

Masteroppgave i prosesseteknologi

Multivariat analyse av CO₂-absorpsjon ved bruk av
ulike aminblandingsforhold



Øyvind Brandtzæg

Kjemisk institutt
Universitet i Bergen

3. juni 2019

Anerkjennelser

Først vil jeg takke min interne veileder Bjørn Grung, ved *kjemisk institutt* som har gitt meg god hjelp og oppfølging gjennom hele masteroppgaven. Hans kunnskap og pedagogiske evner har vært uerstattelige. Jeg vil også takke Egil Nodland som har gitt meg god oppfølging på laboratoriet.

Jeg vil rette en stor takk til *Technology Centre Mongstad* for å gi meg tillatelse til å skrive denne masteroppgaven. Jeg setter også stor pris på at Audun Drageset har tatt seg god tid til å følge opp oppgaven.

I tillegg vil jeg takke alle mine medstudenter som har bidratt med et godt arbeidsmiljø, motivasjon og noen å diskutere både fagrelevante spørsmål og annet med.

Mest av alt vil jeg takke familien min som alltid har tro på meg og som motiverer meg til å fortsette med det jeg brenner for. Jeg vil særlig takke Ragnhild Brekke som har hjulpet meg med det skriftlige arbeidet.

Øyvind Brandtzæg

Sammendrag

Denne masteroppgaven er en samarbeidsoppgave mellom Universitet i Bergen og Technology Centre Mongstad (TCM). Hensikten med masteroppgaven er å opparbeide kunnskap til én metode som kan separere CO₂ fra det fossile avfallet, røykgass, i olje- og gassnæringen. Metoden CO₂-absorpsjon ble brukt, som er en metode hvor kjemisk reaksjon mellom et absorbentmiddel og CO₂ oppstår. Absorbentmiddelet var væskeblandinger av aminene AMP og piperazin fortynnet i vann. Forsøkene ble utført ved bruk av fem ulike blandingsforhold gitt av TCM, som inneholdt 38-43% aminkonsentrasjon. Målet med masteroppgaven var å finne det mest ideelle blandingsforholdet i absorbentmiddelet, som kunne absorbere mest CO₂. Forsøk ble gjennomført hvor mengden CO₂ absorbert ble målt for hvert blandingsforhold. Et viktig delmål var å finne kjennetegn på når absorbentmiddelet nådde CO₂-metningsgraden.

Konklusjonene i denne masteroppgaven baseres på to responsmålinger, der den ene veier CO₂-mengden og den andre måler CO₂-konsentrasjonen. Det var stor korrelasjon mellom disse to responsene. Resultatene fra forsøkene med de fem blandingsforholdene ble fremstilt på ulike måter, hvor både den maksimale responsverdien og verdier ved bestemte tilsetningstider ble sammenlignet. Det ble laget PLS-modeller for å predikere responsverdiene der to infrarød (IR)-spektroskopi instrumenter ble brukt som variabler. Felles for alle fremstillingene var at det var liten forskjell mellom blandingsforholdene, og piperazin var mer signifikant enn AMP i blandingen. Blandingsforholdet middels/høy (AMP/piperazin), som kjennetegnes med at den har stor aminmengde, ble funnet til å være det mest ideelle. IR-spektroskopiene ble brukt som et estimat på når absorbentmiddelet når sitt metningspunkt. Basert på dette kan man benytte IR-målinger i fullskalaanlegget på TCM, i stedet for å gjøre to responsmålinger, som både er både tids- og ressursbesparende.

Abstract

This Master Thesis is a collaboration between the University of Bergen and Technology Centre Mongstad (TCM). The purpose of this Master Thesis is to acquire knowledge of a method where CO₂ can be separated from the flue gas in the oil and gas industry. CO₂-absorption is a method where a chemical reaction occurs between an absorbent and CO₂. The absorbent was a liquid mixture of the amines AMP and piperazine diluted in water. The experiments were executed by use of five different mixtures containing 38-43% amine concentration. The mixtures were given by TCM. The main goal with the Master Thesis was to find the most ideal mixture for the absorbent, where the most CO₂ could be absorbed. Experiments were performed where the amount of absorbed CO₂ was measured for each mixture. An important subgoal was to find characteristics for when the absorbent reached the CO₂ saturation point.

The conclusions in this Master Thesis are based on two outputs, one where the amount of CO₂ is weighted and the other where the product's CO₂-concentration is measured. The two outputs were found to be correlated. The results from the experiments with the five different mixtures were visualised in different ways, comparing the maximum output and the output at different times-of-addition. In order to predict the output, PLS-models were created by use of two different IR-spectroscopy instruments as input variables. More or less no deviation was seen between the mixtures, and the piperazine was found to be more significant than AMP. The mixture mid/high (AMP/piperazine), characterised by its great amine content, was found to be the most ideal mixture. IR-spectroscopy was used as an estimate for when the absorbent reaches its saturation point. Hence, IR-measurements can be used in TCM's full scale plant instead of performing two output measurements. It is both resource- and time saving to perform IR-measurements compared to making the two output

measurements.

Innhold

1	Introduksjon	1
1.1	TCM	3
2	CO₂-absorpsjon	4
2.1	CO ₂ -fangst ved etter-forbrenningsprosessen	5
2.2	Ulike typer absorbenter	7
2.2.1	Kjemiske likevekter	7
2.2.2	Aminer	8
3	Infrarød stråling	11
3.1	Beers lov	12
3.2	NIR-spektroskopi	12
3.3	MIR-spektroskopi	13
4	Multivariat analyse	15
4.1	Sammenheng mellom variabler	15
4.1.1	Randomisering	15
4.1.2	Korrelasjon	15
4.1.3	Residualer	15
4.2	Latente variabler	16
4.2.1	PLS	16
4.3	Forbehandling	17
5	Resterende instrumenter	19
5.1	Varmekapasitet	19
5.2	CO ₂ bestemmelse med Total uorganisk karbon (TIC)-analysator . . .	19
5.3	Total alkalitet	20

5.4	Amin konsentrasjon med GC-FID	21
6	Eksperimentelt	22
6.1	Programvare	22
6.2	Kjemikalier	23
6.3	Laboratoriearbeid	25
6.3.1	Lage absorbentmiddel og tilsette CO ₂	25
6.3.2	Sammenligne relative varmekapasitet	28
6.3.3	TCM-analysene	28
6.3.4	NIR-målinger	28
6.3.5	MIR-målinger	29
7	Resultater og Diskusjon	32
7.1	Laging av prøver	33
7.2	Temperaturprofil og Varmekapasitet	40
7.2.1	Sammenligne blandingsforholdenes relative varmekapasitet . .	40
7.2.2	Absorbentmiddelets temperaturprofil	41
7.3	Masse CO ₂ -absorbent	42
7.3.1	Den maksimale CO ₂ -absorpsjonen til de fem blandingsforholdene	42
7.3.2	CO ₂ -absorbent over tid	44
7.3.3	PLS-modell av CO ₂ -absorpsjon	48
7.3.4	Oppsummering av masse CO ₂ -absorbent	66
7.4	TIC-måling	68
7.4.1	Den maksimale TIC-verdien til de fem blandingsforholdene . .	68
7.4.2	TIC-utvikling over tid	69
7.4.3	PLS-modell av TIC	73
7.4.4	Oppsummering av TIC	92

7.5	Total alkalitet analyse	93
7.5.1	Referansepunktet til total alkalitet	93
7.5.2	Mest optimal total alkalitet	96
7.5.3	Total alkalitet over tid	98
7.5.4	Oppsummering av total alkalitet	100
7.6	Kjennetegn på når absorbentmiddelet har nådd sitt metningspunkt .	101
8	Konklusjon	113
8.1	Konklusjoner fra masse CO ₂ -absorbent, TIC og total alkalitet	113
9	Videre arbeid	117
9.1	Unngå grumsete prøver	117
9.2	Lage referansemålinger	117
9.3	Bruken av andre blandingsforhold	118
10	Bibliografi	120
A	Opparbeiding av rutiner	a
B	CO₂-absorbent	d
C	TIC	g
D	Total alkalitet	i
D.1	Alle målinger	i
D.1.1	Referanseverdiene	k
E	GC-FID	m
F	Varmekapasitet	t
F.1	Sammenligne relativ varmekapasitet	t

1 Introduksjon

Denne masteroppgaven er en samarbeidsoppgave mellom Kjemisk Institutt på UIB og Technology Centre Mongstad (TCM). Hensikten med masteroppgaven er å opparbeide kunnskap til én metode som kan separere karbondioksid (CO_2) fra det fossile avfallet, røykgass, i olje- og gassnæringen.

I moderne tid er det store globale diskusjoner om klimautfordringer som global oppvarming. Ifølge FNs klimapanel (IPCC) må klimagassutslippene reduseres med 45%-50% innen 2030 dersom klodens økede oppvarming skal begrenses til 1.5°C i 2050 [1]. I spissen av klimagassene er CO_2 , men klimagassene er nødvendig for alt liv på jorda. Med fravær av klimagassene ville jordas gjennomsnittstemperatur vært -18°C [2]. Likevel vil det bli konsekvenser dersom de menneskeskapte utslippene fortsetter. De største menneskeskapte CO_2 -utslippene kommer fra fossilt brensel og avskoging [3], noe som har bidratt til en temperaturøkning på rundt 1°C siden før-industriell tid [4]. IPCC hevder at CO_2 -utslippet i 2050 må være netto null for å nå 1.5°C -målet [1], som betyr at samme mengde CO_2 som produseres må bli fjernet fra atmosfæren. På bakgrunn av dette har den norske stat i samarbeid med prosessindustrien laget et testanlegg hvor målet er å separere CO_2 fra røykgassen.

Prinsippet for at testanlegget skal kunne separere CO_2 fra røykgassen er todelt; CO_2 -absorpsjon og CO_2 -separasjon. Først må røykgassen strømme inn i en absorpsjonskolonne. Her tilsettes et absorbentmiddel som har evnen til å binde til seg (absorbere) CO_2 . Etersom det CO_2 -rike absorbentmiddelet er tyngre enn gassen, vil løsningsmiddelet synke til bunn og kan hentes ut av absorpsjonskolonnen. Det nåværende CO_2 -rike absorbentmiddelet vil transporteres inn i en ny kolonne, desorpsjonskolonnen, hvor målet er å separere CO_2 fra absorbentmiddelet ved bruk av varme og stoffenes ulike kokepunkt. Det CO_2 -fattige absorbentmiddelet kan så brukes i en

ny syklus.

To av de viktigste problemstillingene i hver kolonne er:

- **Absorpsjonskolonne:**

- Hvor mye CO₂ vil ikke binde seg til absorbentmiddelet?
- Vil noe av de andre komponentene fra røykgassen overføres til absorbentmiddelet?

- **Desorpsjonskolonne:**

- Hvor mye CO₂ vil ikke skille seg fra absorbentmiddelet?
- Hvor mye absorbentmiddelet vil forlate kolonnen sammen med CO₂-gassen?

Hovedmålet med masteroppgaven er å finne det mest ideelle blandingsforholdet til absorbentmiddelet. Absorbentmiddelet som blir brukt i forsøkene er en kombinasjon av to aminer fortynnet i vann. Problemet med for lite konsentrasjon av aminene er at absorbentmiddelet har dårlig evne til å absorbere CO₂. Problemet med for konsentrerte aminløsninger er at det vil oppstå utfellinger, og dette vil kreve hyppigere utskiftninger av aminene i absorbentmiddelet.

Et viktig delmål i masteroppgaven er å finne kjennetegn på når absorbentmiddelet har nådd sitt metningspunkt av CO₂. Denne informasjonen kan brukes til å finne ut når absorbentmiddelet må fornyes. Kjennetegnene kan blant annet finnes analytisk ved å tolke resultatene eller visuelt som for eksempel ved eventuelle synlige fargeendringer eller utfellinger.

Denne masteroppgaven har hatt fokus på den første kolonnen i separasjonsprosessen, absorpsjonskolonnen. Fem ulike blandingsforhold av de to aminene fortynnet i vann, gitt av TCM, har blitt brukt i forsøkene som har blitt utført på laboratoriet. CO₂ ble tilsatt løsningene for å finne ut hvilket blandingsforhold som var best egnet til CO₂-absorpsjon. Blandingsforholdene ble sammenlignet både for å se på hvordan løsningen

utviklet seg ved ulik mengde CO₂-tilsetning, og hva som skjedde med løsningen da den var overmettet med CO₂. Prøvene ble analysert ved bruk av to ulike infrarøde spektroskopi-instrumenter, i tillegg til bruk av innveing av CO₂, *Total uorganisk karbon*, *Gasskromatografi* og *Total alkalitet* for å finne ut hvordan løsningen utviklet seg. Videre ble behandlingen av dataene gjort i dataprogrammene *Excel* og *Sirius*.

For å kunne gjennomføre mest mulig realistiske forsøk på laboratoriet har det blitt arrangert flere besøk hos TCM. Her har også flere instrumentelle analyser blitt gjennomført.

1.1 TCM

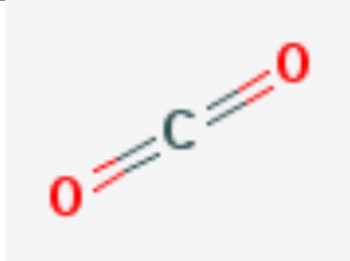
TCM er lokalisert ved Equinor Mongstad. Det er eid av Gassnova, Equinor, Shell og Total [5]. TCM har verdens største testsenter for CO₂-fangst. Målet med dette testprosjektet er at det skal kunne fange 100 000 tonn CO₂ per år [6], mens det fremtidige fullskalaanlegget skal årlig fange 1.3 millioner tonn CO₂ [6]. Røykgassen skulle opprinnelig komme fra Equinor Mongstads gasskraftverk og oljeraffineri, men førstnevnte ble nylig lagt ned. To ulike anlegg med to ulike absorbentmidler har blitt brukt: ett for aminer og ett for ammoniakk. For å finne den mest ideelle måten å drifte anleggene på har TCM gjennomført diverse instrumentelle analyser av anleggene. TCM har også et laboratorium som tar ytterligere analyser og kontrollerer dataene fra anleggene. To store spørsmål er; hvilken konsentrasjon bør absorbentmiddelet ha, og hvor stor mengde røykgass kan slippes inn om gangen. Utslippene fra anleggene ved TCM er minimale i forhold til det totale utslippet fra Mongstad [6].

2 CO₂-absorpsjon

CO₂ har fysiske og kjemiske egenskaper som gitt i tabell 2.1 og kan dannes gjennom en forbrenningsreaksjon av karbon eller hydrokarboner. Et hydrokarbon består av karbon og hydrogen, som for eksempel metan (CH₄). Når et hydrokarbon reagerer med oksygen dannes karbondioksid (CO₂) og vann (H₂O). Reaksjonslikningene 2.1 og 2.2 er for henholdsvis karbon og metan.



Tabell 2.1: CO₂-data [7]

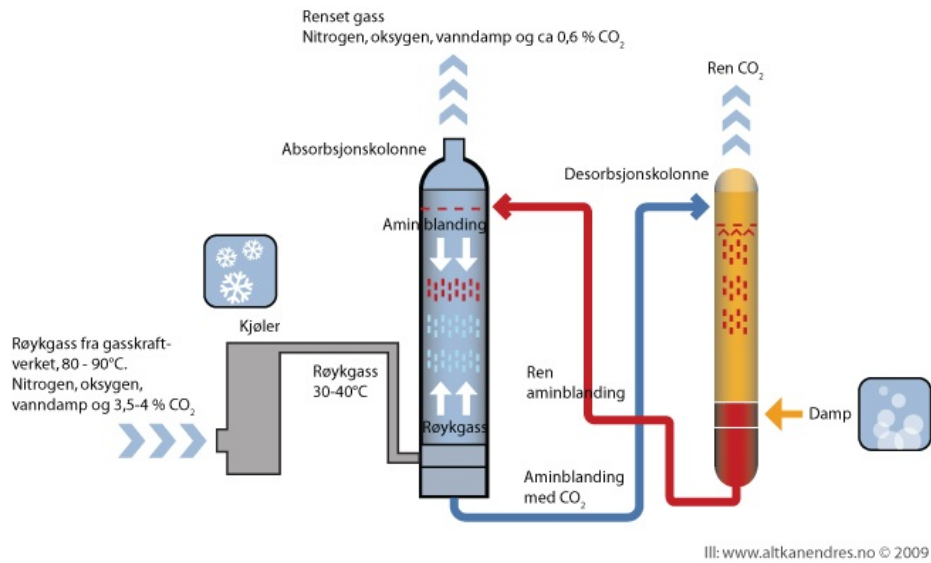
Kjemisk formel	CO ₂
Molar masse (g/mol)	44
Kokepunkt (°C)	-78.46
Smeltepunkt (°C)	-56.56
Tetthet (g/ml)	1.53 * 10 ⁻³
Løselighet i vann ved 25°C (g/l)	2.9
Molekylstruktur	

Det finnes ulike metoder å fange CO₂. Det er mest vanlig å fange CO₂ i etter-

forbrenningsprosessen, men det er også mulig å gjøre det i før- og ved oksyfuel forbrenningsprosessen [8]. Denne masteroppgaven har fokusert på etter-forbrenningsprosessen med aminer som absorbentmiddel.

2.1 CO₂-fangst ved etter-forbrenningsprosessen

I etter-forbrenningsprosessen har CO₂ allerede blitt dannet i henhold til reaksjonslikningene 2.1 og 2.2 [9] [7]. Røykgass består av det fossile avfallet og CO₂ som betyr at man bør frigjøre CO₂ fra avfallet. I teorien kan flere metoder brukes til dette, men det er vanligst å bruke kjemisk absorpsjon hvor det oppstår naturlige reversible kjemiske reaksjoner. I kjemisk absorpsjon kreves det to separasjonskolonner: én absorpsjonskolonne og én desorpsjonskolonne. Røykgassen strømmer inn i bunnen av absorpsjonskolonnen og på toppen tilsettes CO₂-fattig absorbentmiddel. Denne motstrøms prosessen fører til at det oppstår kontakt mellom gass- og væskestrømmen, der sistnevnte har lavest energi. Absorbentmiddelet absorberer CO₂ slik at CO₂-fattig røykgass strømmer ut på toppen, og det CO₂-rike absorbentmiddelet i væskeform strømmer ut på bunnen og inn i desorpsjonskolonnen [10]. Prosessen vises i figur 2.1.



Figur 2.1: Oversikt av CO₂-fangst ved etter-forbrenningsprosessen [11]

Hensikten til desorpsjonskolonnen er å separere CO₂ fra absorbentmiddelet. Separasjonen optimaliseres ved at energi tilføres fra en varmekilde. Ved å varme opp væsken vil CO₂ separeres fra absorbentmiddelet fordi det har lavere kokepunkt. Hovedmålet er at ren CO₂ skal strømme ut på toppen. Et viktig delmål er at mest mulig av absorbentmiddelet skal bli gjenbrukt (regenerert) for å minimere det totale utslippet [9] [12].

2.2 Ulike typer absorbenter

Det ideelle absorbentmiddelet har rask CO_2 -absorpsjonskinetikk og en lav desorpsjonsvarme. Det er vanskelig å finne løsningsmidler som har begge styrkene [13].

Det er normalt at CO_2 -innholdet i det fossile brennstoffet ligger mellom 3-15% ved atmosfæretrykk. Da er to faktorer viktige: absorbentmiddelet må være svært reaktivt, og vanskelig med faseovergang/masseoverføring. Tidligere har H_2S blitt brukt som absorbentmiddel [13], men dette har blitt byttet ut til fordel for ammoniakk og aminbaserte forbindelser. Likhetene mellom de moderne absorbentmidlene er at de har nitrogenforbindelse(r) og er svake baser. Derfor blir absorpsjonen, uavhengig av absorbentmiddelet, en eksoterm syre-base-reaksjon. Det er noen ulikheter mellom stoffene som bidrar til at de kjemiske og prosesssteknologiske separasjonsmetodene blir ulike.

2.2.1 Kjemiske likevekter

Det skilles mellom reversible og irreversible reaksjoner. Reversible reaksjoner er reaksjoner der både reaktantene reagerer og lager produktene, og produktene reagerer og lager reaktantene. Hva som favoriseres av reaktantene og produktene avhenger av de ytre påvirkningene. Le Châtelier-prinsippet brukes til å forutsi effekten av de ytre påvirkningene på én likevekt. Det finnes tre ytre påvirkninger som forklares under [14]:

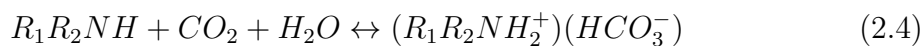
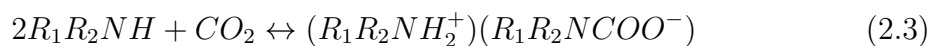
- Temperatur: Ved økning av temperaturen vil reaksjonen favorisere den endoterme siden i likevekten.
- Trykk: Ved økning av trykket vil likevekten favorisere siden med færrest gassmolekyler i likevekten.

- Konsentrasjon: Ved økning av det ene stoffet vil likevekten favorisere den andre siden.

Den generelle absorpsjonsmetoden ble beskrevet i kapittel 2.1. CO₂-absorpsjonen er reversibel, som betyr at reaksjonen i både absorpsjon- og desorpsjonskolonnen vises i likningene 2.3 og 2.4. I absorpsjonskolonnen tilsettes reaktanten CO₂ slik at likevekten forskyves sterkt mot produksiden. I desorpsjonskolonnen tilsettes varme slik at det skjer en temperaturøkning og likevekten forskyves sterkt mot reaktantsiden.

2.2.2 Aminer

Aminer er organiske forbindelser med minst én C-N-binding. Likningene 2.3 og 2.4 viser likevekten mellom CO₂ og aminene; ved CO₂-tilsetning blir produktene favorisert, og ved temperaturøkning vil likevekten favorisere reaktantene.



Der:

- R_i er karbonrekke

Ulempen med aminer er at de er miljøskadelige, som betyr at dersom desorpsjonskolonnen ikke separerer aminet vekk fra CO₂ kan miljøskader oppstå. Det er derfor viktig med én temperaturregulator. Fordelen med aminbaserte forbindelser er at det er foreløpig den billigste etter-forbrenningsmetoden for CO₂-fangst [6].

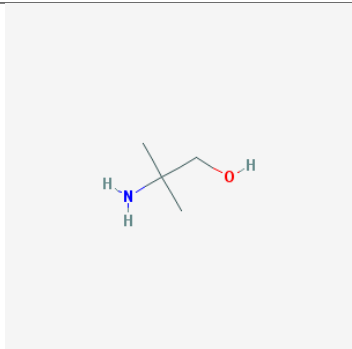
Røykgassen består av en viss SO_x - og NO_x -komposisjon. Separasjon av disse stoffene kan skje før absorpsjonsdelen, men en liten fraksjon vil være igjen. Disse to gassene gjør CO_2 -fangsten mindre effektivt fordi det dannes salter [10] [12].

TCM har opparbeidet seg størst erfaring ved å blande sammen aminene 2-amino-2-metyl-1-propanol (AMP) og piperazin i vann.

2.2.2.1 AMP

AMP er et primært amin. Molekylet har to kovalente bindinger ved nitrogen/karbon- og oksygen/karbon-bindingen. Ulempen med AMP er at det er et dyrt kjemikalie. Fysiske og kjemiske egenskaper til AMP vises i tabell 2.2.

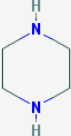
Tabell 2.2: Data for AMP [15]

Kjemisk formel	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$
Molar masse (g/mol)	89.14
Kokepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	165
Tetthet (g/cm^3)	0.93
Løselighet i vann (g/l)	1000
Molekylstruktur	

2.2.2.2 Piperazin

Piperazin er et sekundært amin. Ulempen med piperazin er at det er et miljøskadelig stoff [10]. Fysiske og kjemiske egenskaper til piperazin vises i tabell 2.3.

Tabell 2.3: Data for piperazin [16]

Kjemisk formel	C ₄ H ₁₀ N ₂
Molar masse (g/mol)	86.14
Kokepunkt (°C)	146
Tetthet (g/cm³)	1.1
Løselighet i vann ved 25°C (g/l)	1000
Molekylstruktur	

Blanding av disse to aminene i vann betyr at kokepunktet er større enn 100 °C, til sammenligning har CO₂ et kokepunkt på -78 °C. Denne temperaturforskjellen er gunstig i desorpsjonskolonnen.

3 Infrarød stråling

Infrarød (IR) stråling ligger mellom mikrobølger og synlig lys. Denne strålingstypen er gunstig fordi molekyler med liten molekylmasse og dipolbinding vibrerer i dette strålingsintervallet. Molekyler vibrerer ved at de enten kan strekkes eller bøyes. Molekyler med N-atomer, som er ikke-lineære, vil vibrere med en frekvens på $3N-6$ frekvenser. Vibrasjonene til dette molekylet bidrar til at spektroskopet absorberer fraksjoner av strålingen. Dette gir entydig identifikasjon av molekylet på samme måte som menneskers fingeravtrykk. Metoden er særlig brukt i organisk kjemi ved for eksempel å identifisere alkoholgrupper [17].

Det er vanlig å dele synlig lys inn i syv ulike strålingstyper, vanligvis kalt farger. Hver farge har ulik energimengde. På samme måte kan IR-stråling deles inn i tre ulike strålingstyper som vises i tabell 3.1 [18].

Tabell 3.1: Tre ulike typer IR-stråling

Strålingstype	Start bølgelengde (μm)	Slutt bølgelengde (μm)
Nær infrarød	0.7	2.5
Mellominfrarød	2.5	50
Fjern infrarød	50	100

I denne masteroppgaven ble det gjennomført forsøk på to ulike IR-spektroskopier. De to ulike bølgeintervallene var 1.1 - 2.5 μm og 2.5 - 25 μm . Forsøkene ble basert på henholdsvis nærinfrarød (NIR)-spektroskopi og første del av mellominfrarød (MIR)-spektroskopi. Fokuset var på den mest energirike halvdel av IR-stråling.

3.1 Beers lov

En anvendelse av IR-stråling er å måle absorpsjon, hvor det blir dannet et absorpsjonsspekter der absorbans blir plottet mot bølgelengden. Absorbans er gitt av Beers lov som vises i likning 3.1 [19, s. 251]:

$$A = M * c * d \quad (3.1)$$

Der:

- A er absorbans
- M er molar konduktivitet (kg/(mol*m))
- c er konsentrasjonen til stoffet (mol/kg)
- d er prøvens veilengde (m)

Den molare konduktiviteten (M) er stort sett konstant. Konsentrasjonen (c) til prøvene er ofte det man vil måle absorbansen av og veilengden (d) vil avgjøre absorbansstørrelsen. Ved bruk av minimal veilengde gis det lite absorbans og det blir derfor vanskelig å sammenligne de ulike konsentrasjonene til prøvene. Ved bruk av stor veilengde vil absorbansen få flate topper som kan være vanskelige å lese av.

3.2 NIR-spektroskopi

Fordelen med NIR-spektroskopi er at alle molekyler får sin fundamentale vibrering innenfor bølgeintervallet gitt i tabell 3.1 [20, s. 18-21]. Molekyler inneholder bindinger mellom atomene og fire eksempler er: C-H, N-H, O-H og C=O. Tabell 3.2 viser hvilke bølgelengder disse bindingene vibrerer ved, og gir en indikasjon på hvilket bølgeintervall man kan forvente er av interesse i resultatdelen av masteroppgaven [20,

s. 33-35] [19, s. 393-395].

Tabell 3.2: Bølgelengde de ulike bindingene vibrerer ved

Binding	Bølgelengde (nm)
C-H	1000-1200, 1600-1800, 2000-2400
N-H	1500, 2000
O-H	1000 (fenol), 1400 (alkohol), 2000
C=O	1160, 1450

3.3 MIR-spektroskopi

MIR-spektroskopi brukes for å studere molekylvibrasjoner i bølgelengdeintervallet 2.5 - 50 μm , instrumentet som ble brukt i denne masteroppgaven hadde bølgelengdeintervallet 2.5-25 μm . Tabell 3.3 viser når man kan forvente å finne vibrasjonene til følgende bindinger: C-H, O-H, N-H, C=O og C-O, basert på bølgetall og bølgelengde [21].

Tabell 3.3: Bølgelengde de ulike bindingene vibrerer ved

Binding	Bølgetall (cm^{-1})	Bølgelengde (μm)
C-H	3000	3.3
O-H	3400	2.9
N-H	3400	2.9
C=O	1715	5.8
C-O	1100	9.1

Navnet på MIR-spektroskopi-instrumentet var *Nicole iS50 FTIR Spectrometer*, og fordelene ved å bruke dette spektroskopi-instrumentet er at det trengs minimal meng-

de prøve for å gjennomføre målingene [22]. Det kreves heller ingen forbehandling av prøvene, som betyr at man kan ta pålitelige målinger av prøvenes ulike fysiske tilstander [23].

Felles for begge IR-instrumentene er at spektrene vil vise endringer ved CO₂-tilsetning. Det skyldes av at reaktantene, aminene og CO₂ forsvinner mens konsentrasjonen av produktet øker.

4 Multivariat analyse

I denne masteroppgaven har det blitt studert sammenhenger mellom respons og variabler, både mellom én respons og én variabel, og mellom én respons og flere variabler.

4.1 Sammenheng mellom variabler

4.1.1 Randomisering

Når man skal se på sammenhenger mellom flere variabler kan det være en fordel å randomisere forsøkene. Dette er på grunn av de ukontrollerbare faktorene som kan endres underveis i forsøkene. To eksempler på slike ukontrollerbare faktorer er at instrumentet kan forandres over tid eller at teknikkene til laborantene utvikles underveis.

4.1.2 Korrelasjon

Korrelasjonen mellom ulike variabler og responser er viktig. Det skilles mellom positiv og negativ korrelasjon. Positiv korrelasjon betyr at høye verdier av den ene variabelen gir høye verdier av den andre. Negativ korrelasjon skjer når høye verdier av den ene variabelen gir lave verdier av den andre. Ukorrelerte variabler har ingen sammenheng.

4.1.3 Residualer

Residualer er definert som avvik mellom predikerte og målte verdier. Det er ønskelig at residualene skal være ukorrelerte, det vil si ikke ha sammenheng med tid, variabler,

responser og andre residualer. Ved å studere residualenes korrelasjon kan man studere påvirkningen av de ytre faktorene [24].

4.2 Latente variabler

Latente variabler er skjulte variabler som ved hjelp av matematiske modeller beskriver de målte variablene. Det betyr at man kan forklare de målte variablene ved hjelp av få skjulte variabler. For å transformere målte variabler til latente brukes minste kvadraters metode til å finne variansen. Det finnes flere ulike analyseteknikker innenfor latente variabler, et eksempel er regresjonsanalyse. Et formål med regresjonsanalyse er å kombinere målte responsverdier og variabler til å predikere nye responsverdier. I denne masteroppgaven har det blitt fokusert på bruken av *Delvis minste kvadraters metode (PLS)*.

4.2.1 PLS

PLS er en gunstig teknikk som brukes til å trekke ut informasjon fra variabler som samsvarer med responsen. Ved å dekomponere variablene vil de latente variablene forklare mest mulig i responsrommet [25, s.127-128]. Et formål med PLS-modeller er å predikere responser ved bruk av variabelverdiene [26].

Utfordringen med å lage PLS-modeller er å bestemme antall signifikante komponenter. *Root-mean-square-error of cross-validation (RMSECV)* er et statistisk mål som brukes til å avgjøre antall signifikante komponenter. RMSECV utnytter modellens evne til å predikere nye responser. Spredningen på dataene blir sammenlignet med den best tilpassede linjen [27]. Ved å lokalisere komponenten med lavest RMSECV-verdi kan man vurdere om denne komponenten har en signifikant lavere verdi enn den

forrige komponenten. Dersom det velges for få variabler vil man miste informasjon og dersom det velges for mange komponenter kan støy bli tatt med i modellen.

Etter at man har definert antall komponenter som trengs i modellen vil man se på hvor mye varians disse komponentene forklarer [28]. Man må også finne ut hvilke variabler som er signifikante. *Selektivitetsratio* er en statistisk metode som brukes til å bestemme de signifikante variablene. Definisjonen på selektivitetsratio er hvor mye varians variablene som har relasjon til responsen forklarer, dividert på hvor mye variasjon variablene som ikke har relasjon til responsen pluss residualene [28].

Root-Mean-Square-Error of prediction (RMSEP) er en statistisk metode som brukes til å sjekke om PLS-modellen ble forbedret ved å fjerne variabler. RMSEP er definert som produktet av usikkerheten og de predikerte verdiene, og brukes til å predikere responsverdiene [29].

4.3 Forbehandling

Rådata inneholder ofte støy og ved bruk av riktig forbehandling klarer man å fjerne en del av støyen. Tre formål med forbehandling er [30]:

- Data-rensing som for eksempel ved å glatte ut støyfulle data.
- Data-transformering som inneholder normalisering.
- Data-reduksjon som betyr at man reduserer datasettet, men beholder den samme analytiske informasjonen.

Den forbehandlingen som ble brukt til spektroskopi-dataene var *Extended multiplicative signal correction (EMSC)*. Dette er en modellbasert forbehandlingsteknikk som brukes til estimering og korrigerer av både fysiske og kjemiske egenskaper. Denne forbehandlingen kan både sette baselinjekorreksjonen, men også separere og kvantifisere

ulike typer av kjemiske og fysiske egenskaper. Ved bruk av denne forbehandlingen blir tolkningen lettere, samt at dataene blir statistisk mer robuste og enklere å håndtere [31].

5 Resterende instrumenter

I denne masteroppgaven har det blitt gjennomført forsøk på fem ulike kjemiske instrumenter. I tillegg til de to IR-spektroskopi-instrumentene forklart i delkapittel 3.2 og 3.3 ble tre avanserte responsmålinger gjennomført ved bruk av *Total uorganisk karbon (TIC)*, *total alkalitet* og *GC-FID*. Temperaturmålingene i forsøkene var et viktig estimat på hva forventningsverdien skulle være.

5.1 Varmekapasitet

Varmekapasitet er definert som hvor mye energi som trengs for å øke temperaturen til et stoff med én grad Celsius. Det som avgjør varmekapasiteten til et enkelt stoff er hvor sterke bindingene innad i molekylene er. Varmekapasitet kan brukes til å sammenligne ulike stoffer.

Dersom man blander sammen stoffer kan blandingens varmekapasitet finnes ved å studere stoffenes blandingsandel. Dersom varmekapasiteten(e) til stoffet eller stoffene er ukjente kan man sammenligne blandingenes relative varmekapasitet ved å endre den ytre temperaturen og studere hvor raskt temperaturen endres.

5.2 CO₂ bestemmelse med Total uorganisk karbon (TIC)-analysator

Total uorganisk karbon (TIC) er en analyseteknikk som kan bli brukt til å bestemme CO₂-innholdet i aminer. Instrumentet egner seg best for CO₂-konsentrasjoner under 15%. Prinsippet er at man gjør løsningen sur slik at likevekten forskyves mot reaktantsiden. Da kan man måle CO₂-konsentrasjonen [32].

5.3 Total alkalitet

Total alkalitet er et mål på aminkonsentrasjon og resultatet blir bestemt av hvor mye ureagert amin som gjenstår i løsningen. Derav kan man si at total alkalitet-verdiene er negativt korrelert med CO₂-tilsetningstiden. Dersom man vet konsentrasjonen av det ureagerte aminet kan man bruke likning 5.1 til å beregne total alkalitet [33].

$$TA = \frac{m_{amin}}{M_{m_{amin}} * (m_{amin} + m_{vann})} (eq/kg) \quad (5.1)$$

Der:

- TA er total alkalitet (eq/kg)
- m_{amin} er masse til amin (kg)
- $M_{m_{amin}}$ er molar masse til amin (kg/eq)
- m_{vann} er masse til vann (kg)

Etter at absorbentmiddelet absorberer CO₂ vil det bli mindre ureagert amin, og man vil ikke ha kontroll på nøyaktig mengde ureagert amin som gjenstår i løsningen. Likning 5.1 brukes derfor kun til å regne ut referanseverdier.

Total alkalitet-instrumentet fungerer som en syre-base-titrering. Det betyr at ved å tilsette en kjent konsentrasjon av en sterk syre, for eksempel saltsyre, kan man finne ekvivalentpunktet til titreringen.

Målemetoden egner seg best til CO₂-fattige aminløsninger. Ved bruk av CO₂-rike løsninger kan man få usikre resultater [33].

5.4 Amin konsentrasjon med GC-FID

Gas Chromatography Flame-Ionization Detection (GC-FID) er et mål på hvor mye mengde av hver aminkomponent som gjenstår i løsningen. Prinsippet er å gjøre aminene om til gassform, før de separeres ved å utnytte komponentenes ulike polaritet eller størrelse [34].

6 Eksperimentelt

I denne masteroppgaven har det blitt utført eksperimentelt arbeid både på kjemisk laboratoriet og ved bruk av programvarer. Noe av den kjemiske analysen har blitt utført ved TCM, men mesteparten av det kjemiske arbeidet har blitt utført på *Kjemisk institutt* ved UiB. På laboratoriet ble det gjort serieforsøk for å komme frem til det mest optimale blandingsforholdet for CO₂-absorpsjon. Mengden CO₂ som absorberer er avhengig av sammensetningen til absorbentmiddelet. Forsøkene ble basert på fem ulike blandingsforhold bestemt av TCM. Blandingsforholdene inneholder kombinasjoner av aminene AMP og piperazin i vann.

