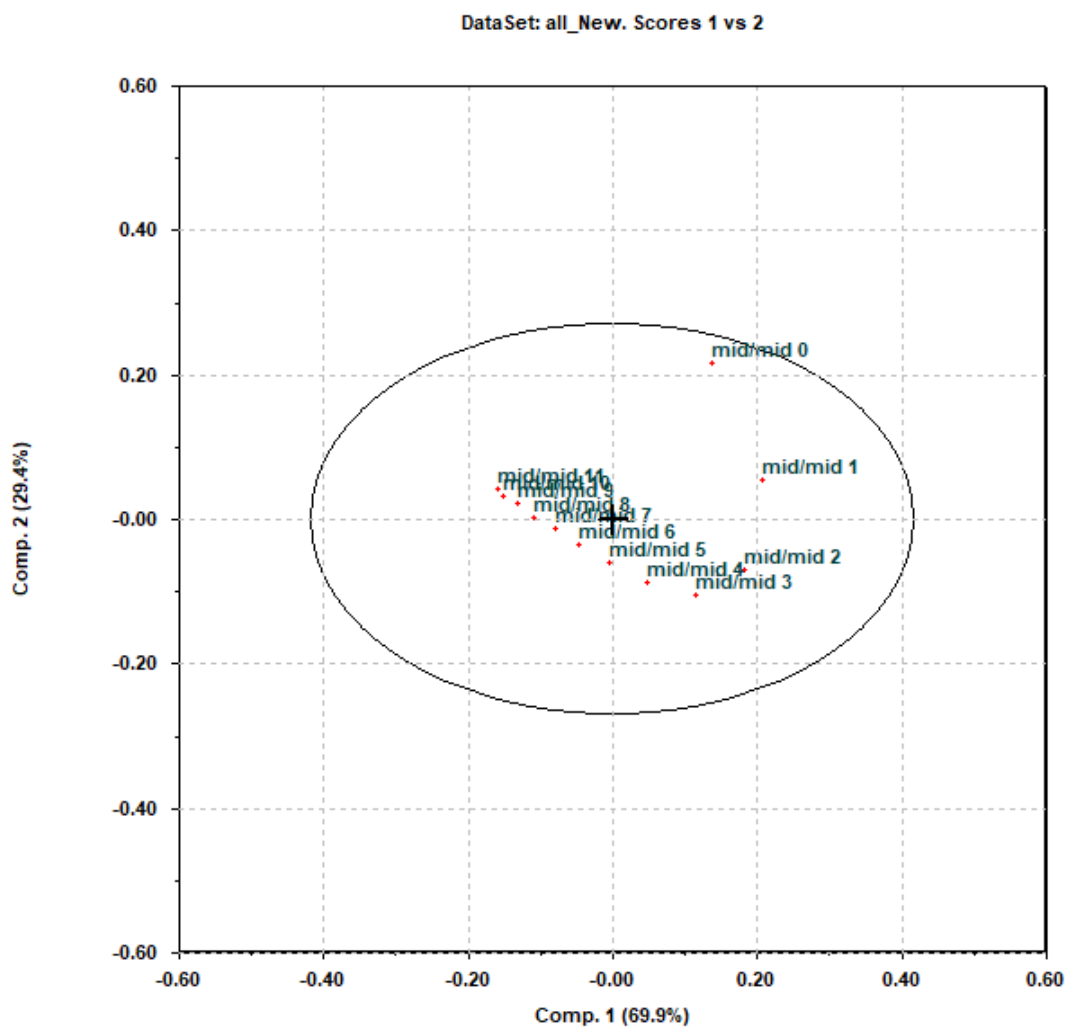
Figur 6.6: Differansespekter av hver prøve.

PCA ble gjort på differansespektrene. Ut i fra skåreplottene (figur 6.7 og B.2 i appendiks) er det tydeligere at det er grupperinger avhengig av nivået piperezine og AMP. Lav/lav og høy/høy er antikorrelerte. Det samme er høy/lav og lav/høy.



Figur 6.7 Skåreplott for differansespektrene. Nivå piperazin er kodet med samme farge.

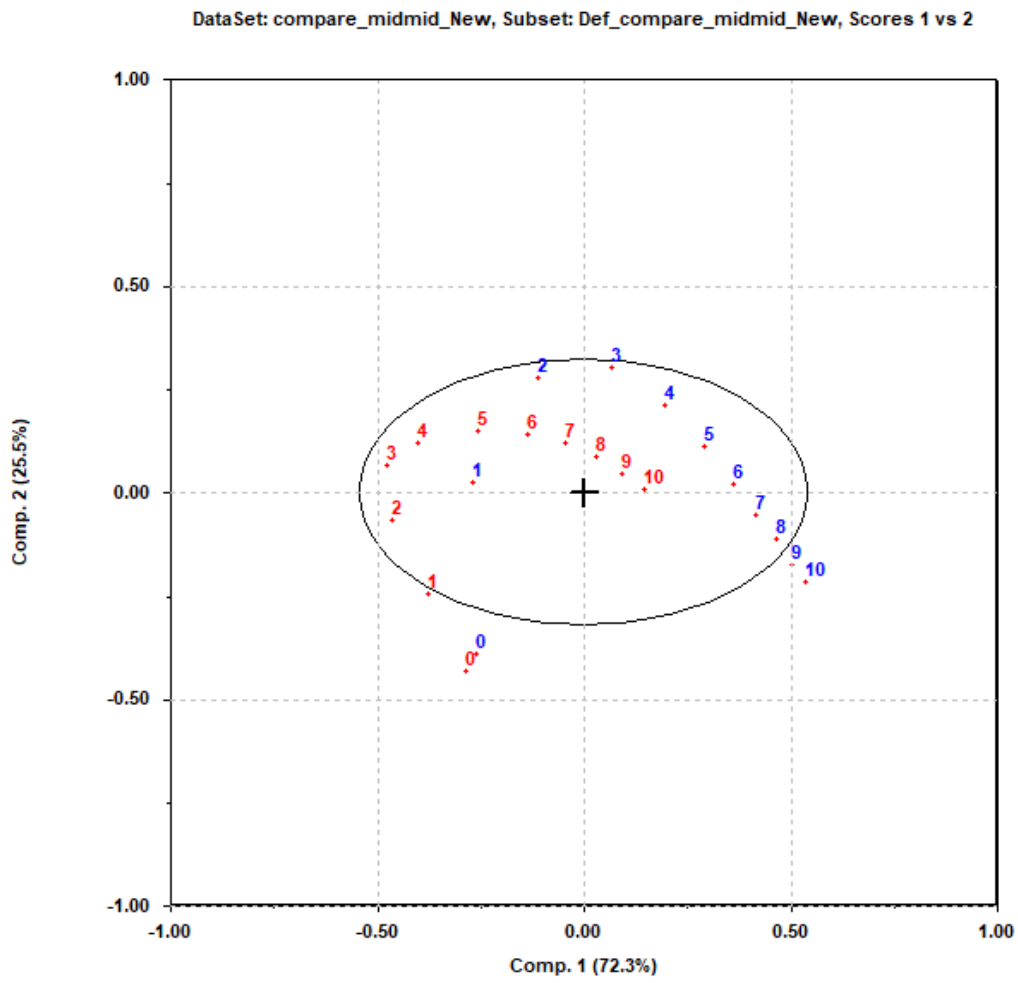
I hver serie skjer de største endringene i starten, og etter hvert som tiden går blir spektrene likere og likere. Dette viser at reaksjonen mellom CO₂, piperazin og AMP er raskest i starten, og avtar gradvis. PCA utført på én serie viser hvordan disse endringene avtar (figur 6.8). I figuren ser man et tydelig knekkpunkt rundt mid/mid 3. Siden spektre ble tatt opp hvert 5. minutt tilsvarer dette en innblandingstid på 15 minutter. Dette knekkpunktet kan tyde på at reaksjonen mellom aminene og CO₂ er ferdig og resten av endringene som skjer i spektrene er grunnet avdampning. Man kan videre vurdere å redusere innblandingstiden.



