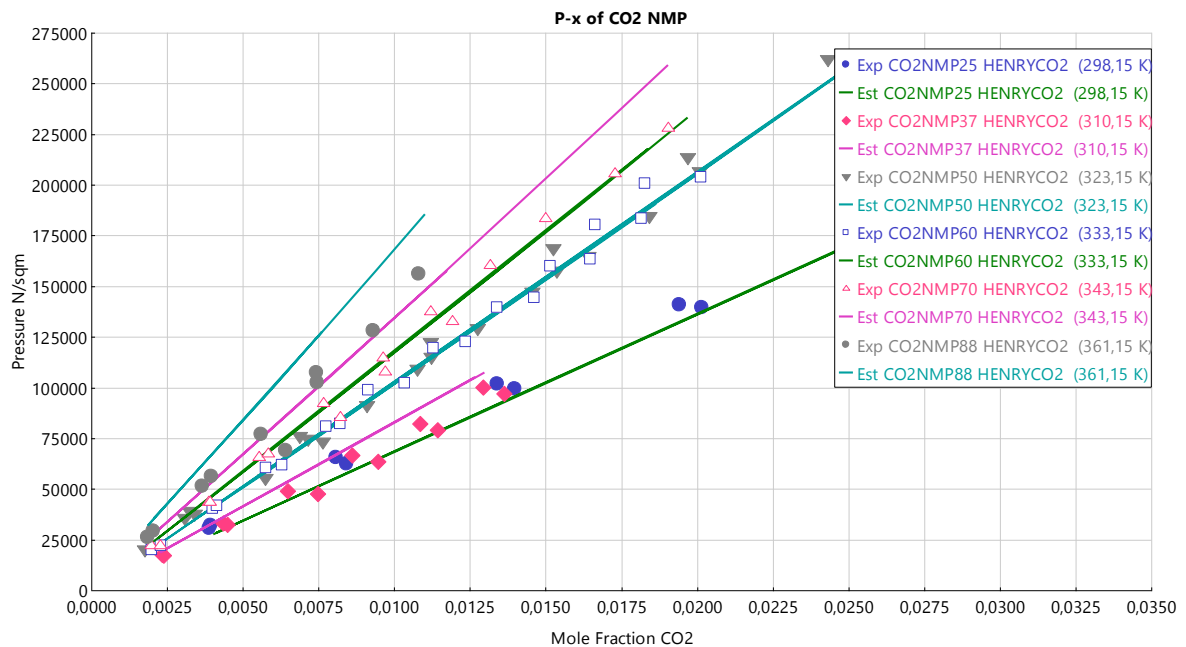


# Simulering av koldioxid-avskiljningsprosesser nyttjande 2-amino-2-metyl-propanol



LUND  
UNIVERSITY

## Richard Olofsson

Department of Chemical Engineering  
Master Thesis 2019



Examensarbete i kemiteknik (KETM05)  
Simulering av koldioxidavskiljningsprocesser nyttjande  
2-amino-2-metyl-propanol

By

**Richard Olofsson**

Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering, LTH, Lund University  
SE-221 00 Lund, Sweden

2019

Handledare: Helena Svensson & Meher Sanku  
Examinator: Mats Galbe

## Abstract

A rather hot subject in today's society is global warming. Both technical progresses and global agreements between nations are much needed to counter this ever growing world problem. In this report a novel CO<sub>2</sub>-capture system, using the sterically hindered amine 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as an organic solvent, is investigated by process simulation in the software Aspen Plus™ using the property method "Non Random Two Liquid" (NRTL). Expected chemical reactions occurring within the system are ionic. Since the property method of NRTL is in general not suitable for ionic reactions the main aim of this study is to examine if acceptable assumptions can be made to simplify the process, making NRTL a viable option as chosen property method. To do so a full working industrial model of a CO<sub>2</sub>-capture system was not needed and so the process was simplified to a flash vessel.

Binary interaction for the process were described with NRTL-pair-parameters and Henrys theorem, the latter one accounts for non condensable gases such as CO<sub>2</sub>. These parameters were regressed from experimental data from various studies of Karlsson, Sanku and Svensson. Pure component parameters were either obtained from literature or estimated using various software's from molecular structure. Several methods to describe chemical reactions and precipitation products, namely an AMP-carbamate, were evaluated and suitable ones were tested in the process simulations.

## Förord

Innan du som läsare förkovrar dig i denna tekniska rapport vill jag först tacka följande personer:

Mina handledare Meher Sanku och Helena Svensson som har hjälpt mig att utveckla en djupare förståelse för koldioxidavskiljningsprocesser, processimuleringar m.m. De har även visat mig hur spännande, intressant och ibland smått frustrerande det kan vara att forska. Jag är även tacksam för att Meher hjälpt mig att fokusera på rapportskrivandet, då jag ibland fascinerats och fastnat i någon detalj av arbetet.

Hanna Karlsson, doktorand, som har hjälpt mig att förstå alla kryptiska excel-filer med rådata från experiment som saknat försöks- och resultatbeskrivning.

Mats Galbe för konstruktiv och trevlig feedback på min presentation av mitt arbete.

All personal på institutionen för kemiteknik, Lunds Universitet, för trevligt bemötande.

Slutligen vill jag tacka min familj och mina vänner för all uppmuntran och stöd.