6.1 Programvare

Følgende programvarer har blitt brukt i denne masteroppgaven:

- **Sirius 10.0exe (Pattern Recognition Systems, Bergen, Norway):** Sirius har blitt brukt for å lage PLS-modeller av responsene med IR-spektroskopimålingene.
- **Matlab R2018 (The MathWorks, Natick, Massachusetts, USA):** Matlab har blitt brukt for sortering av responsene og NIR-målingene.
- **FOSS NIRSystems Vision 2.11 (Metrohm AG, Ionenstrasse, Switzerland):** Vision har blitt brukt til å lage absorpsjonsspektrene av NIR-målingene.
- **OMNIC 9.8 Spectra Software (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA):** Omnic har blitt brukt til å lage absorpsjonsspektrene av MIR-målingene.
- **Microsoft Excel 2016 (Microsoft, Washington USA):** Excel har blitt brukt til plotting av resultater.

6.2 Kjemikalier

Kjemikaliene som ble brukt i forsøkene var CO₂, AMP, piperazin og ionebyttet vann. Tabell 6.1 inneholder detaljert informasjon om kjemikaliene [35] [36].

Tabell 6.1: Informasjon om kjemikaliene brukt i forsøkene

Produsent	Kjemikalie
SIGMA ALDRICH	AMP ($\geq 95\%$)
SIGMA-ALDRICH	Piperazin ($\geq 99\%$)
Yara praxair	CO ₂ -tank (37.5kg)

Trykkmåleren som ble brukt for å tilsette CO₂ var fra *Teknisk sveis og brannvern AS*. Metanol, nitrogen og ionebyttet vann ble brukt til rengjøring av instrumentene.

Det skulle gjøres forsøk på tre ulike konsentrasjonsnivåer av aminene: lav, middels (mid) og høy. De tre konsentrasjonene gis i tabell 6.2.

Tabell 6.2: Ønskede konsentrasjoner av aminene

Kjemikalie	Lav (mol/kg løsning)	Mid (mol/kg løsning)	Høy (mol/kg løsning)
AMP	2.5	3.0	3.5
Piperazin	0.9	1.35	1.8

I denne masteroppgaven valgte man å bruke 60 gram løsning for hvert forsøk. Ut ifra de ni blandingsforhold-mulighetene gitt i tabell 6.2, ønsket TCM at det skulle gjennomføres forsøk på fem av dem. Massen til aminene kan regnes ut ved bruk av likning 6.1.

$$n = \frac{m}{M_m} \quad (6.1)$$

Der:

- n er aminenes stoffmengde (mol), gitt i tabell 6.2
- m er aminenes masse (g)
- M_m er aminenes molare masse (g/mol)

Den gjenstående komponenten er fortynningsmiddelet vann, som kan bli regnet ut ved bruk av likning 6.2.

$$m_{vann} = m_{tot} - m_{AMP} - m_{piperazin} \quad (6.2)$$

Vekten til aminene og vannet i de fem blandingsforholdene gis i tabell 6.3.

Tabell 6.3: Masse som trengs i absorbentmiddel på 60 gram

Blandings- forhold	AMP		Piperazin		Vann	Total	
	kode	masse (g)	kode	masse (g)	masse (g)	masse (g)	volum (ml)
1	høy	18.72	lav	4.65	36.63	60.00	61.00
2	mid	16.04	mid	6.98	36.98	60.00	60.60
3	høy	18.72	mid	6.98	34.30	60.00	60.77
4	lav	13.37	høy	9.31	37.33	60.01	60.58
5	mid	16.04	høy	9.31	34.65	60.00	60.36

6.3 Laboratoriearbeid

Arbeidet på laboratoriet bestod av å lage absorbentmiddel, tilsette CO₂ og gjøre IR-målinger. I tillegg ble det gjort tre analyser på TCM: GC-FID, Total alkalitet og TIC.

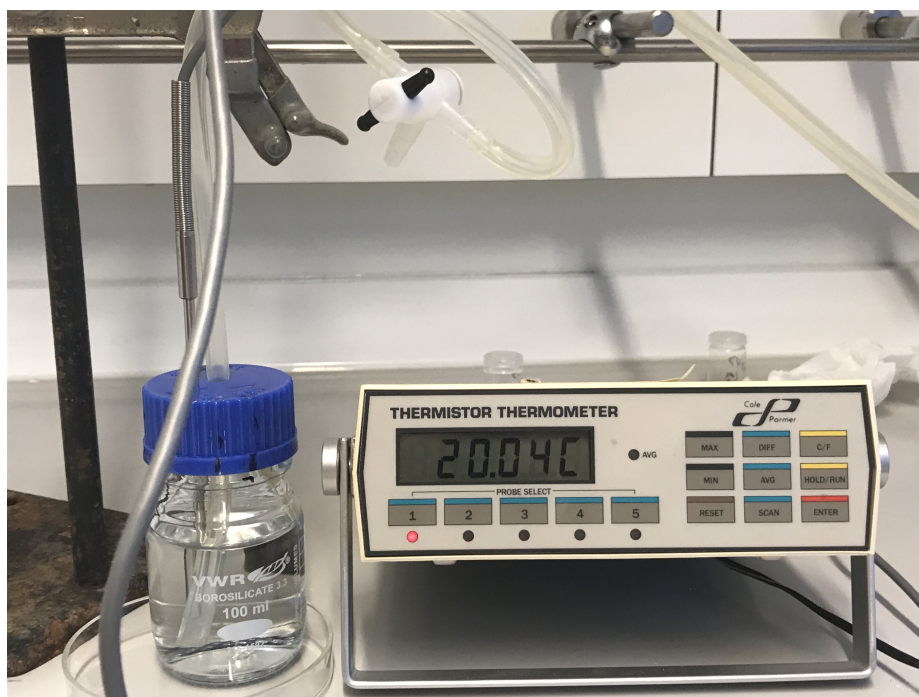
6.3.1 Lage absorbentmiddel og tilsette CO₂

I hvert *reagensglass med blå kork* ble det veid inn cirka nøyaktig 60 gram absorbentmiddel bestående av ionebyttet vann, AMP og piperazin som oppgitt i tabell 6.3. Grunnen til at man lagte hver prøve innad i et blandingsforhold separat i stedet for å lage én stamløsning som kunne fordeles i reagensglassene, var at man fryktet at sammensetningen til hver prøve var forskjellig. Først ble ionebyttet vann tilsatt etterfulgt av aminene. Blandingene ble satt i et varmeskap på cirka 50°C i 4-12 timer for å bli homogenisert. De homogeniserte blandingene ble deretter kjølt ned til romtemperatur før CO₂ ble tilsatt. CO₂ ble tilsatt med et konstant trykk på 1.4 bar fra CO₂-tanken som vises i figur 6.1. Konstant trykk kunne oppnås ved bruk av to ventiler montert på tanken; én for å åpne og lukke, og én for å opprettholde konstant trykk.



Figur 6.1: CO₂-tanken som ble brukt i forsøkene

For å kunne tilføre CO₂ til absorbentmiddelet uten at absorbentmiddelet strømmet inn i slangen, ble to slanger skøytet inn i en ventil. Den ene slangen gikk ned til blandingen og den andre til CO₂-tanken. Ventilen hadde tre funksjoner. Trykket ble stabilisert i forkant av forsøket ved at gassen ble sendt ut i luften. Etter endt forsøk ble det resterende trykket i slangen sluppet ut i luften. Bare den ytterste slangen var i kontakt med væsken som bidro til lettere rengjøring. Oppsettet til forsøkene vises i figur 6.2.



Figur 6.2: Oppsett av forsøket

Det var boret to hull i korken, ett som passet termometeret og ett som passet CO₂-slangen. Den generelle fremgangsmåten til samtlige forsøk startet ved at ventilen til slangen var åpnet til luft. CO₂-tanken ble åpnet og slangeventilen ble justert for å tilsette CO₂ til absorbentmiddelet. Under forsøket ble temperaturen jevnlig notert. For å opprettholde konstant CO₂-strøm ble korken på reagensglasset åpnet til refe-

ransepunktet etter at den maksimale temperaturen var nådd (etter omtrent 3.5 min). Referansepunktet ble brukt for å sikre at korken ble åpnet like mye og var markert med opptegnede linjer. Etter endt forsøk ble CO₂-tilførselen avsluttet og det resterende trykket ble løslatt. Målet med CO₂-tilsetningen til den første prøven i hvert blandingsforhold var å oppnå metningspunktet til absorbentmiddelet. Det første forsøket varte i cirka 100 minutter som var den tiden det tok før prøven hadde fått romtemperatur igjen. Dette forsøket ble filmet for å visualisere eventuelle fargeskiftninger og bunnfall. Varigheten til de resterende forsøkene ble regulert av dette forsøket. Etter endt forsøk ble blandingens masse veid inn.

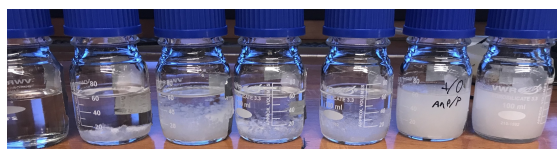
Etter at prøvene hadde stått i romtemperatur noen uker ble prøvene grumsete, som vises i figur 6.3.



(a) Blandingsforhold 1



(b) Blandingsforhold 2



(c) Blandingsforhold 3



(d) Blandingsforhold 4



(e) Blandingsforhold 5

Figur 6.3: Bilder av løsningene med CO₂ etter å ha stått noen uker i romtemperatur

Det ble gjort forsøk på å homogenisere prøvene ved å plassere glassene i et 50°C

varmt varmeskap før man gjennomførte de resterende målingene. Det var ikke mulig å homogenisere prøvene.

6.3.2 Sammenligne relative varmekapasitet

Det ble veid inn cirka nøyaktig 60 gram av hvert blandingsforhold i et reagensglass med blå kork. Temperaturen til varmeskapet ble satt til 50°C og hver av prøvene ble satt inn i varmeskapet i minimum én time. Deretter ble prøven tatt ut av varmeskapet og korken ble tatt av. Et termometer ble satt i løsningen og temperaturen ble jevnlig notert i minimum fem minutter. Det ble laget replikat fra hvert blandingsforhold.

6.3.3 TCM-analysene

Total alkalitet-, TIC- og GC-FID-analysene ble gjennomført av laborantene ved TCM. Ulike fremstillinger av dataene fra forsøkene ble gjort i denne masteroppgaven.

6.3.4 NIR-målinger

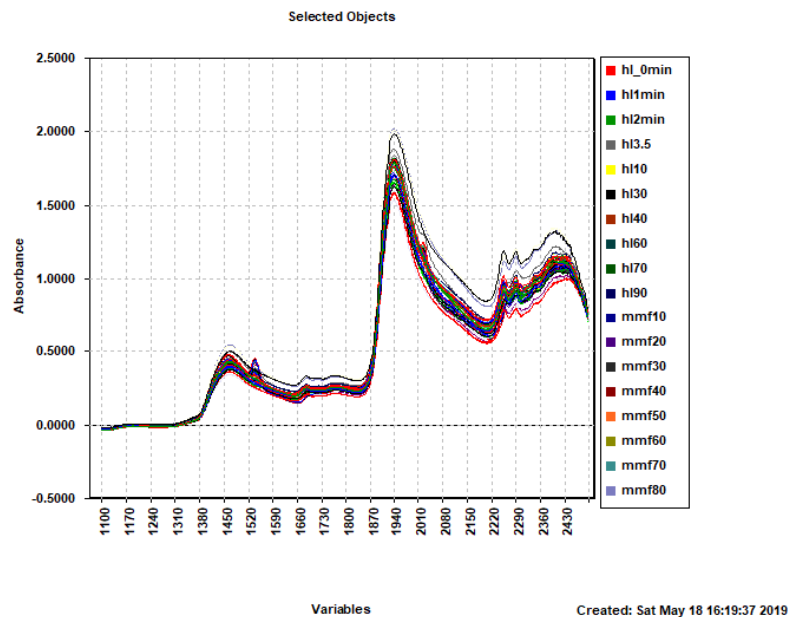
Prøvenes rekkefølge ble randomisert da man gjennomførte NIR-målingene. Randomisering ble gjort ved bruk av funksjonen *randperm* i Matlab.

Navnet på NIR-instrumentet var *Perstorp Analytical NIRSystems modell 6500 NER-LIENS*. Probeåpningen ble stilt inn på 0.25 mm åpning. Større åpning bidro til flatere absorpsjonstopper mens mindre åpning bidro til vanskeligere rengjøring. Noen dråper fra prøven ble tilsatt proben og målingen ble tatt. Proben ble deretter rengjort med vann og N₂-gass. Et referansespekter ble laget mellom hver måling og to pålitelige målinger ble gjort av hver prøve.

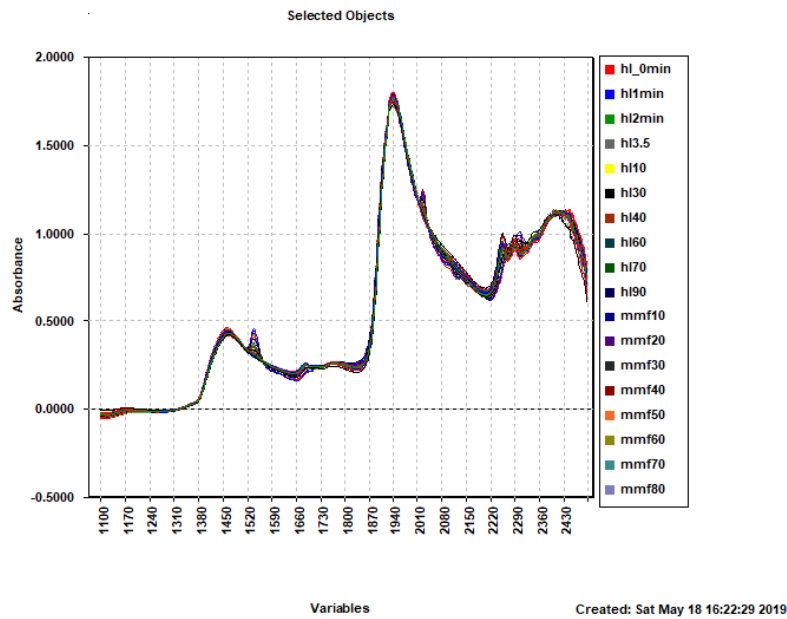
6.3.5 MIR-målinger

Instrumentet ble stilt inn på ATR og det ble valgt å bruke 32 scans. Én dråpe fra prøven ble tilsatt krystallen og målingen ble tatt. Krystallen ble deretter rengjort ved bruk av metanol og fint papir. Et referansespekter ble laget mellom hver måling og to pålitelige målinger ble gjort på hver prøve. I OMNIC ble dataene konvertert til log (1/R). Antall variabler ble redusert ved å endre dataavstanden fra 1 til 2.

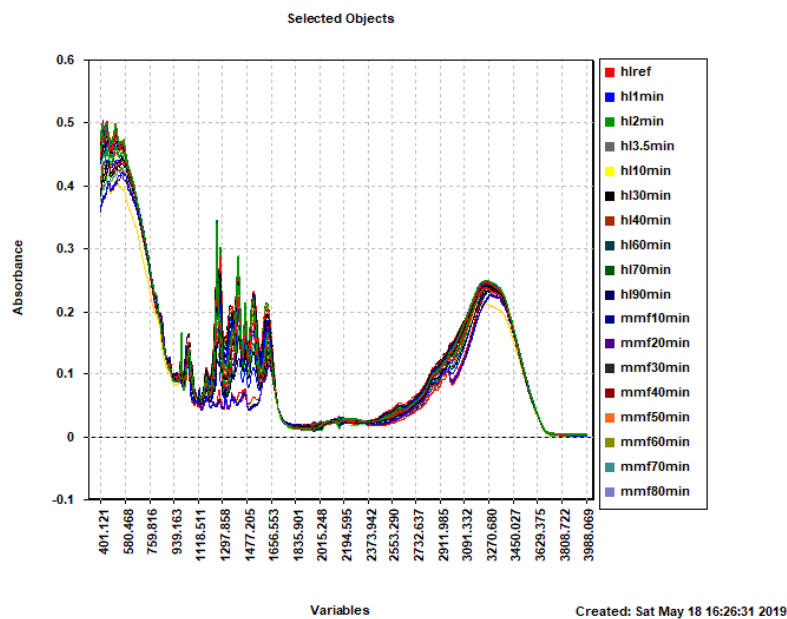
Forbehandlingen som ble brukt til spektroskopimålingene var funksjonen EMSC der baselinjekorreksjonen ble satt til 2. Figur 6.4 og 6.5 viser henholdsvis dataene før (rådata) og etter (transformerte data) forbehandlingen til NIR-målingene, mens figurene 6.6 og 6.7 viser henholdsvis rådataene og de transformerte dataene til MIR-målingene.



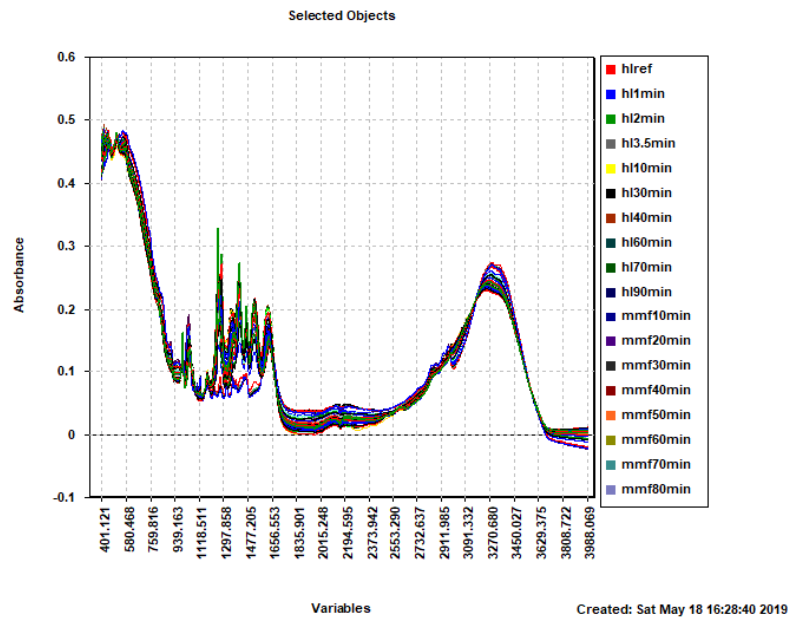
Figur 6.4: Rådataene til NIR-målingene



Figur 6.5: Transformerte NIR-målingene



Figur 6.6: Rådataene til MIR-målingene



Figur 6.7: Transformerte MIR-målingene

Ved å kombinere responsene med de transformerte spektroskopidataene ble det laget PLS-modeller. Antall interaksjoner ble satt til 25.

7 Resultater og Diskusjon

I denne masteroppgaven ble det gjort fire responsmålinger; masse CO₂-absorbent, total alkalitet, TIC og amin konsentrasjon med GC-FID, i tillegg til to ulike IR-målinger. Alle disse målingene ble gjort for å finne ut hvilket blandingsforhold av absorbentmiddelet som ga den mest optimale CO₂-absorpsjonen. Et viktig delmål var å finne kjennetegn på når blandingsforholdet nådde sitt metningspunkt. Responsene ble separat plottet mot tiden for å studere sammenhengen mellom dem. Eventuelle uteliggere ble identifisert. Det ble gjort to replikater på alle målingene, bortsett fra på masse CO₂-absorbent. Det var liten forskjell mellom replikatene, som betyr at man kan anta at den fraksjonen som ble tatt ut av prøven representerte hele prøvens innhold. Resultatene fra responsen GC-FID viste ingen systematikk og vises derfor ikke i dette kapitlet, men rådataene blir vist i vedlegg E.

En gjenganger for flere prøver var at de ga stort avvik i forhold til forventningsverdien. Prøvenes feilkilde var ved CO₂-tilsetningen. Det tok tid å opparbeide seg rutiner til å utføre forsøkene med god repeterbarhet. Dette fikk konsekvenser for blandingsforhold 2 og 5, fordi de to ble kjørt først. En annen feilkilde var ved bytting av kork etter endt CO₂-tilsetning. Hanskene ble våte ved en del av forsøkene som resulterte i noe tapt væske. Dette væsketapet førte til at responsen masse CO₂-absorbent viste en lavere vekt enn forventet. Prøvene med dette væsketapet ga også utslag på de andre responsene på grunn av at væsketapet ikke var representativt for hele prøven.

Grunnen til at man målte temperaturen ved CO₂-tilsetning var at denne profilen ga et mål på hva forventningsverdien skulle være. Dersom temperaturprofilen til en prøve var markant annerledes enn resten av prøvene innad i det blandingsforholdet, målte man en signifikant annerledes verdi enn forventet.

For å kunne sammenligne resultatene mest mulig effektivt var det viktig å prøve å få

de ytre påvirkningene til å ha samme effekt på samtlige prøver. Det ble derfor bestemt at absorbentmiddelet i alle prøvene skulle veie det samme. Som forklart i delkapittel 5.1 ville temperaturprofilen til de ulike blandingsforholdene vært vanskeligere å sammenligne dersom man hadde brukt ulike startmasser.

7.1 Laging av prøver

Som tabell 6.3 viste var målet å lage fem blandingsforhold, der hvert blandingsforhold bestod av én bestemt absorbentmiddel-konsentrasjon. Innad i hvert blandingsforhold ble det laget prøver som skulle absorbere CO_2 ved ulike tilsetningstider.

For prøven med CO_2 -tilsetningstid på 70 minutter i blandingsforhold 3 ble vekten kun notert etter at man allerede hadde laget absorbentmiddelet i glasset med kork. Denne vekten var ganske lik de resterende prøvene i dette blandingsforholdet. I tabell 7.4 oppgis vekten av de ulike komponentene til denne prøven som NaN. På grunn av manglende verdi ble gjennomsnittsverdiene fra de resterende prøvene innad i dette blandingsforholdet brukt for å gi resultatene, som vises senere i kapitlet.

I blandingsforhold 2 var forskjellen mellom forventningsverdien og de målte verdiene såpass store at man valgte å lage dette blandingsforholdet på ny igjen. Med bakgrunn i dette vises det to tabeller for dette blandingsforholdet, den første tabellen med de første ti *upålitelige* prøvene (tabell 7.2) og den andre med de *pålitelige* prøvene (tabell 7.3).

Man lagte replikater til prøvene som hadde tilsetningstid på 1 og 2 minutter i tillegg til tre andre tider. Dette var for å måle repeterbarheten til forsøkene.

Tabellene 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 og 7.6 viser sammensetningen for de ulike prøvene i hvert blandingsforhold. Den første kolonnen er CO_2 -tilsetningstiden, de fire neste

kolonnene er vekten til henholdsvis AMP, piperazin, ionebyttet vann (vann) og den totale sammensetningen (total). De to siste radene viser henholdsvis gjennomsnittsverdi (Gj. snitt) og standardavviket til de ulike komponentene. Standardavvikene viste at det er liten forskjell på prøvene innad i blandingsforholdene.

Tabell 7.1: Vektnotering til blandingsforhold 1

Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
1 (1)	18.77	4.64	36.62	60.03
1 (2)	18.72	4.72	36.65	60.09
2 (1)	18.71	4.64	36.65	60.00
2 (2)	18.72	4.65	36.63	60.00
3.5 (1)	18.71	4.71	36.64	60.06
3.5 (2)	18.77	4.74	36.64	60.15
10	18.74	4.72	36.63	60.09
30	18.72	4.80	36.64	60.16
40	18.73	4.74	36.63	60.10
60	18.70	4.69	36.62	60.01
70	18.71	4.78	36.62	60.11
90	18.70	4.66	36.63	59.99
Gj. snitt	18.73	4.71	36.63	60.07
Standardavvik	0.02	0.05	0.01	0.06

Tabell 7.2: Vektnotering til blandingsforhold 2 (upålitelig)

Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
10	16.18	6.96	36.98	60.12
20	16.12	6.96	36.97	60.05
30	NaN	NaN	NaN	NaN
40	16.11	6.97	36.98	60.06
50	16.11	6.97	36.98	60.06
60	16.13	6.94	36.99	60.06
70	16.09	6.96	37.00	60.05
80	16.11	6.96	36.98	60.05
90	16.11	6.95	36.99	60.05
100	16.09	6.95	36.99	59.97
Gj. snitt	16.12	6.96	32.87	60.05
Standardavvik	0.027	0.010	0.009	0.038

Tabell 7.3: Vektnotering til blandingsforhold 2

Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
1 (1)	16.16	6.98	36.99	60.13
1 (2)	16.10	7.02	36.99	60.11
2 (1)	16.10	6.97	36.98	60.05
2 (2)	16.11	6.96	36.99	60.06
3.5	16.08	6.99	36.98	60.05
10	16.10	7.00	36.98	60.08
20	16.10	6.99	36.98	60.07
40	16.09	6.97	36.98	60.04
60 (1)	16.13	6.96	36.98	60.07
60 (2)	16.11	6.99	36.98	60.08
100	16.09	6.97	36.97	60.03
Gj. snitt	16.11	6.98	36.98	60.07
Standardavvik	0.022	0.018	0.006	0.030

Tabell 7.4: Vektnotering til blandingsforhold 3

Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
1 (1)	18.82	6.96	34.33	60.11
1 (2)	18.70	7.03	34.32	60.05
2 (1)	18.80	6.98	34.32	60.10
2 (2)	18.70	7.26	34.30	60.26
4.5	18.75	6.96	34.31	60.02
10	18.80	6.94	34.29	60.03
30	18.75	6.94	34.29	59.98
40	18.71	6.96	34.30	59.97
50	18.86	6.94	34.29	60.09
70	NaN	NaN	NaN	NaN
100	18.69	6.96	34.29	59.94
Gj. snitt	18.76	6.99	34.30	60.06
Standardavvik	0.059	0.098	0.015	0.092

Tabell 7.5: Vektnotering til blandingsforhold 4

Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
0.5	13.36	9.36	37.35	60.07
1 (1)	13.35	9.32	37.34	60.01
1 (2)	13.37	9.32	37.34	60.03
2 (1)	13.35	9.31	37.31	59.97
2 (2)	13.36	9.33	37.36	60.05
3.5	13.36	9.30	37.33	59.99
10	13.37	9.30	37.34	60.01
30	13.39	9.35	37.35	60.09
40	13.37	9.31	37.33	60.01
50	13.36	9.31	37.35	60.02
70	13.37	9.30	37.33	60.00
236	13.37	9.36	37.35	60.08
Gj. snitt	13.37	9.32	37.34	60.03
Standardavvik	0.011	0.023	0.013	0.037

Tabell 7.6: Vektnotering til blandingsforhold 5

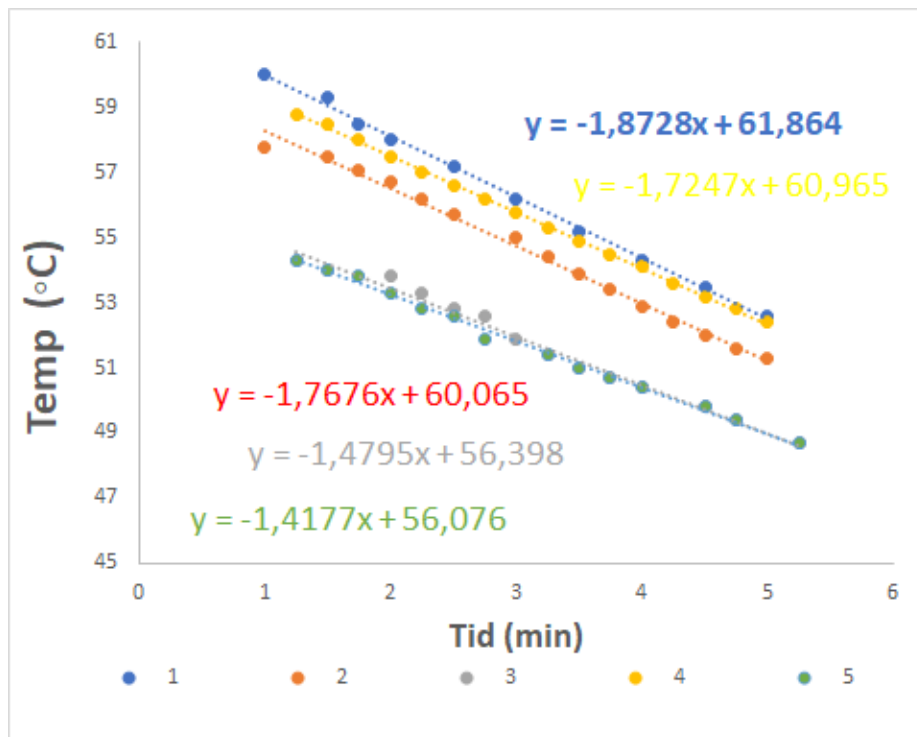
Tid (min)	AMP (g)	Piperazin (g)	Vann (g)	Total (g)
1 (1)	16.03	9.32	34.67	60.02
1 (2)	16.03	9.33	34.68	60.04
2 (1)	16.04	9.59	34.66	60.29
2 (2)	16.03	9.37	34.64	60.04
4	16.03	9.30	34.65	59.98
10	16.06	9.31	34.65	60.02
20	16.08	9.30	34.66	60.04
30	16.02	9.32	34.67	60.01
40 (1)	16.04	9.31	34.67	60.02
40 (2)	16.03	9.30	34.65	59.98
50	16.04	9.30	34.65	59.99
60	16.04	9.32	34.65	60.01
65	16.05	9.31	34.65	60.01
80	16.03	9.31	34.66	60.00
100	16.04	9.30	34.65	59.99
120	16.07	9.31	34.67	60.05
130	16.05	9.30	34.64	59.99
140	16.04	9.30	34.65	59.99
Gj. snitt	16.04	9.33	34.66	60.03
Standardavvik	0.015	0.068	0.011	0.069

7.2 Temperaturprofil og Varmekapasitet

For å kunne sammenligne temperaturprofilene til de fem blandingene er man nødt til å vite noe om varmekapasiteten. Det kan gjøres ved å sammenligne blandingenes relative varmekapasitet.

7.2.1 Sammenligne blandingsforholdenes relative varmekapasitet

Figur 7.1 viser temperaturprofilene til de fem blandingene etter at man tok væskene ut av varmeskapet.

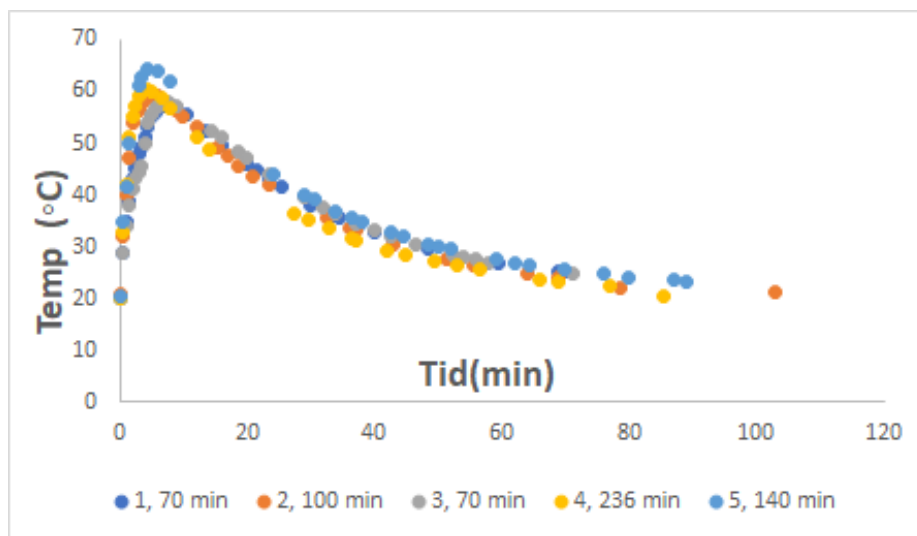


Figur 7.1: Sammenligning av de relative varmekapasitetene for de fem blandingsforholdene

Stigningstallet til grafene i figur 7.1 brukes til å sammenligne den relative varmekapasiteten til de fem blandingene. Blandingsforhold 1, 2 og 4 har brattest stigning og har derfor lavest varmekapasitet. Blandingsforhold 3 og 5 har lavere stigningstall som betyr at det krever mer energi å øke temperaturen for disse to blandingsforholdene sammenlignet med de resterende tre. Basert på disse resultatene kan man dele blandingene inn i to grupper; én gruppe for blandingsforhold 1, 2 og 4, og én gruppe for blandingsforhold 3 og 5. Blandingsforholdene i gruppe to kjennetegnes med at de har høyere aminkonsentrasjon enn blandingsforholdene i gruppe én. Det betyr at aminene har høyere varmekapasitet enn vann.

7.2.2 Absorbentmidelets temperaturprofil

For den endoterme reaksjonen var temperaturendringen rask, men etter å ha oppnådd den maksimale temperaturen var temperaturendringen tregere. Figur 7.2 viser temperaturprofilen til én prøve fra hvert blandingsforhold.



Figur 7.2: Temperaturprofilen til de ulike blandingsforholdene

7.3 Masse CO₂-absorbent

En av forsøkets respons var masse CO₂-absorbent. Det er interessant å finne ut hvilket blandingsforhold som har kapasitet til å absorbere mest CO₂, men også hvordan CO₂-fangsten utvikles over tid. Dette betyr at man vil sammenligne verdiene fra CO₂-fangsten både innad i og på tvers av blandingsforholdene i tillegg til å lage PLS-modeller med IR-spektroskopiene som variabler. Prøvene ble veid før og etter CO₂-tilsetningen for å oppnå dette resultatet.

7.3.1 Den maksimale CO₂-absorpsjonen til de fem blandingsforholdene

Tabell 7.7 viser hvor mange gram CO₂ som ble absorbert for prøven som absorberte mest innad hvert blandingsforhold.

Tabell 7.7: Den mest optimale CO₂-absorpsjonen til de fem blandingsforholdene

Blandingsforhold	AMP (g)	Piperazin (g)	Aminvekt (g)	CO₂-absorpsjon (g)	CO₂-absorpsjon pr g amin (g)
1	18.70	4.66	23.36	9.6	0.411
2	16.09	6.97	23.06	9.6	0.416
3	18.76	6.95	25.71	10.2	0.397
4	13.37	9.36	22.73	9.7	0.427
5	16.04	9.30	25.34	10.4	0.410

Det er lite forskjell på antall gram CO₂-absorbent for de ulike blandingsforholdene, men blandingsforhold 5 og 3 har de to høyeste verdiene. Disse to blandingsforholdene kjennetegnes med at de har høyest aminkonsentrasjon.

Det kan være interessant å finne ut hvilket amin som har størst betydning for CO₂-absorpsjonen. Dette kan gjøres ved å dele CO₂-absorbent-verdiene på antall gram amin. Resultatene er vist i den siste kolonnen i tabell 7.7. Det er lite forskjell mellom de ulike blandingsforholdene, men blandingsforhold 4 har høyest verdi og blandingsforhold 3 har lavest verdi. De resterende tre blandingsforholdene ligger rundt middelverdien av de to ovennevnte blandingsforholdene. Blandingsforhold 4 kjenne- tegnes ved at den har lav AMP- og høy piperazin-verdi, som tilsvarer at piperazin er mer signifikant enn AMP. Man ser at blandingsforhold 5 har nest lavest verdi. Med bakgrunn i disse resultatene kan man anta at for stor aminkonsentrasjon kan gjøre CO₂-absorpsjonen mindre effektivt.

I et annet arbeid ble det brukt blandinger av aminene monoetanolamin (MEA) og AMP, og det mest optimale forsøket absorberte 0.62 mol CO₂ per mol amin [37]. Ved bruk av likning 6.1 kan man beregne at blandingsforhold 4 gir verdien 0.85 mol CO₂ per mol amin. Det betyr at man oppnår større absorpsjon ved å erstatte MEA med piperazin.

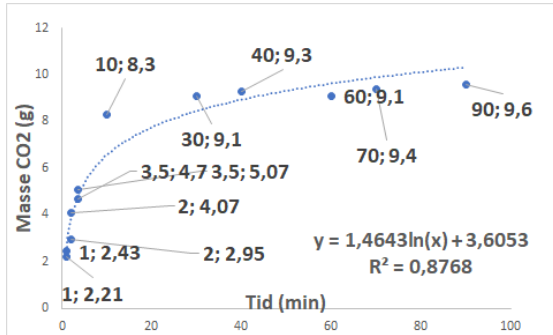
7.3.2 CO₂-absorbert over tid

Da absorbentmiddelet reagerte med CO₂ ble ikke prøvene randomisert. Begrunnelsen for dette var at det var både tidsbesparende og lettere å ha oversikt dersom hvert blandingsforhold ble jobbet med separat.