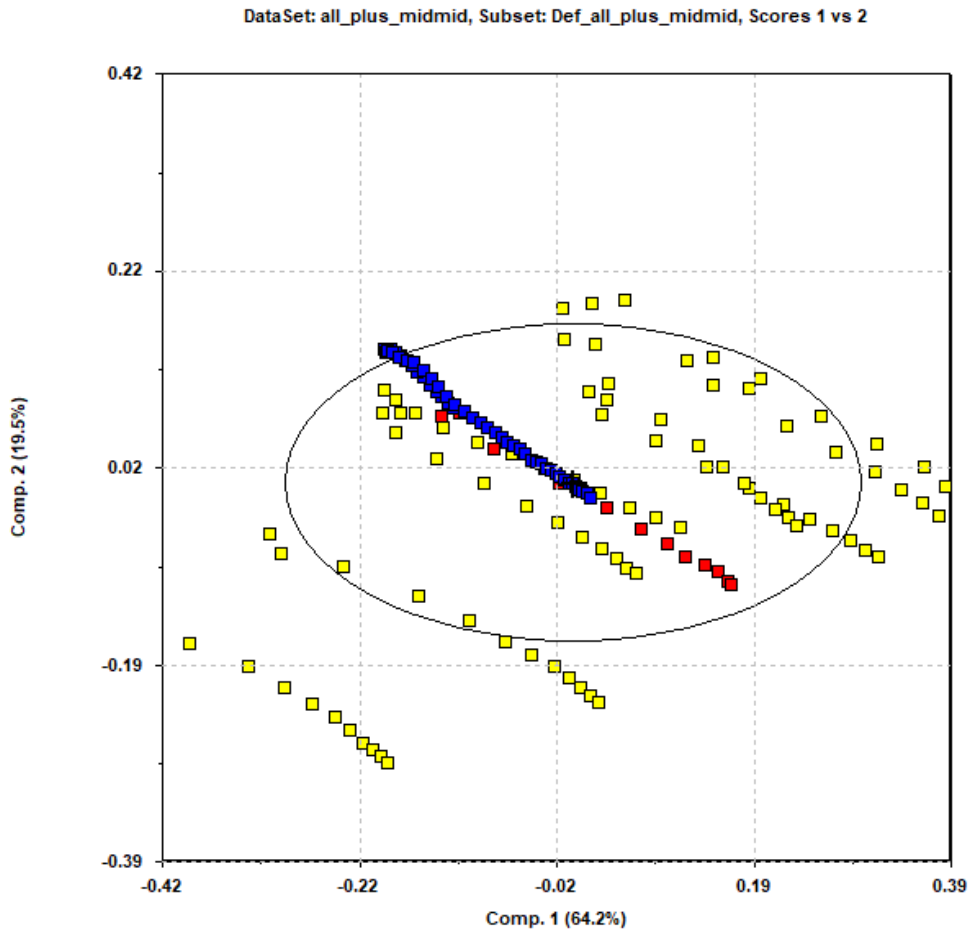
Figur 6.8: Skåreplott av serien mid/mid.

6.2.1 Replikatmålinger av NIR-spektre

En replikat av prøven mid/mid ble laget. NIR-spektre ble tatt opp hvert 5. minutt i 50 minutter. Figur 6.9 viser at det er forskjell på replikatene. Dette er grunnet en potensielt stor feilkilde forklart i delkapittel 6.2.2. I figur 6.10 vises de to replikatene sammen med de andre målte seriene. De to replikatene er markert i blått og rødt mens de andre er gule. Man kan se at replikatene ligger på linje, men de er ikke helt oppå hverandre.



Figur 6.9: Sammenligning av to replikate måleserier av mid/mid.



Figur 6.10: sammenligning av to replikate måleserier (rød og blå) sammen med resten (gul).

6.2.2 Feilkilder for NIR-spektre

Noen av replikatene av samme prøve hadde stor spredningseffekt, mens andre hadde ingen. Disse prøvene var laget på akkurat samme måte hver gang. Denne feilkilden kan være fra instrumentet. Forbehandlingsmetoden MSC ble brukt for å komme rundt spredningseffekten. Tiden det tok før blandingen var laget til måleserien begynte kunne variere litt ut i fra hvor lang tid det tok for piperazin til å løse seg skikkelig opp. Temperaturen ved starten av måleseriene varierte litt også (kapittel 6.3).

For replikatene var det tydelige ulikheter. I den ene måleserien er det stor forskjell fra første spekter til spekteret tatt opp etter 5 minutter. Forskjellen er mest sannsynlig grunnet CO₂-strømning. Regulatoren på gass-sylinderen fungerte ikke som den skulle og derfor var

strømningen CO₂ vanskelig å regulere. Regulatoren viste heller ingen informasjon om strømningshastighet. Dette gjorde det først og fremst vanskelig å få strømningsene til å bli like i starten av hver måleserie, men strømningsen var ikke helt stabil underveis i måleserien heller. Utfelling dannet et belegg på glasspipetten hvor CO₂ strømmet ut. Dette kan ha endret åpningen og dermed påvirket boblingen.

6.3 Målinger av temperatur

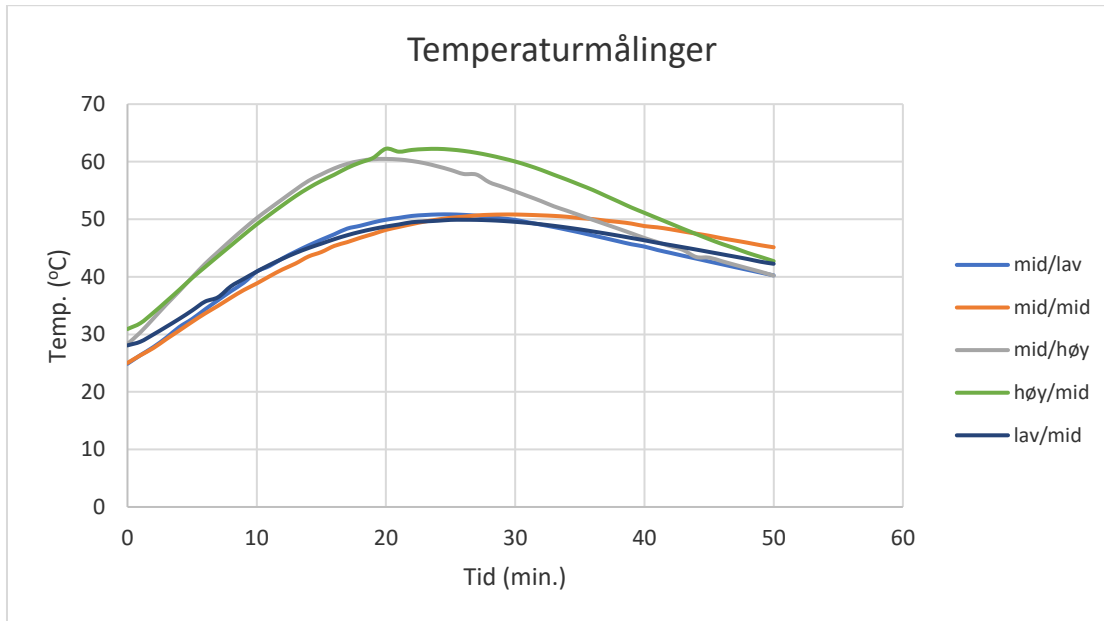
Temperaturendringer i løpet av en måleserie kan si noe om omfanget til reaksjonen som skjer. Det kan antas at prøver som gir store temperaturendringer også absorberer mye CO₂. Videre kan temperaturmålinger gi ytterlig informasjon om prøvene. For eksempel gav blandingsene med høy konsentrasjon av AMP utfelling når de falt under en viss temperatur. Man vil gjerne holde temperaturen i disse blandingsene høyere enn dette punktet siden utfelling gjør prøvene vanskelige å jobbe med. I en prosessammenheng vil utfelling danne belegg i tankene og tette rør. NIR-spektre er også temperatursensitive. Ved å overvåke temperatur i måleseriene kan dette relateres til endring i NIR-spektrene.