# Innehållsförteckning

Abstract .....	2
Förord .....	3
Nomenklaturlista .....	6
1. Inledning .....	9
1.1 Syfte .....	10
1.2 Disposition av rapporten .....	10
1.3 Bakgrund .....	11
2. Teori .....	12
2.1 Non Random Two Liquid model (NRTL) .....	12
2.2 NRTL-modellen beskriven i ASPEN PLUS .....	12
2.2.2 Löslighet av koldioxid och kvävgas i flash-kärlet .....	13
3. Metod .....	13
3.1 Beskrivning av joniska reaktioner i ASPEN PLUS .....	14
3.1.1 Metod 1. Definiera joniska produkter som vätskor .....	14
3.1.2 Metod 2. Beskriva systemet via Apparent approach .....	14
3.2 Undermetoder för Metod 1. ....	15
3.2.1 Undermetod 1. Beskriva jämviktsreaktion, reaktion (6), med Gibbs fria energi för reaktionen .....	15
3.2.2 Undermetod 2. Beskriva jämviktsreaktionen, reaktion (6), via regression .....	15
3.3 Simulering av saltutfällning .....	16
3.3.1 Metod 1. Simulering av saltutfällning via regression .....	16
3.3.2 Metod 2. Simulering av saltutfällning via Gibbs energi .....	17
3.3.3 Metod 3. Simulering av saltutfällning via teoretisk beskrivning .....	17
3.3.4 Vidare beskrivning av saltutfällning med metod 2 och 3 .....	18
3.4 Beskrivning av användardefinierade ämnen .....	18
3.5 Minsta antal parametrar som krävs för NRTL-beräkningar .....	19
3.6 NRTL- parameterregression .....	20
3.6.1 CO <sub>2</sub> -NMP .....	20
3.6.2 AMP/COOAMP-NMP .....	21
3.6.3 AMP-NMP .....	22
3.6.4 N <sub>2</sub> -NMP .....	22
3.7 Metodbeskrivning för löslighet av koldioxid och kvävgas i flash-kärlet i ASPEN PLUS .....	22
3.7.1 N <sub>2</sub> -AMP/NMP .....	22
3.7.2 CO <sub>2</sub> -AMP .....	23

3.7.3 CO <sub>2</sub> -NMP .....	23
3.8 Parameteruppskattning .....	23
3.9 Uppställning av simuleringsförsök av flash-kärl .....	24
4 Resultat.....	25
4.1 Resultat från uppskattade parametrar .....	25
4.2 Resultat från regressioner .....	25
4.3 Resultat från saltutfällning.....	27
4.4 Resultat från simulering av Flash-kärl.....	28
4.4.1 Undermetod 1 .....	28
4.4.2 Undermetod 2 .....	31
5. Diskussion .....	32
5.1 Diskussion regression .....	32
5.2 Diskussion av resultat från simulering av Flash-kärl .....	33
5.2.1 Diskussion av resultat från simulering enligt undermetod 1 .....	33
5.2.2 Diskussion av reaktionskoefficienter för reaktion (6) via regression.....	35
5.3 Diskussion av utfällningsresultat .....	36
5.3.1 Diskussion av utfällningsresultat enligt metod 2.....	36
5.3.2 Diskussion av utfällningsresultat enligt metod 3.....	37
6. Slutsatser och vidareutveckling.....	37
Referenser.....	38

## Nomenklaturlista

Ämnen	Förklaring
AMP	2-amino-2-metyl-1-propanol
AMPOOAMP	De två joner bildas enligt reaktion (5) uttryckta som ett sammansatt ämne i vätskeform
AMPSALT	AMPOOAMP i fast form, se reaktion (7)
CO <sub>2</sub>	Koldioxid gas
MEA	Monoetanolamin
N <sub>2</sub>	Kvävgas
NMP	N-metyl-2-pyrrolidon
RNH <sub>2</sub>	Amin
RNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> COO <sup>-</sup>	Zwitterjonen från reaktion (2)
RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> eller AMP <sup>+</sup>	Jon från reaktion (3)
RNH <sub>3</sub> RNHOO <sub>s</sub>	Salt från reaktion (4)
RNHCOO <sup>-</sup> eller AMPCOO <sup>-</sup>	Jon från reaktion (3)
Nedsänkningar och upphöjningar	
*	Parameter för rent ämne
fysikaliskt absorberat	Ämne absorberat fysikaliskt i vätska
g	Ämne i gasform
gasfas	Ämne i kalorimeterns gasfas
i	Ämne "i"
inmatat	Ämne tillfört i feeden i flask-kärlet
j	Ämne "j"
k	Antal summerade element
l	Ämne i vätskeform
m	Antal summerade element
reagerat	Ämne reagerat via kemisk reaktion
ref	Referensparameter
s	Ämne i fast form
sol	Ämne löst i vätska
Förkortningar och symboler	
a <sub>i(j)</sub>	Aktiviteten för ämne "i" i tillståndet "s", "sol", "g" eller "l"
DSC	Differential scanning calorimetry
DGAQFM	Gibbs bildningsenergi för ämne vid grundtillståndet oändligt utspädd i vatten
DGFORM	Gibbs fria bildningsenergi för bildning av ideal gas för ett ämne
DGSFORM	Gibbs fria energi för bildandet av rent fast ämne vid atmosfärstryck och 25 °C