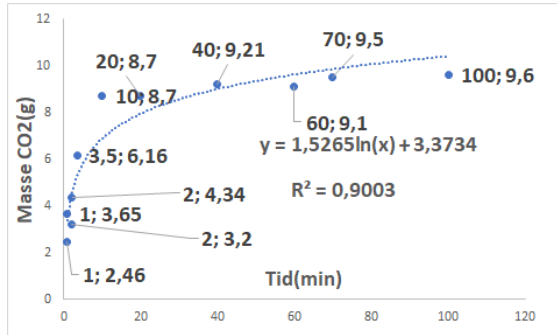
Det er interessant å studere utviklingen av mengde CO₂-absorbert både innad i og på tvers av blandingsforholdene.

7.3.2.1 CO₂-absorbert innad i blandingsforholdene

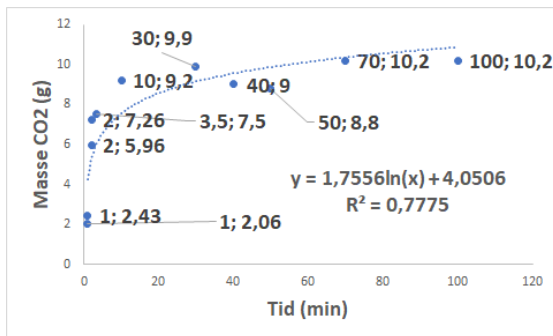
Som forklart i delkapittel 6.3.1 ble det i hvert blandingsforhold laget prøver som skulle absorbere CO₂ ved ulike tilsetningstider. I delkapittel 7.1 ble det beskrevet to faktorer som preget påliteligheten til en del av prøvene. For å få en oversikt over utviklingen av de pålitelige prøvene plottet man masse CO₂-absorbert (Masse CO₂ (g)) mot tilsetningstiden (Tid (min)). Trendlinjen som ga størst korrelasjonskoeffisient var en logaritmisk funksjon. Den logaritmiske formelen oppgis i figur 7.3 og kan brukes som et estimat på usikkerheten til målingene. Formelen i hvert blandingsforhold er laget for å forklare mest mulig varians av de pålitelige prøvene. Man kan erstatte x i formelen med antall minutter av CO₂-tilsetningen. På de fleste prøvene er gjengangeren at dersom man setter inn tider som foregår på den endoterme reaksjonen (maksimum 3.5 min) predikeres høye verdier, og hvis man setter inn tider på den eksoterme reaksjonen (minimum 3.5 min) predikeres lave verdier. De logaritmiske funksjonene begrenses med det tidsintervallet som oppgis i figur 7.3. Det betyr at all CO₂ som blir tilsatt etter at metningspunktet er nådd, blir frigitt til lufta.



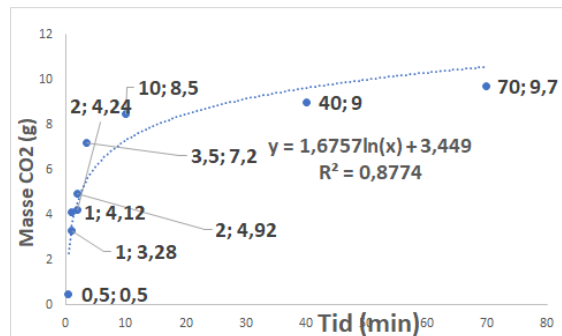
(a) CO_2 -absorpsjon for blandingsforhold 1



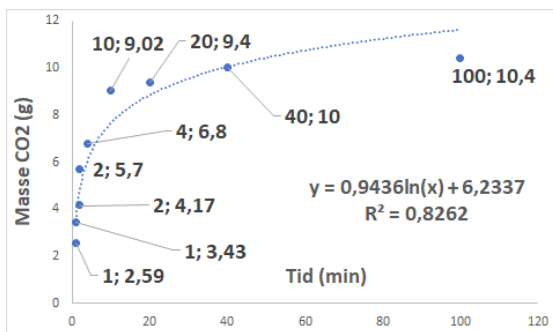
(b) CO_2 -absorpsjon for blandingsforhold 2



(c) CO_2 -absorpsjon for blandingsforhold 3



(d) CO_2 -absorpsjon for blandingsforhold 4



(e) CO_2 -absorpsjon for blandingsforhold 5

Figur 7.3: Utvikling av CO_2 -absorpsjon innad i blandingsforholdene

Figur 7.3 viste at vekten masse CO_2 -absorbert økte på kort tid, og at økningen avtok etter hvert. Dette skyldes av at absorbertmiddelet makter å absorbere CO_2 i starten,

men endringen avtar desto nærmere absorbentmiddelet kommer metningspunktet. Grunnen til at væsken får signifikant masse økning i starten er at det er tilførsel av den ene reaktanten. Dette betyr at likevekten forskyves mot produktene. Absorbentmiddelet er den begrensede reaktanten og reaksjonen når metningspunktet etter at aminene er ferdig reagert. I delkapittel 7.2 diskuterte man at temperaturendringene er størst i løpet av de første minuttene av forsøket. Det betyr at temperaturprofilen har høy korrelasjon med masse CO₂-absorbent.

Tabell 7.8 viser standardavviket på replikatene med tilsetningstid på 1 og 2 minutter, i tillegg til tilsetningstid på 3.5 minutter for blandingsforhold 1.

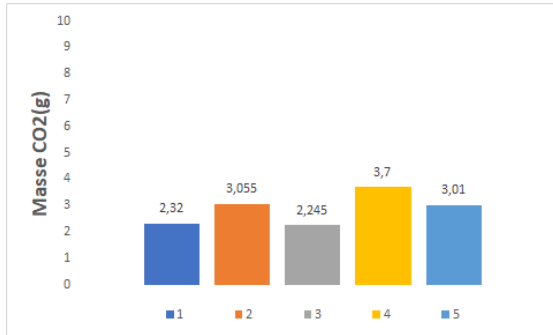
Tabell 7.8: Standardavviket til replikatene masse CO₂-absorbent

Tid (min)	Blandingsforhold				
	1	2	3	4	5
1	0.16	0.84	0.26	0.59	0.59
2	0.79	0.81	0.92	0.48	1.08
3.5	0.26				

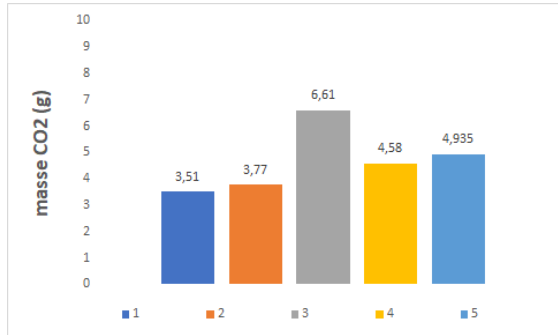
Tabell 7.8 viste at den største usikkerheten ligger i blandingsforhold 5 med tilsetningstid på 2 minutter. Gjennomsnittsverdien blir brukt i videre fremstillinger.

7.3.2.2 CO₂ absorbent på tvers av blandingsforholdene

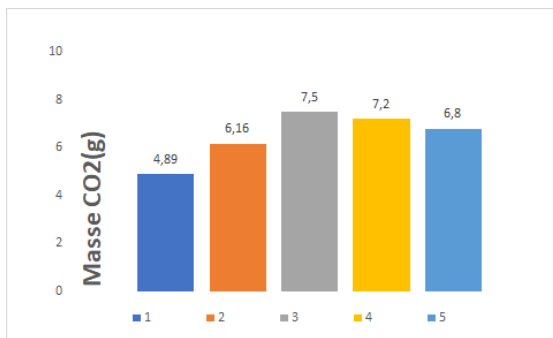
Det er interessant å vite hvilket blandingsforhold som har størst CO₂-absorpsjon etter en bestemt tid. Det er også interessant å studere endringen mellom to tidsintervaller. Figur 7.4 viser hvor mye CO₂ hvert blandingsforhold har absorbent etter henholdsvis 1, 2, 3.5, 10 og 40 minutter.



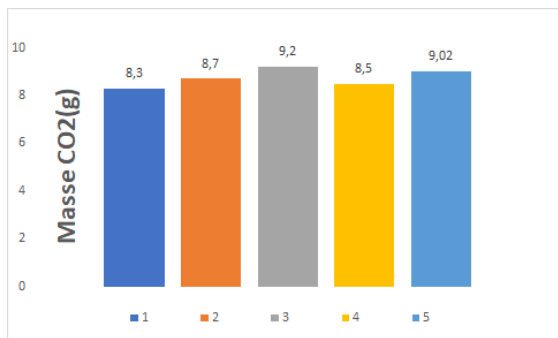
(a) Sammenlign masse CO₂-absorbent etter 1 minutt



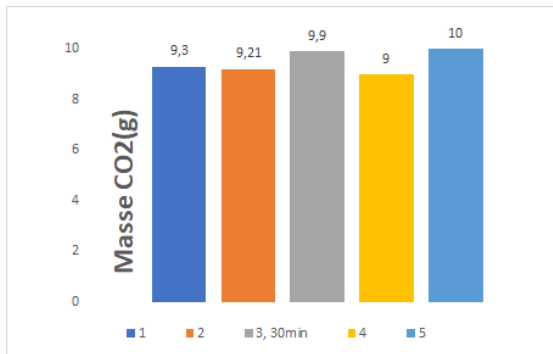
(b) Sammenlign masse CO₂-absorbent etter 2 minutter



(c) Sammenlign CO₂-absorbent etter 3.5 minutter



(d) Sammenlign masse CO₂-absorbent etter 10 minutter



(e) Sammenlign masse CO₂-absorbent etter 40 minutter

Figur 7.4: Utvikling av masse CO₂-absorpsjon på tvers av blandingsforholdene ved ulike tider

Etter 1 minutt absorberes mest CO₂ ved blandingsforhold 4. Etter 2 minutter absorberes mest CO₂ ved blandingsforhold 3.

Figur 7.4c viste at blandingsforhold 3 og 4 har de to største søylene. Dette betyr at dersom man vil avslutte prosessen etter 3.5 minutter bør man velge et av disse to blandingsforholdene. Man kan også legge merke til at blandingsforhold 1 er det blandingsforholdet med størst endring mellom 3.5 og 10 minutter. Man kan forklare dette med at reaksjonshastigheten til blandingsforhold 1 er lavere enn de resterende blandingsforholdene på den endoterme reaksjonen.

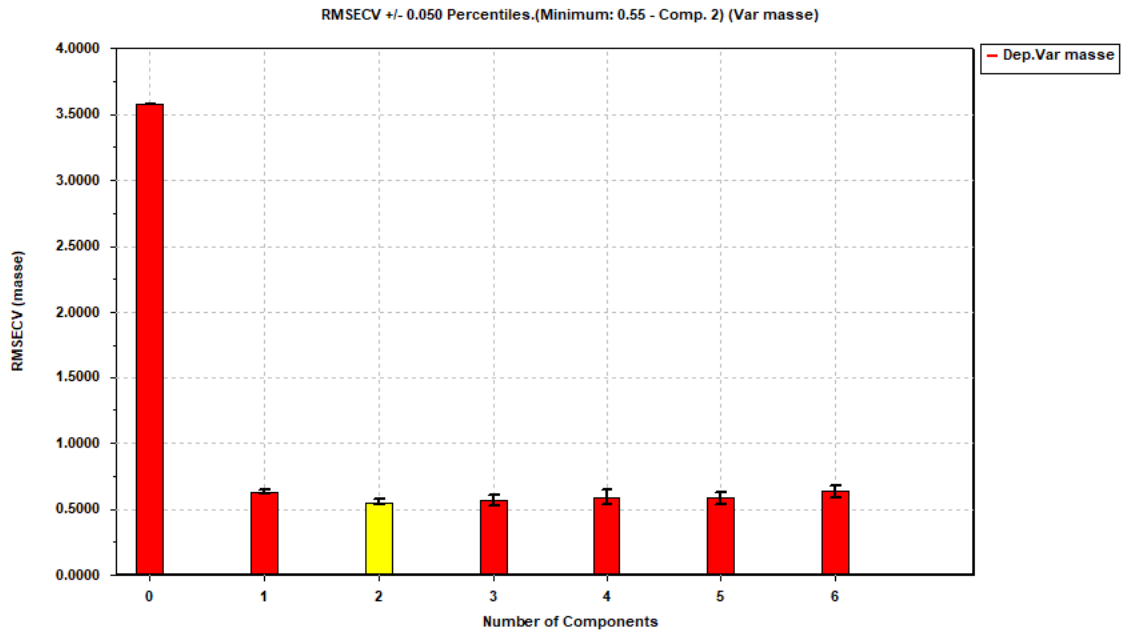
På grunn av at det aldri ble gjort en måling på 40 minutter for blandingsforhold 3 vises målingen ved 30 minutter i delfigur 7.4e i stedet. Grunnen til at det ikke vises resultater med høyere tilsetningstider enn 40 minutter er at det er liten forskjell mellom disse verdiene og de maksimale verdiene gitt i tabell 7.7.

7.3.3 PLS-modell av CO₂-absorpsjon

PLS-modellen for CO₂-absorbent ble laget på bakgrunn av de pålitelige målingene fra delkapittel 7.3.2. Det ble laget PLS-modeller for masse CO₂-absorpsjon med NIR- og MIR-målingene. Innenfor NIR- og MIR-målingene ble det laget to PLS-modeller; én modell der hele bølgelengdeintervallet deltok, og én modell med et redusert bølgelengdeintervall.

7.3.3.1 PLS-modell med NIR-målinger for hele bølgelengdeintervallet

Det første som ble gjort var å bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen for NIR-målingene. Figur 7.5 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



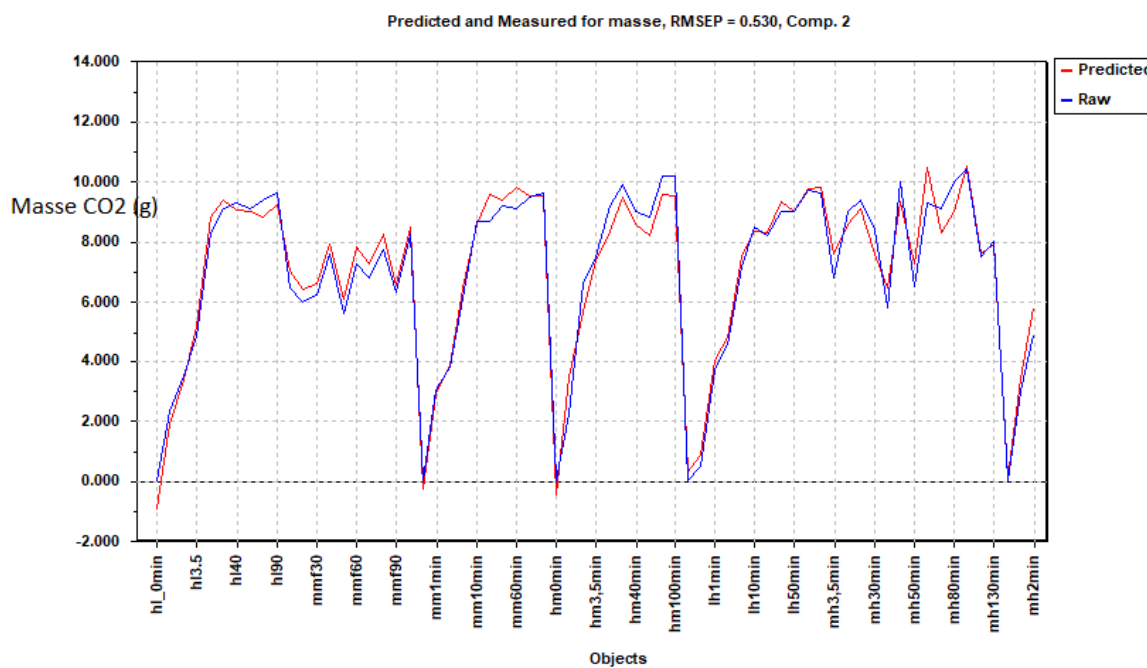
Figur 7.5: RMSECV-plott for masse CO_2 -absorbert med hele bølgelengdeintervallet fra NIR-målingene som variabler

Det velges to komponenter basert på at komponent 2 hadde den laveste søylen i figur 7.5. Tabell 7.9 viser at disse to komponentene forklarer 97.95% av den totale variansen i y.

Tabell 7.9: PLS-komponenter for masse CO₂-absorbent med NIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	97.04%	97.04%
2	0.92%	97.95%

Figur 7.6 viser de predikerte og målte verdiene til alle prøvene. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



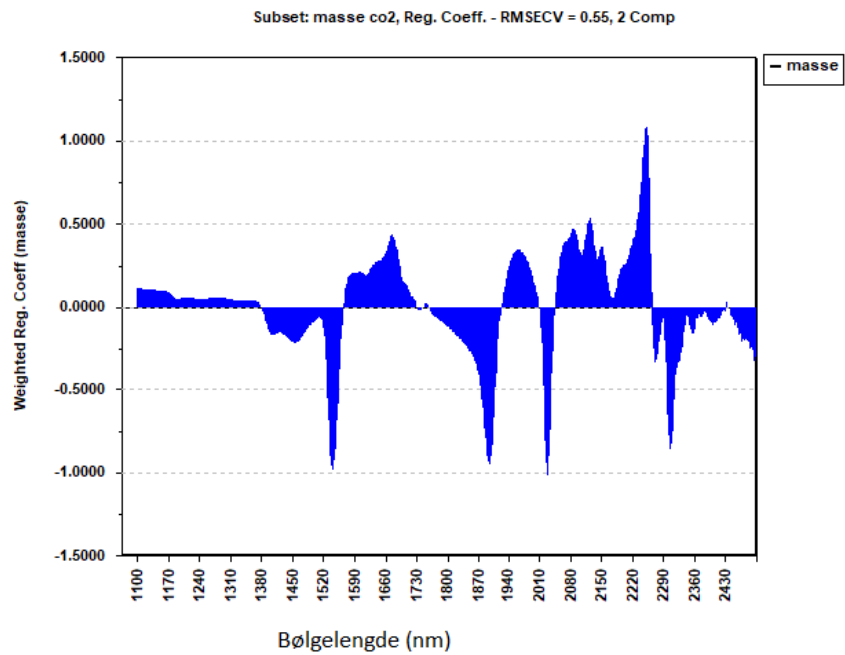
Figur 7.6: De predikerte og målte verdiene til alle prøvene ved masse CO₂-absorbent

Det er stort sett liten forskjell mellom predikert og målt verdi. Blandingsforhold 3

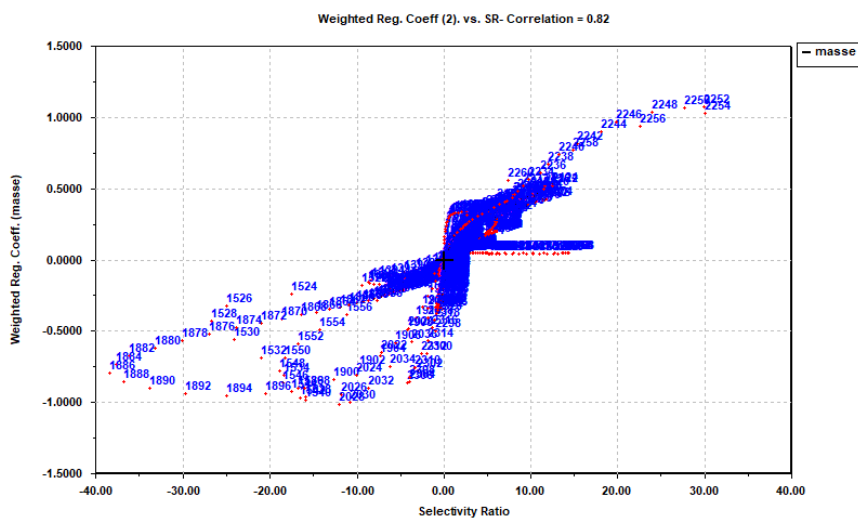
har størst forskjell da det predikeres en lavere verdi enn det som ble målt.

Figur 7.6 oppga RMSEP-verdien som 0.530. Siden den største CO₂-absorbert-verdien er 10.4 g tilsvarer dette en usikkerhet på 5.1% i PLS-modellen.

Figur 7.7 viser størrelsen på de transformerte regresjonskoeffisientene, og i figur 7.8 er de transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot selektivitetsratioene.



Figur 7.7: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot hele bølgelengdeintervallet

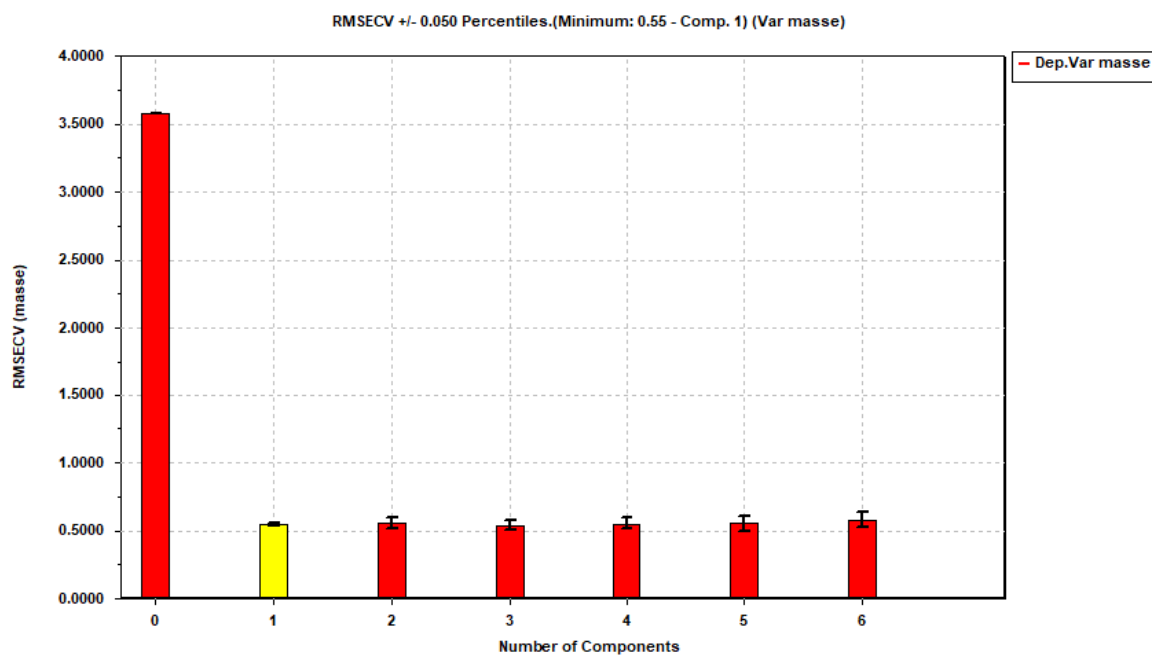


Figur 7.8: De transformerte regresjonskoeffisienter plottet mot selektivitetsratio

Figur 7.8 viste at korrelasjonen mellom de transformerte regresjonskoeffisientene og selektivitetsration til bølgelengdene er 0.82. Figur 7.7 viste at de transformerte regresjonskoeffisientene som har størst absoluttverdi ligger innenfor intervallet 1430-2260 nm. Det betyr at man muligens får en enda bedre PLS-modell dersom man baserer modellen på dette reduserte bølgelengdeintervallet.

7.3.3.2 PLS-modell med NIR-målinger for det reduserte bølglengdeintervallet

Man må bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen for det reduserte bølglengdeintervallet. Figur 7.9 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



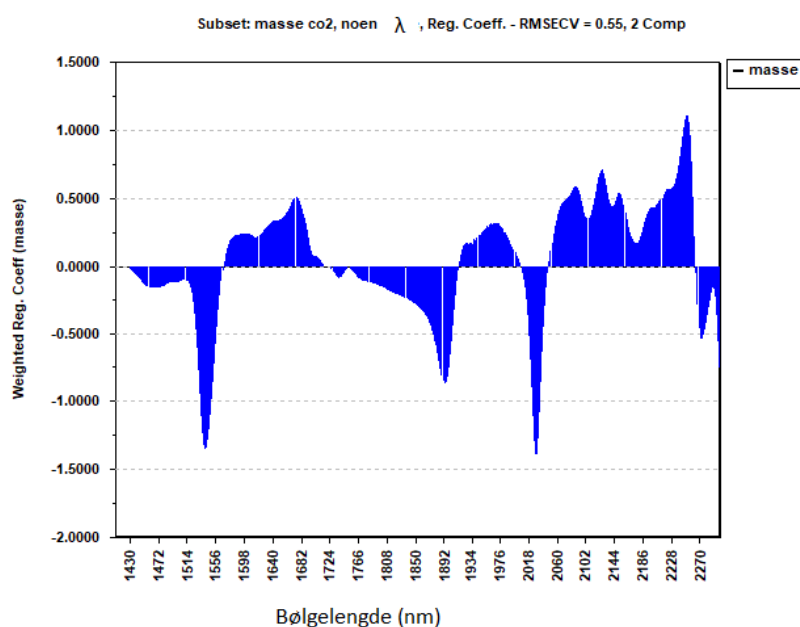
Figur 7.9: RMSECV-plott for masse CO_2 -absorbent med det reduserte bølglengdeintervallet fra NIR-målingene som variabler

Det ble laget PLS-modell med både én og to komponenter, men da man sammenlignet de predikerte og målte verdiene fikk man lavest RMSEP-verdi for komponent 2, som resulterte i valget av to signifikante komponenter. Tabell 7.10 viser at disse to komponentene forklarer 98.22% av den totale variansen i y.

Tabell 7.10: PLS-komponenter for masse CO₂-absorbert med NIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	97.71%	97.71%
2	0.52%	98.22%

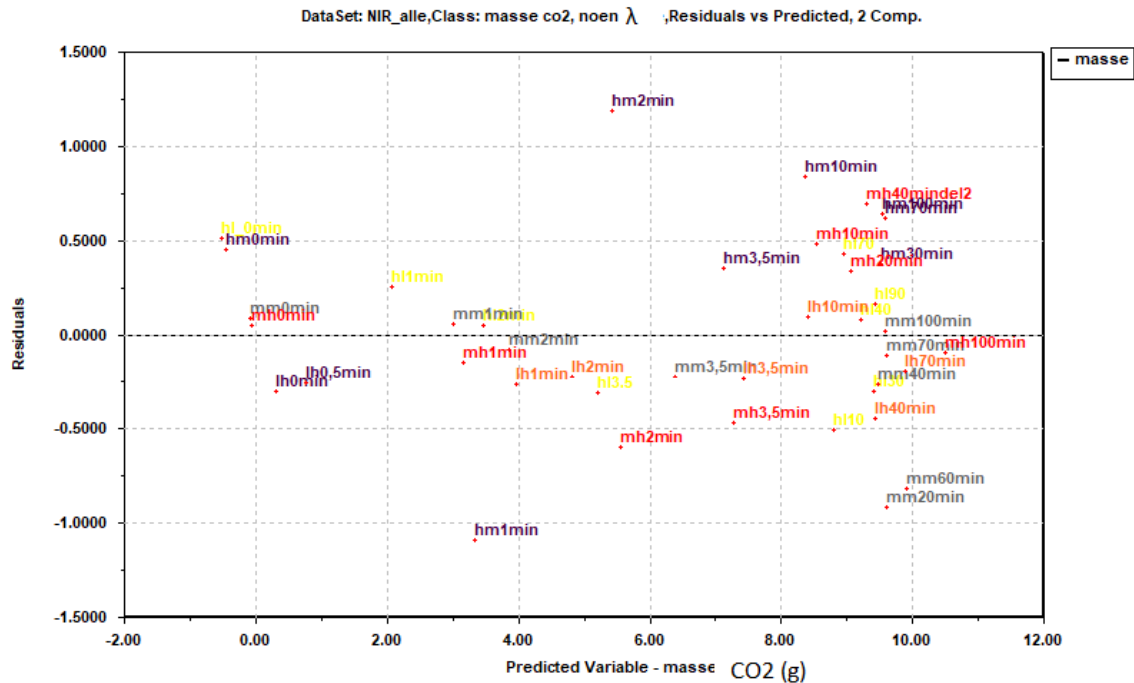
Figur 7.10 viser de transformerte regresjonskoeffisientene for det valgte bølglengdeintervallet. Meningen med figuren er at bølglengdene skal ha store regresjonskoeffisienter.



Figur 7.10: De transformerte regresjonskoeffisientene for det reduserte bølglengdeintervallet

Figur 7.10 viste at flestparten av det valgte bølglengdeintervallet har store regresjonskoeffisienter.

Figur 7.11 viser plotting av residualene mot de predikerte verdiene. Dette gjøres for å finne ut hvilke prøver som har størst usikkerhet.

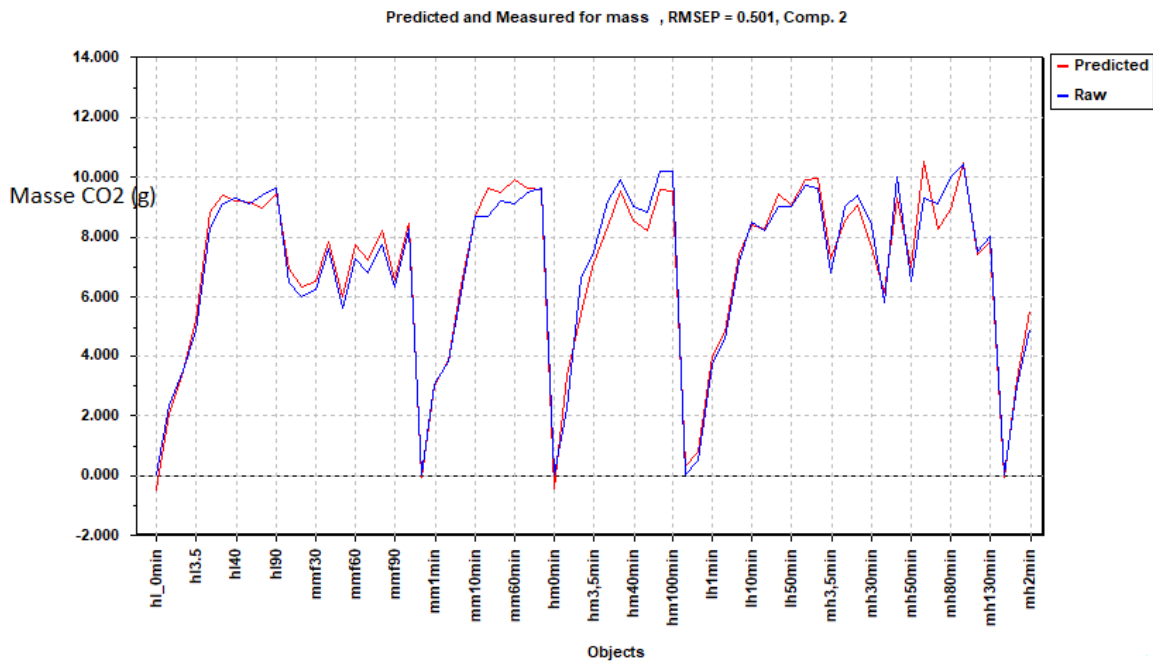


Figur 7.11: Residualer plottet mot de predikerte verdiene for de pålitelige prøvene

Svakheten til figur 7.11 er at man har få målinger på mindre enn åtte gram CO₂. Det betyr at man får svært mange målinger til høyre på figuren. Siden ideelle residualplott skal ha null korrelasjon, bidrar dette til en ikke-ideell situasjon. Plottet viser at blandingsforholdene har både positive og negative representanter. Det hadde vært ugunstig dersom et blandingsforhold hadde vært dominert av kun positive residualer.

Man ser at blandingsforhold 3 etter 2 og 1 minutter, gitt som *hm2min* og *hm1min* i figur 7.11, har de to største residualene. Dette betyr at PLS-modellen vil gi størst avvik mellom predikert og målt verdi på disse to målingene.

Figur 7.12 viser de predikerte (rød) og de målte (blå) verdiene til alle prøvene. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



Figur 7.12: Predikerte og målte verdier til alle prøvene ved masse CO₂-abosorbent

Flesteparten av prøvene har omtrent like predikerte og målte verdier. Dette betyr at man kan bruke NIR-målingene til å predikere verdiene for hvor mye masse CO₂ som blir absorbert. Med bakgrunn i dette kan man gjøre NIR-målinger i stedet for å veie masse CO₂ og med stor sannsynlighet kunne trekke samme konklusjon. Det er lettere å gjennomføre NIR-målingene fordi det er tid- og ressursbesparende i tillegg til at det er mindre sannsynlig å gjøre feil.

Figur 7.12 viste at blandingsforhold 2 får høyere predikerte verdier enn man målte

og at blandingsforhold 3 får lavere predikerte enn målte verdier. Blandingsforhold 2 er derfor bedre enn man først antok, mens blandingsforhold 3 er dårligere enn man først antok.

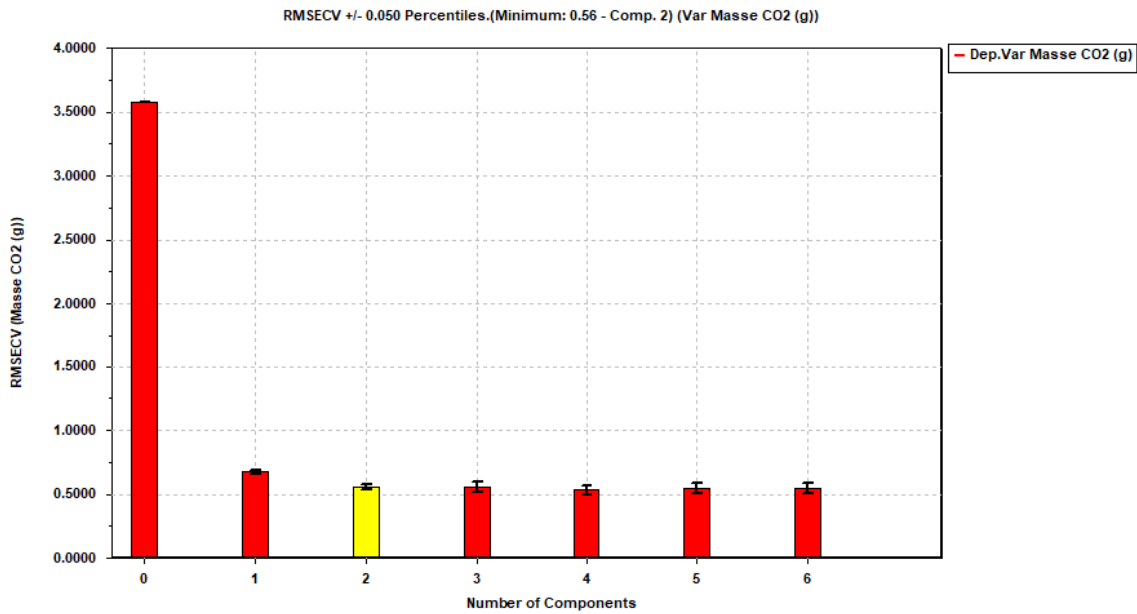
Ifølge PLS-modellen er det blandingsforhold 5 som har det mest optimale blandingsforholdet. Dette blandingsforholdet kjennetegnes med at det har høy konsentrasjon av piperazin. Dette er et tegn på at piperazin er mer signifikant enn AMP.

I figur 7.12 var RMSEP-verdien 0.501. Siden den største CO₂-absorbent-verdien var 10.4 gram tilsvarer det en feilmargin på 4.8%.

Dersom man sammenligner disse resultatene med PLS-modellen der alle bølgelengdene deltok, ser man at RMSEP-verdien har blitt redusert fra 0.530 til 0.501. Dette tilsvarer en forbedring på 0.3%. Ved å redusere antall variabler fikk man ikke en nevneverdig bedre PLS-modell.

7.3.3.3 PLS-modell med MIR-målinger for alle bølgetallene

Det første som ble gjort var å bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen for MIR-målingene. Figur 7.13 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



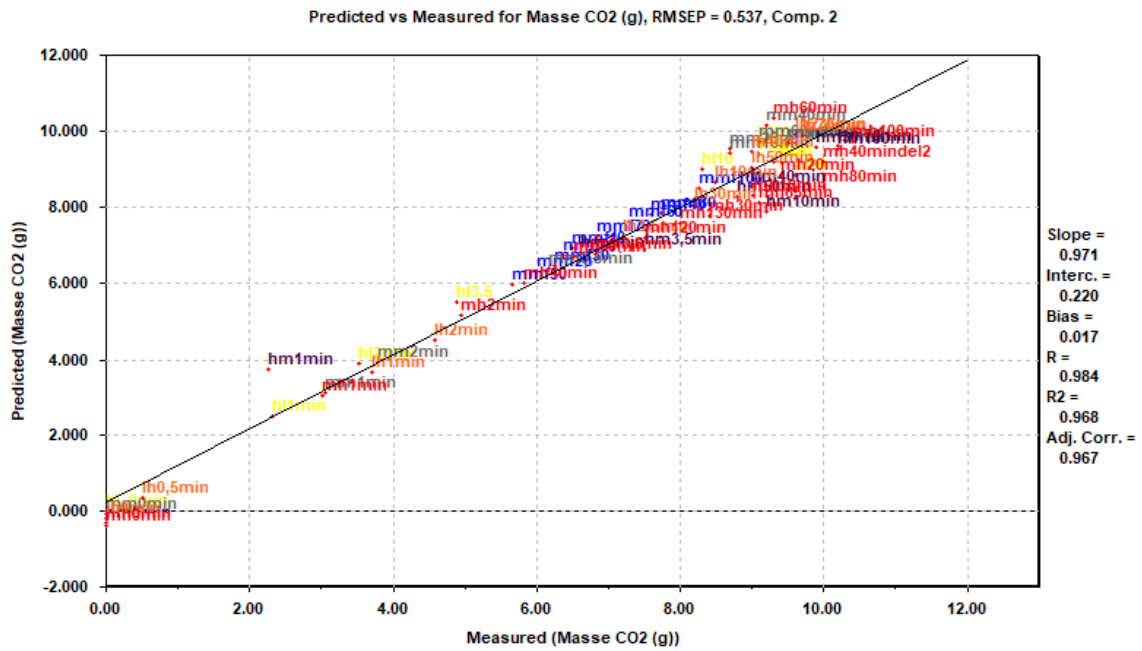
Figur 7.13: RMSECV-plott for masse CO_2 -absorbert med MIR-målingene

Siden komponent 3 ikke har signifikant reduksjon av RMSECV-verdien velges det to komponenter. Tabell 7.11 viser at disse to komponentene forklarer 97.74% av den totale variansen i y.