Temperaturen ble målt kontinuerlig hvert minutt i 50 minutter for seriene beskrevet i tabell 6.2. Her vises starttemperaturen, slutttemperaturen og maks temperatur. Ved hvilken tid makstemperaturen oppnås vises i figur 6.13. Starttemperaturen burde ideelt sett startet på samme sted for alle seriene for en enklere sammenligning, men noen av prøvene fikk utfelling når de falt under en viss temperatur. Prøvene som gav mest utfelling var høy/mid og mid/høy.

Tabell 6.2: Temperaturmålinger

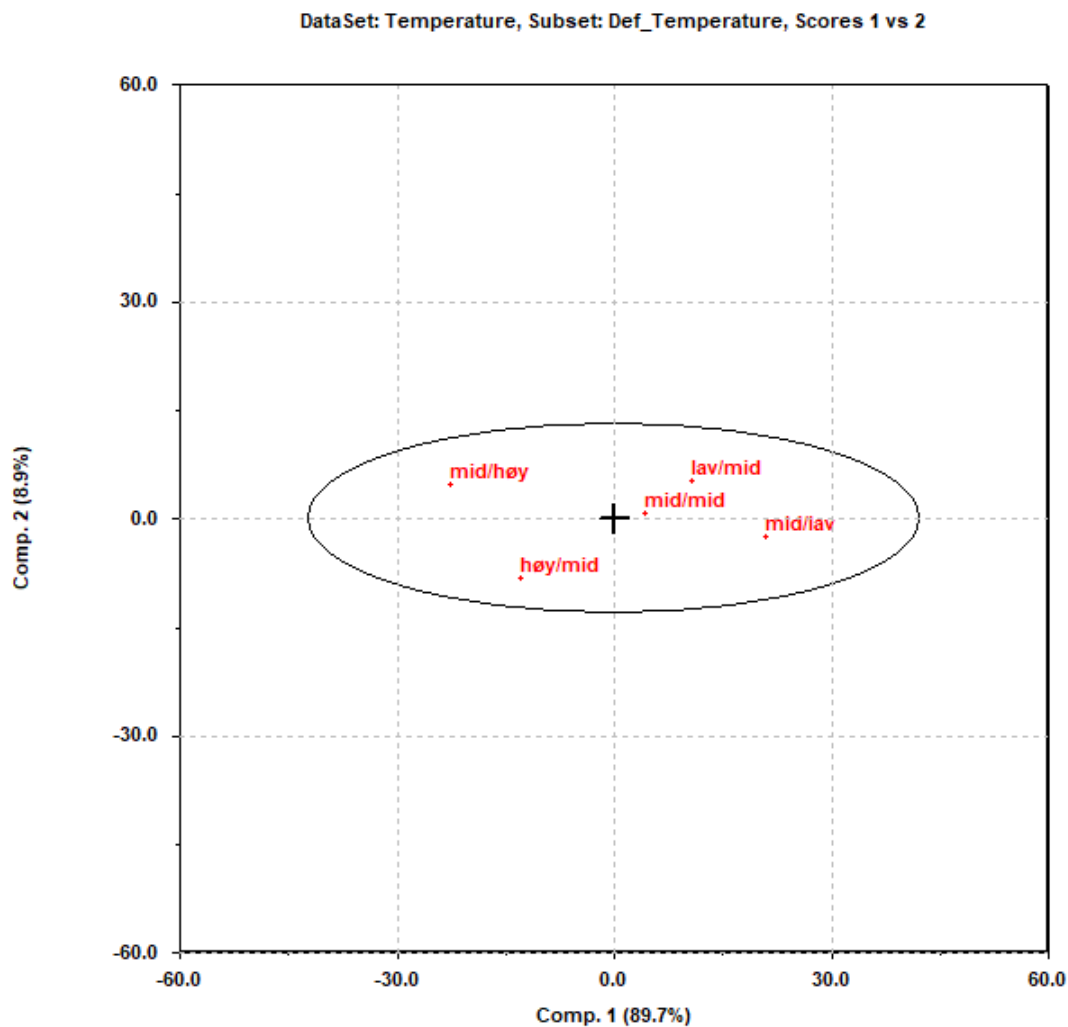
	Temp. start (°C)	Temp. maks (°C)	Temp. slutt (°C)
Lav/mid	28,08	49,91	42,26
Mid/lav	25,03	50,82	45,13
Mid/mid	24,89	50,84	40,24
Mid/høy	28,32	60,48	40,21
Høy/mid	30,92	61,88	42,72

I figur 6.11 kommer det fram at blandinger med høyest total konsentrasjon av løsningsmiddel gir de høyeste temperaturene. Dette gir mening, siden flere aminer fører til flere reaksjoner og dermed høyere temperatur.



Figur 6.11: Temperaturmålinger for enkelte prøver.

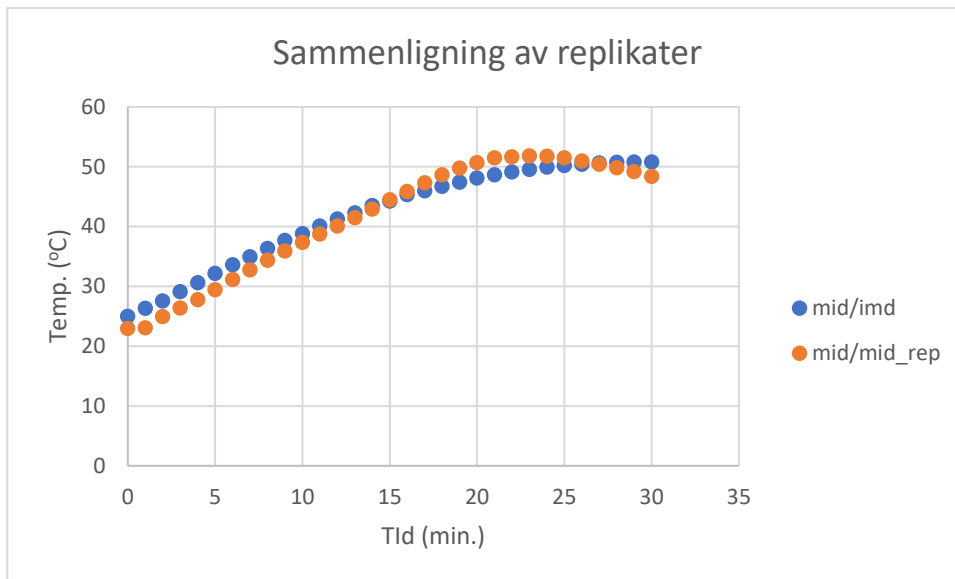
En PCA ble utført på temperaturmålingene. Før PCA ble dataene objektsentrerte, siden de hadde forskjellige starttemperaturer. I figur 6.12 vises det en tydelig inndeling for de forskjellige nivåene hvor for eksempel mid/lav er antikorrelert med mid/høy og lav/mid er antikorrelert med høy/mid. Prøvene med nivå høy/mid og mid/høy er prøvene som ligger lengst unna de andre. Dette kan observeres i figur 6.11 også, hvor det er disse prøvene som skiller seg mest ut fra de andre.