DHAQFM	Bildningsentalpi för ämne vid grundtillståndet oändligt utspädd i vatten
DHFORM	Bildningsentalpi för bildning av ideal gas för rent ämne
DHSFRM	Bildningsentalpi vid bildning av rent fast ämne vid atmosfärstryck 25 °C
ELECNRTL	Electrolyte- Non Random Two Liquid model
EST	Datapunkt från anpassning
EXP	Datapunkt från experimentellt försök
FEED <sub>i</sub>	Mängden (mol) av ämne "i" i feeden i flash-kärlet
FLASH	Simulerat flash-kärl
f <sup>l</sup>	Fugaciteten för rent ämne i vätskeform
G,Departure	Gibbs fria energi för förångning av ämne i vätskeform
G <sub>i(j)</sub>	Gibbs fria energi för ämne "i" i tillståndet "s", "sol", "g" eller "l"
H <sub>fusion</sub>	Upplösningentalpi för salt eller fast ämne
H <sub>ij(T)</sub>	Temperaturberoende uttryck, Henrys konstant, för lösligheten av den okondenserbara gasen "i" i ämne "j"
IL	Ionic liquid
K <sub>eq</sub>	Jämviktskonstant
K <sub>salt</sub>	Jämviktskonstant för utfällning
L <sub>i</sub>	Mängden (mol) av ämne "i" i vätskefasen som lämnar flash-kärlet
Mol %	Molprocent
MW	Molekylvikt
NRTL	Non Random Two Liquid model
P	Tryck
PC	Kritiskt tryck
P <sub>i</sub>	Partialtryck för ämne "i"
R	Allmänna gaskonstanten
RRMSE	Residual root-mean-square error
T	Temperatur
TB	Kokpunkt vid atmosfärstryck
TC	Kritisk temperatur
T <sub>melt</sub>	Smälttemperatur vid atmosfärstryck
Parameter (T)	En godtycklig parameter eller modell som beror av temperaturen
V <sub>i</sub>	Mängden (mol) av ämne "i" i gasfasen som lämnar flash-kärlet
V <sup>∞</sup> <sub>ij</sub>	Molära volymen för den okondenserbara gasen "i" oändligt utspädd i ämne "j"
Vikt %	Viktprocent
ZC	Kritisk kompressabilitetsfaktor
x	Koncentration
α <sub>CO2</sub>	Se ekvation 17 i avsnitt 3.9

$\gamma_{\infty ij}$	Vätskeaktivitetskoefficienten för ämne "i" oändligt utspädd i ämne "j"
$\Delta CP$	Värmekapacitetsskillnad mellan fast ämne och ämne vätskeform
ASPEN PLUS parametrar/modeller	
CHEMISTRY	Modell som beräknar sammansättningar vid kemiska reaktioner
CPIG	Ideal gasvärmekapacitet (T)
CPIGDP	Ideal gasvärmekapacitet (T)
CPSDIP	Värmekapacitet (T) för fast ämne
DHVLDP	Ideal gasförångningsentalpi (T)
DHVLWT	Förångningsentalpi (T)
HENRY	Modell i ASPEN PLUS som beräknar löslighet för okondenserbara gaser
JOBACK	Modell som utför parameteruppskattning utifrån ett ämnes strukturformel
LEBAS	Modell som utför parameteruppskattning utifrån ett ämnes strukturformel
PLTDEPOL	Ångtryck för rent ämne (T)
PLXANT-1	Modell i ASPEN PLUS som beräknar ångtryck för rent ämne
RKTZRA	Parametervärde för beräkning av molär volym
SOLUBILITY	Modell i ASPEN PLUS där löslighet för salt kan undersökas
VETERE	Modell som utför parameteruppskattning utifrån ett ämnes strukturformel
VL1BROC	Modell i ASPEN PLUS som beräknar molär volym för ämne "i" i ämne "j"
VLBROC/1	Parametervärde för beräkning av molär volym
VLBROC/2	Parametervärde för beräkning av molär volym
Koefficienter	
A	Koefficient för HENRYs och jämviktskonstanter
$a_{ij}$ eller NRTL/1	NRTL-par-parameter från regression
B	Koefficient för HENRYs och jämviktskonstanter
$b_{ij}$ eller NRTL/2	NRTL-par-parameter från regression
C	Koefficient för HENRYs och jämviktskonstanter
$c_{ij}$	NRTL-par-parameter från regression
D	Koefficient för HENRYs och jämviktskonstanter
$d_{ij}$	NRTL-par-parameter från regression
E	Koefficient för HENRYs och jämviktskonstanter
$e_{ij}$	NRTL-par-parameter från regression
$f_{ij}$	NRTL-par-parameter från regression
G	NRTL parspecifik parameter
$\alpha$	NRTL parspecifik parameter
$\gamma$	Vätskeaktivitetsfaktor för ämne "i"
$\tau$	NRTL parspecifik parameter

## 1. Inledning

Att koldioxidutsläppen orsakade av mänskligheten är en signifikant drivkraft till den globala uppvärmningen är ett faktum. Det talas om solidariskt ansvar, där alla individer bör se över sin konsumtion och sina levnadsvanor och välja miljövänligare alternativ. Dock är vi än så länge beroende av industrier som påverkar klimatet genom koldioxidutsläpp. CO<sub>2</sub> kan avskiljas från rökgaser och därefter lagras eller återanvändas, vilket minskar påverkan av utsläppen. Dock finns det endast en handfull tillvägagångssätt att avskilja CO<sub>2</sub> från industriella avgaser. Ett sätt att avskilja koldioxid är genom att låta koldioxid absorberas i ett flytande media med hög affinitet och kapacitet för koldioxid. (Eunhee *et al.*, 2010a) Kommersiella applikationer av sådana absorptionsenheter nyttjande olika absorbenter existerar redan idag (Calle, 2018).

En typ av absorbenter som kan användas för koldioxidavskiljning är aminer. Dock är industriella applikationer av koldioxidavskiljningsprocesser med aminer idag tämligen energiintensiva (Calle, 2018). Att finna effektivare absorbenter är därför av stort intresse. Den generella driftkraften för CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik med aminer, som med t.ex. 2-amino-2-metyl-1-propanol (AMP), grundas bl.a. på att CO<sub>2</sub> reagerar och binds kemiskt med dessa aminer (Svensson, 2014). Då rådande kemiska reaktioner är jämviktsreaktioner kan kemiskt bundet CO<sub>2</sub> frigöras och aminer regenereras om blandningen upphettas efter absorption (Calle, 2018).