Tabell 7.11: PLS-komponenter for masse CO_2 -absorbert med MIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	96.44%	96.44%
2	1.29%	97.74%

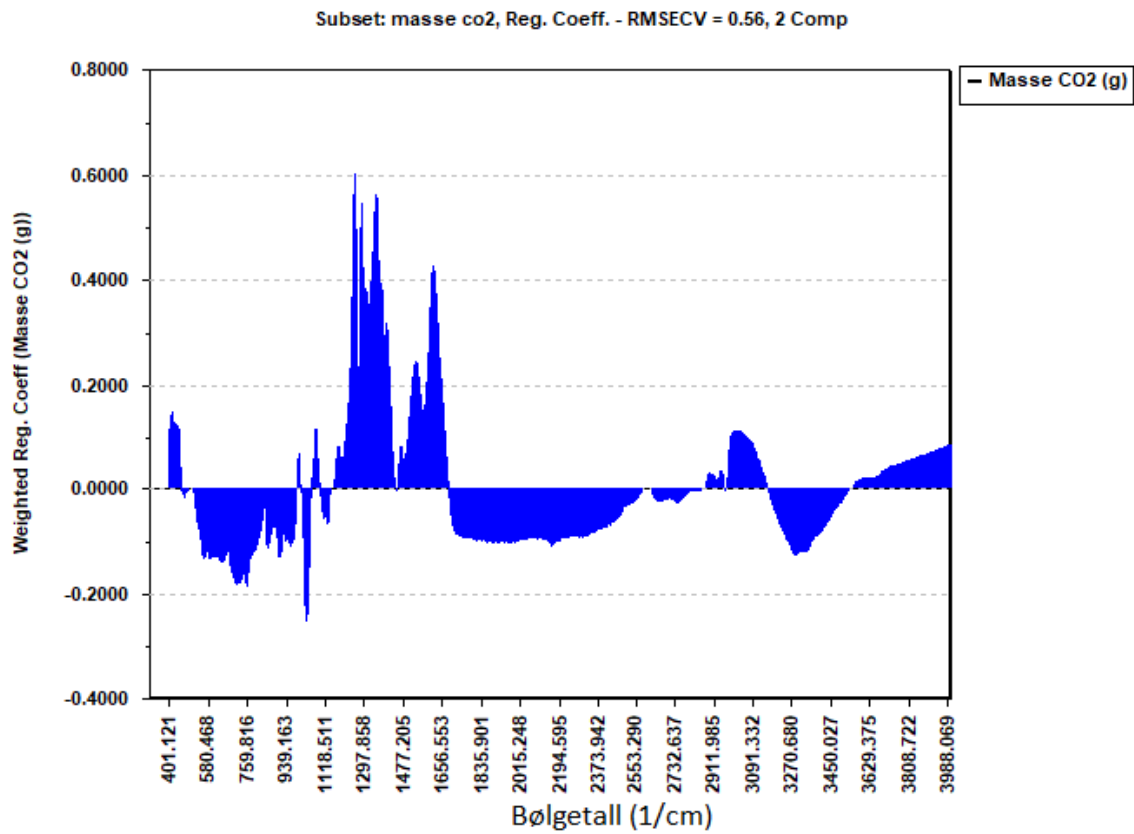
Figur 7.14 viser de predikerte plottet mot de målte verdiene til alle prøvene.



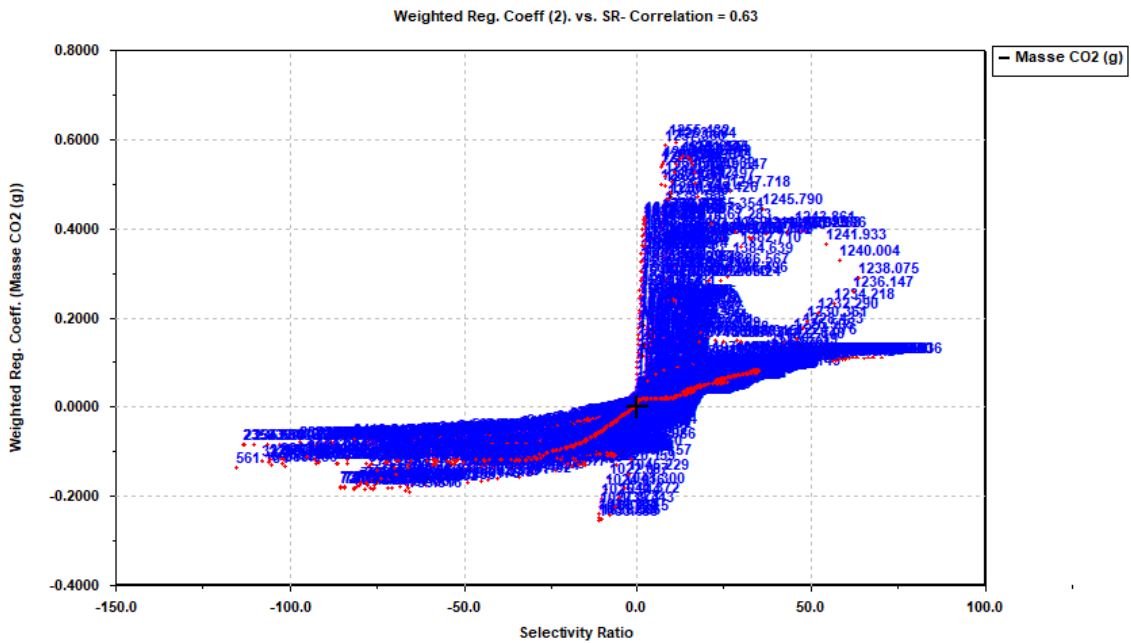
Figur 7.14: De predikerte plottet mot målte verdiene til alle prøvene ved masse CO₂-absorbent

Som man ser av figur 7.14 er korrelasjonsverdien (R^2) mellom de predikerte og målte verdiene lik 0.968. Prøven som hadde størst residual i figuren var blandingsforhold 3 med CO₂ tilsetning på ett minutt, gitt som *hm1min*. RMSEP-verdien er 0.537 og siden den høyeste massen er 10.4 gram tilsvarer det en usikkerhet på 5.2%.

Figur 7.15 viser størrelsen på de transformerte regresjonskoeffisientene, og i figur 7.16 er de transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot selektivitetsratioene.



Figur 7.15: Transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot alle bølgetallene

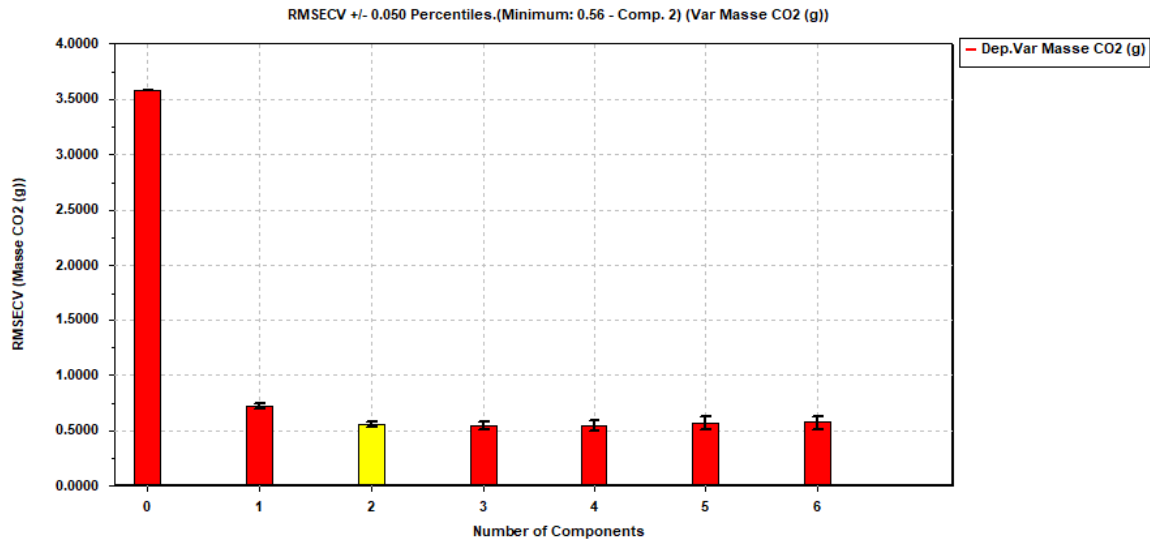


Figur 7.16: Transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot variablenes selektivitetsratio

Figur 7.16 viste at det er lite samsvar mellom MIR-målingenes transformerte regresjonskoeffisientene og selektivitetsratio. Av figur 7.15 ser man at variablene som har lavere bølgetall enn 1800 cm^{-1} har de høyeste transformerte regresjonskoeffisientene. Dette betyr at denne PLS-modellen kan gi en ikke-optimal prediksjon på grunn av at den tar med overflødige variabler, og det lages en ny PLS-modell basert på bølgetallene opptil 1800 cm^{-1} .

7.3.3.4 PLS-modell med MIR-malinger for de valgte bølgetallene

Man må bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen. Figur 7.17 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



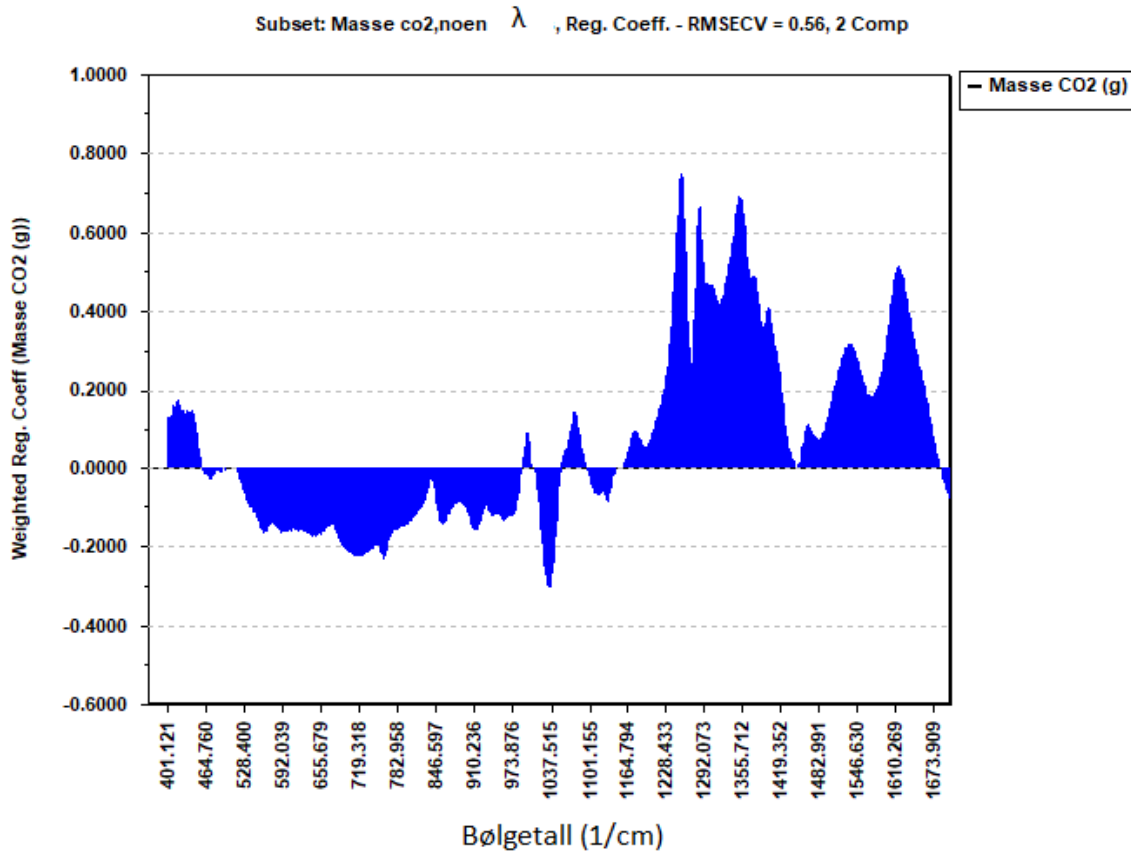
Figur 7.17: RMSECV-plott for masse CO_2 -absorbent med de valgte bølgetallene som variabler

Det velges to komponenter fordi at komponent 2 hadde den laveste søylen i figur 7.17. Tabell 7.12 viser at disse to komponentene forklarer 97.75 % av den totale variansen i y.

Tabell 7.12: PLS-komponenter for masse CO_2 -absorbent med MIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	96.16%	96.16%
2	1.59%	97.75%

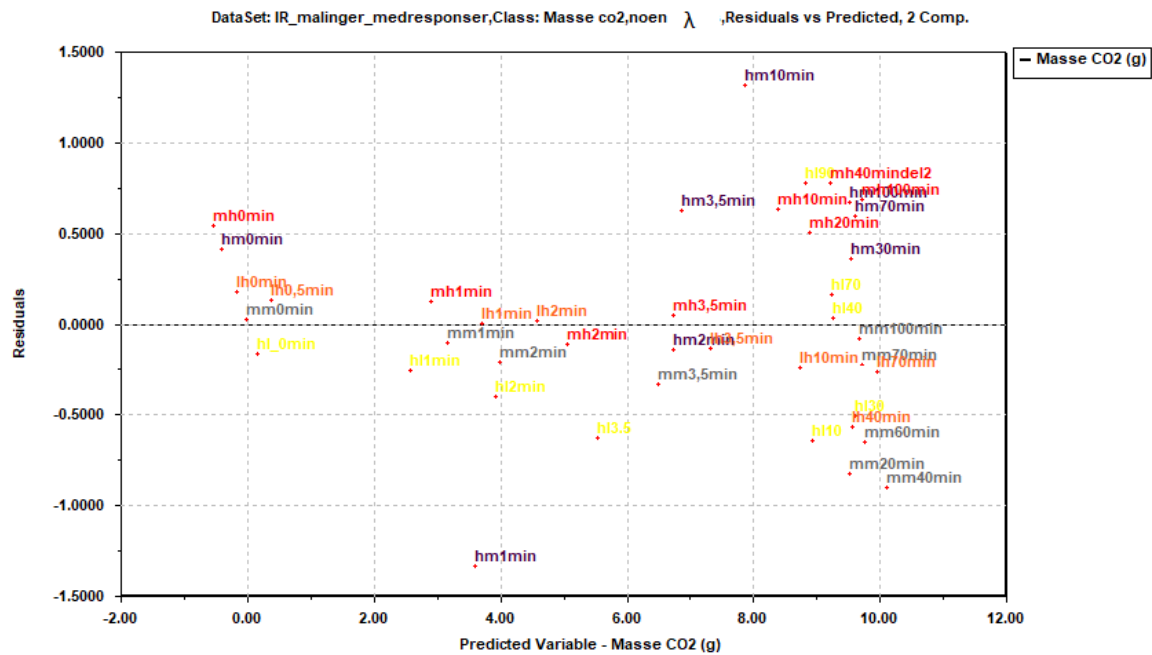
Figur 7.18 viser de transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot det valgte bølglengdeintervallet. Meningen med figuren er at bølglengdene skal ha store regresjonskoeffisienter.



Figur 7.18: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot de valgte bølgetallene

Som man ser i figur 7.18 er det variablene fra og med 1100 cm^{-1} som har de største regresjonskoeffisientene. Dette betyr at man kunne laget en ny PLS-modell basert på bølgetallene $1100 - 1680 \text{ cm}^{-1}$. I sirius prøvde man å lage denne modellen, men fikk større avvik da man sammenlignet de predikerte og målte verdiene. Derfor valgte man forholde seg til denne modellen.

Figur 7.19 viser plotting av residualene mot de predikerte verdiene.

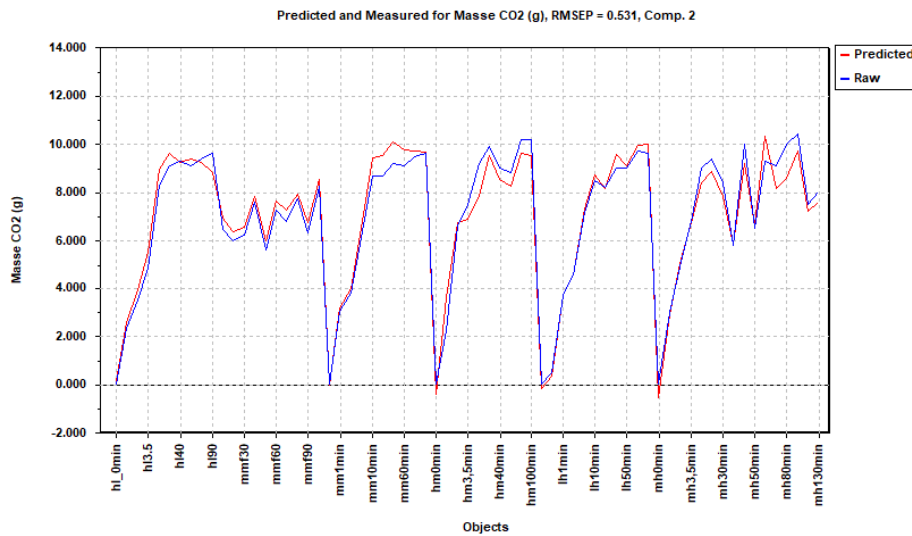


Figur 7.19: Residualer plottet mot de predikerte verdiene for de pålitelige prøvene

Svakheten til figur 7.19 er at man har få prøver som har fanget mindre enn åtte gram. Man får svært mange målinger til høyresiden. Ideelle residualplott skal ha null korrelasjon, som betyr at dette plottet er en ikke-ideell situasjon.

Man ser at blandingsforhold 3 etter 1 og 10 minutter, gitt som *hm1min* og *hm10min* i figur 7.19 har de to største residualene. Dette betyr at PLS-modellen vil gi størst avvik mellom predikert og målt verdi på disse to målingene.

Figur 7.20 viser de predikerte (rød graf) og målte verdiene (blå graf) til alle prøvene. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



Figur 7.20: Predikerte og målte verdiene til alle prøvene med det reduserte bølgelengdeintervallet

Figur 7.20 viste at det er lite forskjell mellom de predikerte og målte verdier. Med den bakgrunnen kan man gjøre MIR-målingene i stedet for å veie masse CO_2 og med stor sannsynlighet kunne trekke samme konklusjon. Det er lettere å gjennomføre MIR-målingene fordi det er tid- og ressursbesparende i tillegg til at det er mindre sannsynlig å gjøre feil.

Blandingsforhold 2, som er representert som *mm* i figur 7.20, får høyere predikerte enn målte verdier. Figuren viste også at blandingsforhold 3, representert som *hm*, får lavere predikerte verdier enn målt. Det er lite forskjell på den maksimale verdien til de resterende blandingsforholdene.

Man ser at blandingsforhold 5 får den høyeste predikerte verdien, som tilsvarer at dette blandingsforholdet er det beste.

Man ser at RMSEP-verdien er 0.531. Siden den største verdien 10.4 gram tilsvarer det en usikkerhet på 5.1%. PLS-modellen for hele bølgelengdeintervallet hadde en

RMSEP-verdi på 0.537. Ved å sammenligne disse verdiene har man redusert RMSEP-verdien minimalt, som betyr at man klarte ikke å forbedre PLS-modellen.

7.3.4 Oppsummering av masse CO₂-absorbent

For å oppsummere CO₂-absorpsjonen vil man gjerne komme frem til hvilket blandingsforhold som er mest optimalt. Som beskrevet i delkapittel 7.3.1 var det blandingsforhold 5 og 3 som målte høyest verdier. Det var også de to blandingsforholdene som hadde størst aminkonsentrasjon. Dette delkapittelet studerte hvor mange gram CO₂ hvert blandingsforhold absorberte per gram amin, og det ble konkludert med at blandingsforhold 4 hadde det mest optimale blandingsforholdet. Siden blandingsforhold 4 kjennetegnes med at den har lav/høy (AMP/piperazin) kan det bety at piperazin er mer verdifull enn AMP.

I delkapittel 7.3.3 ble det laget PLS-modeller med bølgelengder fra henholdsvis NIR- og MIR-spektroskopiene som variabler. Det er store likhetstrekk mellom disse to PLS-modellene. Modellene ble ikke nevneverdig bedre ved å redusere bølgelengdeintervallet. Det var liten forskjell mellom de predikerte og de målte verdiene. Dette betyr at man kan gjøre IR-spektroskopi-målinger i stedet for å veie masse CO₂. Begge modellene predikerte lavere verdi for blandingsforhold 3 enn målt. Ifølge PLS-modellene er det blandingsforhold 5 som har det mest optimale blandingsforholdet. Det betyr at piperazin er mer signifikant enn AMP.

I delkapittel 7.3.2 studerte man hvordan CO₂-absorpsjonen utvikles over tid, og man ser at reaksjonen er raskest i starten.

En annen lignende masteroppgave konkluderte med at blandingsforholdene 3 og 5 var de to mest optimale blandingsforholdene [38, s. 58-61]. Sammenlignet med denne masteroppgaven kan man se at det er ganske stort samsvar med konklusjonene.

En vesentlig forskjell mellom denne oppgaven og den tidligere oppgaven er at man i denne masteroppgaven har gjort flere vinklinger av fremstilling av dataene, og brukt PLS-modeller til å beregne hvor mye CO₂ som blir fanget per gram amin. Basert på resultatene kan man se at blandingsforhold 5 har det mest optimale blandingsforholdet.

7.4 TIC-måling

Dette delkapittelet sammenligner den beste TIC-verdien fra de ulike blandingsforholdene, utviklingen til TIC over ulike CO₂-tilsetningstider både innad i og på tvers av blandingsforholdene og PLS-modeller med bruk av IR-spektroskopimålingene som variabler.

7.4.1 Den maksimale TIC-verdien til de fem blandingsforholdene

Tabell 7.13 viser den maksimale TIC-verdien fra hvert blandingsforhold.

Tabell 7.13: Den mest optimale TIC-verdien til de ulike blandingsforholdene

Blandingsforhold	AMP (g)	Piperazin (g)	Aminvekt (g)	TIC (mol/kg)	TIC pr g amin (mol/g amin)
1	18.73	4.74	23.47	3.765	0.1604
2	16.11	6.99	23.10	3.879	0.1679
3	18.76	6.95	25.71	3.977	0.1547
4	13.37	9.3	22.67	3.879	0.1711
5	16.04	9.32	25.36	4.065	0.1603

Det er lite forskjell mellom TIC-verdiene til de ulike blandingsforholdene, men blandingsforhold 5 og 3 har de to høyeste verdiene. Disse to blandingsforholdene kjenne- tegnes med at de har høyest aminkonsentrasjon.

Det kan være interessant å finne ut hvilket amin som har størst betydning for TIC-analysen. Dette kan gjøres ved å dele TIC-verdien på antall gram amin. Resultatene er vist i den siste kolonnen i tabell 7.13. Man ser at blandingsforhold 4 har den høyeste

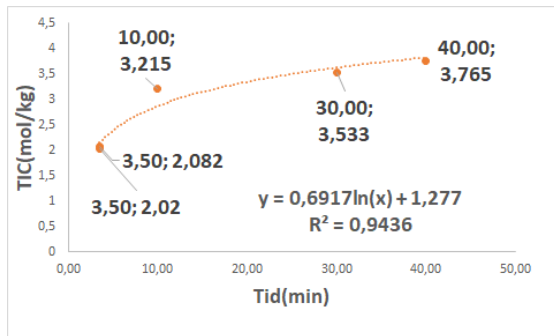
verdien. Dette blandingsforholdet kjennetegnes med at det har høy konsentrasjon av piperazin, som kan bety at piperazin er mer signifikant enn AMP. Blandingsforhold 3 har lavest verdi etterfulgt av blandingsforhold 5. Disse to blandingsforholdene kjennetegnes med at de har høyest aminkonsentrasjon. Med bakgrunn i disse resultatene kan man anta at for stor aminkonsentrasjon kan bidra til at CO₂-absorpsjonen blir mindre effektiv.

7.4.2 TIC-utvikling over tid

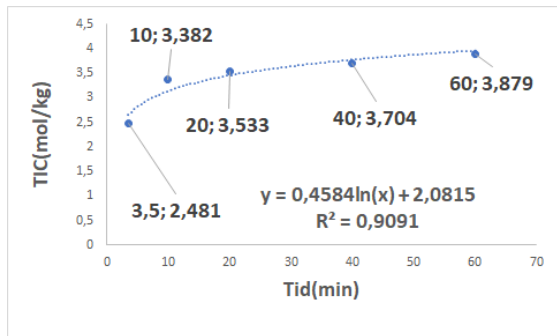
Det er interessant å studere hvordan TIC- verdiene utvikles over tid. Det er spennende å studere utviklingen både innad i og på tvers av blandingsforholdene.

7.4.2.1 TIC-utvikling innad i blandingsforholdene

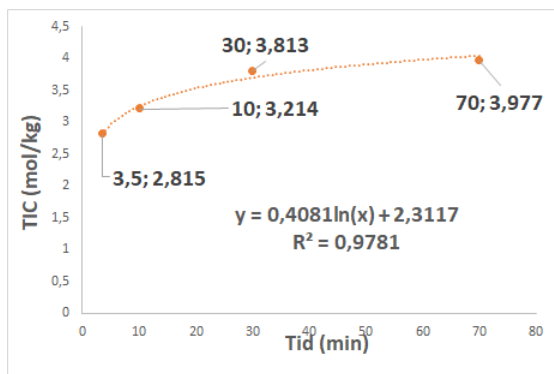
I delkapittel 7.1 ble det beskrevet to faktorer som preget påliteligheten til en del av prøvene. For å få oversikt over utviklingen av de pålitelige prøvene plottet man TIC-verdiene (TIC (mol/kg)) mot tilsetningstiden (Tid (min)). Trendlinjen som ga størst korrelasjonskoeffisient var en logaritmisk funksjon. Formelen oppgis i figur 7.21 og kan brukes som et estimat på usikkerheten til målingene. Formelen i hvert blandingsforhold er laget for å forklare mest mulig varians av de pålitelige prøvene. Man kan erstatte x i formelen med antall minutter av CO₂-tilsetningen. De logaritmiske funksjonene begrenses med det tidsintervallet som oppgis i figuren.



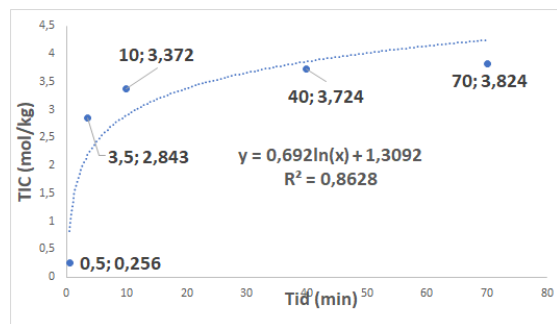
(a) TIC for blandingsforhold 1



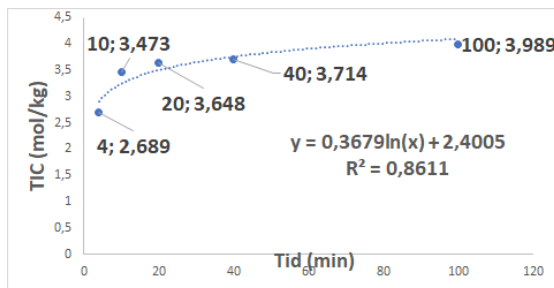
(b) TIC for blandingsforhold 2



(c) TIC for blandingsforhold 3



(d) TIC for blandingsforhold 4



(e) TIC for blandingsforhold 5

Figur 7.21: Utvikling av TIC innad blandingsforholdene

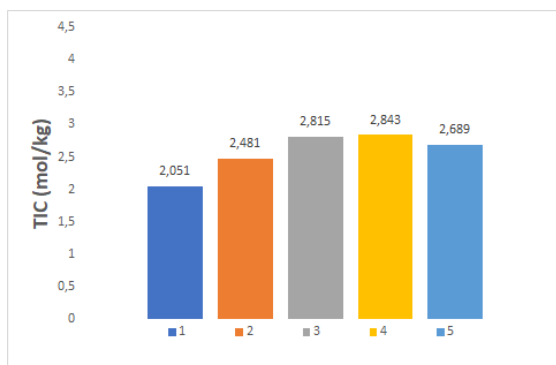
Figur 7.21 viste at TIC-endringene er størst i begynnelsen, før økningen avtar etter hvert. Dette skyldes av at absorbentmidelet makter å absorbere CO_2 i starten, men

endringen avtar desto nærmere man kommer metningspunktet. Grunnen til at væsken får signifikant TIC-økning i starten er at det er tilførsel av den ene reaktanten. Dette betyr at likevekten forskyves mot produktene. Absorbentmiddelet er den begrensede reaktanten og reaksjonen når metningspunktet etter at aminene er ferdig reagert. I delkapitlene 7.2 og 7.3.2.1 diskuterte man henholdsvis at både temperatur- og masse CO₂-absorbent-endingene er størst i de første minuttene. Dette betyr at temperaturprofilen og masse CO₂-absorbent har en høy korrelasjon med TIC-verdiene.

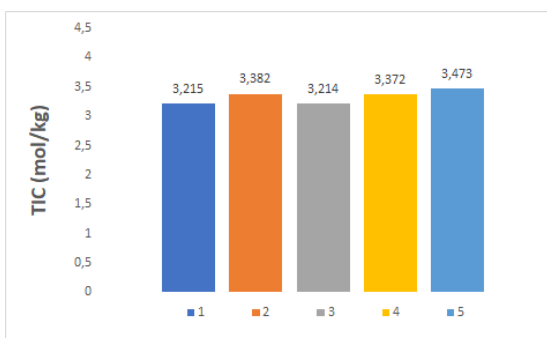
Som man ser av figur 7.21 inneholder blandingsforholdene fire eller fem målinger. Siden endringen er størst i begynnelsen burde man ha gjort målinger som hadde blitt stoppet etter få minutter.

7.4.2.2 TIC-utvikling på tvers av blandingsforholdene

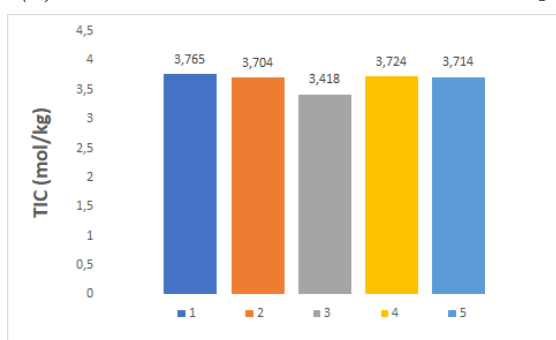
Det er interessant å vite hvilket blandingsforhold som har størst TIC-verdi etter en bestemt tid. Det er også interessant å studere endringen mellom to tidsintervaller. Figur 7.22 viser hvilken TIC-verdi de ulike blandingsforholdene hadde etter henholdsvis 3,5, 10, 40 og 70 minutter.



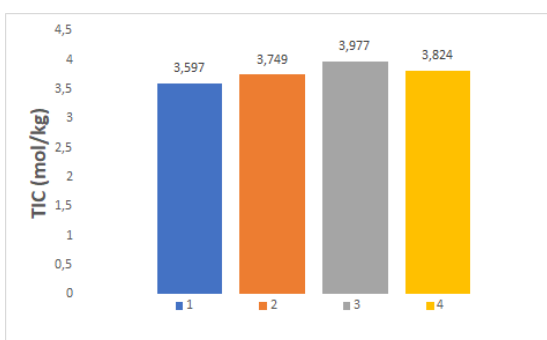
(a) TIC etter 3.5 min med CO_2 -tilsetning



(b) TIC etter 10 min med CO_2 -tilsetning



(c) TIC etter 40 min med CO_2 -tilsetning



(d) TIC etter 70 min med CO_2 -tilsetning

Figur 7.22: TIC-utvikling ved ulike tidspunkt på tvers av blandingsforholdene

Figur 7.22 viste at blandingsforhold 3 og 4 har størst TIC-verdi etter 3.5 minutter. Blandingsforhold 5 har det mest optimale blandingsforholdet etter 10 minutter. Man ser at blandingsforhold 1 har det mest optimale blandingsforholdet etter 40 minutter med CO_2 -tilsetning. Hensikten med disse resultatene er å finne ut hvilket blandingsforhold som er det mest optimale når blandingsforholdet har nådd sitt metningspunkt. Det ble ikke laget en prøve for blandingsforhold 5 som ble avsluttet etter 70 minutter. Derfor er dette blandingsforholdet fraværende på delfigur 7.22d. Ved å sammenligne verdiene for blandingsforhold 1 ved 40 og 70 minutter kan man se at TIC-verdien har blitt redusert. En mulig forklaring er at reaksjonen favoriserer reaktantsiden etter at

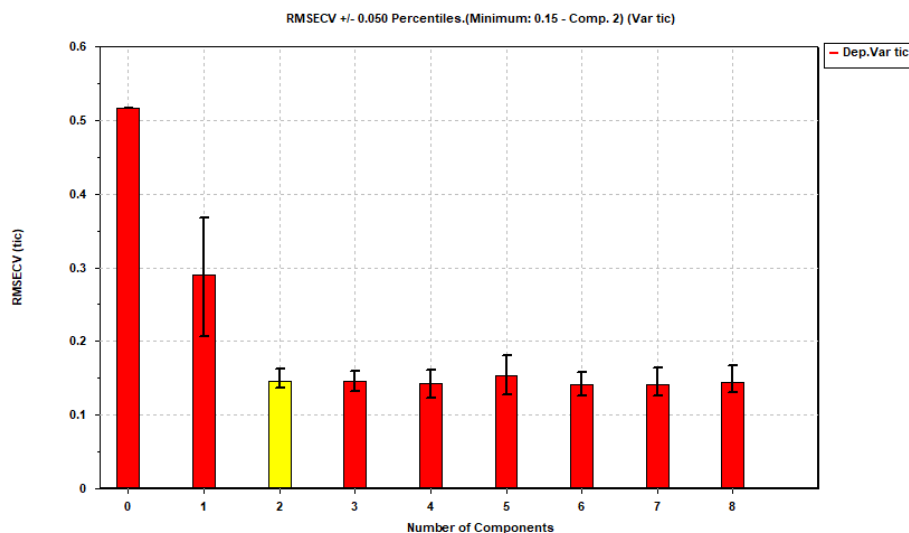
metningspunktet har blitt nådd.

7.4.3 PLS-modell av TIC

PLS-modellen for TIC ble laget på bakgrunn av de pålitelige målingene fra delkapittel 7.4.2. Det ble laget PLS-modeller for TIC med NIR- og MIR-målingene. Innenfor NIR- og MIR-målingene ble det laget to PLS-modeller; én modell der hele bølgelengdeintervallet deltok og én modell med et redusert bølgelengdeintervall.