Figur 6.12: PCA på temperaturmålingene

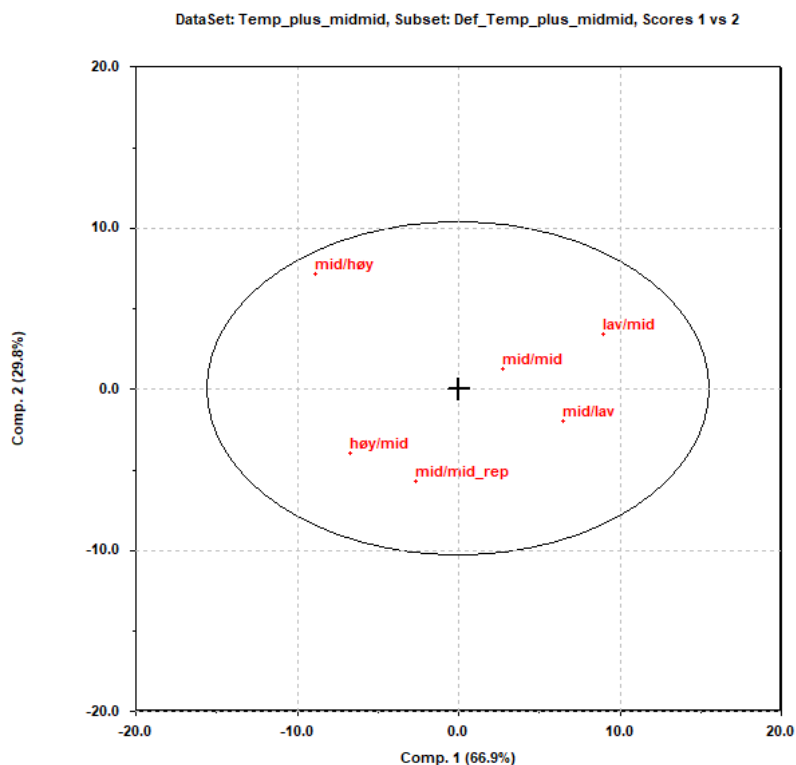
6.3.1 Replikatomålinger av temperatur

En replikat av prøven mid/mid ble laget. Temperaturmålinger ble gjort hvert minutt i 30 minutter under innblanding. Figur 6.13 viser tydelige forskjeller på disse. Replikatet når toppunktet tidligere enn den originale prøven. Dette tyder på at reaksjonen skjer fortere. Det kan være fordi strømming CO₂ var forskjellige. Dette er en feilkilde som også gav utslag i replikatmålinger av NIR-spektre (kapittel 6.2.2).



Figur 6.13: Kontinuerlige mål av temperatur for mid/mid og replikat.

En PCA ble gjort for alle målingene av temperatur i tillegg til replikatserien. Forskjellen mellom replikatene kommer tydelig fram i skåreplottet (figur 6.14). Ideelt sett burde mid/mid og mid/mid_rep ligge i nærheten av hverandre, men i skåreplottet er de såpass forskjellige at mid/mid_rep ligger nærmere en helt annen prøve.



Figur 6.14: Skåreplott av temperaturmålene i tillegg til replikat.

6.3.2 Feilkilder for temperaturmålinger

Starttemperaturen for alle målingene burde vært like for å kunne sammenligne dem på en best mulig måte. Forbehandlingsmetoden objektsentrering hjalp med dette problemet. Noen av prøvene ble stående for å oppnå ønskelig temperatur før innbobligen begynte. På denne tiden kan fordamping ha forekommet.

Høy/høy var prøven med lavest endring i tetthet selv om trenden viste at høye konsentrasjoner av aminer gav store endringer. Avviket kan skyldes unøyaktige målinger på grunn av viskositeten i denne prøven. Det kan også være at mengden aminer ble for stor i forhold til hva som er gunstig for absorpsjon av CO₂. Denne prøven burde lages på nytt for å sjekke om feilen ligger i effektiviteten av aminene eller feil grunnet viskositet.

Replikatomålingene viste tydelige forskjeller. I replikatet ble topptemperatur nådd tidligere i måleserien. Dette er en indikasjon på at reaksjonen skjedde fortere. Dette kan være grunnet avdamping før måleseriene, men er mest sannsynlig grunnet forskjell i strømming CO₂.

Måleserier hvor temperaturen hadde blitt holdt stabilt via for eksempel et vannbad hadde gitt informasjon på hvor mye temperaturen faktisk påvirker NIR-spektre. I forhold til en industriell prosess ville dette også vært mer relevant.

6.4 Målinger av masse

Endring i masse under innbubling er det viktigste aspektet når det gjelder hvilket blandingsforhold som absorberer mest CO₂. All økning i vekt vil være forårsaket av CO₂ siden det er det eneste som blir tilført. Tabell 6.3 viser vekten ved start og slutt i tillegg til endring. Vekten av begerglasset er trukket fra disse verdiene.

Tabell 6.3: Målinger av vekt

	Startvekt (gram)	Sluttvekt (gram)	Endring (gram)
Lav/mid	243,17	270,49	27,32
Mid/lav	250,30	278,58	28,28
Mid/mid	250,22	280,28	30,06
Mid/høy	241,68	274,74	33,06
Høy/mid	248,19	282,07	33,88

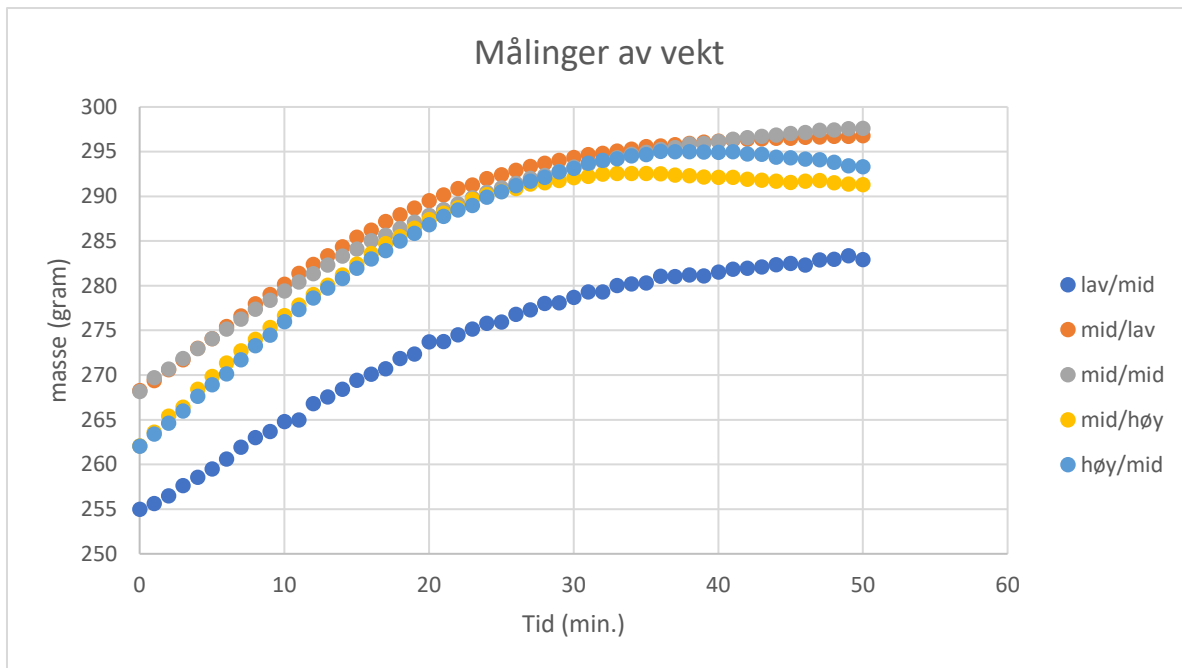
Det ser ut til å være mid/høy og høy/mid som absorberer mest CO₂. Dette er også prøvene som inneholder høyest konsentrasjon av løsningsmidler (piperazin + AMP). Det vil derfor være flere molekyler som kan reagere med CO₂ enn i de andre prøvene. I et økonomisk perspektiv vil det være mer gunstig å se hvilken prøve som tar opp mest CO₂ per løsning, siden stoffene, særlig AMP er kostbare. CO₂ per løsning er kjent som «loading» og representeres med symbolet α . I tabell 6.4 vises informasjon om antall mol i løsningen.