Svensson och Karlsson (2018ab), forskare på institutionen för kemiteknik (Lunds Tekniska Högskola), har genom experimentella försök undersökt aminen AMP i blandningar med det organiska lösningsmedlet N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) och dess förmåga att användas som absorbent i en koldioxidavskiljningsprocess.

En fördel med CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik med AMP i NMP är att aminen AMP kan regenereras vid temperaturer kring 70-90 °C. Detta kan jämföras med en befintlig CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik, nyttjande aminen monoetanolamin (MEA) i vattenlösning, som kräver temperaturer kring 120 °C för att regenerera aminen. (Calle, 2018) Att CO<sub>2</sub>-absorptionstekniken med AMP i NMP kan utföras vid lägre temperaturer skulle kunna öppna fler möjligheter till att använda industriell spillvärme, än om annan amin hade använts, och kan på så sätt minska processens driftkostnader.

Att undersöka CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik med AMP i NMP genom försök av processen i pilotskala hade kunnat ge vidare förståelse för processen. Pilotuppställningar är generellt tidskrävande och kostsamma. Istället för att utföra fler experimentella försök skulle CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik med AMP i NMP istället kunnat undersökas genom processsimuleringar. Dessa processsimuleringar skulle kunna grundas på befintliga försöksdata och teoretiska uppställningar av fysikaliska och kemiska processer som förväntas påverka processen. Sanku (2018a), forskare på institutionen för kemiteknik (Lunds Tekniska Högskola), har utfört sådana simuleringar av processen i mjukvaran ASPEN PLUS. Användare till programmet kan själva välja en basmetod, benämns som "Property Method" i ASPEN PLUS. "Property Method" beräknar kemiska och fysikaliska egenskaper för de olika ämnena i rent tillstånd såväl som i blandningar. Om inte parametrar finns i programmets databaser måste användare själv definiera egenskaperna eller låta programmet beräkna dessa från experimentella försök. Först när dessa egenskaper är beskrivna kan en simulering av koldioxidavskiljningsprocessen med AMP utföras.

Dock saknades flera parametrar för flera ämnen för ”ELECNRTL”, Electrolyte- Non Random Two Liquid model, den basmetod som Sanku använde. Då ELECNRTL är en mer avancerad version av basmetoden ”NRTL”, Non Random Two Liquid model, förväntades uppställningen av basmetoden vara enklare. Främst genom att försök med NRTL-basmetod beaktar färre interaktioner mellan ämnen för ett givet system och förväntas då behöva mindre experimentella försök än ELECNRTL. Detta har varit särskilt viktigt då vissa kemiska och fysikaliska processer varit svåra att studera isolerat i experimentella försök. Därför förväntas att en eventuell uppställning av processen i NRTL hade kunnat bidra till pågående forskning.

## 1.1 Syfte

Syftet med denna studie är att undersöka om NRTL, som basmetod i ASPEN PLUS, kan användas för simulering av koldioxidavskiljningsprocess med AMP i NMP. Viktiga frågor som kommer besvaras i denna uppsatts är följande:

- Vilka förenklingar av processen behöver göras för att uppställningen i NRTL ska vara möjlig och vad ger de för konsekvenser?
- Kan termodynamiska egenskaper för ämnen i processen härledas från teoretiska uppskattningsmetoder eller behövs mer försöksdata för att uppskatta egenskaperna?
- Representerar simuleringsförsöken processen?

## 1.2 Disposition av rapporten

Rapporten är indelad i sex delar: Inledning, Teori, Metod, Resultat, Diskussion och Slutsats.

### 1. Inledning

I inledningsdelen beskrivs först hur examensarbete kom till, avsnitt 1., och syftet med examensarbetet, avsnitt 1.1. Därefter följer avsnitt 1.3 med en generell beskrivning av kemisk CO<sub>2</sub>-absorptionsteknik med steriskt hindrade aminer. Här kommer även diskuteras olika förenklingar och antaganden som gäller för hela rapporten.

### 2. Teori

2.1 beskriver hur NRTL-modellen kan användas för att beskriva förväntade jämviktsammansättningar och interaktioner mellan ämnen i det simulerade flash-kärlet. Hur NRTL-modellen används i ASPEN PLUSs Basmetod NRTL finns i avsnitt 2.2.

### 3. Metod

Olika metoder för att ställa upp interaktionsparametrar, fysikaliska och kemiska processer i ASPEN PLUS, aktuella för NRTL-basmetod, utvärderas i avsnitt 3.3-3.7. Totalt fyra kategorier diskuteras, se lista nedan.

1. Simuleringar av kemiska reaktioner, avsnitt 3.1 och 3.2
2. Simulering av saltutfällning, avsnitt 3.3
3. NRTL-par-parametrar, avsnitt 3.6
4. Löslighet av okondenserbara gaser i flash-kärlet, avsnitt 3.7

För att kunna applicera valda metoder, beskrivande interaktionsparametrar, fysikaliska och kemiska processer i ASPEN PLUS, se lista ovan, behövde parametrar och användardefinierade ämnen definieras. Detta diskuteras i avsnitten listade ovan samt avsnitt 3.4, 3.5 och 3.9 Först när samtliga kemiska och fysikaliska processer, se lista ovan, är beskrivna kan simuleringar av flash-kärlet utföras. Uppställningen av dessa försök finns i avsnitt 3.9.