7.4.3.1 PLS-modell med NIR-målinger for hele bølgelengdeintervallet

Det første som ble gjort var å bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen. Figur 7.23 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



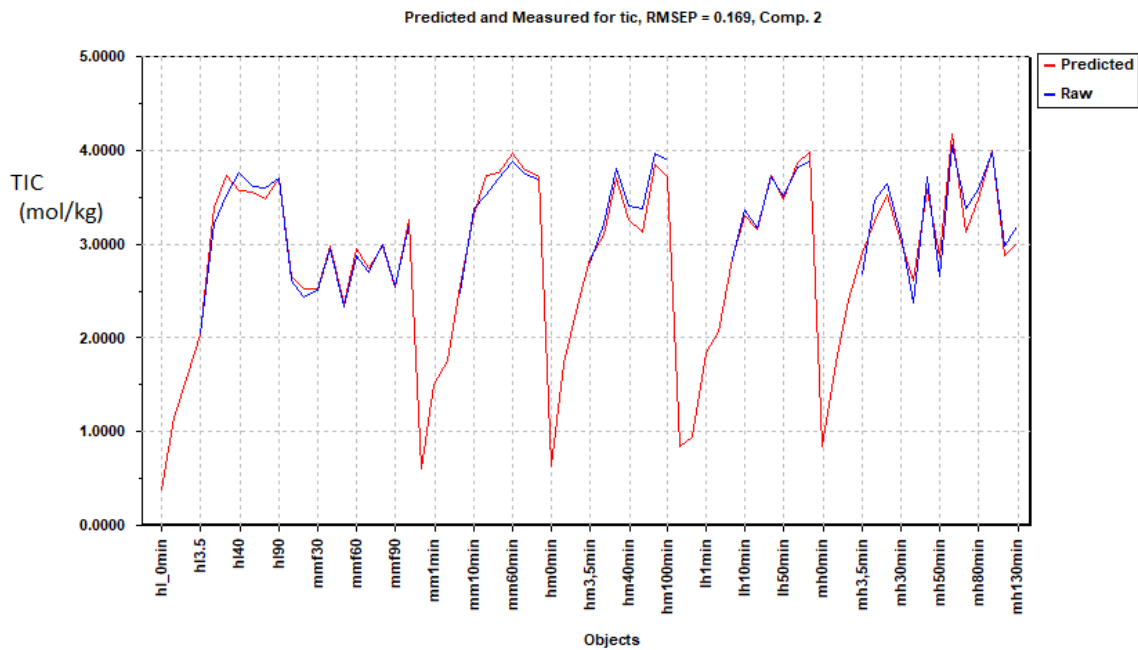
Figur 7.23: RMSECV-plott for TIC med hele bølgelengdeintervallet fra NIR-målingene som variabler

Siden det ikke er markant nedgang i komponent 3 i figur 7.23 velges det 2 komponenter. Tabell 7.14 viser at disse to komponentene forklarer 93.83% av den totale variansen i y-retning.

Tabell 7.14: PLS-komponenter for TIC med NIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	88.75%	88.75%
2	5.09%	93.83%

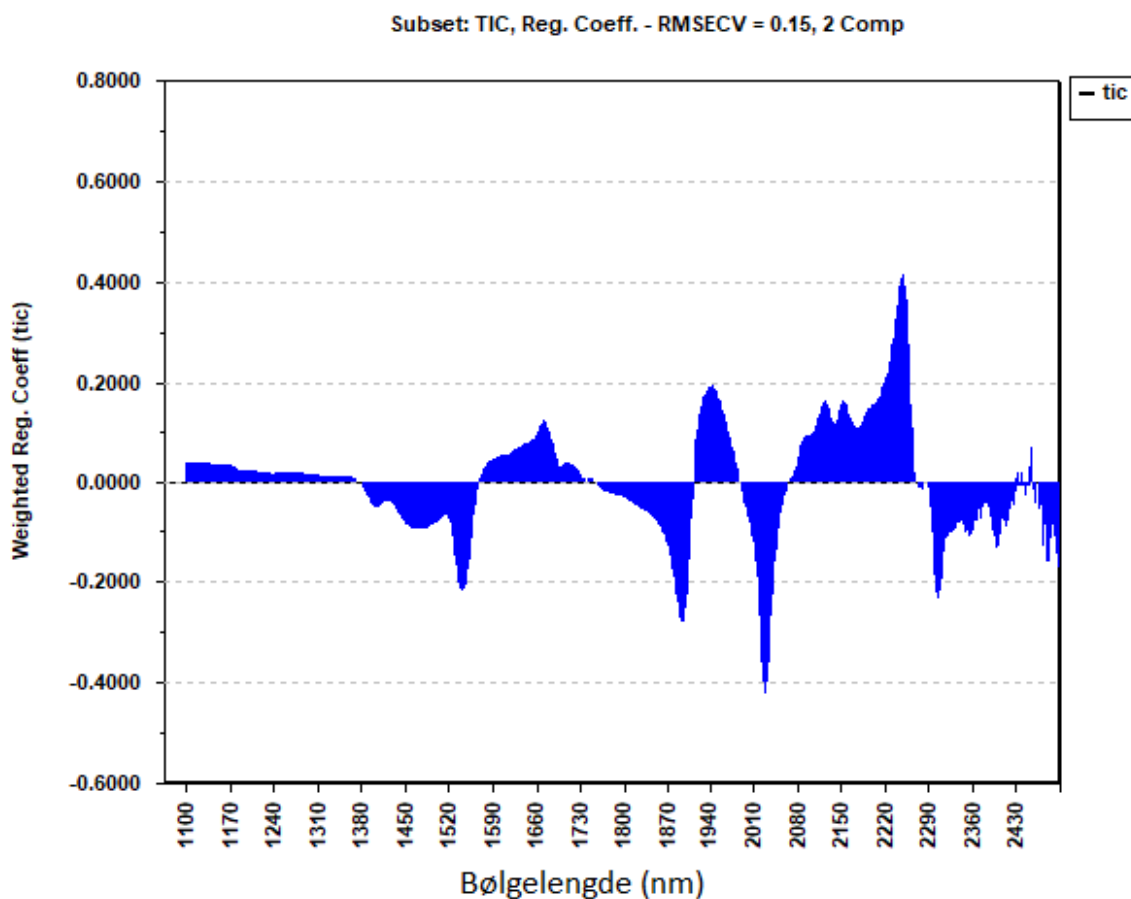
Figur 7.24 viser de predikerte og målte verdiene til alle prøvene. Det ble aldri gjort TIC-målinger på prøvene med tilsetningstid på under 3.5 minutter. Dette resulterer i hull i den blå grafen i figuren. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



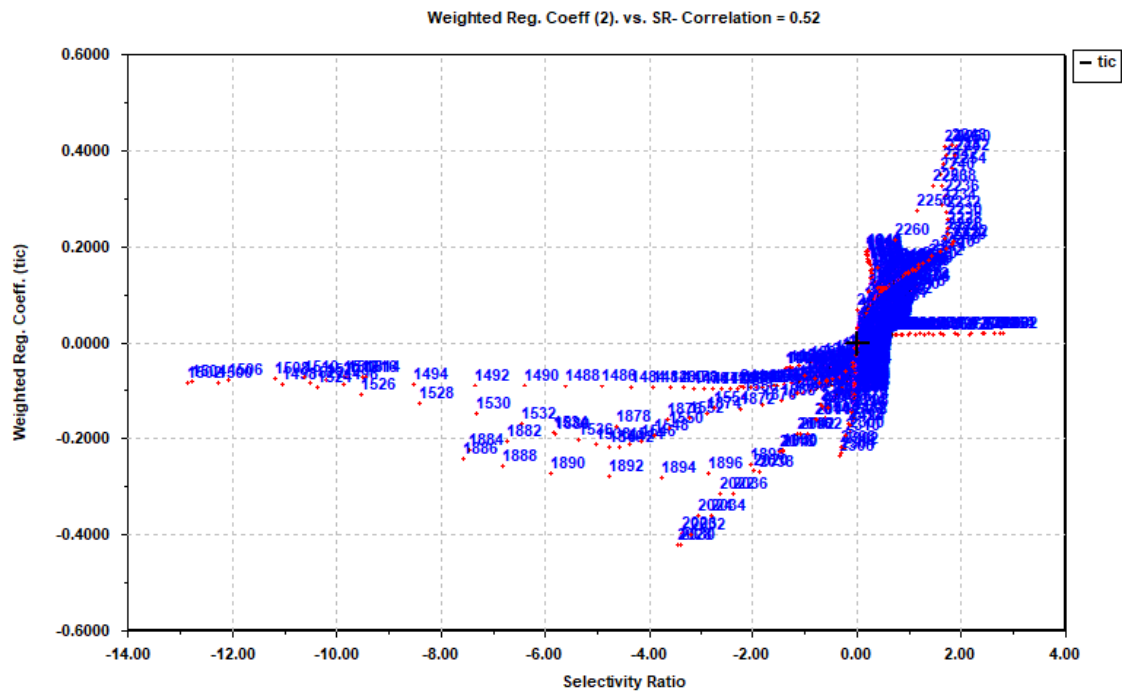
Figur 7.24: De predikerte og målte verdiene til alle prøvene

RMSEP-verdien var 0.169. Siden den øverste verdien var 4.065 mol/kg gir dette en usikkerhet på 4.2%. Denne usikkerheten er liten og man kan si at det er tilsynelatende liten forskjell mellom de predikerte og målte verdiene. Man forventer at referanseverdiene har verdien null på grunn av at TIC-instrumentet i denne masteroppgaven ble brukt til å måle konsentrasjonen av CO₂ i de ulike blandingsforholdene. Av resultatet ser man at PLS-modellen predikerer for høye referansepunktverdier.

Siden aminer kjennetegnes med at de har N-H-binding betyr det at man må forvente at bølglengdeintervallet mellom 1500 og 2000 nm er signifikant. Figur 7.25 viser størrelsen til de transformerte regresjonskoeffisientene, og i figur 7.26 er de transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot selektivitetsration.



Figur 7.25: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot hele bølglengdeintervallet

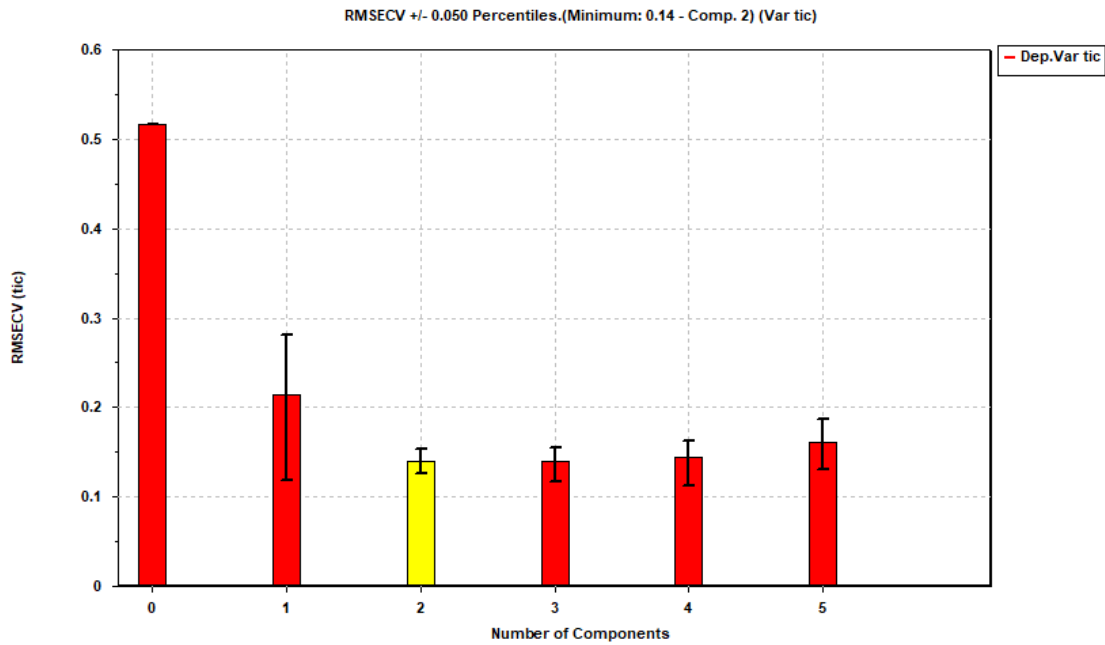


Figur 7.26: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot selektivitetsratio

Figur 7.25 viste at bølglengdeintervallet 1400 - 2400 nm har de største transformerte regresjonskoeffisientene. Figur 7.26 viste at variablene med store negative selektivitetsratioverdier ligger i dette intervallet. Det betyr at man muligens får en enda bedre PLS-modell dersom man baserer modellen på dette reduserte bølglengdeintervallet.

7.4.3.2 PLS-modell med NIR-målinger for det reduserte bølglengdeintervallet

Det lages en ny PLS-modell med utgangspunkt i det reduserte bølglengdeintervallet. Antall nødvendige signifikante komponenter den nye PLS-modellen må bli bestemt. Figur 7.27 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



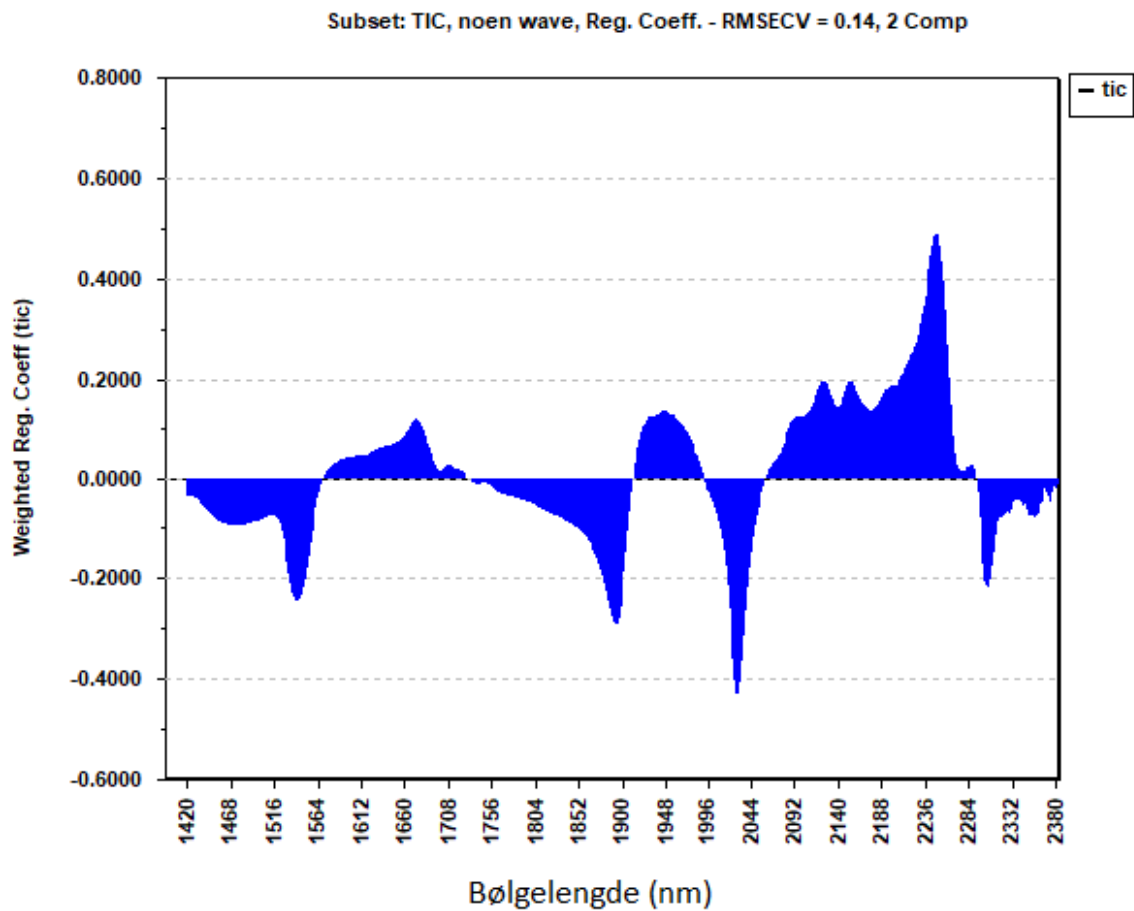
Figur 7.27: RMSECV-plott for TIC med det reduserte bølglengdeintervallet fra NIR-målingene som variabler

På bakgrunn av at komponent 2 hadde den laveste søylen i figur 7.27 velges det to komponenter. Tabell 7.15 viser at disse to komponentene forklarer 94.33% av den totale variansen i y-retning.

Tabell 7.15: PLS-komponenter for TIC med NIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	93.74%	93.74%
2	0.60%	94.33%

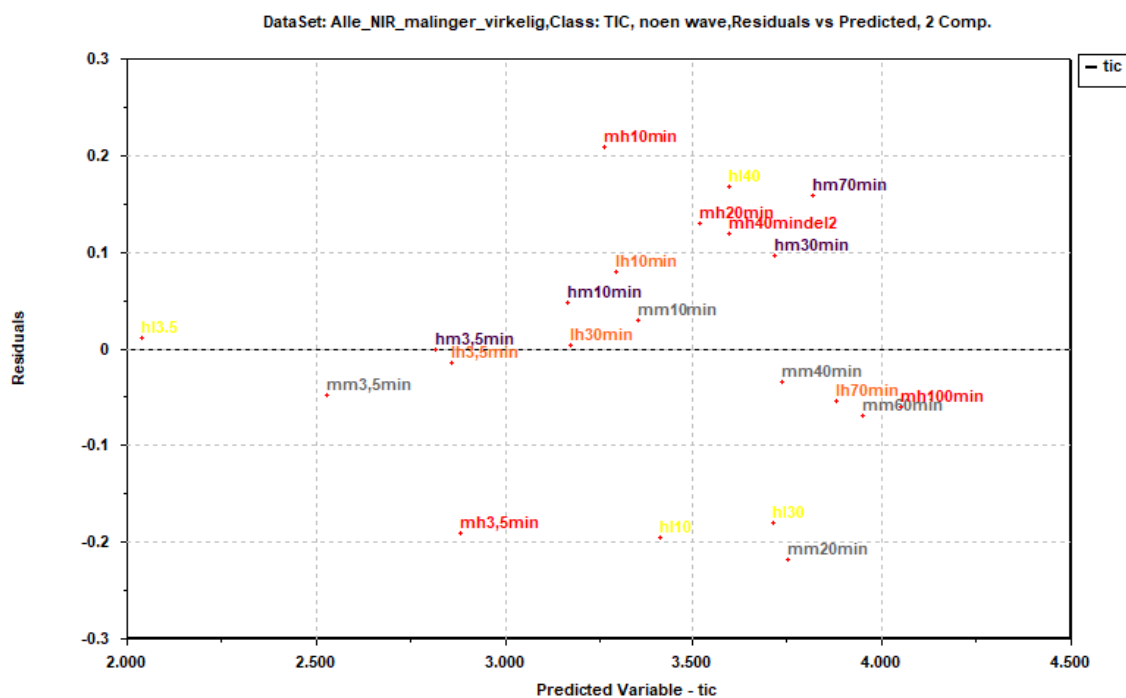
Figur 7.28 viser de transformerte regresjonskoeffisientene til det valgte bølgelengdeintervallet. Meningen med figuren er at bølgelengdene skal ha store regresjonskoeffisienter.



Figur 7.28: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot variablene for det reduserte bølgelengdeintervallet

Som man ser av figur 7.28 har de valgte variablene store regresjonskoeffisienter.

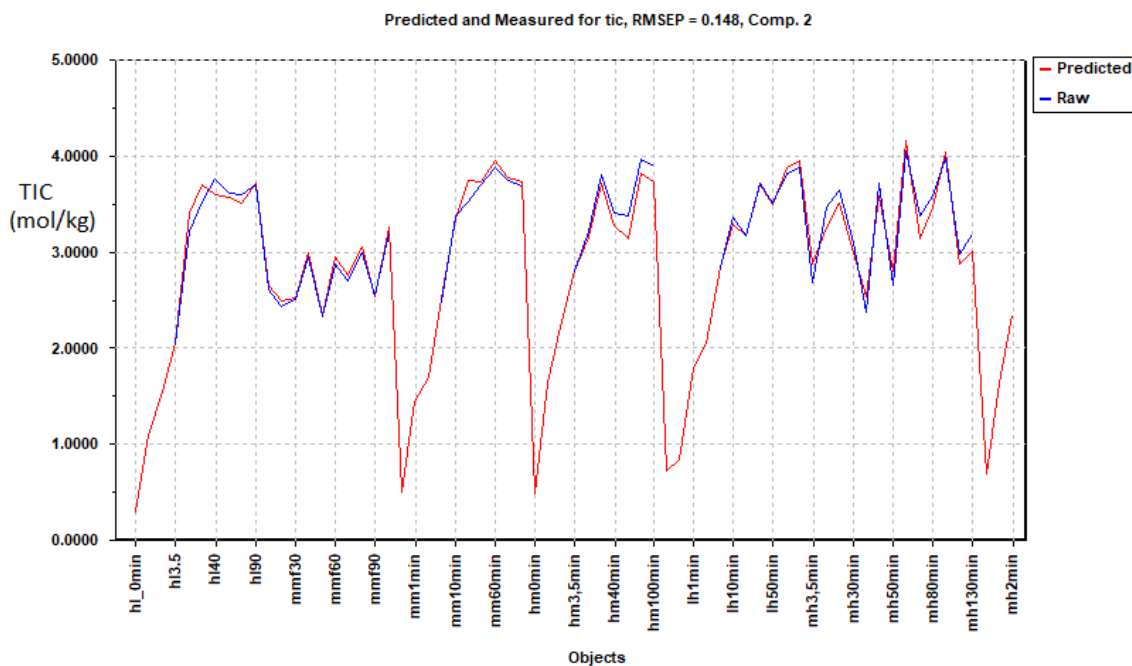
Figur 7.29 viser plotting av residualene mot de predikerte verdiene.



Figur 7.29: Residualer plottet mot de predikerte verdiene for de pålitelige prøvene

Svakheten til figur 7.29 er at man har få målinger på mindre enn 3 mol/kg. Dette betyr at man får svært mange målinger til høyre i figuren. En annen svakhet er at alle målingene på blandingsforhold 3, gitt som *hm* i figuren, har positive residualer.

Figur 7.30 viser de predikerte og målte verdiene til alle prøvene. Det ble aldri gjort TIC-målinger på prøvene med tilsetningstid på under 3.5 minutter. Dette resulteres i hull i den blå grafen i figuren. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



Figur 7.30: De predikerte og målte verdiene til alle prøvene

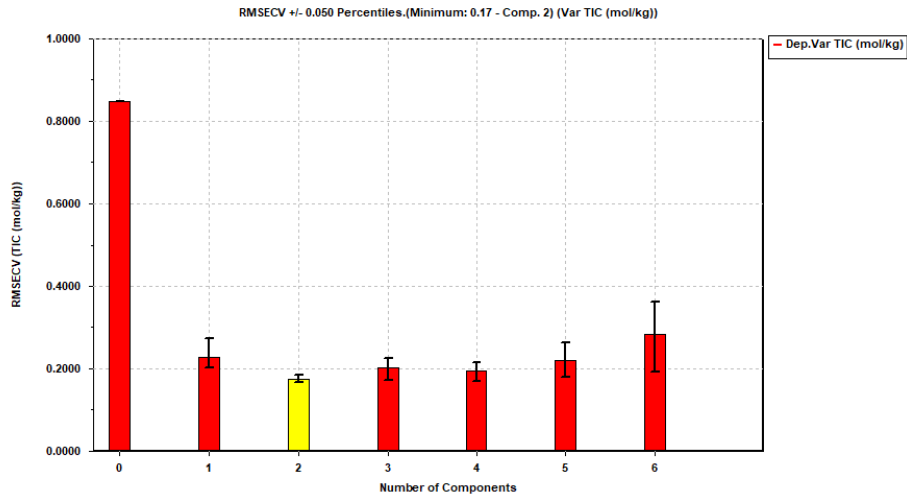
Flesteparten av prøvene har omtrent like predikerte og målte verdier. Dette betyr at man kan bruke NIR-målingene til å predikere TIC-verdiene. Med bakgrunn i dette kan man gjøre NIR-målinger i stedet for å gjøre TIC-målingene og med stor sannsynlighet kunne trekke samme konklusjon. Det er lettere å gjennomføre NIR-målingene fordi det er tid- og ressursbesparende i tillegg til at det er mindre sannsynlig å gjøre feil.

Dersom man sammenligner med PLS-modellen der alle bølgelengdene deltok, ser man at RMSEP-verdien har blitt redusert fra 0.169 til 0.148. Dette tilsvarer en forbedring på 0.5%. Ved å redusere antall variabler fikk man ikke en nevneverdig bedre PLS-modell.

Blandingsforhold 5 får høyest prediksjon og består av middels/høy (AMP/piperazin)-konsentrasjon. Basert på denne PLS-modellen kan man si at piperazin er mer signifikant enn AMP.

7.4.3.3 PLS-model med MIR-målingene

Det første som ble gjort var å bestemme antall signifikante komponenter i PLS-modellen. Figur 7.31 viser RMSECV-plottet for de seks første komponentene.



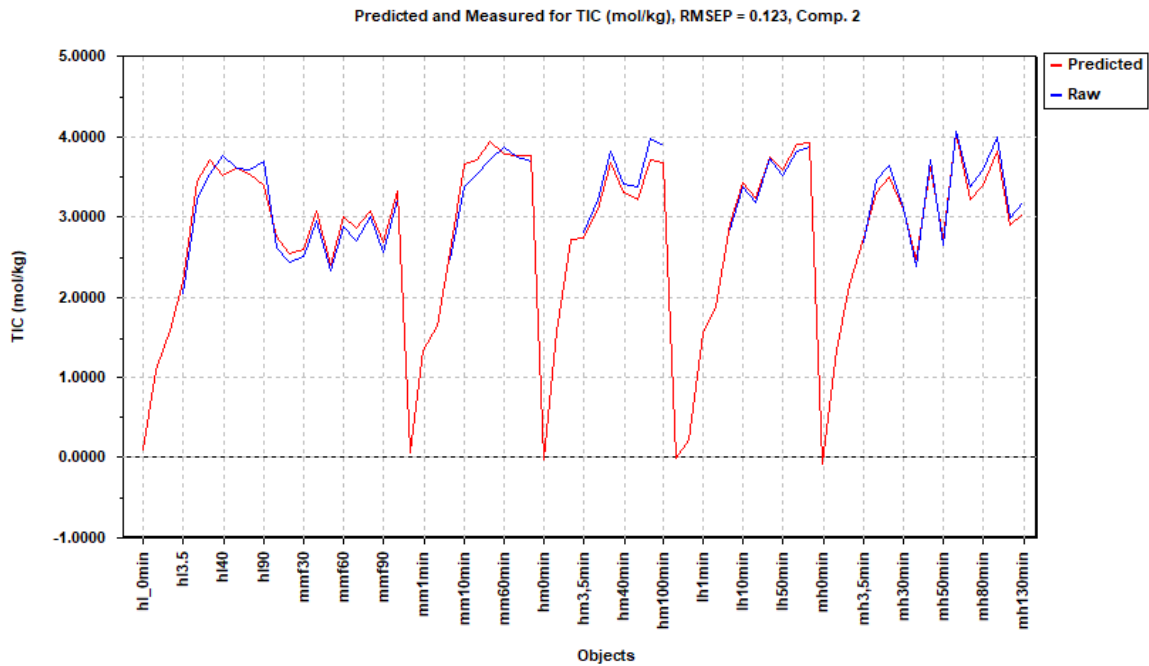
Figur 7.31: RMSECV-plott for TIC med hele bølglengdeintervallet fra MIR-målingene som variabler

Det velges to komponenter fordi at denne komponenten har den laveste søylen. Tabell 7.16 viser at disse to komponentene forklarte 96.32 % av den totale variansen.

Tabell 7.16: PLS-komponenter for TIC med NIR-målingene som variabler

Komponent	varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	95.76%	95.76%
2	0.55%	96.32%

Figur 7.32 viser de predikerte og målte verdiene til alle prøvene gitt som henholdsvis rød og blå graf. Det ble aldri gjort TIC-målinger på prøvene som hadde tilsetningstid på under 3.5 minutter. Derfor er det hull i den blå grafen i figuren. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



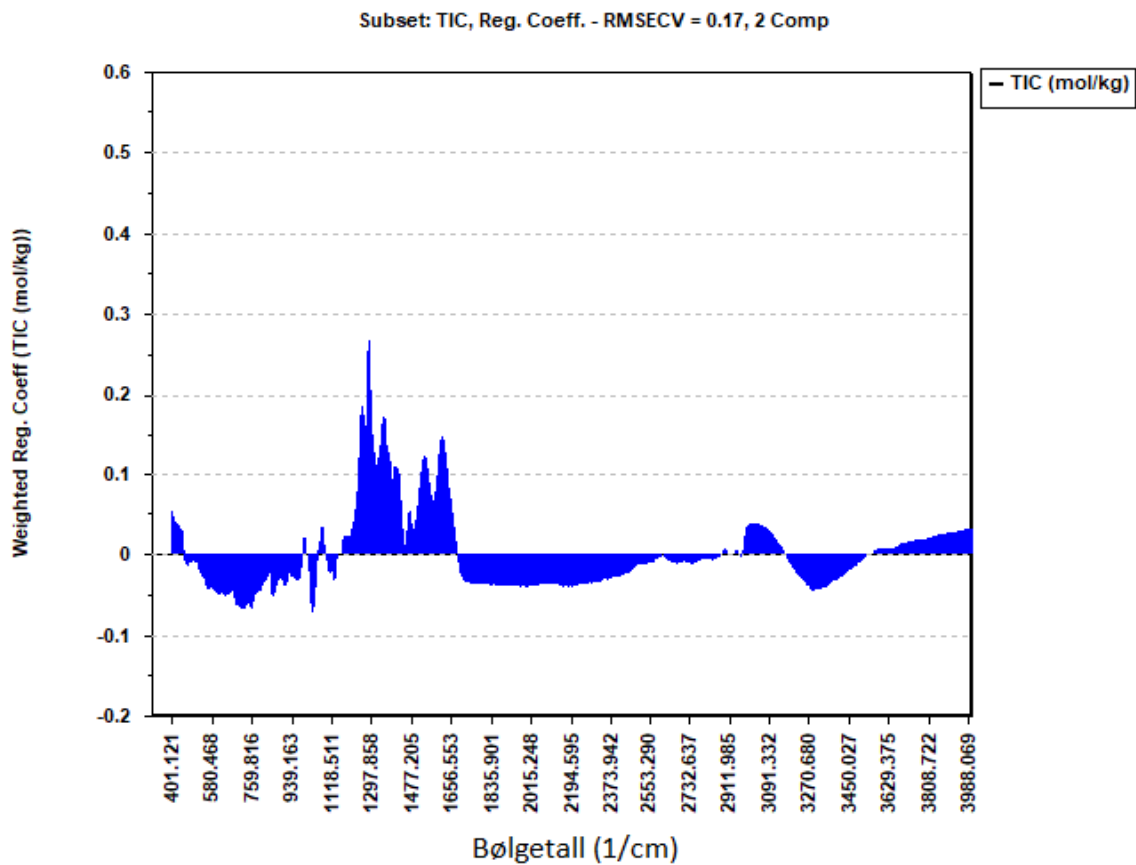
Figur 7.32: De predikerte og målte verdiene til alle prøvene

Flesteparten av prøvene har omtrent like predikerte og målte verdier. Dette betyr at man kan bruke MIR-målingene til å predikere verdiene for TIC-verdiene. Med bakgrunn i dette kan man gjøre MIR-målinger i stedet for å gjøre TIC-målingene og med stor sannsynlighet kunne trekke samme konklusjon. Det er mer tid- og ressursbesparende å gjøre MIR-målingene i tillegg til at det er mindre sannsynlig å gjøre feil.

Blandingsforhold 3, representert som hm i figur 7.32 (høy/middels), får lavere predikerte verdier enn målt. Det betyr at ifølge denne PLS-modellen er ikke dette blandingsforholdet like optimalt som man først antok. Man ser at blandingsforhold 5 får den høyeste predikerte verdien.

Som figuren viser er RMSEP-verdien på 0.169. Siden de øverste verdiene ligger på cirka 4 tilsvarer dette en feilmargin på 4.2%.

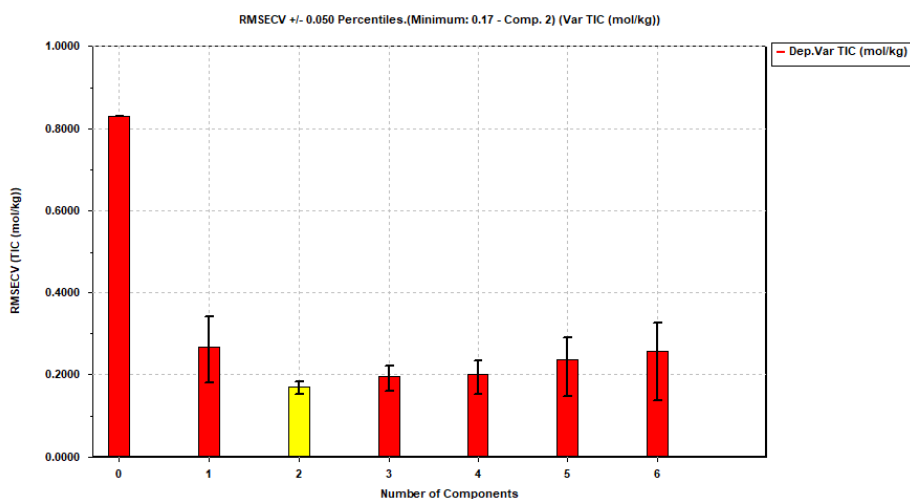
Figur 7.33 viser størrelsen på de transformerte regresjonskoeffisientene, og i figur 7.34 er de transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot selektivitetsratioene.



Figur 7.33: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot alle bølgetallene

7.4.3.4 PLS-modell med MIR-målinger for de valgte bølgetallene

Det lages en ny PLS-modell med utgangspunkt i de valgte bølgetallene. Det betyr at man må bestemme antall signifikante komponenter som trengs. Figur 7.35 viser RMSEC-plottet for de seks første komponentene.



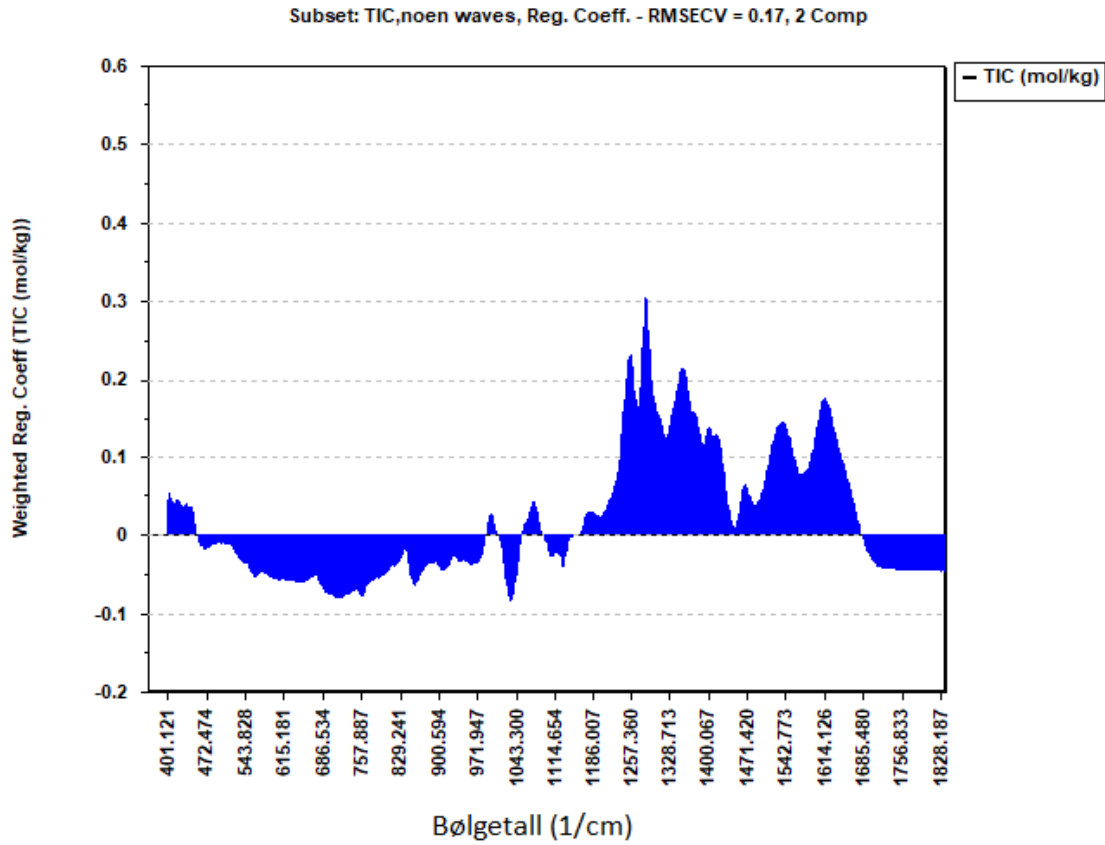
Figur 7.35: RMSEC-plott for TIC med det reduserte bølgelengdeintervallet fra MIR-målingene som variabler

Siden komponent 2 har den laveste søylen i figur 7.35 velges det 2 komponenter. Tabell 7.17 viser at disse to komponentene 96.35% av den totale variansen i y.