Tabell 6.4 Antall mol i en 250 mL løsning

	Mol piperazin	Mol AMP	Mol CO ₂	Mol CO ₂ /mol aminer	α (mol CO ₂ /kg løsning)
Lav/mid	0,250	0,750	0,621	0,621	2,484
Mid/lav	0,375	0,625	0,643	0,643	2,572
Mid/mid	0,375	0,750	0,683	0,607	2,732
Mid/høy	0,375	0,875	0,751	0,601	3,004
Høy/mid	0,500	0,750	0,770	0,616	3,080

I tabell 6.4 vises det tydelig at α øker når konsentrasjonen av aminer øker. Mol CO₂/mol aminer viser effektiviteten til aminene. For mid/lav er verdien mistenkelig høy i forhold til gjennomsnittet 0,617 og standardavviket 0,00725. området dannet av tre standardavvik over og under gjennomsnittet skal inneholde rundt 99,7% av alle observasjoner i et normalfordelt datasett. Verdien for mid/lav er ikke innenfor dette området. Derfor kan det vurderes å utføre replikater og signifikanstester for denne verdien. Hvis verdiene for mol CO₂/mol aminer kan antas å være like vil valg av blandingsforhold kunne bli gjort ut ifra hva som er mest gunstig for prosessanlegget siden absorpsjonen av CO₂ per amin er like i alle prøvene.

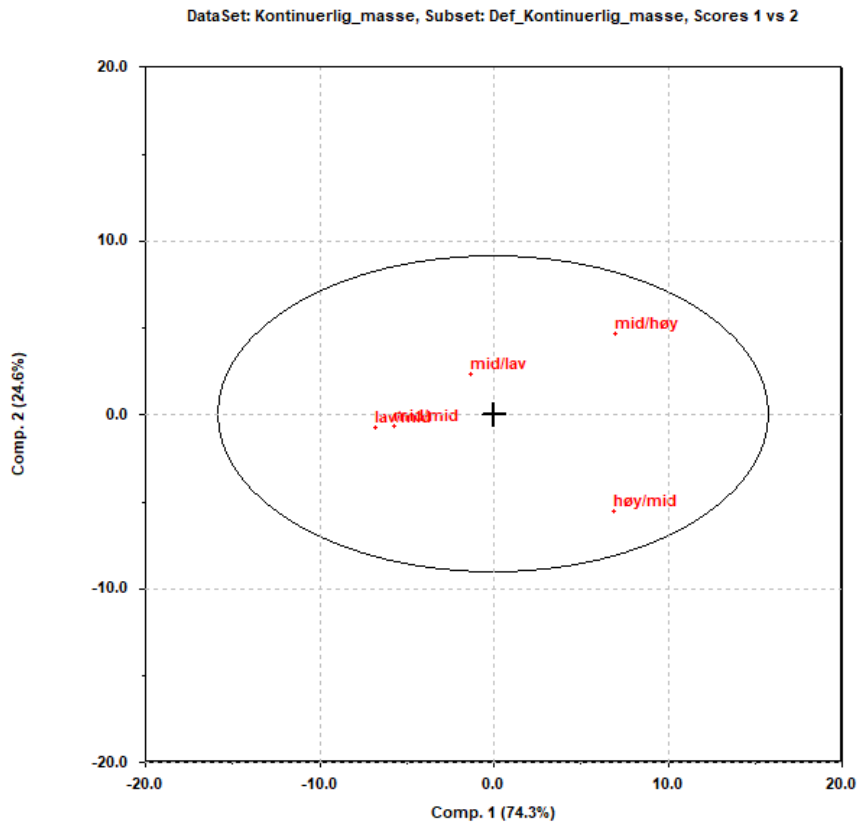
Figur 6.15 viser de kontinuerlige målene. Disse ble målt hvert minutt i 50 minutter. I figuren vil startmassen være forskjellig fra tabellen siden massen vist i figuren er med plastfilm, NIR-sonde, termometer og CO₂-slange i begerglasset. Endring i stigningstall for hver serie kan tolkes som at reaksjonen avtar. Når den flates ut er reaksjonen ferdig. For de seriene hvor massen begynner å avta er dette effekten av at CO₂ og vann som fordamper fra løsningen. Prøvene som er mest påvirket av dette er høy/mid og mid/høy. Dette samstemmer med mistanken om avdamping basert på startvekten til de samme prøvene.



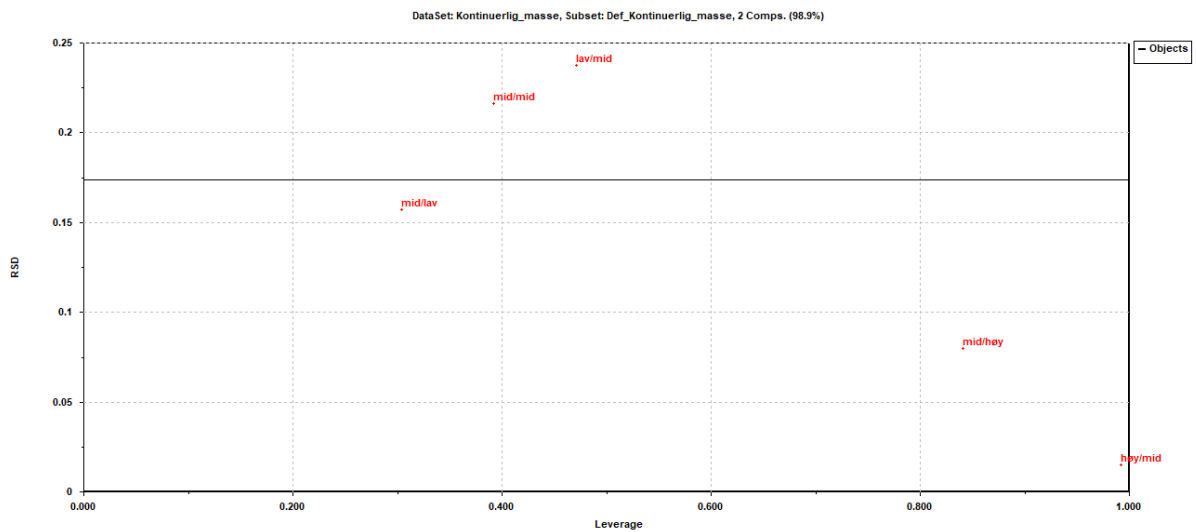
Figur 6.15: Kontinuerlig endring av masse.