#### 4. Resultat

En sammanställning av resultaten för valda metoder (se lista ovan), för simulering av flash-kärl och parameteruppskattning.

#### 5. Diskussion

Här diskuteras resultat från valda metoder (se lista ovan), för simulering av flash-kärl och parameteruppskattning.

#### 6. Slutsatser och vidareutveckling

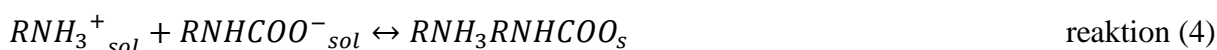
En kort sammanfattning av slutsatser grundade på undersökningen och hur modellen kan utvecklas.

### 1.3 Bakgrund

Den generella drivkraften till absorption av koldioxid med steriskt hindrade amin som absorbent beror både på den fysikaliska lösligheten av koldioxid i absorbent, reaktion (1), såväl som den kemiska absorptionen, reaktioner (2) till (4). Den fysikaliska lösligheten av CO<sub>2</sub> är direkt beroende av absorbentens sammansättning och lösligheten minskar med stigande temperatur. (Svensson och Karlsson, 2018)

Den kemiska absorptionen med aminer motsvaras av att koldioxid reagerar med amin och bildar en zwitterjon, se reaktion (2). Zwitterjonen omvandlas vidare via reaktion (3) och bildar lösta joner. Jonerna från reaktion (3) kan vidare fälla ut som ett salt enligt reaktion (4). (Svensson, 2014)

Följande jämviktsreaktioner är betydande i koldioxidabsorption med aminer. Samtliga reaktioner är exoterma. (Svensson, 2014);



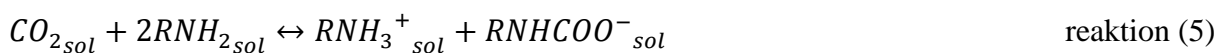
”R” betecknar amin. Index ”g”, ”s” och ”sol” visar huruvida ämnena är i gasfas, fast tillstånd eller löst i vätska.

Saltet kan separeras från absorbentlösningen genom filtrering. Då samtliga jämviktsreaktioner är exoterma kommer salterna vid upphettning omvandlas tillbaka till CO<sub>2</sub> och amin. Aminen kan därefter återanvändas och CO<sub>2</sub> löses i absorbentblandningen.

Då temperaturen nu är högre minskar den fysikaliska lösligheten och CO<sub>2</sub> frigörs från vätskefasen och återgår till gasfasen. (Calle, 2018)

Samtliga reaktioner och ämnen kommer inte inkluderas i modellen. I detta arbete kommer zwitterjonen, se reaktion (2), helt uteslutas. Från tidigare studie och simulering av process utförd i ELECNRTL har det visat sig att mängden  $RNH_2^+ COO^-$  i samtliga delar av absorptionsprocessen aldrig motsvarat mer än  $\frac{1}{10^{18}}$  (mol/mol) av processens ämnen och att bildningen av zwitterjonen inte heller har haft någon signifikant påverkan på simuleringsförsöken (Calle, 2018). I och med detta antagande begränsas antalet kemiska

reaktioner för kemisk absorption av koldioxid med AMP till en sammanslagning av reaktion (2) och (3):



och utfällning av  $RNH_3RNHCOO_s$  till reaktion (4).

Index ”g”, ”s” och ”sol” visar huruvida ämnena är i gasfas, fast tillstånd respektive löst i vätska.

Förutsatt 100 % omvandlingsfaktor för reaktion (5), uppnås maximal laddning då mängden (mol) tillsatt  $CO_2$  är exakt hälften av mängden AMP (mol) i flash-kärlet initialt.

I denna studie undersöktes koldioxidavskiljningsprocessen med AMP i en förenklad miljö, nämligen som den i ett flash-kärl och inte en absorptionskolonn. Flash-kärlet består av två faser, en i vätska och en i gas som står i jämvikt med varandra. Principen bakom flash-kärlet är att vätskefasen i denna kommer motsvara absorptionsmediet bestående av AMP och NMP. Processen kommer att studeras vid olika totaltryck och olika temperaturer.  $CO_2$  kommer introduceras som gas i flash-kärlet där den sedan absorberas av AMP-NMP-blandningen. De rådande gas- och vätskejämvikterna för koldioxid i en godtycklig botten i en absorptionskolonn kan förenklat beskrivas som de i flash-kärlet (Svensson, 2018).

Gas- och vätske-sammansättningarna kan därefter jämföras med experimentella kalorimeterförsök utförda av Svensson och Karlsson (2018a) och beskrivs mer ingående i avsnitt 3.6.2. I dessa försök undersöktes absorptionen av  $CO_2$  i AMP-NMP blandningar. Uppställningen av dessa kalorimetriska mätningar liknar den i flash-kärlet. Två faser i jämvikt, en vätskefas bestående av absorptionsmediet AMP samt NMP och en gasfas där  $CO_2$  introduceras. Jämviktsammansättningarna i flash-kärlet och i de kalorimetriska undersökningarna påverkas av samma parametrar, nämligen av tryck och temperatur.

## 2. Teori

### 2.1 Non Random Two Liquid model (NRTL)

NRTL-modellen är en aktivitetsbaserad modell som kan användas för att beskriva de lokala fysiska interaktionerna mellan olika ämnena i vätske- och gasblandningar (Gebreyohannes, Neely och Gasem, 2014). Metoden ansätter att koncentrationen av olika komponenter i en godtycklig position i en vätska inte är densamma som i bulkkoncentrationen. Den lokala sammansättningen beror av de lokala fysiska interaktionerna mellan de olika ämnena i fasen. M.a.o. beskriver modellen sammansättningen som ordnad och utan slump. (Dario Gil Chaves *et al.*, 2016)

NRTL-modellen kan användas för att beskriva icke ideala vätske-gas- och icke ideala vätske-vätskeblandningar (Gebreyohannes, Neely and Gasem, 2014): ASPEN, 2017a).