Tabell 7.17: PLS-komponenter for TIC med MIR-målingene som variabler

Komponent	Varians forklart i y	Total varians forklart i y
1	95.60%	95.60%
2	0.75%	96.35%

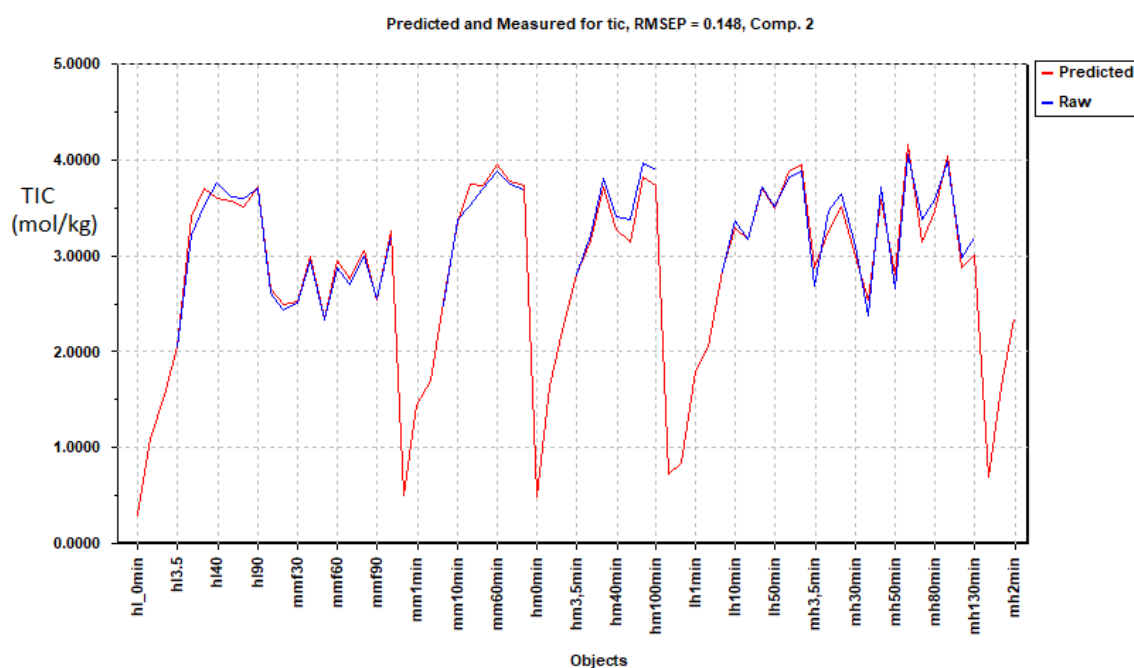
Figur 7.36 viser de transformerte regresjonskoeffisientene. Meningen med figuren er at bølgelengdene skal ha store regresjonskoeffisienter.



Figur 7.36: De transformerte regresjonskoeffisientene plottet mot de valgte bølgetallene

Figur 7.36 viste at flestparten av det valgte bølgelengdeintervallet har store regresjonskoeffisienter.

Figur 7.38 viser de predikerte og de målte verdiene til alle prøvene gitt som henholdsvis rød og blå graf. Det ble aldri gjort TIC-målinger på prøvene som hadde kortere tilsetningstid enn 3.5 minutter, derfor er det hull i den blå grafen. Blandingsforholdene blir referert som; *hl*, *mmf*, *mm*, *hm*, *lh* og *mh*, som henholdsvis har betydningen blandingsforhold 1, 2 (upålitelig), 2, 3, 4 og 5. CO₂-tilsetningstiden blir også oppgitt, for eksempel er *hl3.5* blandingsforhold 1 (høy/lav) med tilsetningstid på 3.5 minutter.



Figur 7.38: De predikerte og målte verdiene til alle prøvene

Som man ser i figur 7.38 er det stor korrelasjon mellom de predikerte og målte verdiene. Det er positivt at prøvene med lav tilsetningstid får lave predikerte TIC -verdier. Det blir predikert lavere verdi enn målt for blandingsforhold 3. Dette betyr at blandingsforholdet ikke er like bra som først antatt. Blandingsforhold 5 er den mest optimale blandingsforholdet. Blandingsforhold 2 og 4 er de to nest beste. Blandingsforholdene 5 kjennetegnes med at det har middels/høyt (AMP/piperazin).

Man ser at de predikerte referansepunktene ligger mellom 0.4 og 1 mol/kg. Siden TIC er et mål på CO₂-konsentrasjonen i produktet er den forventede verdien lik 0. Dette betyr at man bør være skeptisk til denne modellen. Hadde man gjennomført TIC-målinger på prøver som hadde lavere tilsetningstider enn 3.5 minutter kunne dette problemet ha blitt løst.

En annen sammenligning mellom disse to figurene er RMSEP-verdien. Som man ser i figur 7.38 har man oppnådd en enda lavere verdi. Til sammenligning med 7.32 har man gått ned 0.5%. Dette er en marginal endring, og man kunne også her ha vært fornøyd med å bruke alle variablene.

Som figur 7.30 viser er det blandingsforhold 5 som får de høyeste predikerte verdiene. Man ser at blandingsforhold 3 stort sett har lavere predikerte verdier enn målte. Sistnevnte indikerer at dette blandingsforholdet ikke er like bra som først antatt tidligere i kapitlet. Man ser at blandingsforholdene 2 og 4 har høyere predikert verdi enn blandingsforhold 3.

7.4.4 Oppsummering av TIC

Som tabell 7.13 viste var blandingsforhold 5 og 3 de to blandingsforholdene som fikk høyest TIC-verdi. Disse blandingsforholdene kjennetegnes ved at de har størst amin-mengde. Det er viktig å påpeke at det var liten forskjell mellom alle de fem blandingsforholdene. Ved å sammenligne TIC-verdien med gram amin ser man at blandingsforhold 4 er best egnet. Dette kan bety at for stor aminmengde bidrar til at absorpsjonen blir mindre effektiv. Figur 7.22 sammenlignet de ulike blandingsforholdene på tvers av ulike CO₂-tilsetningstider, og blandingsforholdene 4 og 5 hadde alltid topp tre høyest søyle.

I delkapittel 7.4.3 laget man PLS-modeller med både NIR- og MIR-målingene som variabler. Det er store likhetstrekk mellom disse to modellene. Det var marginal forskjell dersom man brukte hele bølgelengdeintervallet eller om man baserte det på det reduserte intervallet. Et annet viktig likhetstrekk var at begge modellene predikerte lavere verdier enn målte verdier for blandingsforhold 3, og predikerte høyere verdier enn målte verdier for blandingsforhold 2 og 4. Dette betyr at ifølge PLS-modellene er blandingsforhold 5 det mest optimale blandingsforholdet som kjennetegnes ved å ha middels/høy (AMP/piperazin)-nivå.

7.5 Total alkalitet analyse

Som forklart i kapittel 5.3 er total alkalitet definert som mengde amin i løsningen. Derfor er total alkalitet negativt korrelert med CO₂-tilsetning, som betyr at lav verdi av total alkalitet indikerer at mye amin har reagert. Delkapittel 7.5.1 viser hvordan man finner referanseverdiene til blandingsforholdene, og figurene senere i dette kapitlet er basert på disse referanseverdiene.

7.5.1 Referansepunktet til total alkalitet

Siden blandingsforholdene har ulik aminkonsentrasjon vil referansepunktet til blandingsforholdenes totale alkalitet være forskjellige. Det ble aldri gjennomført total alkalitet-målinger på referanseverdiene. For å kunne sammenligne de ulike blandingsforholdene, må man beregne disse referanseverdiene. Siden total alkalitet er negativt korrelert med CO₂-tilsetningstiden betyr det at det ikke er entydig indikasjon på at det mest optimale blandingsforholdet er det som har den laveste total alkalitet-verdien. Dette er fordi endringen til blandingsforholdet kan være liten.

Likning 5.1 baseres på bruk av et amin. Siden denne masteroppgaven studerer blandinger med to aminer er man nødt til å tilpasse likningen til dette formålet. I vedlegg D.1.1 anvender man likningen på en annerledes måte, men referanseverdiene blir lave. Likning 7.1 viser en anvendelse av hvordan man kan regne ut total alkalitet-verdiene til disse blandingsforholdene.

$$TA = \frac{m_{amin_1}}{M_{m_{amin_1}} * (m_{amin_1} + m_{vann})} + \frac{m_{amin_2}}{M_{m_{amin_2}} * (m_{amin_2} + m_{vann})} (eq/kg) \quad (7.1)$$

Der:

- TA er total alkalitet (eq/kg)
- m_{amin_1} er vekten til amin 1 (kg)
- $M_{m_{amin_1}}$ er molare massen til amin 1 (kg/eq)
- m_{vann} er masse til vann (kg)
- m_{amin_2} er vekten til amin 2 (kg)
- $M_{m_{amin_2}}$ er molare massen til amin 2 (kg/eq)

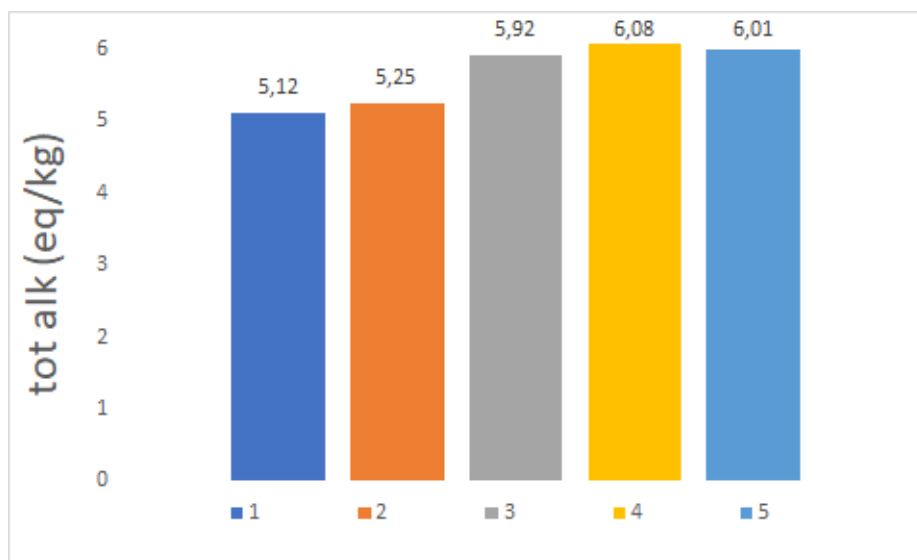
Likning D.1 brukes molare massen som kg/mol som betyr at det er ett-ett forhold mellom eq og mol. I tabell 6.3 ble hvert blandingsforhold gitt et nummer mellom 1 og 5. Ved å sette inn gjennomsnittsverdiene (Gj. snitt) listet i tabell 7.1 for blandingsforhold 1 inn i likning 7.1, kan referanseverdien til total alkalitet ved dette blandingsforholdet bli regnet ut slikt:

$$TA_1 = \left(\frac{18.72 * 10^3}{89.14 * (18.72 + 36.63)} + \frac{4.73 * 10^3}{86.14 * (4.73 + 36.63)} \right) (eq/kg) = \underline{5.12eq/kg}$$

Ved å sette inn verdiene for blandingsforhold 4 i likning 7.1, kom man fram til en lavere verdi enn de andre målte total alkalitet-verdiene for dette blandingsforholdet. Det betyr at det ikke er noen hensikt å bruke denne verdien som referansepunkt. Det ble valgt å bruke verdien målt etter 0.5 minutter, men siden denne målingen ble avsluttet etter 0.5 minutter skal referanseverdien ha en enda høyere verdi. Verdien til blandingsforhold 4 er markant høyere enn de utregnede verdiene, og man bør derfor være skeptisk til denne verdien. Den enkleste forklaringen er at TCM har gjort målefeil. De kan enten ha målt feil på prøven med 0.5 minutter eller for alle prøvene i dette blandingsforholdet.

Referanseverdiene til blandingsforholdene oppgis i stolpediagrammet i figur 7.39. Ver-

dien for blandingsforhold 4 etter 0.5 minutter benyttes, mens man for de resterende blandingsforholdene bruker gjennomsnittsvekten som er gitt i tabellene 7.1, 7.3, 7.4, og 7.6.



Figur 7.39: Referansepunktet til total alkalitet

Det er mulig å regne ut referanseverdiene fordi det ikke er tilsatt CO_2 . Etterhvert som det blir tilsatt CO_2 , vil aminene reagere og man har ikke oversikt over hvor mye ureagert amin som gjenstår i blandingen. Det betyr at det er umulig å regne ut total alkalitet-verdiene med denne likningen, men disse verdiene blir oppgitt av instrumentet etter målingene har blitt fullført.

Som man ser av figur 7.39 kan man karakterisere blandingsforholdene inn i to grupper. Blandingsforholdene 3, 4 og 5 har høye total alkalitet-verdier. Disse tre blandingsforholdene kjennetegnes ved at piperazin-nivået er minst middels, samtidig som et av aminene er representert med et høyt nivå. Det er liten forskjell mellom blandingsforhold 1 og 2, men disse to blandingsforholdene har en lavere amin-verdi enn de resterende blandingsforholdene.

7.5.2 Mest optimal total alkalitet

Siden total alkalitet har negativ korrelasjon med CO₂-tilsetningstiden betyr det at den mest optimale prøven innad i et blandingsforhold er den prøven som har lavest total alkalitet-verdi. Tabell 7.18 oppgis total alkalitet-verdiene til den mest optimale prøven i de ulike blandingsforholdene. Som forklart i delkapittel 7.5.1 oppgis total alkalitet-verdiene som differansen fra målt verdi.

Tabell 7.18: Den mest optimale total alkalitet-verdien fra de ulike blandingsforholdene

Blandingsforhold	AMP (g)	Piperazin (g)	Total masse (g)	Total alkalitetsendring (eq/kg)	Total alkalitet pr g amin-endring (eq/kg)
1	18.73	4.74	23.47	0.55	0.023
2	16.11	6.99	23.10	0.32	0.014
3	18.76	6.95	25.71	0.68	0.026
4	13.37	9.3	22.67	0.80	0.035
5	16.04	9.32	25.36	0.36	0.014

Tabell 7.18 viste at blandingsforhold 4 har den største total alkalitet-endringen. Dette betyr ikke at blandingsforhold 4 har den laveste total alkalitet-verdien, men størst endring fra referanseverdien. I delkapittel 7.5.1 ble det forklart at referanseverdien til dette blandingsforholdet ble funnet på en annen måte enn de resterende blandingsforholdene. Man kan også legge merke til at blandingsforhold 1 og 3 har henholdsvis tredje og nest høyeste verdi. Disse to blandingsforholdene kjennetegnes ved at de har et høyt AMP-nivå. Blandingsforholdene 2 og 5 har lavest verdier, som betyr at det er disse to blandingsforholdene som har minst endring.

Det kan være interessant å finne ut hvilket amin som har størst betydning for total

alkalitet-verdiene. Dette kan gjøres ved å dele total alkalitet-verdiene på antall gram amin. Resultatene er vist i den siste kolonnen i tabell 7.18. Blandingsforhold 4 har den høyeste verdien, mens blandingsforhold 2 og 5 har de to laveste verdiene.

Blandingsforhold 4 har en signifikant høyere verdi enn de resterende blandingsforholdene. Dette betyr at man bør være skeptisk til dette blandingsforholdet. Grunnen til at dette blandingsforholdet får en såpass høy verdi skyldes den høye referanseverdien. Dersom blandingsforhold 4 blir sett på som en uteligger er det blandingsforhold 1 og 3 som har de høyeste verdiene i tabell 7.18. De to blandingsforholdene kjennetegnes med at de har høy AMP-verdi. Blandingsforholdene 2 og 5 har de laveste verdiene.

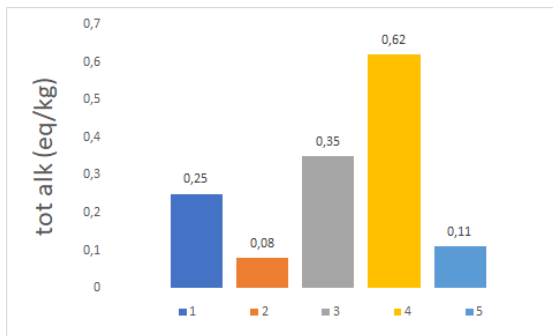
Fra de andre responsene er det blandingsforhold 3 og 5 som gir de høyeste responsverdiene, derfor er det merkelig at blandingsforhold 5 kommer såpass dårlig ut. På grunn av at blandingsforhold 4 gir en upålitelig verdi er det vanskelig å si hvilket blandingsforhold som er mest optimalt. Dersom man også ser på blandingsforhold 5 som en uteligger vil man ha for lite grunnlag til å konkludere på det mest optimale blandingsforholdet.

7.5.3 Total alkalitet over tid

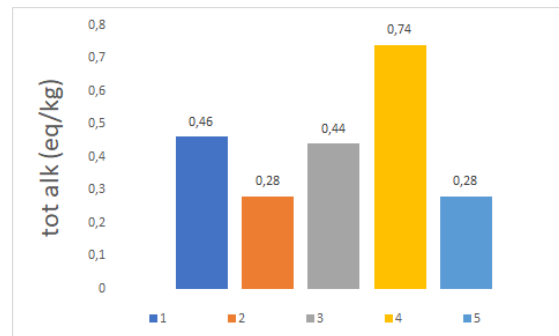
Det er interessant å studere utviklingen av total alkalitet-verdiene på tvers av blandingsforholdene.

7.5.3.1 På tvers av blandingsforholdene

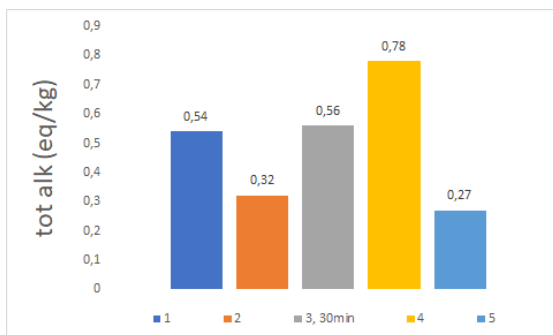
Det er interessant å vite hvilket blandingsforhold som har størst total alkalitet-ændring etter en gitt tid. Det er også interessant å studere endringen mellom to tidsintervaller. Figur 7.40 viser differansen mellom referanseverdien og total alkalitet-verdien for hvert blandingsforhold etter henholdsvis 3.5, 10 og 40 minutter.



(a) Total alkalitet ved 3.5 minutter



(b) Total alkalitet ved 10 minutter



(c) Total alkalitet etter 40 minutter

Figur 7.40: Utvikling av total alkalitet på tvers ved ulike tider

Etter 40 minutter hadde ikke blandingsforhold 3 en pålitelig representant, derfor vises verdien etter 30 minutter med CO₂-tilsetning for dette blandingsforholdet i figur 7.40c. Endringen på total alkalitet-verdien var liten etter 40 minutter, og derfor vises det heller ikke flere tider enn disse tre. Selv om figur 7.18 viser at alle blandingsforholdene, med unntak av blandingsforhold 2, hadde en CO₂-tilsetningstid på over 40 minutter er forskjellen mellom tabell 7.18 og delfigur 7.40c liten.

Man kan legge merke til at blandingsforhold 4 har den største endringen på 3.5 minutter. Som beskrevet i delkapittel 7.5.1 ble referanseverdien bestemt på en annerledes måte enn de resterende blandingsforholdene. Man kan legge merke til at blandingsforhold 1 og 3 har størst differanse mellom 3.5 og 40 minutter. Blandingsforhold 2 og 5 har sin største differanse i intervallet 3.5 til 10 minutter.

Dette betyr at basert på total alkalitet bør man velge blandingsforhold 4 på grunn av den store differansen sammenlignet med de andre blandingsforholdene. Endringen er markant større i de første minuttene. Blandingsforhold 3 er det nest beste alternativet. Dette blandingsforholdet har signifikant lavere reaksjonshastighet enn blandingsforhold 4 på den eksoterme reaksjonen. Hvis man fokuserer på den endoterme reaksjonen, har blandingsforhold 3 høyest reaksjonshastighet. Dersom blandingsforhold 3 velges bør strømningshastigheten til røykgassen være lavere sammenlignet med blandingsforhold 4. Men dette blandingsforholdet klarer å fange CO₂ jevner.

Det ble forsøkt å lage en PLS-modell av denne responsen, men PLS-modellen ga store residualer mellom de predikerte og målte verdiene. Det som gjorde at PLS-modellen var upålitelig var at referanseverdiene var de laveste predikerte verdiene. Dette ga ikke mening og det har derfor blitt valgt å ikke å vise frem PLS-modellene for total alkalitet. De to andre responsene ble PLS-modellen laget ved bruk av de pålitelige prøvene gitt i figur 7.3 og 7.21, siden det ikke ble laget PLS-modell av denne responsen valgte man å unngå å lage et delkapittel om *total alkalitet innad i et blandingsforhold*.

7.5.4 Oppsummering av total alkalitet

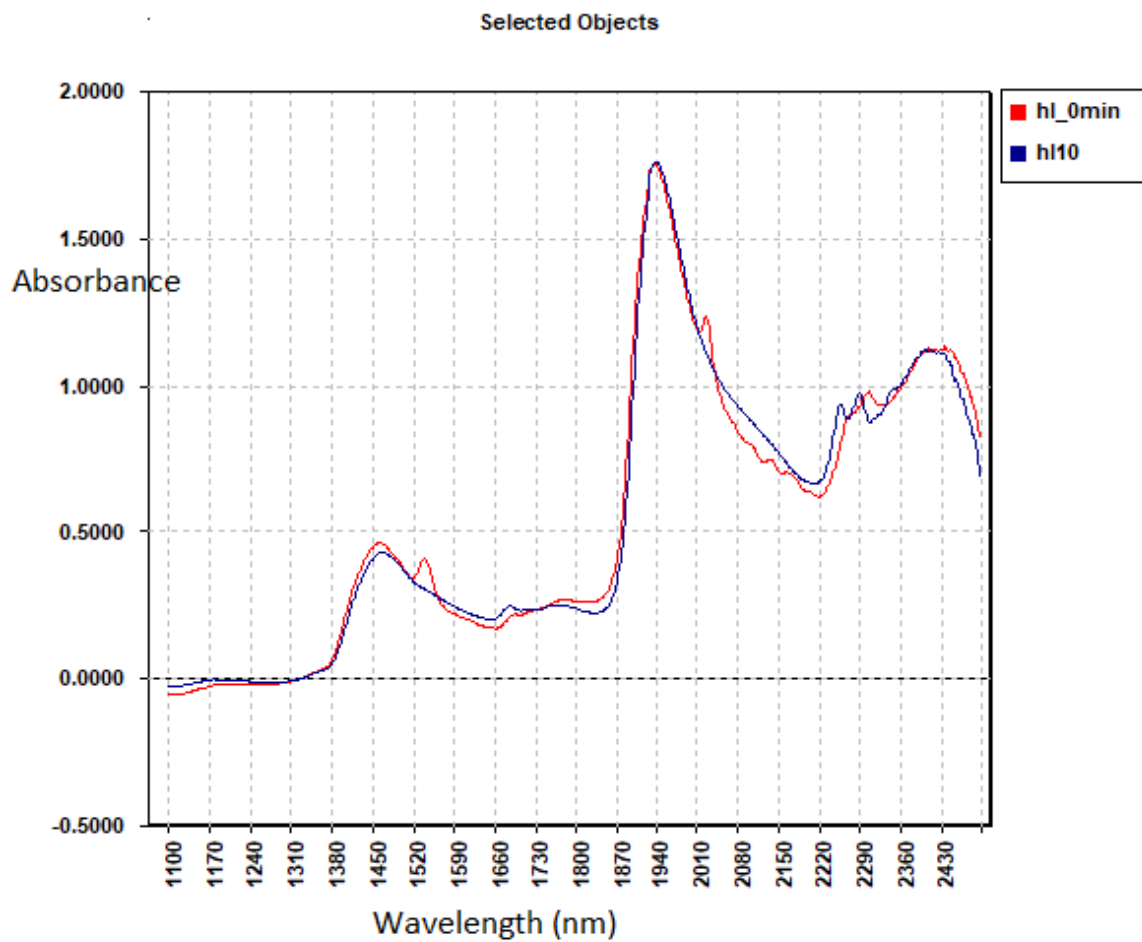
Dersom man oppsummerer total alkalitet-kapittelet, må man først nevne at man burde gjort total alkalitet-målinger på referansepunktene. Siden dette ikke ble gjort har man forsøkt å finne referanseverdien ved å anvende likning 5.1. Verdien for blandingsforhold 4 var veldig lav og man brukte derfor verdien til prøven som stoppet etter 0.5 minutter i stedet. Denne verdien var uvanlig høy som resulterte i at det var vanskelig å tolke denne responsen.

Siden total alkalitet er negativt korrelert med tilsetningstiden ønsket man å studere endringen mellom de målte verdiene og referanseverdiene. Siden man ikke oppnådde en fornuftig referanseverdi for blandingsforhold 4 var dette vanskelig. I delkapittel 7.5.2 fant man ut at blandingsforhold 4 hadde størst differanse mellom målt og referanseverdi. Ved å sammenligne med de to andre responsverdiene oppleves det rart at dette blandingsforholdet er det mest optimale, og dette blandingsforholdet blir definert som en uteligger. Dersom man ser i fravær av dette blandingsforholdet, er det blandingsforholdene 3 og 1 som kommer best ut. Disse to kjennetegnes med at de har høy AMP-konsentrasjon.

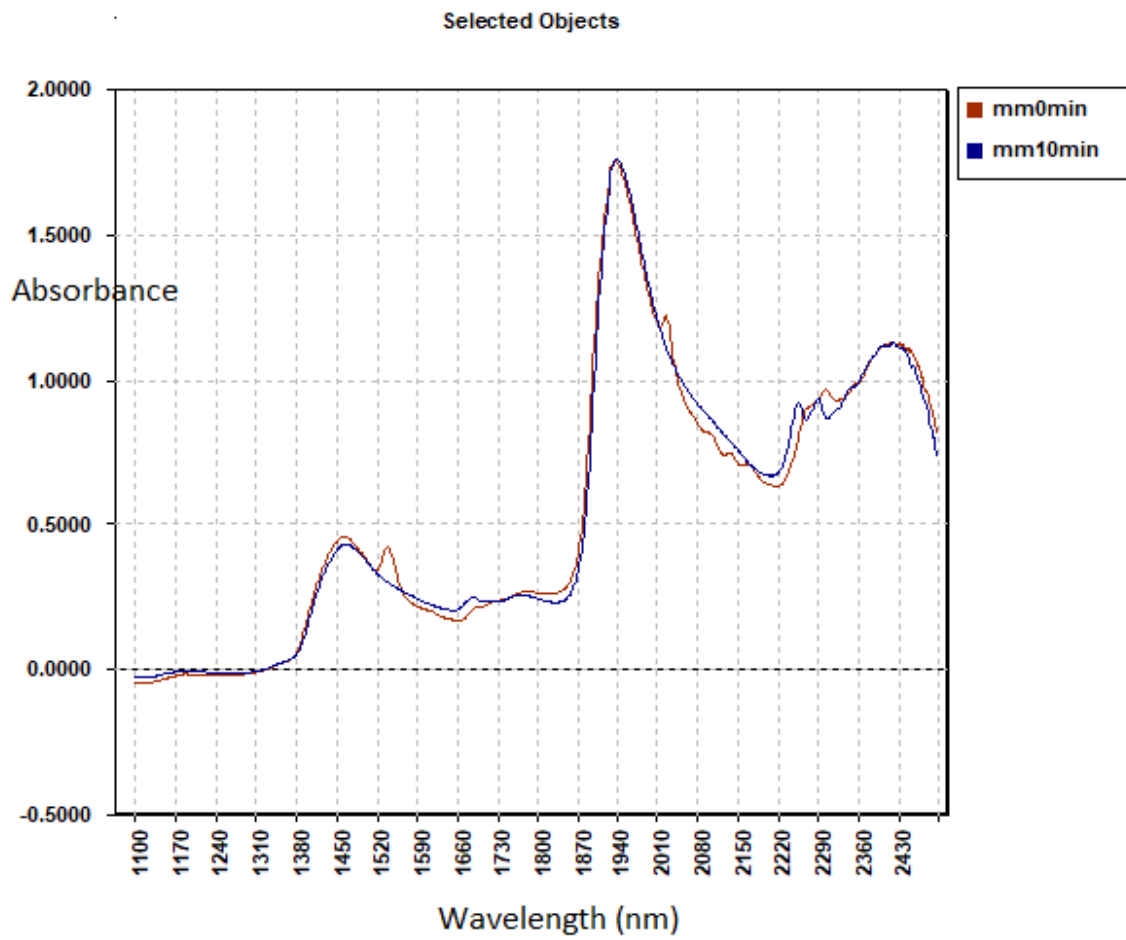
7.6 Kjennetegn på når absorbentmiddelet har nådd sitt metningspunkt

I delkapitlene 7.3.2 og 7.4.2 fant man ut at CO₂-absorpsjonen er raskest i starten. I anlegget på TCM ønskes det å få en jevn CO₂-fangst. Det betyr at man må lage en metode der CO₂-absorpsjonen er proporsjonal med tiden. I forsøkene ble det observert at mellom 80% og 90% av absorpsjonen skjedde allerede etter 10 minutter. I fullskalaanlegget bør man fornye absorbentmiddelet når de samme kjennetegnene som observert i denne masteroppgaven oppleves. Som beskrevet i delkapittel 6.3.1 ble det første forsøket i blandingsforholdet filmet. Dette ble gjort for å kunne finne kjennetegn på når absorbentmiddelet hadde oppnådd sitt metningspunkt, altså en form for utfelling. Denne visualiseringen var vanskelig å tolke fordi man ikke klarte å se endringer i filmen.

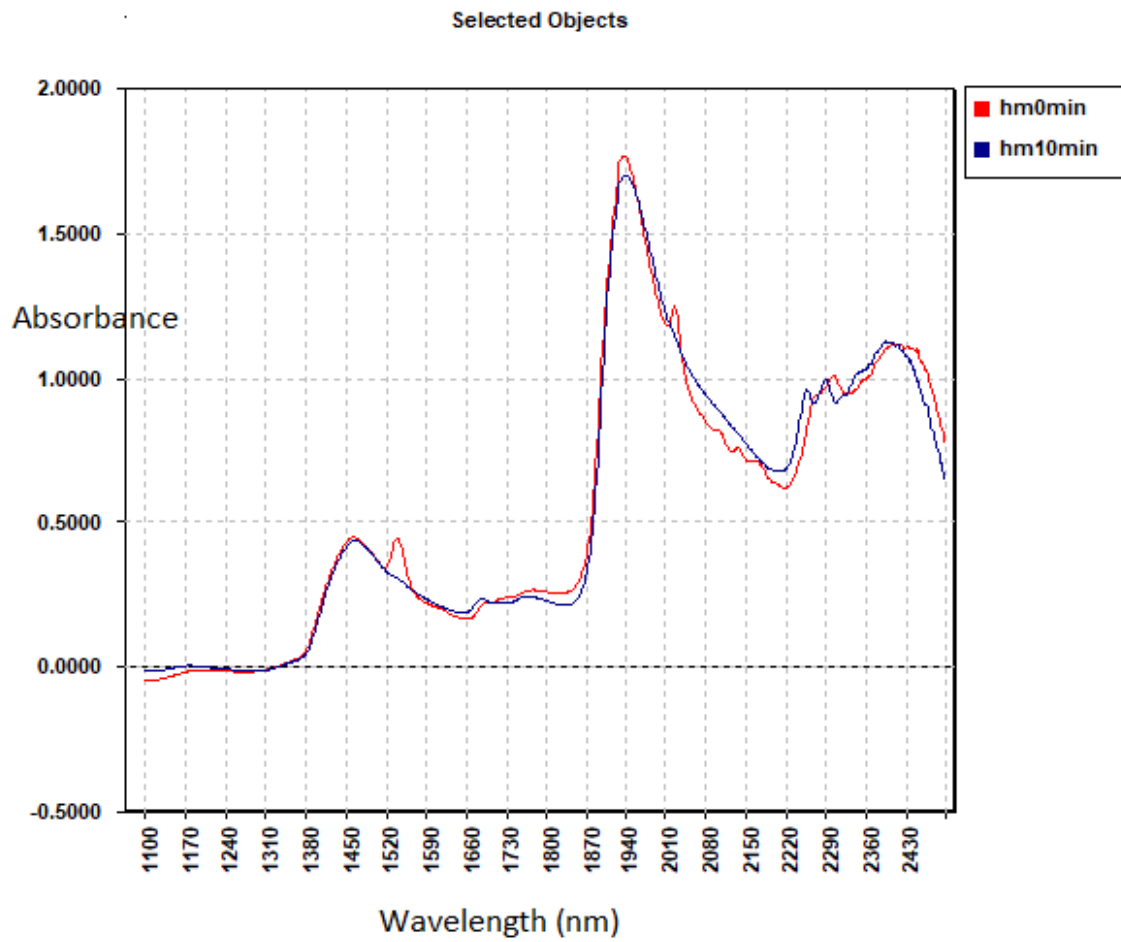
Man kan bruke NIR- og MIR-målinger til å finne kjennetegn på når absorbentmiddelet har nådd sitt metningspunkt. Figur 7.41, 7.42, 7.43, 7.44 og 7.45 viser de transformerte NIR-målingene både ved referansepunktet og etter ti minutter, for henholdsvis blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5.