Forskjellige blandingsforhold av piperazin og AMP har blitt studert av Clossman et al. [6]. I artikkelen er også en blanding med 3M AMP og 2M piperazin (høy/mid) testet, og vises til å være en av blandingene som absorberer mest CO₂. I artikkelen absorberer denne blandingen over 4 mol CO₂ per kg løsning. Tabell 6.6 viser at eksperimentet i denne oppgaven gav et resultat på 3,08 mol CO₂ per kg løsning. Årsaken til at resultatet i denne oppgaven er dårligere kan være fordi utstyret brukt i artikkelen er mer spesialisert. Likevel viser artikkelen at 5 M MEA kun absorberer 2,5 mol CO₂ per løsning.

En PCA ble utført på de kontinuerlige målingene av massen. I skåreplottet (figur 6.16) ligger høy/mid og mid/høy lengst unna origo, som tilsier at disse bidrar mye til modellen. En nærmere undersøkelse gjøres ved å plote RSD mot leverage (figur 6.17). Her kommer det tydeligere fram at disse to har stor påvirkning og bidrar mye til modellen.



Figur 6.16: PCA av kontinuerlige mål av masse.



Figur 6.17: RSD vs. Leverage for kontinuerlige mål av masse.

6.4.1 Feilkilder i mål av masse

Tettheten før innbobligen i tabell A.2 er ikke veldig forskjellig fra 1 gram/cm³. Derfor burde alle startmassene være rundt 250 gram siden volumet i starten for alle prøvene er 250 mL. Avvik fra dette betyr at noe av massen har fordampet. De største avvikene til dette er mid/høy og lav/mid.

Når komponentene blandes sammen i forskjellige blandingsforhold skapes en eksoterm reaksjon. Ut i fra konsentrasjonene til komponentene ble forskjellige temperaturer oppnådd. Blandinger med høye konsentrasjoner av aminer fikk en høyere temperatur. Dette medførte at de måtte vente lengre for at temperaturen skulle stabilisere seg før innbobligen. I løpet av tiden de måtte vente pågikk fordamping. Siden temperaturen var høyere i tillegg til at de måtte vente lengre ville disse prøvene være mer utsatt for fordamping enn de andre. Dette vises i figur 6.17, hvor prøvene som fikk negativ endring i masse er de samme prøvene i figur 6.11 som fikk høyest temperatur.

7. Konklusjon

I denne oppgaven ble absorpsjon av CO₂ i forskjellige blandingsforhold av en vannbasert løsning av piperazin og AMP testet. CO₂ ble boblet gjennom løsningen samtidig som NIR-spektre, temperatur og masse ble målt. Tettheten ble estimert ved å veie 15 mL prøve før og etter innbubling.

Målingene av NIR-spektre viste at toppene som representerer NH₂-grupper forsvinner utover måleseriene. Dette er en tydelig indikasjon på at en reaksjon skjer hvor disse gruppene forsvinner gradvis. Dette stemmer med reaksjonsligningene beskrevet i kapittel 2.2, hvor NH₂-grupper reagerer og danner NHCOO⁻. PCA av NIR-spektrene viste tydelige grupperinger for de forskjellige blandingsforholdene.

Målingene av tetthet viste at endring i tetthet før og etter innbubling varierte med hvilket blandingsforhold det var. Hvis endring i tetthet kan relateres til hvilket blandingsforhold som hadde best absorpsjon vil prøvene med høye nivåer gi best resultat, med unntak av høy/høy. Denne prøven viste lavest endring i tetthet av alle prøvene selv om trenden viste at denne prøven burde vært en av de med størst endring. Dette kan være fordi konsentrasjonen av aminer overgår det som er optimalt for absorpsjon av CO₂. Det forekom også vanskeligheter med testing av denne prøven grunnet høy viskositet. Denne prøven burde bli nærmere undersøkt.

Målingene av temperatur gav informasjon om når utfelling forekom og hvilke prøver som gav kraftigst reaksjon under innbubling. Blandingsforhold med høye nivåer, spesielt av AMP, gav utfelling ved en høyere temperatur enn de andre. Utfelling er generelt sett ikke ønskelig fordi det danner belegg, tetter rør og kan ødelegge deler av industrielle prosesser. Analyser blir også påvirket av utfelling. For eksempel er det vanskelig å måle nøyaktige volum med fullpipette når åpningen tettes av belegg. I tillegg dannet det seg belegg rundt åpningen på pipetten hvor CO₂ strømmet ut, som gjorde at boblingen ikke var helt stabil. Under innbubling ble temperatur målt kontinuerlig. PCA av de kontinuerlige temperaturmålingene viste tydelige korrelasjoner og antikorrelasjoner mellom prøver. Prøvene som gav størst endring i temperatur var høy/mid og mid/høy. Dette samstemmer med hvor det var størst endring i tetthet.

Målingene av masse viste avdamping i prøvene før innbubling. Prøver med høye konsentrasjoner av AMP var sterkest påvirket av dette. De kontinuerlige målene av massen viste hvor mye CO₂ som ble absorbert hvert minutt. Prøvene som absorberte mest CO₂ per løsningsmiddel var høy/mid og mid/høy. Avdamping forekom også under innbubling. Dette vises i de kontinuerlige målene ved at massen begynte å avta etter absorpsjonen var ferdig. Prøvene som var mest preget av avdamping var også prøvene som viste størst temperaturendring. En høy temperatur kan ha skyld i at disse prøvene fordampet mest. En PCA ble utført på de kontinuerlige målene. Høy/mid og mid/høy hadde sterkest påvirkning på modellen.

De fleste målingene i denne oppgaven peker mot at blandinger med høye konsentrasjoner av løsningsmidler gir best absorpsjon av CO₂. Dette stemmer med andre vitenskapelige artikler som har utført tester på de samme blandingsforholdene. Hvis det viser seg at mid/høy og høy/mid ikke gir en signifikant forskjell vil høy/mid være den optimale rent økonomisk. AMP er dyrere enn piperazin, så lavest mulig konsentrasjon av AMP er å foretrekke. Med høye konsentrasjoner av aminer kommer også utfordringer som høy viskositet og utfelling ved høyere temperaturer. Dette kan medføre belegg og tette rør i et prosessanlegg. Hvis et blandingsforhold med lavere konsentrasjoner av aminer blir valgt vil det kreve høyere volum med løsning for samme effekt.

De største feilkildene var variasjon i strømming av CO₂ og avdamping. Disse feilkildene gjorde store preg på replikatprøvene. Ingen av dem var tilstrekkelig like. Strømming av CO₂ gav store endringer i hvor fort absorpsjonen skjedde. Dette kom tydelig fram på NIR-spektrene, temperaturmålingene og massen. Effekten av avdamping kom fram i mål av tetthet og mål av masse.

7.1 Videre arbeid

Prøvene kunne blitt testet med andre analysemetoder som infrarød spektroskopi, kromatografi og titrering for å danne et bedre bilde på hvor mye CO₂ som ble absorbert og hva annet som skjedde i løpet av innboblingen. Ved flere tester av denne blandingen burde feilkildene elimineres. Det viktigste er å kunne boble inn CO₂ med konstant strømming. Det kan også være lurt å gjøre systemet så lukket som mulig for å unngå avdamping av vann. For å bedømme hvor mye vann som går med CO₂ ut av systemet kunne tester av gassen før og etter vært interessante. Videre burde blandingen testes med røykgass istedenfor ren CO₂. Målinger av serier hvor temperaturen holdes stabilt via for eksempel vannbad hadde også vært interessant.