### 2.2 NRTL-modellen beskriven i ASPEN PLUS

NRTL-modellen finns i ASPEN PLUS och kan användas som basmetod (property method) för system med polära ämnen och för system under 10 bars tryck (ASPEN, 2017a). För binära lokala interaktioner behöver NRTL-basmetod binära data. För att beskriva ämnen i vätske-gasjämvikter kan dessa data vara i form av uppmätta tryck och temperaturer för vätskeblandningar med kända sammansättningar i slutna system (ASPEN, 2017a). Med dessa

experimentella data kan NRTL-basmetod beräkna vätskeaktivitetskoefficienten,  $\gamma_i$ , för ett godtyckligt ämne ”i” i vätskefasen.  $\gamma_i$  beror vidare på de tre par-specifika parametrarna  $G_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  och  $\tau_{ij}$ , enligt ekvation 1, som i sin tur beror på  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$  och  $f_{ij}$ .

Interaktionsparametrarna behöver lösas för ämne ”i” löst i ämne ”j”.  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$  och  $f_{ij}$  kan erhållas från regression av experimentella data. Ekvationer för beräkning av  $\gamma_i$  i NRTL-basmetod i ASPEN PLUS är följande (ASPEN, 2017ab):

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad \text{ekvation 1}$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha_{ij} \tau_{ij}} \quad \text{ekvation 2}$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad \text{ekvation 3}$$

$$\alpha_{ij} = d_{ij}(T - 273,15) \quad \text{ekvation 4}$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad \text{ekvation 5}$$

$$G_{ii} = 1 \quad \text{ekvation 6}$$

### 2.2.2 Löslighet av koldioxid och kvävgas i flash-kärlet

NRTL-basmetod i ASPEN PLUS inkluderar även ”Henrys lag”, vilket möjliggör att interaktioner mellan okondenserbara gaser i vätskeblandningar kan beskrivas, förutsatt att koncentrationen av gasen är låg och trycket mindre än 10 bar (Dario Gil Chaves *et al.*, 2016; LibreTexts, 2018). Löslighet av okondenserbara gaser beskrivs med modellen ”HENRY” i

$$\text{ASPEN PLUS som: } H_{ij}(T) = A_{i,j} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} * \ln(T) + D_{ij} * T + \frac{E_{ij}}{T^2} + \int_{P_j}^P \left( \frac{V_{ij}^\infty}{RT} \right) dP \quad \text{ekvation 7}$$

”P” och ”T” är totaltrycket respektive temperaturen för blandningen och  $P_j^*$  åntryck för rent lösningsmedel.  $V_{ij}^\infty$  är den molära volymen för den okondenserbara gasen ”i” oändligt utspädd i lösningsmedel ”j” (ASPEN, 2017f).  $V_{ij}^\infty$  beräknas i modellen med Brelvi-O’Connell’s teorem som kallas VL1BROC i ASPEN PLUS. Konstanterna  $A_{ij}$ - $E_{ij}$  från ekvation 7 kan beräknas via HENRY’S regression i ASPEN PLUS, förutsatt att t.ex. experimentella data för tryck vid olika temperaturer för okondenserbar gas ”i” i rent lösningsmedel finns. Även ångtryck för ren okondenserbar gas, uttrycks i modellen PLXANT-1 i ASPEN PLUS, behövs (ASPEN, 2017g).

Lösligheten för en okondenserbar gas i rent lösningsmedel skiljer sig från det av lösligheten i blandningar av olika lösningsmedel.

Om löslighetsdata för den okondenserbara gasen i samtliga rena lösningsmedel och kritisk volym för gasen i samtliga lösningsmedel finns kan NRTL-Basmetod beräkna gasens löslighet i dessa blandningar (ASPEN PLUS, 2017a). Regressionerna utförda av HENRY’S modell behöver utföras tillsammans med NRTL-par-parameter-regressionerna för de okondenserbara gaserna i lösningsmedel. Detta då ASPEN PLUS beräknar lösligheten för sådana gaser genom att kombinera resultat från HENRY’S och för NRTL-par-parameterberäkningar (ASPEN PLUS, 2017b).

## 3. Metod

ASPEN PLUS rekommenderar användare att använda andra basmetoder än NRTL som till exempel Pitzer och ELECNRTL för att beskriva system med elektrolyter. Det kommer därför

i avsnitt 3. undersökas olika metoder för att beskriva reaktionerna med joner som reaktionen för kemisk absorption av CO<sub>2</sub> med AMP, reaktion (5) och utfällningsreaktionen, reaktion (4).