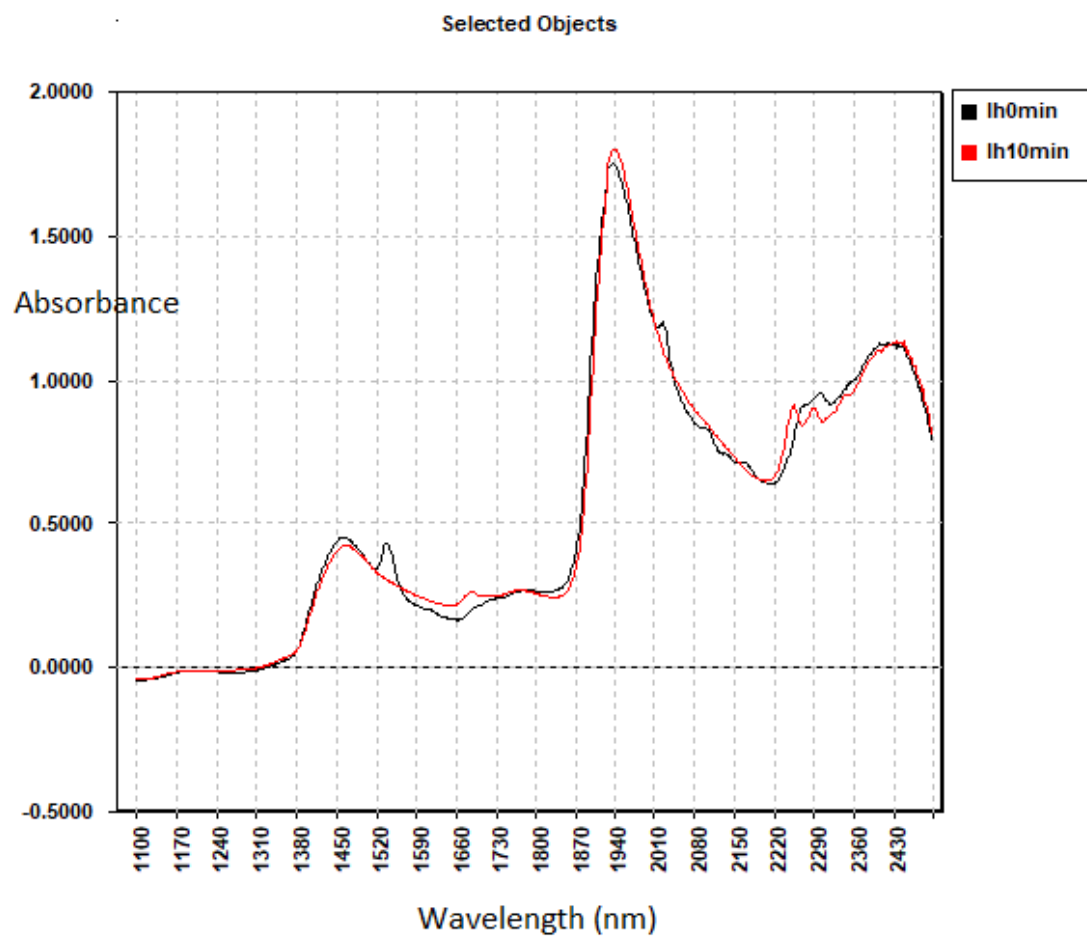
Figur 7.41: Transformerte NIR-målingene for blandingsforhold 1 ved referanseverdi og 10min



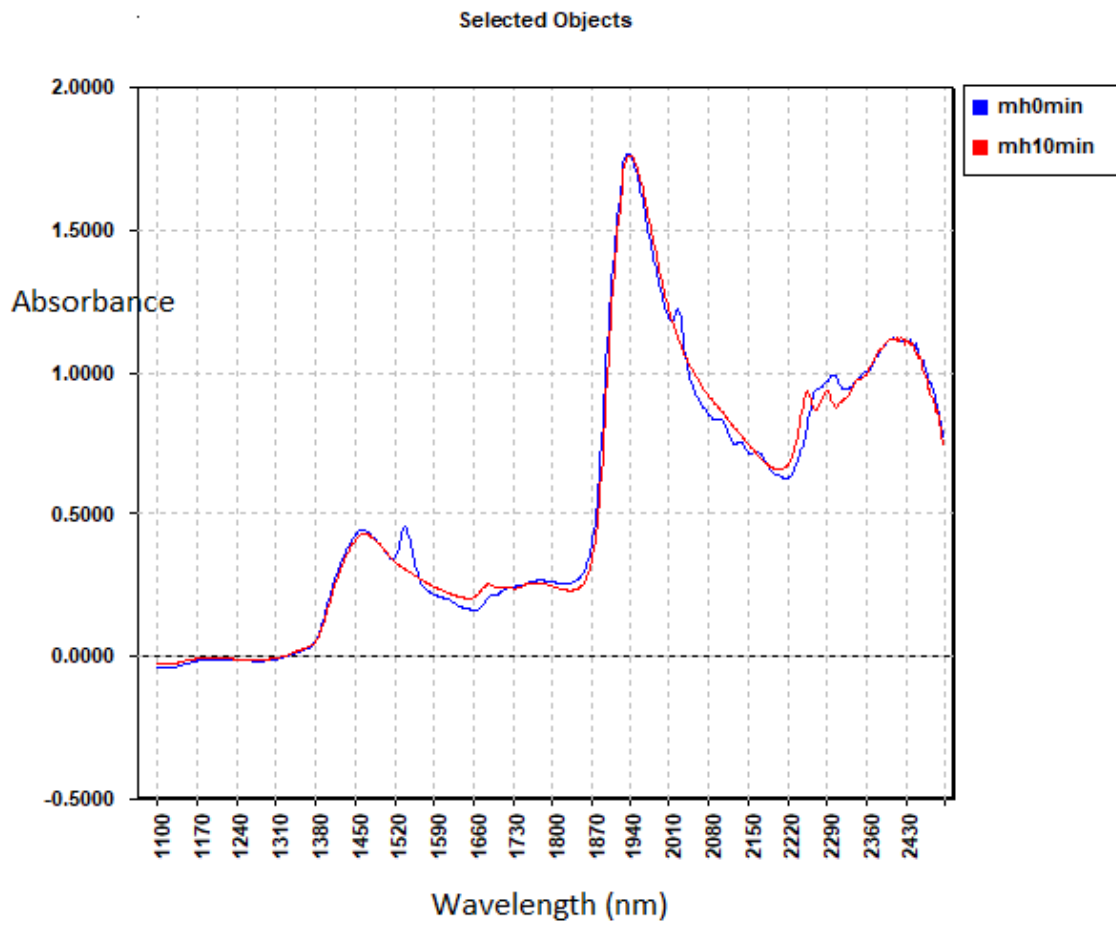
Figur 7.42: Transformerte NIR-målingene for blandingsforhold 2 ved referanseverdi og 10 min



Figur 7.43: Transformerte NIR-målingene for blandingsforhold 3 ved referanseverdi og 10 min

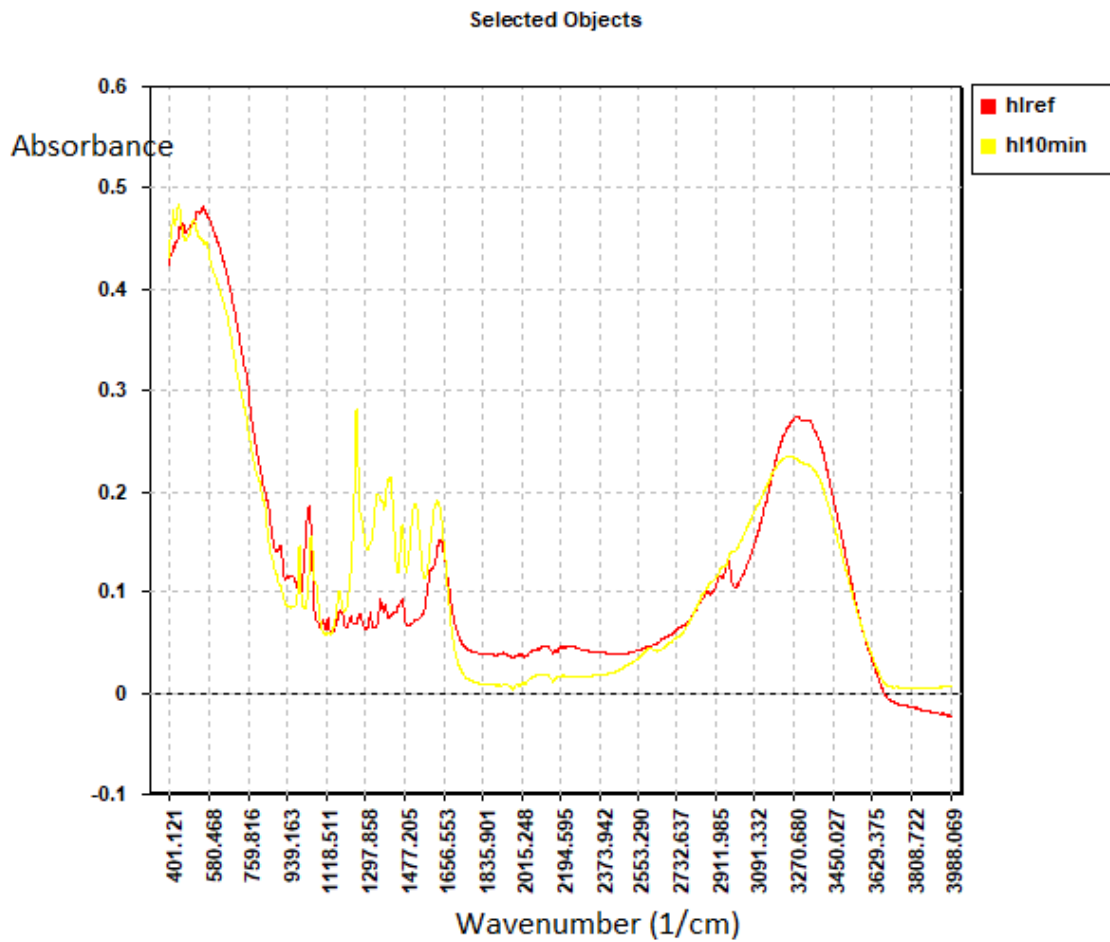


Figur 7.44: Transformerte NIR-målingene for blandingsforhold 4 ved referanseverdi og 10 min

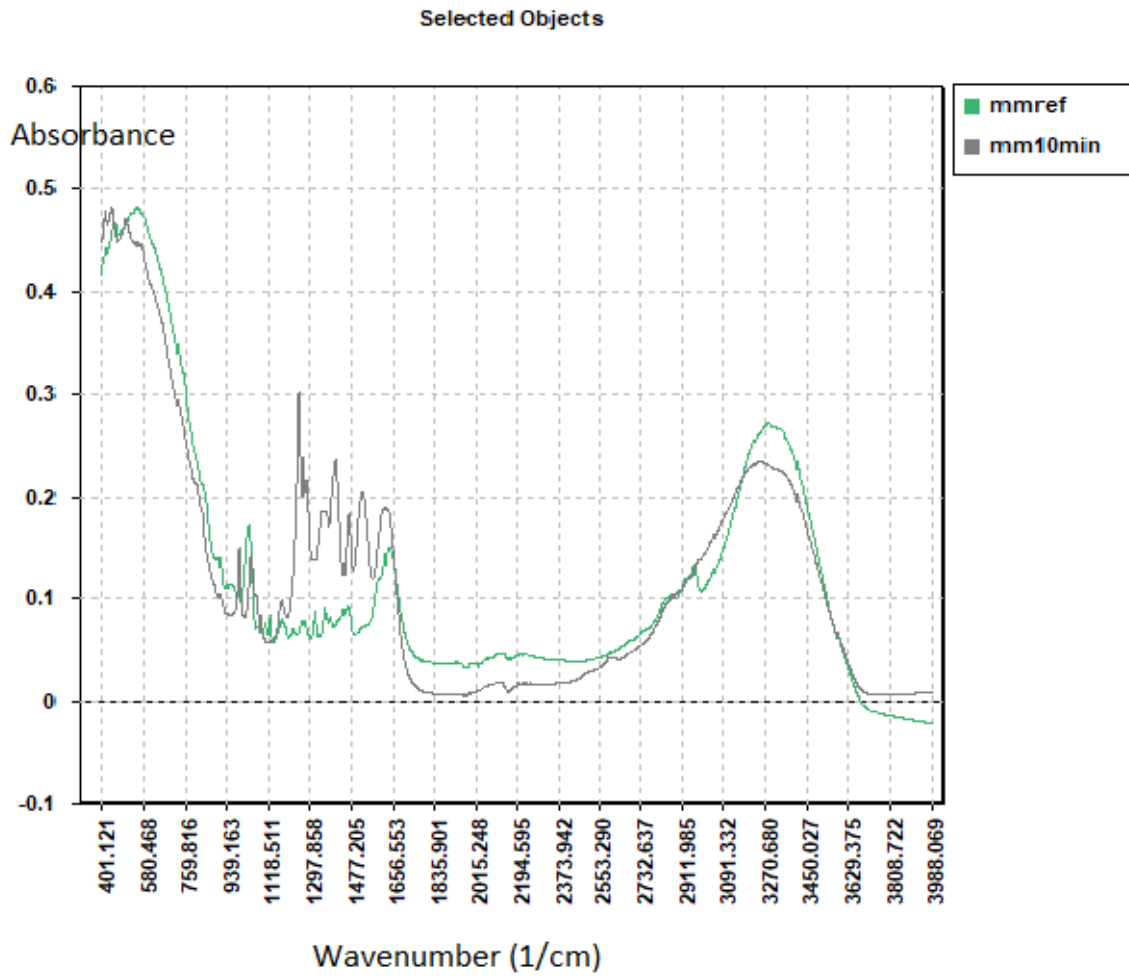


Figur 7.45: Transformerte NIR-målingene for blandingsforhold 5 ved referanseverdi og 10 min

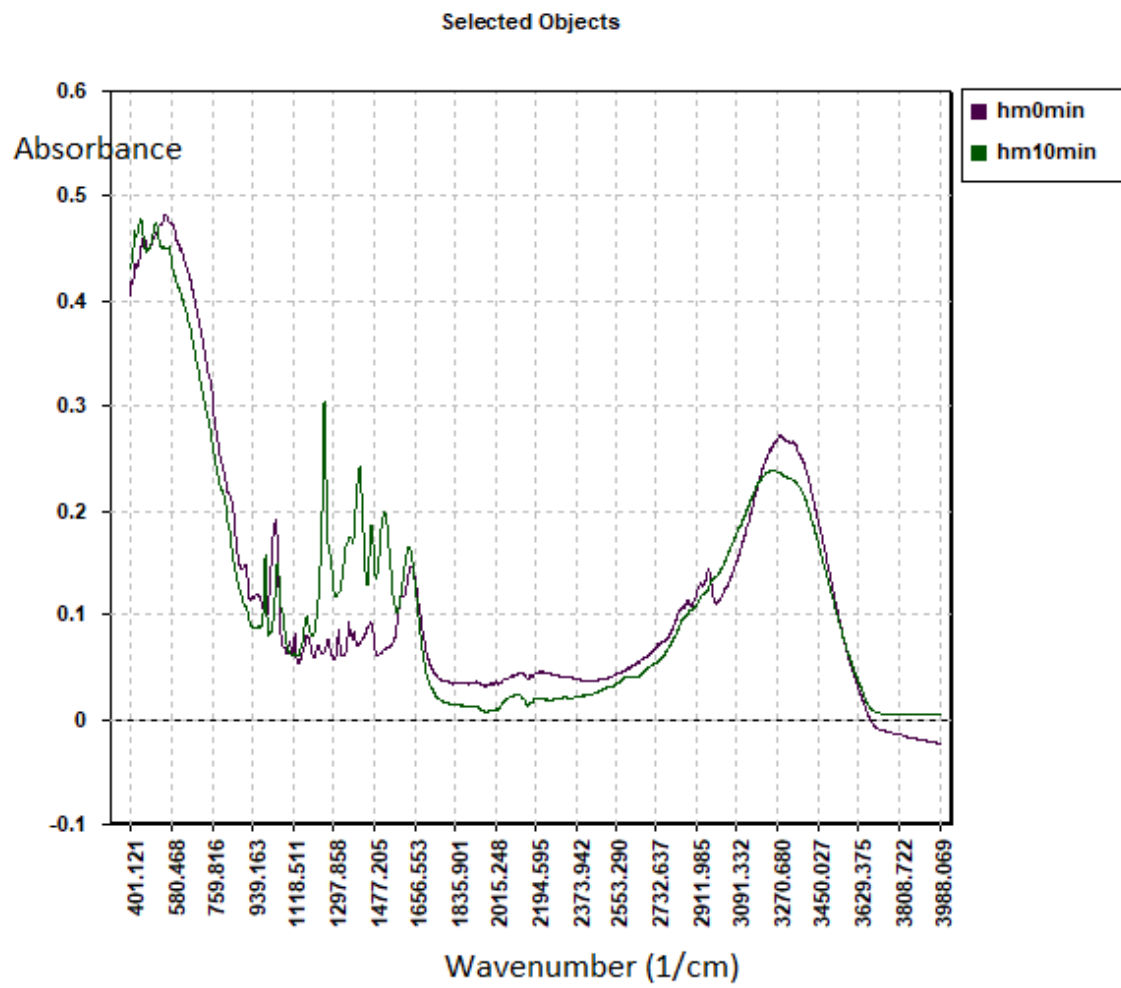
Figur 7.46, 7.47, 7.48, 7.49 og 7.50 viser de transformerte MIR-målingene både ved referansepunktet og etter ti minutter, for henholdsvis blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5.



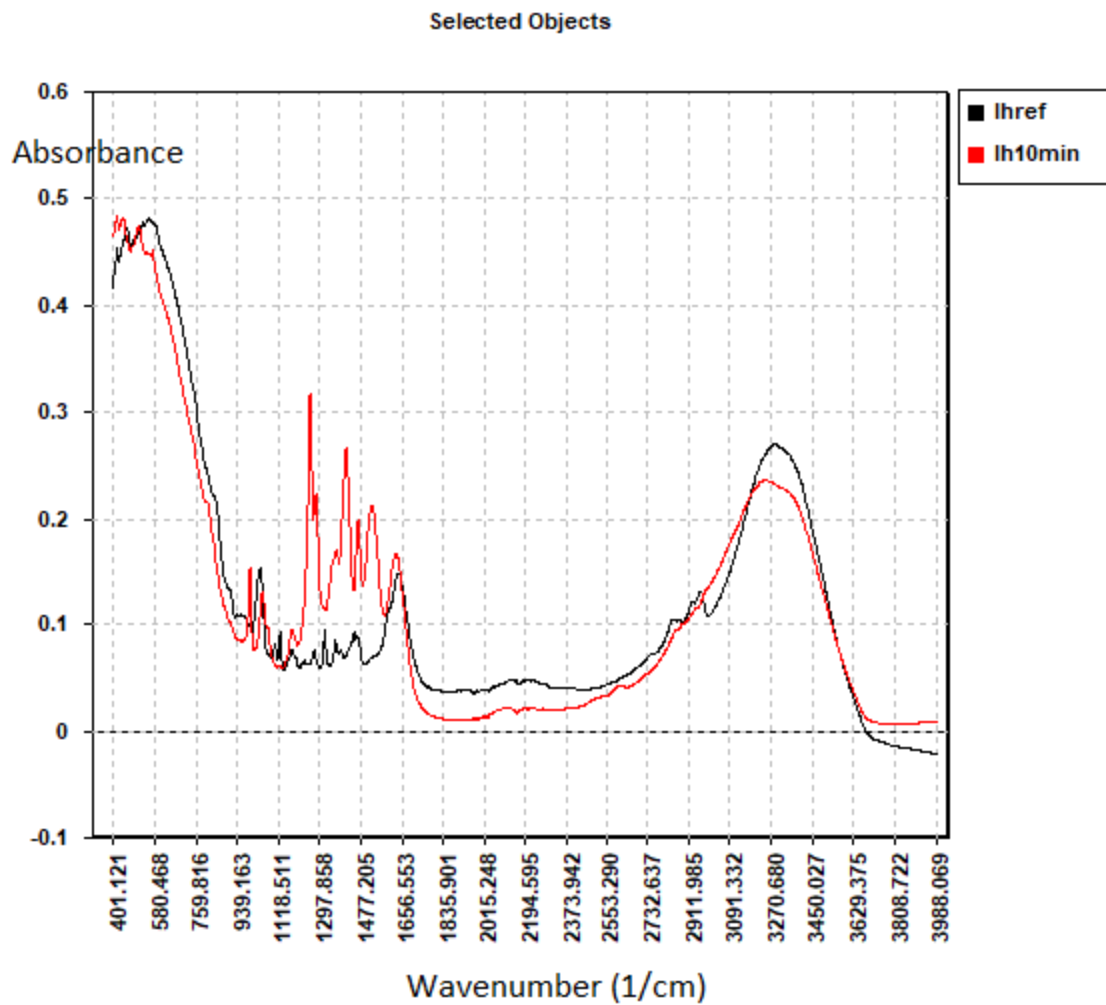
Figur 7.46: Transformerte MIR-målingene for blandingsforhold 1 ved referanseverdi og 10 min



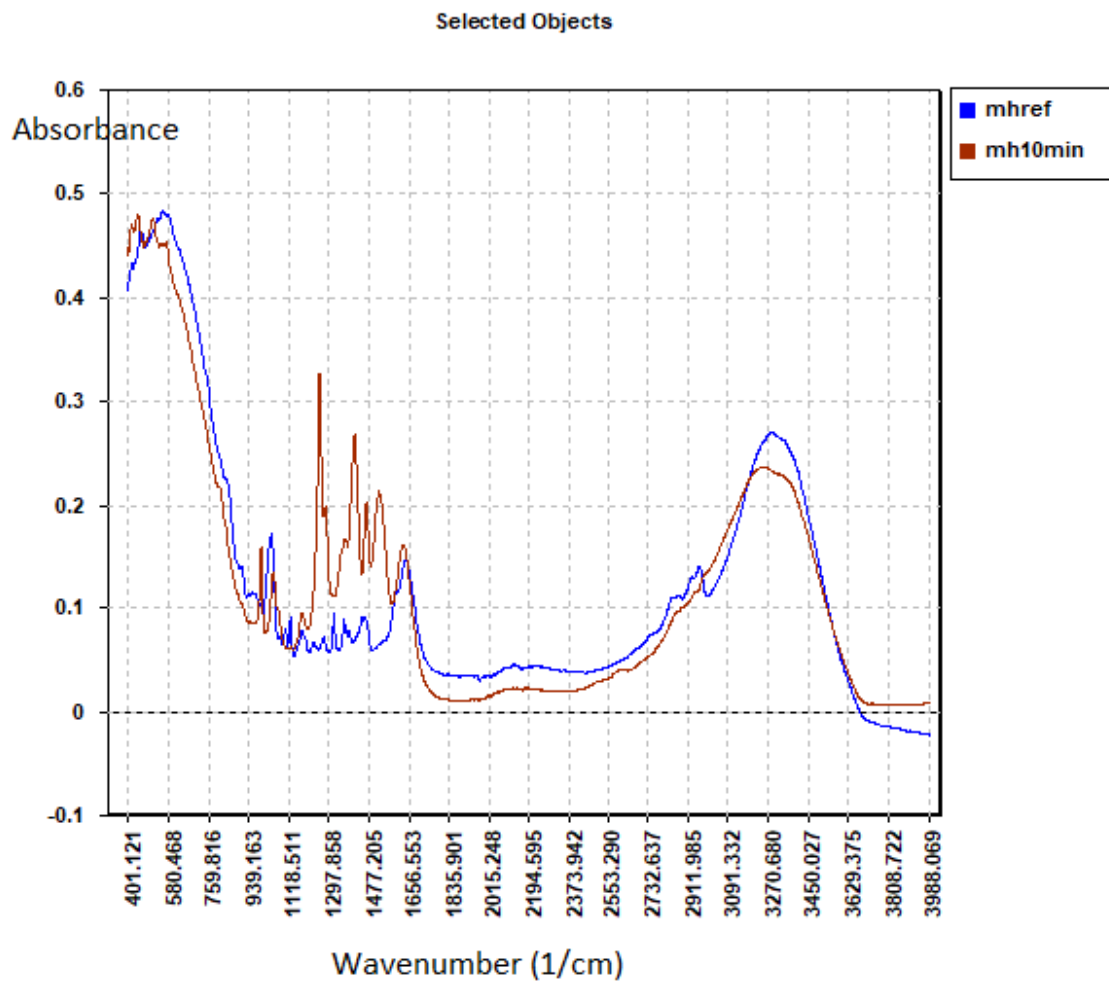
Figur 7.47: Transformerte MIR-målingene for blandingsforhold 2 ved referanseverdi og 10 min



Figur 7.48: Transformerte MIR-målingene for blandingsforhold 3 ved referanseverdi og 10 min



Figur 7.49: Transformerte MIR-målingene for blandingsforhold 4 ved referanseverdi og 10 min



Figur 7.50: Transformerte MIR-målingene for blandingsforhold 5 ved referanseverdi og 10 min

Det kan være lurt å installere et av disse to spektroskopi-instrumentene i TCM-anlegget og ta kontinuerlige målinger. Alternativet er at man jevnlig tar ut væskeprøver for å sjekke tilstanden til væsken. Hensikten med plottene er at uansett hvilket blandingsforhold man bruker bør man fornye absorbentmiddelet når spektroskopi-målingene ligner på plottet ved 10 minutter. Som nevnt tidligere har 80-90% av den

totale CO₂-fangst-kapasiteten til aminblandingsforholdet blitt nådd etter 10 minutter.

Som nevnt i delkapittel 6.3.1 ble det første forsøket filmet og det ble observert at de ulike blandingsforholdene liknet på hverandre. Som vist i figur 6.3 ble det tatt bilder av prøvene et par uker etter CO₂-tilsetning hvor man ser store forskjeller på de ulike blandingsforholdene. Prøven nest lengst til venstre er prøven som hadde CO₂-tilsetning på 10 minutter. Som vist har blandingsforhold 2 og 4 minst utfellinger. Utfellinger i blandingen oppsto en stund etter at man var ferdig med CO₂-tilsetningen. Grunnen til dette er at CO₂-strømmen bidrar til røring i løsningen slik at prøven holdes homogent.

8 Konklusjon

I denne masteroppgaven ble det gjort mye laboratoriearbeid og man brukte programvarer for å fremstille dataene. Det ble gjort målinger på tre ulike responsmålinger; masse CO₂-absorbert, TIC og total alkalitet i tillegg til GC-FID. I kapittel 7 ble hver respons bearbeidet hver for seg, mens man i dette kapitlet ønsker å oppnå en felles konklusjon for alle responsene.

8.1 Konklusjoner fra masse CO₂-absorbert, TIC og total alkalitet

Siden total alkalitet var negativt korrelert med CO₂-tilsetningen betyr det at referanseverdien ikke var null. Dette skapte problemer med å finne referanseverdien for blandingsforhold 4, som ga en følgefeil for total alkalitet-resultatene til hele dette blandingsforholdet. Derfor ble dette blandingsforholdet karakterisert som en uteligger, og derfor bør ikke denne responsen være den mest avgjørende faktoren når den totale konklusjonen skal trekkes. Man velger derfor å legge fokuset på de to gjenstående responsene.

For at sammenligningen mellom de to gjenstående responsene skulle være enklest mulig var fremstillingen av responsene gjort identisk. Det er stor korrelasjon mellom responsene masse CO₂-absorbert og TIC, som betyr at begge responsene gir mye av den samme informasjonen. Man ser at for begge responsene er det blandingsforhold 3 og 5 som har de to mest optimale blandingsforholdene. Disse to blandingsforholdene kjennetegnes med at de har sterkest aminkonsentrasjon. Dataene ble også fremstilt der responsen deles på antall gram amin i blandingen. Fra dette ser man at blandingsforhold 4 er mest optimal. Dette blandingsforholdet kjennetegnes ved at det har

lav/høy (AMP/piperazin) aminkonsentrasjon, som betyr at piperazin er mer signifikant enn AMP. Både blandingsforhold 3 og 5 kommer dårlig ut i denne fremstillingen, som kan begrunnes med at for høy aminkonsentrasjon kan bidra til mindre effektiv absorpsjon. Dette kan bety at man bør unngå mer konsentrerte blandingsforhold i senere eksperimentering.

Det ble laget PLS-modeller av disse to responsene, hvor NIR- og MIR-målinger ble brukt som variabler. Det er stort samsvar mellom disse to spektroskopimålingene. Man lagte PLS-modeller ved bruk av hele bølgelengdeintervallet i tillegg til modeller basert på et redusert bølgelengdeintervall bestemt av selektivitetsratio og de transformerte regresjonskoeffisientene. I en tidligere masteroppgave om CO₂-absorpsjon ble det funnet ut at flere av variablene forklarte støy og at PLS-modellen ble forbedret ved å redusere bølgelengdeintervallet [39]. I denne masteroppgaven fant man ut at PLS-modellen ikke ble nevneverdig bedre ved å redusere bølgelengdeintervallet. Siden det er forventet at en del av bølgelengdene forklarer støy, må man være litt skeptisk til PLS-modellene. Felles for alle PLS-modellene er at de predikerte lavere verdier for blandingsforhold 3, og man kan si at blandingsforhold 5 ser ut som det mest optimale blandingsforholdet.

En annen viktig funksjon ved bruk av PLS-modellene er at man kan erstatte de to responsmålingene med spektroskopi-instrumenter. Dette er på grunn av at resultatene viste liten forskjellen mellom predikert og målt verdi. En svakhet med responsen TIC er at man ikke gjorde målingene på referanseverdiene. Selv om denne verdien i teorien skal være lik null, så klarte ikke PLS-modellene å predikere det. Dette kunne ha blitt løst ved å ta TIC-målinger av prøvene med lav tilsetningstid.

I denne masteroppgaven har man også funnet kjennetegn på metningsgraden til absorbentmiddelet. Siden 80-90% av den maksimale responsverdien ble oppnådd etter ti minutter bør absorbentmiddelet fornyes etter denne tiden. Dette skyldes at man

har en sikkerhetsmargin før metningspunktet. Tiden i denne masteroppgaven er en verdiløs variabel i fullskalaanlegget på TCM, men man kan bruke NIR- og MIR-målingene til å finne kjennetegnene på når absorbentmiddelet når dette nivået. Figur 7.41, 7.42, 7.43, 7.44 og 7.45 viste de transformerte NIR-målingene ved 0 og 10 minutter for henholdsvis blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5. Figur 7.46, 7.47, 7.48, 7.49 og 7.50 viste de transformerte MIR-målingene ved 0 og 10 minutter for henholdsvis blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5.

Denne masteroppgaven har fokusert på CO₂-fangst, og har ikke studert hvordan man kan separere CO₂ fra absorbentmiddelet. Visualisering av de ulike blandingsforholdene viste at CO₂-tilsetningen bidro til at prøvene holdt seg homogenisert. Etter at prøvene hadde stått i ro i noen uker var det markant forskjell i utfellingene i de ulike blandingsforholdene. Som vist i figur 6.3 fikk blandingsforhold 2 og 4 minst utfellinger. Likhetene mellom forsøkene i denne masteroppgaven og fullskalaanlegget på TCM er at man skal ha jevnlig CO₂-strøm, som betyr at utfellinger ikke oppstår for disse 5 blandingsforholdene. Siden skillet mellom de fem blandingsforholdene er lite, kan CO₂-separasjonsprosessen være en avgjørende faktor i valget av det mest optimale blandingsforholdet. Dersom man observerer at forskjellen mellom blandingsforholdene er liten også i denne prosessen bør valget baseres på de økonomiske og miljømessige faktorene. Siden formålet med CO₂-fangsten er å redusere miljøutslippene, som ikke bør gjøres ved å skape nye, bør miljøet stå sterkest. Dette betyr at man bør velge et blandingsforhold med lite piperazin-innhold.

Det mest optimale blandingsforholdet fra denne masteroppgaven er blandingsforhold 5. Begrunnelsen er at det er blandingsforhold 5 og 3 som får høyest verdi på de to avgjørende responsene, men basert på både per gram amin og PLS-modellene er blandingsforhold 5 et bedre valg enn blandingsforhold 3. De relative konsentrasjonene til denne blandingen vises i tabell 8.1. Ulempen med dette blandingsforholdet er at

det inneholder høy piperazin-konsentrasjon som er et miljøskadelig kjemikalie.

Tabell 8.1: Relativ masse til det mest optimale blandingsforholdet

Blandingsforhold	AMP (kg/kg løsning)	Piperazin (kg/kg løsning)	Vann (kg/kg løsning)
5	0.267	0.155	0.578

9 Videre arbeid

9.1 Unngå grumsete prøver

Det ble observert at de fleste løsningene var veldig grumsete etter at forsøkene hadde absorbert CO_2 , som vist i figur 6.3. Etter dette var det vanskelig å få en ensidig farge på prøvene igjen. Det ble indikert at TCM hadde hatt samme problem tidligere og de mente at problemet var bruken av mengde piperazin i forsøkene. TCM hadde derfor byttet piperazin-produzent til en mindre konsentrert piperazin. Problemet med denne påstanden var at blandingsforhold 4, som hadde stor piperazin-konsentrasjon, var et av blandingsforholdene med minst grumsete løsning. Et annet problem er at konklusjonen i oppgaven var at det er en fordel med høy piperazin-konsentrasjon. Dersom denne masteroppgaven skulle ha blitt gjort på nytt igjen, ville alle kjemikaliene ha blitt sendt fra TCM, for å forsikre seg om at absorbentmiddelet, brukt i forsøkene i oppgaven og hos den eksterne veilederbedriften, er identiske. Dette er dog ikke den største feilkilden i denne masteroppgaven, men konsekvensene kunne ha vært store dersom forsøkene ble gjort for to ulike produsenter av hvert amin. I et slikt tilfelle ville konklusjonen ha vært basert på hvilken produsent som lagte det mest optimale aminet.

9.2 Lage referansemålinger

TCM hadde en tidsfrist på når målingene av responsene TIC, *Total alkalitet*, og *GC-FID* skulle gjennomføres. Det ble ikke laget prøver som absorberte CO_2 ved tilsetningstidene 0, 1 og 2 minutter. Dette førte til at responsmålinger ved disse tre tidene aldri ble gjort. Reaksjonshastigheten ble observert til å være størst de første minuttene av forsøket, som betyr at disse tre målingene inneholder mye informasjon.

En konsekvens av at disse målingene ikke ble tatt var at man ikke vet referanseverdien til responsen total alkalitet. Dette førte igjen til at det var vanskelig å trekke konklusjoner for denne responsen. Lærdommen er at man bør ha en bedre forståelse på et tidlig tidspunkt for å kunne vite hvilke forsøk som er viktige å gjennomføre. Denne forståelsen bør man opparbeide seg før man gjør for mange forsøk. Det ble brukt lang tid på å opparbeide seg rutiner på hvordan forsøkene kunne bli gjort med god repeterbarhet. Dette resulterte i at fristen for innleveringen av prøvene til TCM kom fort. Det trengtes ikke mye behandling av dataene før man fant ut at mye informasjon lå skjult i de første minuttene. Ideelt sett burde man ha gjort forsøk på ett av blandingsforholdene, studert resultatene fra dette blandingsforholdet og derav funnet ut at det var viktig å gjøre de resterende forsøkene med lav tilsetningstid. Dette bidrar til at PLS-modellen for TIC blir mindre pålitelig.

9.3 Bruken av andre blandingsforhold

Bakgrunnen for denne masteroppgaven var at den eksterne veilederbedriften (TCM) ga fem blandingsforhold av absorbentmiddelet som skulle bli testet. Konklusjonen til denne masteroppgaven var at blandingsforhold 5 var mest optimal. Uansett hvordan resultatene legges frem har det vært liten forskjell mellom de fem blandingsforholdene. TCM bør i ettertid gjøre en vurdering om disse resultatene er gode nok eller om de ønsker å få enda bedre resultater. Det kan være tilfelle at et annet blandingsforhold har en større kapasitet enn de blandingsforholdene som har blitt testet i denne masteroppgaven. Siden blandingsforhold 5 hadde det mest optimale blandingsforholdet kan man muligens finne et enda mer optimalt blandingsforhold i området rundt dette blandingsforholdet. Det kan gjøres ved at man lager et design der blandingsforhold 5 er senterpunktet. I en tidligere masteroppgave ble det funnet ut at for stor aminkonsentrasjon i blandingsforholdet bidro til lite optimal CO₂-fangst [38].

Det mest spennende med dette prosjektet vil bli overføringen fra laboratorium- til fullskala. Absorbentmiddelet til den tidligere masteroppgaven veide cirka 250 gram [38] og trakk liknende konklusjoner som denne masteroppgaven. Siden denne masteroppgaven har brukt et absorbentmiddel på cirka 60 gram tilsvarer det god robusthet i disse blandingsforholdene. Det blir spennende å se om man får de samme resultatene når flere kilo absorbentmiddel brukes.

10 Bibliografi

- [1] Miljødirektoratet. FNs klimapanel: Klimagassutslippene må reduseres med om lag 45 prosent innen 2030 [internett], 2018. [hentet 2018-12-18]. Tilgjengelig fra <https://www.miljodirektoratet.no/aktuelt/nyheter/2018/oktober-2018/fns-klimapanel-klimagassutslippene-ma-reduseres-med-om-lag-45-prosent-innen-2030/>.
- [2] Grønli K. Jordkloden som et drivhus. [internett]. forskning.no, 2003. [hentet 2019-1-14]. Tilgjengelig fra <https://forskning.no/forurensning-klima-vaer-og-vind/2008/02/jordkloden-som-et-drivhus>.
- [3] FN-sambandet. Co2-utslipp [internett], 2014. [hentet 2019-1-8]. Tilgjengelig fra <https://www.fn.no/Statistikk/CO2-utslipp>.
- [4] Estep M. Elvestuen: FNs klimarapport viser Alvoret. forskning.no [internett], 2018. [hentet 2019-1-14]. Tilgjengelig fra <https://forskning.no/ntb-klima/elvestuen-fns-klimarapport-viser- Alvoret/1246772>.
- [5] Morken A.K, Pedersen S., Nesse S.O, Flø N.E, Johnsen K., and Feste J.K et al. CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 82:s. 175–183, 2019.
- [6] Statoil. Konsekvensutredning for European CO₂ test Centre Mongstad [internett], 2008. [hentet 2018-9-3]. Tilgjengelig fra <https://docplayer.me/16211811-Konsekvensutredning-for-european-co2-test-centre-mongstad.html>.
- [7] National center for Biotechnology information PubChem. Carbon dioxide [internett], 2005. [hentet 2019-1-9]. Tilgjengelig fra <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/280#section=2D-Structure>.
- [8] Nwaoha C., Supap T., Idem R., Saiwan C., Tontiwachwuthikul P, and AL-Marri M.J.

- et al. Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO₂) capture technologies. *Petroleum*, vol 3(1):s. 10–36, 2017.
- [9] Kachko A., van der Ham L.V, Geers L.F.G., Huizinga A., Rieder A., and Abu-Zahra M.R.M et al. Real-time process monitoring of CO₂-capture by aqueous AMP-PZ using chemometrics: pilot plant demonstration. *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 54(21):s. 5769–5776, 2015.
- [10] Duchter B., Fan M., and Russell A.G. Amine-Based CO₂ Capture Technology Development from the Beginning of 2013-A Review. *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 7(4):s. 2137–2148, 2015.
- [11] Regjeringen. Meld. St. 9 (2010–2011). Olje- og energidepartementet [internett], 2010. [hentet 2019-5-25]. Tilgjengelig fra <https://www.regjeringen.no/no/dokumenter/meld-st-9-20102011/id635116/sec5>.
- [12] Gouedard C., Picq D., Launay F., and Carrette P.-L. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10:s. 244–270, 2012.
- [13] Norouzbahari S., Shahhosseini S., and Ghaemi A. Modeling of CO₂ loading in aqueous solutions of piperazine: Application of an enhanced artificial neural network algorithm. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 24:s. 18–25, 2015.
- [14] Dahm D.J and Nelson E.A. *Calculations in chemistry*. 3. utg. New York: W.W. Norton and company, 2013. 542 s.
- [15] National center for Biotechnology information PubChem. Aminomethylpropanol [internett], 2005. [hentet 2018-9-1]. Tilgjengelig fra <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11807#section=Solubility>.
- [16] National center for Biotechnology information PubChem. Piperazine [internett], 2005.

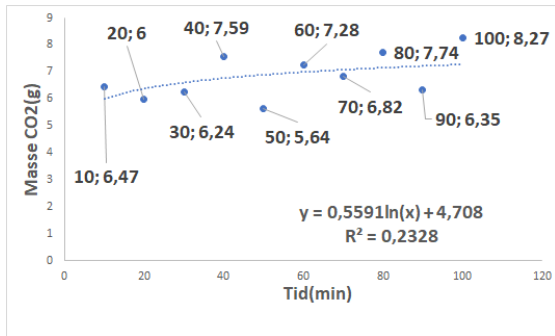
- [hentet 2018-9-11]. Tilgjengelig fra <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4837#section=Density>.
- [17] Holtebekk T. Infrarød stråling [internett], 2005. [hentet 2018-11-19]. Tilgjengelig fra https://snl.no/infrar%C3%B8d_str%C3%A5ling.
- [18] Norris K.H. An introduction to near infrared (NIR) spectroscopy [internett] , 2017. IM Publications [hentet 2019-4-9]. Tilgjengelig fra <http://www.impublications.com/content/introduction-near-infrared-nir-spectroscopy>.
- [19] Burns D.A and Ciurczak E.W. *Handbook of Near-infrared analysis*. 13 utg. New York: Marcel Dekker Inc, 1992. 681 s.
- [20] Siesler H.W., Ozaki Y., Kawata S., and Heise H.M. *Near-Infrared Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH, 2002. 348 s.
- [21] Pawia D.L., Lampman G.M., and Kriz G.S. *Introduction to Spectroscopy*. 3. utg. Washington: BROOKS/COLE, 2001. 579 s. 615.
- [22] Vongsvivut J., Heraud P., Zhang W., Kralovec J.A., McNaughton D., and Barrow C.J. Quantitative determination of fatty acid compositions in micro-encapsulated fish-oil supplements using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Food Chemistry*, vol. 135(2):s. 603–609, 2012.
- [23] Jackson M. and Mantsch H.H. The Use and Misuse of FTIR Spectroscopy in the Determination of Protein Structure. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 30(2):s. 95–120, 2008.
- [24] Cook R.D. and Weisberg S. *Residuals and influence in regression*. New York: Chapman and Hall, 1982.
- [25] Nortvedt R., Brakstad F., Kvalheim O.M, and Lundstedt T. *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*. Oslo : Norsk Kjemisk Selskaps Faggruppe for Kjemometri, SVENSKA KEMISTSAMFUNDET,, 1996. 615 s.