REFERANSER

1. The Global CCS Institute (2014). Overview of CO₂ capture processes. [bilde fra internett]. Hentet april 2018:
<https://hub.globalccsinstitute.com/publications/brazilian-atlas-co2-capture-and-geological-storage/co2-capture-and-separation>
2. Peter Folger: Carbon Capture (2013). A Technology Assessment. *Congressional Research Service*, 7-5700.
3. Patricia Luis (2016). Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination*, vol. 380, s. 93-99.
4. Roongrat Sakwattanapong, Adisorn Aroonwilas, Amornvadee, Veawab (2009). Reaction rate of Reaction rate of CO₂ in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modelling. *Energy Procedia*, vol. 1, s. 217-224.
5. Peter Brúder, Hallvard F. Svendsen (2012). Capacity and kinetics of solvents for post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia*, vol. 23, s. 45-54.
6. Fred Clossman, Thu Nguyen, Gary T. Rochelle (2009). MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture. *Energy Procedia*, vol. 1, issue 1, s. 1351-1357.
7. Le Li, Alexander K, Voice, Han Li, Omkar Namjoshi, Thu Nguyen, Yang Du, Gary T, Rochelle (2013). Amine blends using concentrated piperazine. *Energy Procedia*, vol. 37, s. 353-369.
8. National Center for Biotechnology Information (i.d.) PubChem Compound Database. Hentet mai 2018:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4837>

9. Arlinda F. Ciftja, Ardi Hartono, Eirik F. da Silva, Hallvard F. Svendsen (2011). Study of carbamate stability in the AMP/CO₂/H₂O system from ¹³C-NMR spectroscopy. *Energy Procedia*, vol. 4, s. 614-620.
10. Yuli Artanto, James Jansen, Pauline Pearson, Graeme Puxty, Aaron Cottrell, Eirik, Meuleman, Paul Feron (2014). Pilot-scale evaluation of AMP/PZ to capture CO₂ from flue gas of an Australian brown coal-fired power station. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 20, s. 189-195.
11. Alexandr Kachko, Leen V. van der Ham, Leon F. G. Geers, Arjen Huizinga, Alexander Rieder, Mohammad R. M. Abu-Zahra, Thijs J. H. Vlugt, Earl L. V. Goetheer (2015). Real-Time Process Monitoring of CO₂ Capture by Aqueous AMP-PZ Using Chemometrics: Pilot Plant Demonstration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, issue 21, s. 5769-5776.
12. National Center for Biotechnology Information (i.d.) PubChem Compound Database. Hentet mai 2018:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11807>
13. Khan academy (i.d.). Light: Electromagnetic waves, the electromagnetic spectrum and photons. Hentet april 2018:
<https://www.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>
14. Nasa's Imagine the Universe (i.d.). The electromagnetic spectrum from lowest energy/longest wavelength (at the top) to highest energy/shortest wavelength (at the bottom) [bilde fra internett]. Hentet april 2018:
<https://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>

15. J. Michael Hollas (2004). *Modern Spectroscopy, Fourth edition*. John Wiley and sons, Ltd.
16. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2007). *Principles of Instrumentation Analysis, Sixth Edition*. David Harris.
17. Greg Burns (i.d.). [bilde fra internett uten navn]. Hentet april 2018: <https://www.quora.com/How-was-molecular-geometry-discovered>
18. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz (2001). *Introduction to spectroscopy, third edition*. Brooks/Cole Thomson learning.
19. W. Plugge, C. Van der Vlies (1992). The use of near infrared spectroscopy in the quality control laboratory of the pharmaceutical industry. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, vol. 10, s. 797-803.
20. Gabriele Reich (2005). Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 57, s. 1109-1143.
21. Tutorvista (i.d.). White Light Through a Prism. [bilde fra internett]. Hentet april 2018: <https://www.tutorvista.com/physics/dispersion-of-white-light>
22. R. Nordtvedt, F. Brakstad, O. M. Kvalheim, T. Lunstedt (1996). *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*, Tidsforlaget Kjemi AS.
23. Analytical Methods Committee, AMCTB no 55 (2013). *Experimental design and optimisation (4): Plackett-Burman designs*, RSCPublishing.

24. Torbjorn Lundstedt, Elisabeth Seifert, Lisbeth Abramo, Bernt Thelin, Åsa Nystrom, Jarle Pettersen, Rolf Bergman (1998). Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 42, s. 3-40.
25. George E. P. Box, J. Stuart Hunter, William G. Hunter (2005). Statistics and Experimenters: Design. *Innovation and Discovery, second edition*, Wiley.
26. Zhi-Min Zhang, Shan Chen and Yi-Zeng Liang (2010). Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst*, vol. 135, s. 1138-1146.
27. Åsmund Rinnan, Frans van den Berg, Søren Balling Engelsen (2009). Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends in analytical chemistry*, vol. 28, no. 10, s. 1200-1221.
28. Nils Kristian Afseth, Achim Kohler (2012). Extended multiplicative signal correction in vibrational spectroscopy, a tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 117, s. 92-99.
29. James N. Miller, Jane C. Miller (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Sixth Edition*, Pearson.
30. Rasmus Bro, Age K. Smilde (2014). Principal component analysis. *Analytical Methods*, vol 6, s. 2812-2831.
31. Roy L. Tranter (2000). *Design and Analysis in Chemical Research*. Sheffield Academic Press Ltd.

APPENDIKS

Appendiks A – Målinger av tetthet

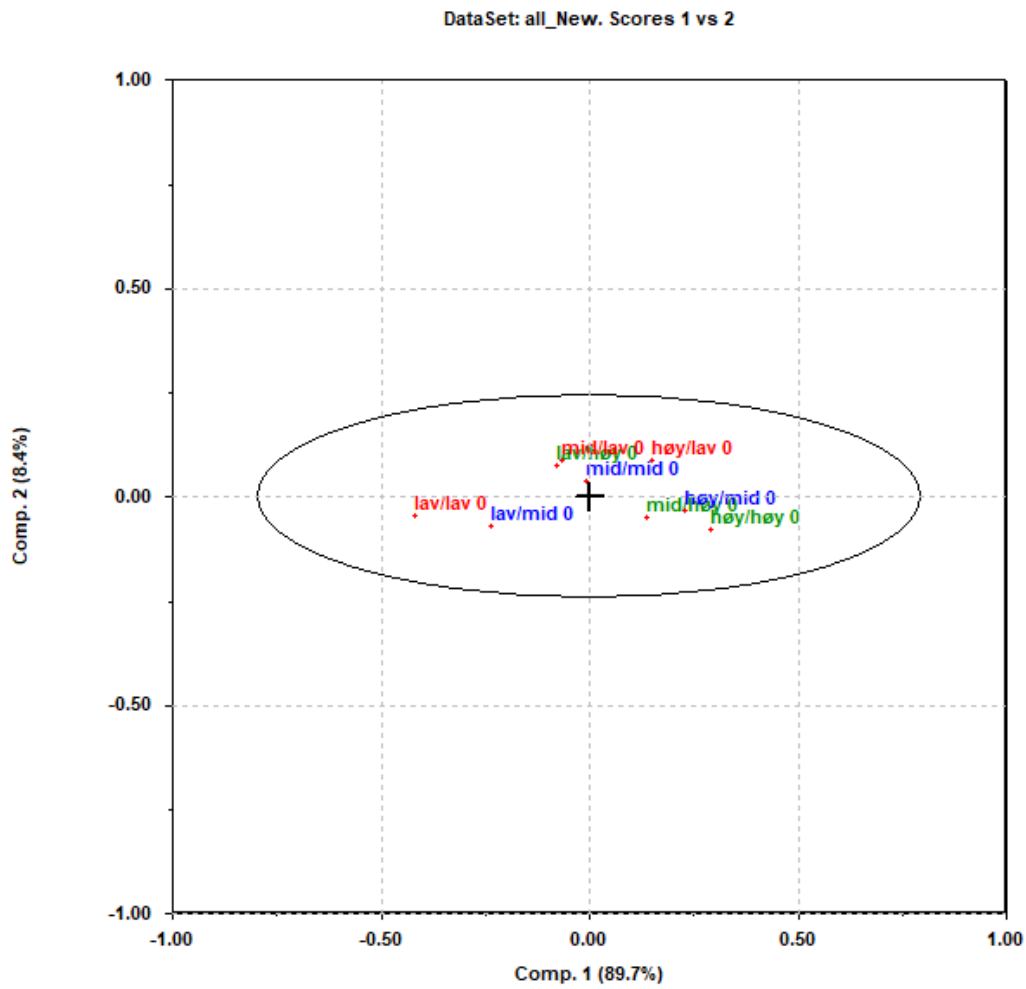
Tabell A.1 Rådata av vekten til 15 mL prøver før og etter bobling