### 3.1 Beskrivning av joniska reaktioner i ASPEN PLUS

Under utvecklandet av modellen observerades det att inte var möjligt att formulera den joniska reaktionen, reaktion (5), i CHEMISTRY i ASPEN PLUS. DGAQFM och DHAQFM, asymmetriskt grundtillstånd för ämnen oändligt utspädda i vatten, definierades för samtliga ämnen delaktiga i reaktionen (6) var definierade. Trots detta gav programmet felmeddelande att den inte kunde använda sig av DGAQFM och DHAQFM för AMP<sup>-</sup>. DGAQFM och DHAQFM för AMP<sup>-</sup> var definierat av användare. För att angripa problemet, nämligen det att reaktion (5) inte kunde beskrivas i NRTL-basmetod, undersöktes följande två uppställningar av koldioxidavskiljningsprocessen med AMP:

#### 3.1.1 Metod 1. Definiera joniska produkter som vätskor

NRTL-modellen har använts av Simoni et. al., (2018) och Santos (2015) för att beskriva binära vätske-vätskejämvtssystem av Ionic liquids, "IL", i olika lösningsmedel. IL fungerar likt en elektrolyt i det avseende att den bildar joner i vissa lösningsmedel. I studien utförd av Santos et. al. (2015) undersöktes flera binära löningar av olika IL i olika lösningsmedel. Resultat från undersökningen visade att lösligheten av en IL i de två olika faserna inte skiljde sig med mer än 2,4 mol % mellan experimentella data och beräknat med NRTL-modellen. Modellen gav goda resultat även för blandningar med mer än 90 mol% IL i lösningsmedel. I både Simonis et. al. (2018) och Santos et al. (2015) förenklades lösligheten av IL till att anta att de två jonerna som IL löses upp till i lösningsmedel till att vara en och samma komponent.

Denna metod, nämligen att anta att de joner som produceras i den rådande kemiska reaktionen i flash-kärlet, se reaktion (5) är associerade, kommer att användas i flash-kärlet-modellen.

Därmed uttrycks jonerna, se reaktion (5), som en och samma produkt och med nettoladdningen noll. Den rådande kemiska reaktionen för CO<sub>2</sub> absorption kommer nu att uttryckas i Aspen på formen:



Denna uppställning av rådande kemiska reaktioner innebär att AMPCOOAMP kommer behandlas som ett "Conventional component" i ASPEN PLUS, där produkterna inte längre beskrivs som lösta joner utan som ett ämne i aggregationstillståndet vätska.

#### 3.1.2 Metod 2. Beskriva systemet via Apparent approach

En studerad metod i ASPEN PLUS, för att beskriva CO<sub>2</sub> –absorptionsteknik med AMP i NMP via NRTL-basmetod, var "Apparent approach". Enligt denna metod beskrivs systemet utifrån de kemiska ämnen som existerar även om inga kemiska reaktioner sker. Detta innebär att endast ämnena som matas in i flash-kärlet, AMP, NMP CO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>, betraktas. Enligt ASPEN PLUS själva kan enklare system med joner bli lättare att formulera via "Apparent approach" (ASPEN PLUS, 2017c). Dock rekommenderar ASPEN PLUS användare till att undvika "Apparent approach" om det bildas flyktiga komponenter i simulerad process, vilket det görs via reaktion (5) där CO<sub>2</sub> bildas (ASPEN, 2017c). Det var heller inte möjligt att välja "Apparent approach" för elektrolyter i ASPEN PLUS när NRTL-basmetod, till skillnad från ELECNRTL, användes.



## 3.2 Undermetoder för Metod 1.

Eftersom det inte var möjligt att beskriva jämviktsreaktion i ASPEN PLUS CHEMISTRY enligt reaktion (5) valdes istället att definiera reaktanterna i högerled som en och samma icke jonisk komponent i vätskeform. Då följde reaktionen uppställningen i reaktion (6) enligt avsnitt 3.1.1. För denne uppställning testades följande två metoder för att beskriva reaktion (6) med NRTL-basmetod:

3.2.1 Undermetod 1. Beskriva jämviktsreaktion, reaktion (6), med Gibbs fria energi för reaktionen

CHEMISTRY i ASPEN PLUS kan genom teoretiska beräkningar, m.h.a. Gibbs fria bildningsenergi och bildningsentalpier för samtliga ämnen i en reaktion, beräkna jämviktskoncentrationer för reaktioner. Denna metod behöver DGAQFM och DHAQFM, för samtliga joniska ämnen samt DGFORM och DHFORM (Gibbs fria bildningsenergi respektive bildning för av ideal gas för ett ämne) för icke-joniska ämnen i reaktionen.

Enligt denna metod ställs jämviktsreaktionen upp i "Chemistry" enligt Van't Hoff's ekvation, se ekvation 8.

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{G_{AMPCOOAMP(l)} - 2G_{AMP(l)} - G_{CO_2(sol)}}{RT} = \sum \ln \frac{a_{AMPCOOAMP(l)}}{a_{AMP(l)}^2 * a_{CO_2(sol)}} \quad \text{ekvation 8}$$

De nedsänkta orden och bokstäverna inom parenteser betecknar huruvida komponenten "i" är i vätskefas, "l" eller löst, "sol".  $G_{i(j)}$  är Gibbs fria energi och  $a_{i(j)}$  är aktiviteten för respektive ämne i reaktion (7).  $a_{i(j)}$ ,  $K_{eq}$ ,  $G_{AMP(l)}$  och  $G_{CO_2(sol)}$  beräknas genom NRTL-basmetod och ifrån CHEMISTRY. Då AMPCOOAMP inte fanns med i ASPEN PLUS databaser behövde  $G_{AMPCOOAMP(l)}$  uppskattas. Detta görs av programmet automatiskt, enligt ekvation 9, genom att först beräkna Gibbs fria energi för förångning av AMPCOOAMP i vätskeform "G, Departure<sub>AMPCOOAMP</sub>".