- [26] Kvalheim O.M, Arneberg R., Grung B., and Rajalahti T. Determination of optimum number of components in partial least squares regression from distributions of the root-mean-squared error obtained by monte carlo resampling. *Journal of Chemometrics*, 32(4), 2017.
- [27] Statistics for the rest of us! RMSE: Root Mean Square Error, 2016. [hentet 2019-5-16]. Tilgjengelig fra <https://www.statisticshowto.datasciencecentral.com/rmse/>.
- [28] Kvalheim O.M., Arneberg R., Bleie O., Rajalahti T., Smilde A.K., and Westerhuis J.A. Variable importance in latent variable regression models: Variable importance in LVR. *Journal of chemometrics*, vol. 28(8):s. 615–622, 2014.
- [29] Yeniay Ö. and Göktas A. A comparison of partial least squares regression with other prediction methods. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 31:s. 99–111, 2002.
- [30] Connecticut State University. Data preprocessing. [hentet 2019-5-18]. Tilgjengelig fra http://www.cs.ccsu.edu/~markov/ccsu_courses/DataMining-3.html.
- [31] Afseth N.K and Kohler A. Extended multiplicative signal correction in vibrational spectroscopy, a tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 117:s. 92–99, 2012.
- [32] Technology Centre Mongstad. Analysemetode lab: CO₂ bestemmelse med TOC analysator (TCM-PR-OPE-018). 2018.
- [33] Technology Centre Mongstad. Analysemetode lab: Total Alkalitet (TCM-PR-OPE-023). 2018.
- [34] Technology Centre Mongstad. Analysemetode lab: Amin konsentrasjon med GC-FID (TCM-PR-OPE-005). 2017.
- [35] SIGMA-ALDRICH. SIKKERHETS DATABLAD 2-Amino-2-Metylpropanol, 2014.

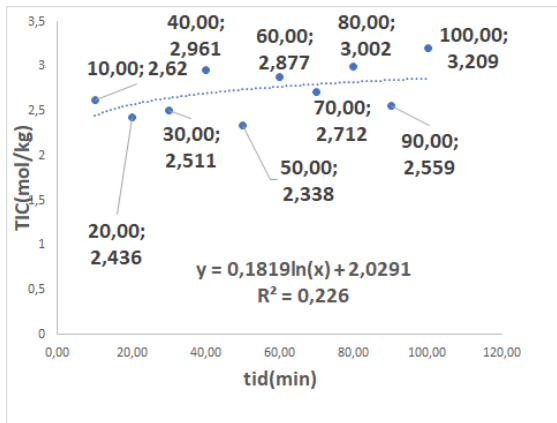
- [hentet 2019-1-29] Tilgjengelig fra https://app.ecoonline.com/app//documents/msds/1002356/285_8315412.pdf.
- [36] SIGMA-ALDRICH. Sikkerhetsdatablad piperazin, 2014. [hentet 2019-1-29]. Tilgjengelig fra https://app.ecoonline.com/app//documents/msds/1002356/16643816_286_9c01091e45507b2913ec7c7be2d0a501.pdf.
- [37] Choi W-J., Seo J-B., Jang S-Y., Jung J-H., and Oh K-J. Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. *Journal of Environmental Sciences*, vol21(7):s. 907–913, 2008.
- [38] Herdlevær K.M. Multivariat analyse av nær-infrarød spektroskopi og av fysiske egenskaper i piperazin-aktivert 2-amino-2-metylpropanol og blandingsforholdets effekt på CO₂-absorpsjon. [Masteroppgave]. *Bergen: Universitetet i Bergen*, 2018. 73 s.
- [39] Sjo H.I. Using Multivariate Data Analysis and ATR-FTIR Spectroscopy for Modeling Components Present During CO₂ Capture with Amines [Masteroppgave]. *Bergen: Universitetet i Bergen*, 2018. 96. s.

A Opparbeiding av rutiner

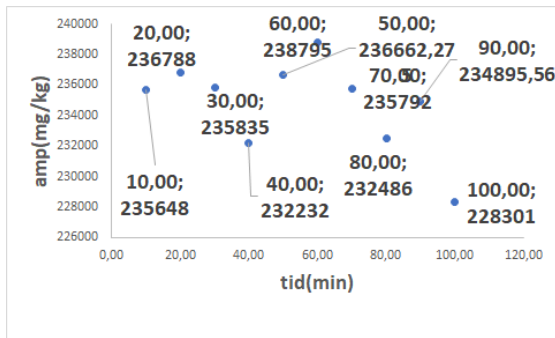
De ti første forsøkene som ble gjennomført var blandingsforhold 2. Disse forsøkene var basert på å opparbeide seg rutiner for hvordan man skulle gjøre forsøk. Før dette hadde det blitt forsøk på å tilsette CO_2 i vann. Grunnen til at vann ble brukt var at det er billig og ufarlig. Det ble eksperimentert litt på aminer bare for å studere hvordan utfallet ble. Det betyr at disse forsøkene er resultatet av rutineoppbeiding til å gjøre forsøk. Det ble valgt å ta med disse prøvene, og hvor målet var at disse prøvene skulle være uteliggere i samtlige responser. Figur A.1 viser resultatet av disse målingene for de ulike responsene.



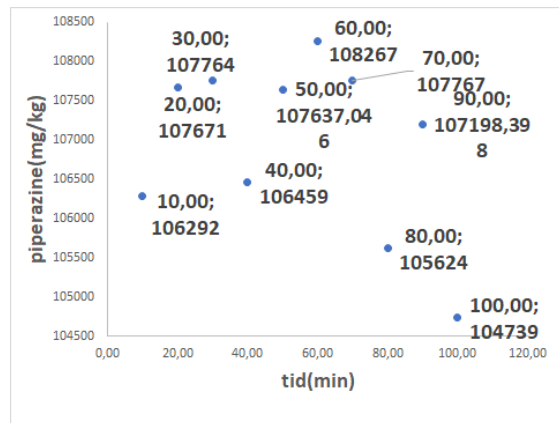
(a) CO₂-absorpsjon for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet



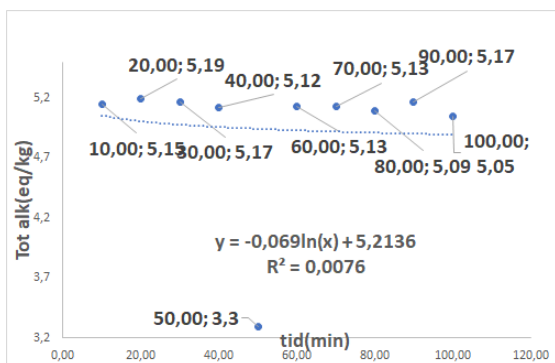
(b) TIC for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet



(c) AMP-konsentrasjon ved GC-FID for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet



(d) Piperazin -konsentrasjon ved GC-FID for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet



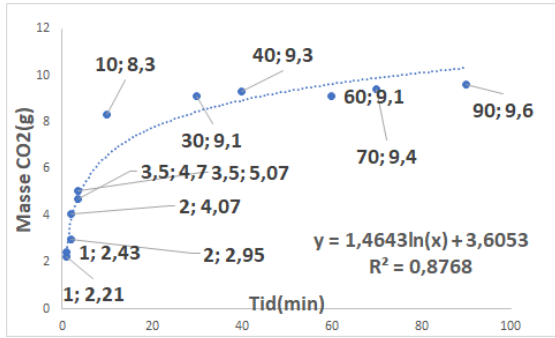
(e) Total alkalitet for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet

Figur A.1: Responsmålingene til for det upålitelige mid/mid-blandingsforholdet

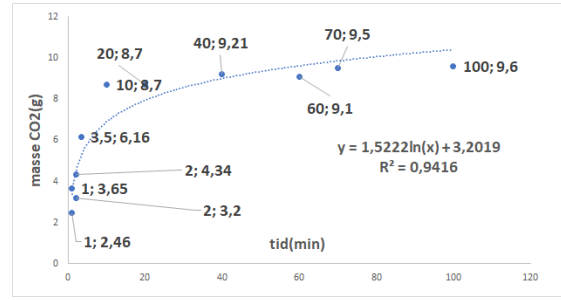
Gjengangeren på alle delfigurene er at korrelasjonskoeffisientene er lave. Det betyr at disse målingene kun brukes til å si at utførelsen av forsøkene hadde en positiv utvikling. Figurene 7.6, 7.12 , 7.14, 7.20, 7.24, 7.30, 7.32 og 7.38 viser at det er lite forskjell mellom de predikerte og målte verdiene.

B CO₂-absorbent

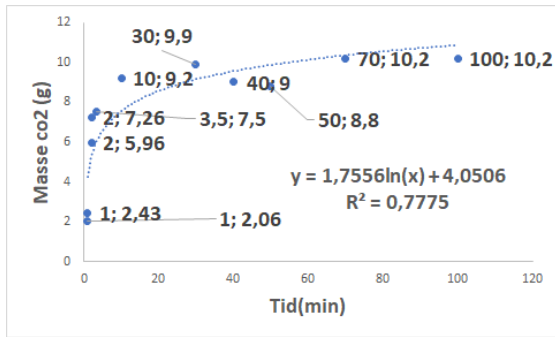
Som beskrevet i kapitel 6 ble det gjort mange forsøk i denne masteroppgaven. Ikke alle forsøkene var vellykket, allerede ved CO₂-absorpsjonen var det flere forsøk som ble upålitelige. Det ble valgt å gjøre samtlige målinger på disse prøvene også, der målet var å se at disse prøvene avvirket fra de pålitelige prøvene. Figur B.1 viser resultatene for responsen masse CO₂-absorbent for alle prøvene.



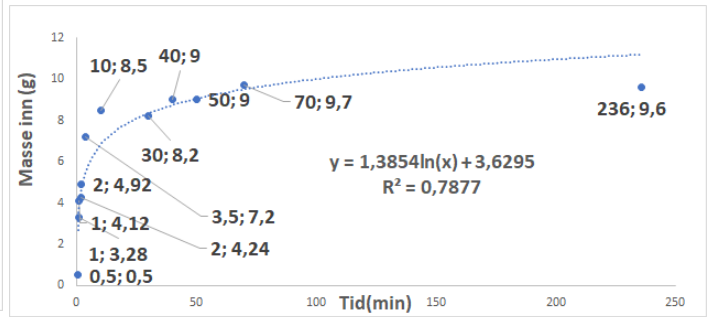
(a) Masse CO₂-absorbent for blandingsforhold 1



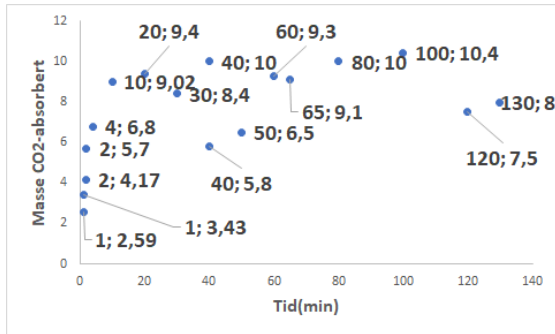
(b) Masse CO₂-absorbent for blandingsforhold 2



(c) Masse CO₂-absorbent for blandingsforhold 3



(d) Masse CO₂-absorbent for blandingsforhold 4



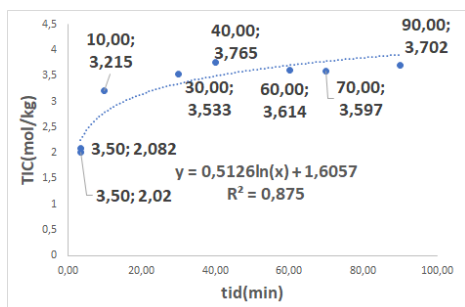
(e) Masse CO₂-absorbent for blandingsforhold 5

Figur B.1: Masse CO₂absorbent for alle prøvene

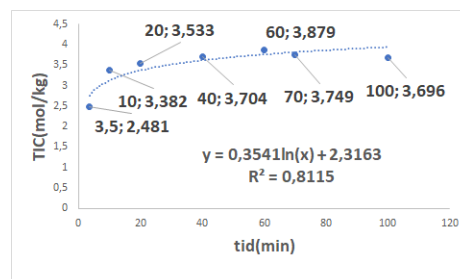
De to feilkildene for hvorfor en del av prøvene ble uteliggere ble beskrevet innledningsvis i kapittel 7.

C TIC

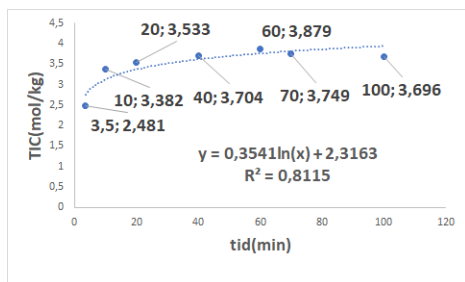
Figuren nedenfor viser resultatene fra alle målingene til responsen TIC:



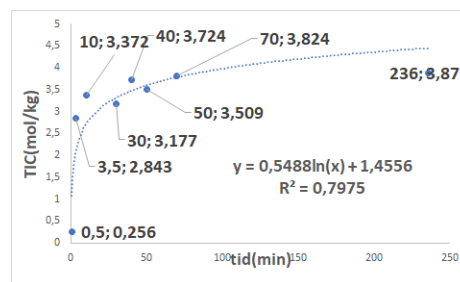
(a) TIC for blandingssforhold 1, alle målinger



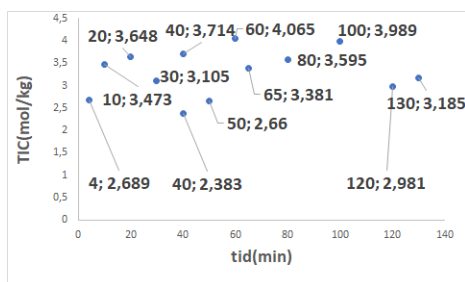
(b) TIC for blandingssforhold 2, alle målinger



(c) TIC for blandingssforhold 3, alle målinger



(d) TIC for blandingssforhold 4, alle målinger



(e) TIC for blandingssforhold 5, alle målinger

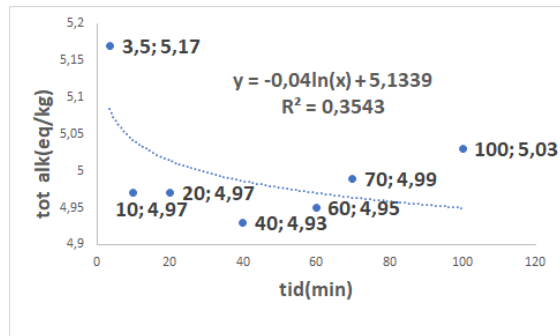
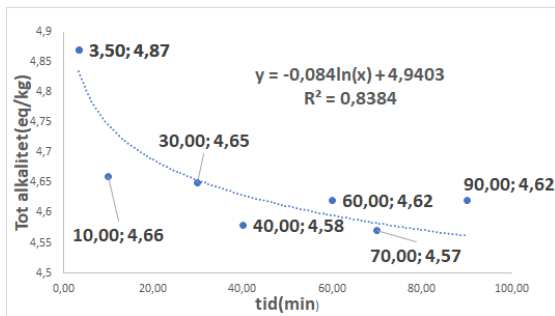
Figur C.1: TIC verdiene til alle målingene

Som man ser av de fire første delfigurene er korrelasjonskoeffisienten forholdsvis høy. Allikevel blir en del av prøvene kalt for upålitelige i delkapittel 7. I den siste delfiguren vises ikke trendlinjen. Dette skyldes av at det var ekstremt mange prøver, slik at det å ta med trendlinjen ville gjort plottet enda mer rotete. Det kan også nevnes at verdien til korrelasjonskoeffisienten(R^2) var 0.06 som er lite.

D Total alkalitet

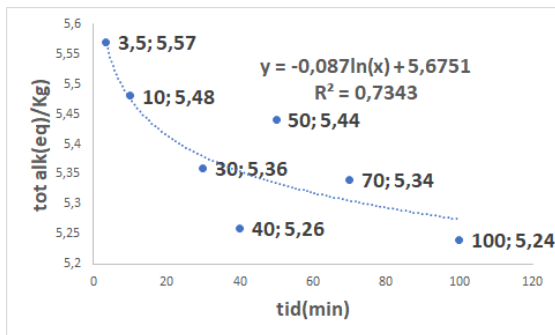
D.1 Alle målinger

Figur D.1 viser plotting av total alkalitet-verdiene mot tilsetningstiden for alle fem blandingsforholdene.

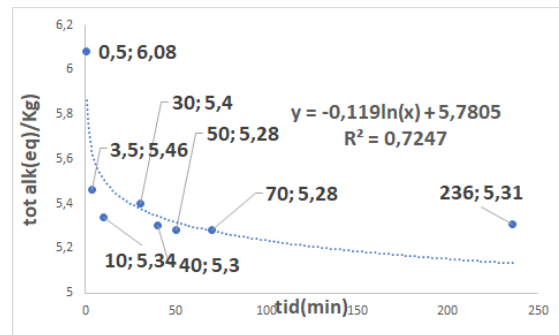


(a) Total alkalitet for blandingsforhold 1, alle målinger

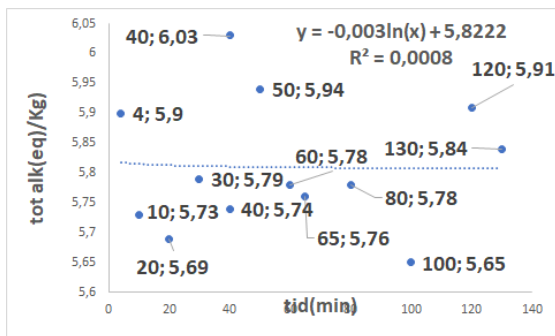
(b) Total alkalitet for blandingsforhold 2, alle målinger



(c) Total alkalitet for blandingsforhold 3, alle målinger



(d) Total alkalitet for blandingsforhold 4, alle målinger



(e) Total alkalitet for blandingsforhold 5, alle målinger

Figur D.1: Alle totale alkalitet-målinger

D.1.1 Referanseverdiene

Siden total alkalitet-verdiene minket med CO₂-tilsetningstiden, betyr det at blandingsforholdene har ulike referanseverdier. Den enkleste måten å finne disse referanseverdiene hadde vært å gjennomføre total alkalitet-målingene på disse prøvene. Det betyr at disse verdiene må finnes ved bruk av enten funksjonen som oppstår av de andre målinger eller ved bruk av likning 5.1. Denne likningen ble gitt av TCM, og opprinnelig var den slik:

$$eq/kg = \frac{gMEA * 1000g}{\frac{g}{mol}MEA * (gMEA + gvann)} \quad (D.1)$$

Siden denne masteroppgaven studerte blandinger mellom to aminer, ble det gjort to tolkninger av denne likningen:

$$TA_{alternativ1} = \frac{m_{AMP}}{Mm_{AMP} * (m_{AMP} + m_{vann})} + \frac{m_{pz}}{Mm_{pz} * (m_{pz} + m_{vann})} \quad (D.2)$$

$$TA_{alternativ2} = \frac{m_{amin}}{(Mm_{AMP} * \frac{m_{AMP}}{m_{amin}} + Mm_{pz} * \frac{m_{pz}}{m_{amin}}) * m_{tot}} \quad (D.3)$$

Der:

- TA er total alkalitet (eq/kg)
- m_{AMP} er vekten til AMP (kg)
- $M_{m_{AMP}}$ er molare massen til AMP (kg/mol)
- m_{vann} er massen til vann (kg)
- m_{pz} er vekten til piperazin (kg)
- $M_{m_{pz}}$ er molare massen til piperazin (kg/mol)

Etter at de andre målingene hadde blitt gjort, var det innlysende at total alkalitet-verdiene var negativt korrelert med tilsetningstiden. Dette betyr at de utregnede verdiene på referansepunktet burde vært høyere enn på de målte verdiene. Tabell C.1 viser hvilke verdier de ulike blandingsforholdene har ved bruk av likningene D.2 og D.3.

Tabell D.1: 2 måter å regne ut referanseverdiene til total alkalitet

Likning	Blandingsforhold				
	1	2	3	4	5
D.2	5.122	5.246	5.922	5.277	6.009
D.3	4.409	4.356	4.851	4.301	4.799

I utgangspunktet ser likningen D.3 ut som det mest fornuftige valget. Dersom man sammenligner disse verdiene og minimumsverdien til blandingsforholdenes totale alkalitet som ble vist i figur D.1, ser man at referansepunktet på alle blandingsforholdene er høyere enn denne minimumsverdien. Dette betyr at det går ikke an å bruke likning D.3. Likning D.2 har alle referanseverdiene, utenom blandingsforhold 4, en høyere verdi enn den høyeste målte total alkalitet-verdien til hvert blandingsforhold som vist i figur D.1. Man er nødt til å gjøre et unntak med blandingsforhold 4. Et alternativ til dette unntaket kan være å bruke verdien på 0.5minutter.

En annen måte å regne ut referanseverdiene er at i de fire første blandingsforholdene ble det laget en logaritmisk regresjonslinje gitt i figur D.1. Da kan man predikere referanseverdiene med bruk av denne regresjonslikningen. Problemet er at logaritmen til 0 er udefinert. Som betyr at man er nødt til å bruke en tid som er i nærheten av 0 i likningen. Da er spørsmålet om man skal ha en bestemt verdi for samtlige blandingsforhold, eller om man skal ha ulike tider på hvert blandingsforhold. Det siste alternativet, betyr at man må ha et mål på de ulike blandingsforholdene, og da kan resultatene fra likning D.2 1 bidra. Problemet da er igjen blandingsforhold 4. Det er forskjell på hvilken verdi man setter inn for tiden. For eksempel hvis man setter inn 0.11minutter inn i funksjonen som er gitt i figur D.1a får man 5.126, men hvis man setter inn tiden 0.001 får man verdien 5.521.

I delkapittel 7.5 valgte man å bruke likning D.2, men var kritisk til blandingsforhold 4.

E GC-FID

Som det står i kapittel 7 var det ingen sammenheng i målingene på denne responsen. En mulig forklaring er at instrumentet ikke klarer å måle på disse aminkonsentrasjonene. En annen grunn er at selve målingene på TCM skapte problemer. Som det står i kapittel 7 ble det gjennomført to replikater på alle responsene. Disse replikatene ble gjennomført like etter hverandre, som betyr at det i så fall må være feil på den dagen. Det kan hende at det var feil i selve instrumentet den dagen. Dette betyr at man kunne identifisert problemene med å gjøre målingene noen uker etterpå.

Målet med denne responsen var å finne konsentrasjonen til både AMP og piperazin. Tabellene E.1, E.2, E.3, E.4 og E.5 viser aminkonsentrasjonene til de ulike tilsetningstidene for henholdsvis blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5.

Tabell E.1: GC-FID målinger for blandingsforhold 1

Tid (min)	AMP (mg/kg)	Piperazin (mg/kg)
3.50	272581	68970.11
3.50	274843.4	69606.08
30.00	269693	70198
40.00	262293.825	67670.625
60.00	266575	70612
70.00	262573.676	66895.375
90.00	264161	69089

Tabell E.2: GC-FID målinger for blandingsforhold 2

Tid (min)	AMP (mg/kg)	Piperazin (mg/kg)
3.5	232175	107341
20	227491	103284
40	226761	103113
60	245920	110529
70	228471	107510
100	226202	103490
10	218526	101424.3

Tabell E.3: GC-FID målinger for blandingsforhold 3

Tid (min)	AMP (mg/kg)	Piperazin (mg/kg)
3.5	265798	100924
10	267826	102731
30	257320.941	98832.109
40	261035.122	92618.537
50	252989	93874
70	263008.46	102635.233
100	265125	97971

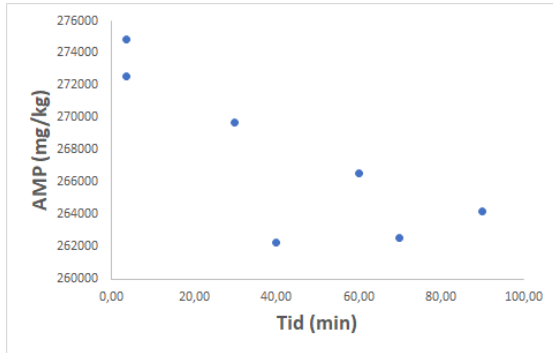
Tabell E.4: GC-FID målinger for blandingsforhold 4

Tid (min)	AMP (mg/kg)	Piperazin (mg/kg)
0.5	214906	158018
3.5	187677.6	137789
30	220076.389	163105.323
40	188237	140477
50	187882.345	137043.954
70	187247	138628
236	182111.3	136770.6

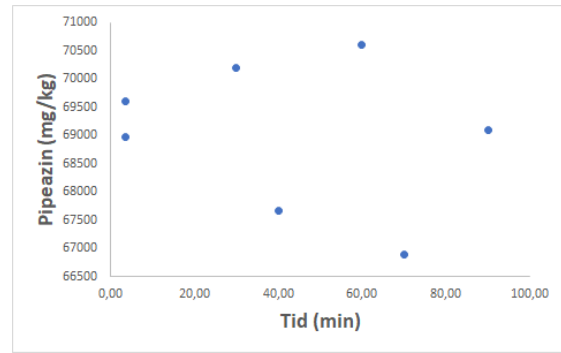
Tabell E.5: GC-FID målinger for blandingsforhold 5

Tid (min)	AMP (mg/kg)	Piperazin (mg/kg)
4	232490.296	142365.698
10	224640	138160
20	222168.106	135997.799
30	231667	140241
40	232421.5	142974
40	227155.4	139273
50	234098	144117
60	212246	133828
65	227594	138836
80	227962	140436
100	222078.872	136820.252
120	231673	141713
130	217128	135912

Siden det er vanskelig å finne sammenhenger ved å studere en tabell, blir hver komponent plottet mot tilsetningstiden for blandingsforhold 1, 2, 3, 4 og 5 gitt som henholdsvis figur E.1, E.2, E.3, E.4 og E.5.

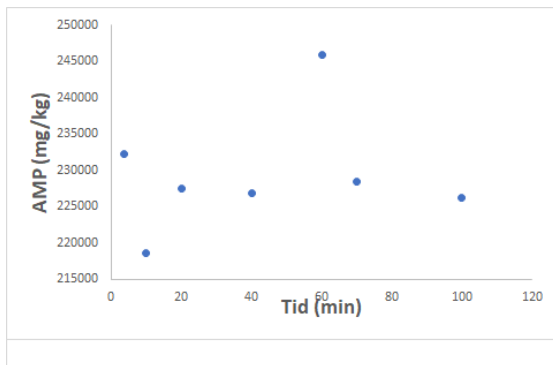


(a) AMP-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 1

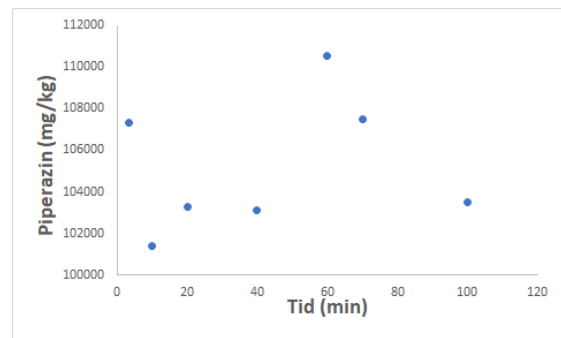


(b) Piperazin-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 1

Figur E.1: GC-FID-målingene for blandingsforhold 1

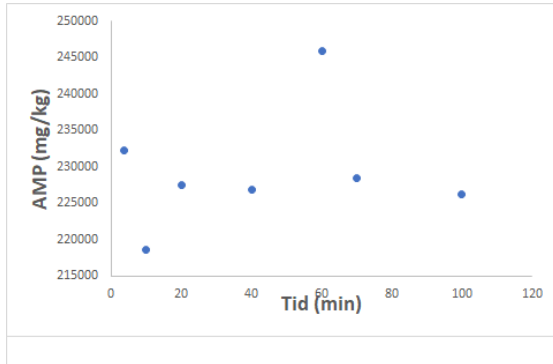


(a) AMP-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 2

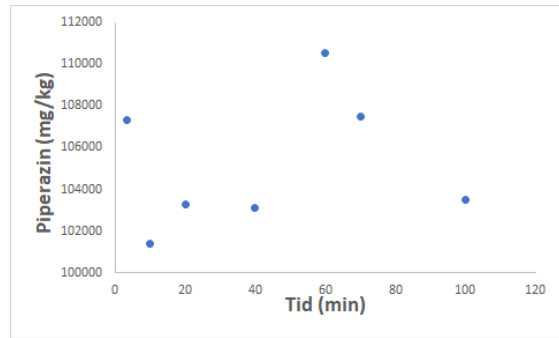


(b) Piperazin-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 2

Figur E.2: GC-FID-målingene for blandingsforhold 2

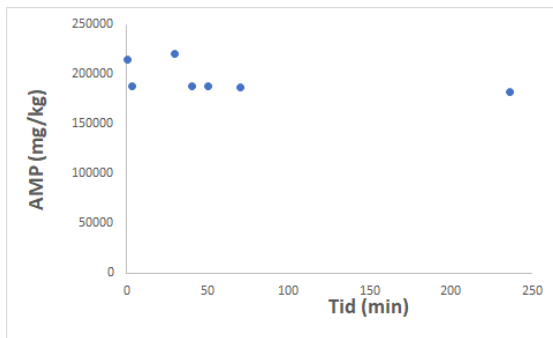


(a) AMP-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 3

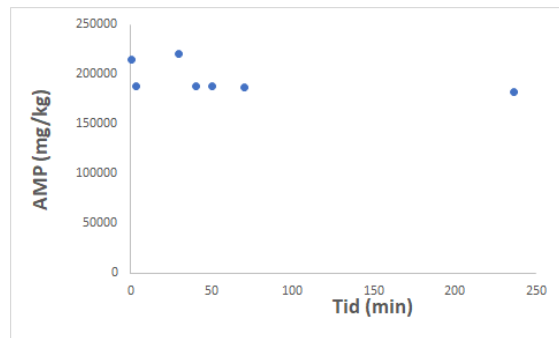


(b) Piperazin-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 3

Figur E.3: GC-FID-målingene for blandingsforhold 3

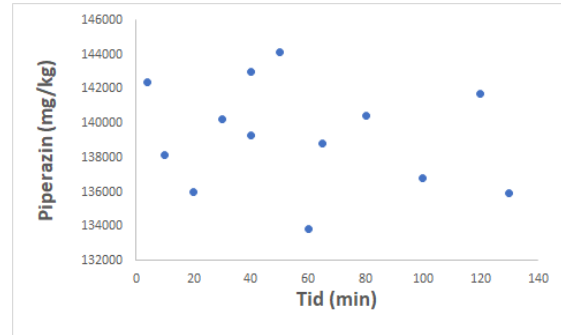
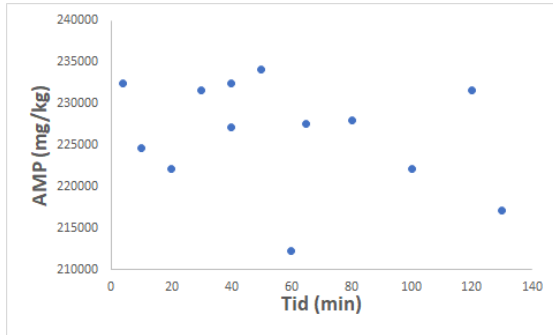


(a) AMP-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 4



(b) Piperazin-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 4

Figur E.4: GC-FID-målingene for blandingsforhold 4



(a) AMP-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 5

(b) Piperazin-konsentrasjon med GC-FID for blandingsforhold 5

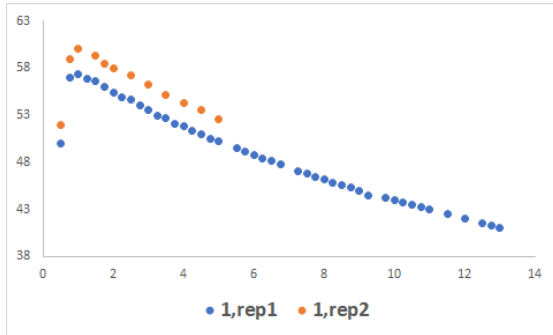
Figur E.5: GC-FID-målingene for blandingsforhold 5

Som man ser figur E.1, E.2, E.3, E.4, E.5, er det ingen korrelasjon mellom de ulike målingene.

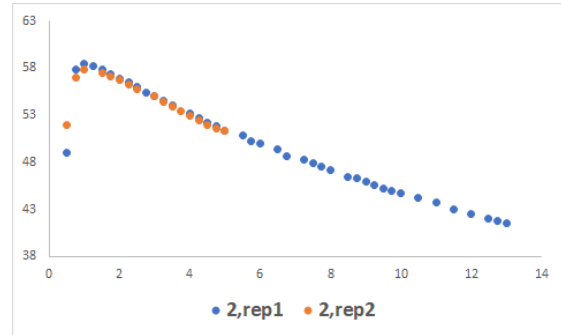
F Varmekapasitet

F.1 Sammenligne relativ varmekapasitet

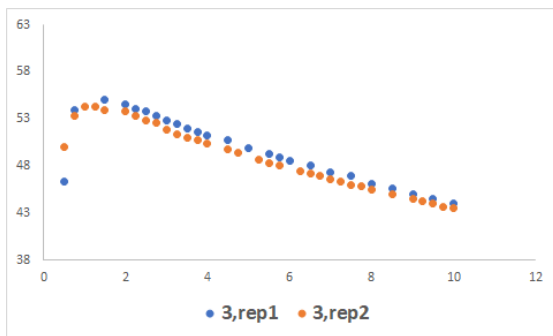
Som nevnt i delkapittel 7.2.1 ble det gjort to replikater i alle blandingsforholdene. Figur F.1 viser temperaturendringen til de fem blandingsforholdene etter at man hadde tatt prøvene ut av varmeskapet.



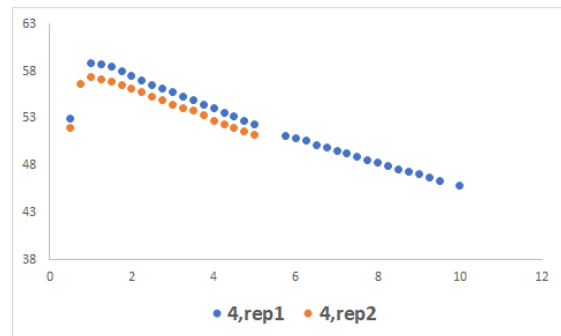
(a) Varmekapasiteten til blandingsforhold 1



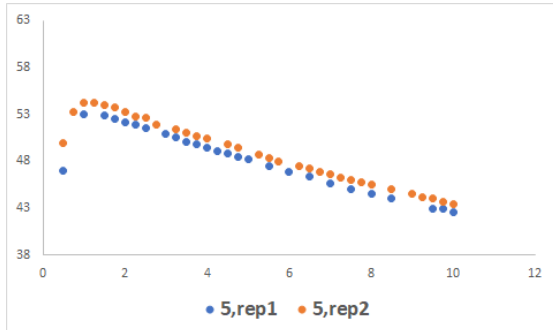
(b) Varmekapasiteten til blandingsforhold 2



(c) Varmekapasiteten til blandingsforhold 3



(d) Varmekapasiteten til blandingsforhold 4



(e) Varmekapasiteten til blandingsforhold 5

Figur F.1: Relative varmekapasitetene til de ulike blandingsforholdene

Figur F.1 viste at den første replikaten ble avsluttet etter ti minutter. Med unntak av blandingsforhold 5, vist i delfigur F.1e, ble den andre replikaten i hvert blandingsforhold

avsluttet etter fem minutter. I figur 7.1 ble det valgt å bruke replikaten som representerer den øverste grafen i delfigurene over. Det var lite forskjell på stigningstallet på grafene. Grunnen til at man ikke brukte gjennomsnittsverdien av replikatene var at de inneholdt forskjellig starttemperatur, som skyldes av at varmeskapet ikke hadde konstant temperatur. Grunnen til at temperaturen stiger først er at temperatursensoren var romtemperert som betyr at det tok noen sekunder før den nådde samme temperatur som væsken.