		Replikat 1 (gram)	Replikat 2 (gram)	Replikat 3 (gram)
Lav/lav	Før	28,7788	28,7338	28,8048
	Etter	30,2944	30,2883	30,3443
Lav/mid	Før	28,871	28,7958	28,8873
	Etter	30,3743	30,3952	30,4194
Lav/høy	Før	28,7779	28,7478	28,7824
	Etter	30,4606	30,3517	30,432
Mid/lav	Før	28,8316	28,874	28,8512
	Etter	30,5221	30,5282	30,5791
Mid/mid	Før	28,8351	28,7754	28,8194
	Etter	30,4979	30,5199	30,5296
Mid/høy	Før	28,8271	28,8061	28,8469
	Etter	30,5852	30,8867	30,6511
Høy/lav	Før	28,8823	28,8293	28,8598
	Etter	30,7423	30,7593	30,7785
Høy/mid	Før	28,8496	28,7981	28,8432
	Etter	30,6851	30,6772	30,7312
Høy/høy	Før	29,2417	29,1681	29,2679
	Etter	30,7107	30,626	30,7276

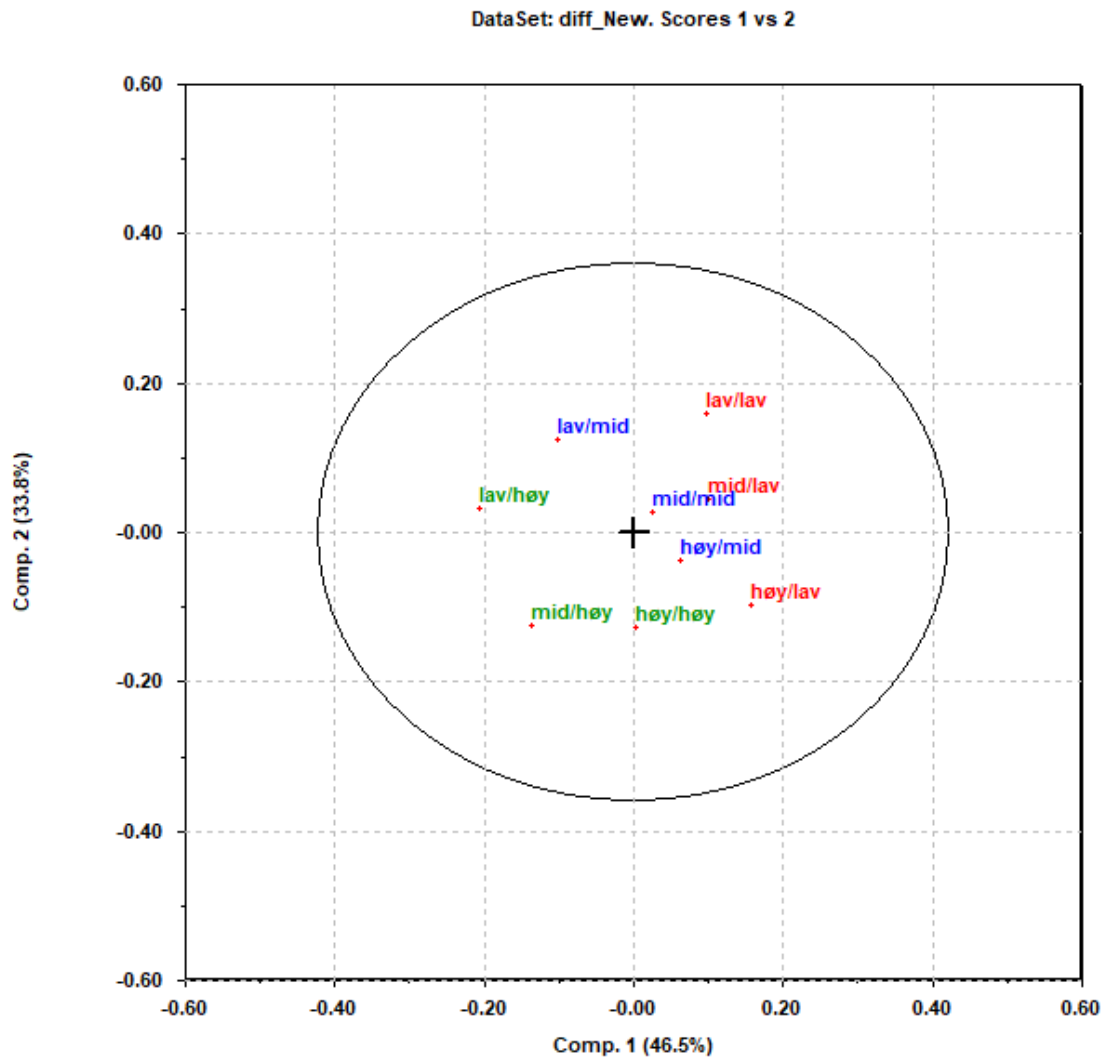
Tabell A.2: Tettheten til prøvene

		Replikat 1 (gram/mL)	Replikat 2 (gram/mL)	Replikat 3 (gram/mL)	St.avvik
Lav/lav	Før	0,9940	0,9942	0,9954	0,0006
	Etter	1,0950	1,0978	1,0980	0,0014
Lav/mid	Før	1,0001	0,9983	1,0009	0,0011
	Etter	1,1004	1,1049	1,1030	0,0018
Lav/høy	Før	0,9939	0,9951	0,9939	0,0006
	Etter	1,1061	1,1020	1,1039	0,0017
Mid/lav	Før	0,9975	1,0035	0,9985	0,0026
	Etter	1,1102	1,1138	1,1137	0,0017
Mid/mid	Før	0,9978	0,9969	0,9964	0,0006
	Etter	1,1086	1,1132	1,1104	0,0019
Mid/høy	Før	0,9972	0,9990	0,9982	0,0007
	Etter	1,1144	1,1377	1,1185	0,0102
Høy/lav	Før	1,0009	1,0005	0,9991	0,0008
	Etter	1,1249	1,1292	1,1270	0,0018
Høy/mid	Før	0,9987	0,9985	0,9980	0,0003
	Etter	1,1211	1,1237	1,1238	0,0012
Høy/høy	Før	1,0249	1,0231	1,0263	0,0013
	Etter	1,1228	1,1203	1,1236	0,0014

Appendiks B – PCA av NIR-spektre. Nivå av AMP er kodet med samme farge



Figur B.1: Skåreplott for første spekter i hver serie. Nivå AMP er kodet med samme farge.



Figur B.2: Skåreplott for differansespektrene. Nivå AMP er kodet med samme farge.