Den senare uttrycks som "Liquid pure component molar Gibbs free energy Departure" i ASPEN PLUS och följer relationen beskriven i ekvation 10. (ASPEN, 2017h) Följande samband, som de uttrycks i ASPEN PLUS, gäller:

$$G_{AMPCOOAMP(l)} = DGFORM_{AMPCOOAMP} + G, Departure_{AMPCOOAMP} \quad \text{ekvation 9}$$

$$G, Departure_{AMPCOOAMP} = RT \ln(f_{AMPCOOAMP}^l) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \quad \text{ekvation 10}$$

Fugaciteten, " $f_{AMPCOOAMP}^l$ ", för rent AMPCOOAMP i vätskeform beror vidare av ångtrycket för rent AMPCOOAMP i vätskeform som beräknas via PLXANT, se avsnitt 3.5 (ASPEN, 2017i). R är den allmänna gaskonstanten, T absoluta temperaturen (kelvin) och P rådande tryck.  $P_{ref}$  är jämviktstryck och sattes till 1 Pa och  $DGFORM_{AMPCOOAMP}$  beräknades via uppskattningsmetod, se senare i avsnitt 3.8.

3.2.2 Undermetod 2. Beskriva jämviktsreaktionen, reaktion (6), via regression

Aspen Plus kan beräkna kemiska jämviktsreaktioner, genom att användare först beskriver den temperaturberoende/oberoende reaktionen i CHEMISTRY på formen:

$$\ln(k_{eq}(T, P)) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + DT + \frac{E(P - P_{ref})}{P_{ref}} \quad \text{ekvation 11}$$

Där T är absoluta temperaturen (kelvin) och P rådande tryck. Konstanterna A-E relaterar till termodynamiska egenskaper hos den specifika reaktionen. Om dessa konstanter inte definieras av användare, kan dessa beräknas genom regression. En sådan regression utfördes, baserat på Svensson och Karlssons (2018a) kalorimetriska undersökningar, beskrivna i avsnitt 3.6.2. Då totaltrycket uppskattades, valdes det att exkludera den tryckberoende konstanten "E" från regressionen. Beskrivningen av jämviktsreaktionen blir då endast temperaturberoende.

Uppställningen av jämviktsreaktionen med denna metod är oberoende av beräknade Gibbs fria energier för reaktionen (ASPEN PLUS, 2017d). Detta underlättar jämförelse av resultat mellan de två olika uppställningarna av reaktion (6) i CHEMISTRY. CHEMISTRY utför beräkningar tillsammans med binära interaktioner beskrivna i NRTL (ASPEN, 2017d). Resultaten från undermetod 1 och 2 kommer därför påverkas av NRTL-parameterregressionerna, se avsnitt 3.6.

### 3.3 Simulering av saltutfällning

Eftersom reaktion (6) användes istället för reaktion (5) i modellen bildas inga joner utan en vätska (AMPCOOAMP). Därmed kommer utfällningen av AMPSALT, se reaktion (4), inte längre beskrivas som en saltutfällning. Utfällningen antogs därför kunna beskrivas som en fasomvandling av AMPCOOAMP i vätskeform till samma ämne men i fast form, AMPSALT, enligt följande reaktion:



Genom rapporten kommer dock fasomvandlingen att benämnas som en saltutfällning och AMPCOOAMP i fast form kallas AMPSALT. För att beskriva saltutfällningen i modellen undersöktes tre olika metoder. Två av metoderna, metod 2 och 3, beräknar utfällning via CHEMISTRY. CHEMISTRY kan användas till att beskriva en fasövergång genom att behandla denne som en kemisk reaktion (ASPEN PLUS, 2017e). Här följer olika metoder att beskriva utfällningen av AMPSALT i modelleringsförsöken av flash-kärlet:

#### 3.3.1 Metod 1. Simulering av saltutfällning via regression

Utfällningen skulle kunna beräknas från löslighetsdata. Calle (2018) utförde en sådan regression baserat på löslighetsdata från Sankus och Svenssons (2017) undersökning. I Sankus och Svenssons (2017) försök undersöktes lösligheten av AMPSALT i AMP-NMP i lösningar och i rent NMP. I försöken löstes salt upp fullständigt i lösningarna, i den mån att inga kristaller kunde ses med blotta ögat, i slutet system. Mätningarna upprepades vid olika temperaturer inom intervallet 25-90 °C. Ett problem som observerades av Calle (2018) var att löslighetsmätningarna av Sanku och Svensson (2017) utfördes i ett öppet system. Utfällningen av AMPSALT påverkas inte bara av jämviktsreaktionen, reaktion (4), utan också av det CO<sub>2</sub> som bildas via reaktion (5). Eftersom saltutfällningsförsöken utförda av Sanku och Svensson (2017) utfördes öppet mot atmosfären, lämnar CO<sub>2</sub> systemet enligt reaktion (1). Då CO<sub>2</sub> lämnade systemet minskade koncentrationen av löst CO<sub>2</sub>. Detta tros förskjuta jämvikten enligt reaktion (5) och mer AMPSALT kunde lösas än om systemet hade varit slutet. Därför tros lösligheten överskattas. Eftersom mängden CO<sub>2</sub> som lämnade systemet inte mättes gick

det inte undersöka hur stor påverkan av CO<sub>2</sub>-läckaget hade. Det fanns inte någon praktisk metod till att försöka göra nya löslighetsförsök där systemet kan isoleras. Metod 1 kommer inte att användas i modellen.

### 3.3.2 Metod 2. Simulering av saltutfällning via Gibbs energi

Denna metod kommer att användas i modellen. Jämvikten för reaktion (7) kunde beräknas via CHEMISTRY i ASPEN PLUS utifrån Gibbs energi för reaktionen.

För denna beskrivning av saltutfällningen, se reaktion (7), behöver Gibbs fria energier för samtliga ämnen i reaktionen och för deras aktuella aggregationstillstånd vara tillgängliga i ASPEN PLUS (ASPEN PLUS, 2017e).  $G_{AMP(l)}$ ,  $G_{CO_2(sol)}$  och  $G_{AMP_{COOAMP}(l)}$  fanns redan uttryckta i ASPEN PLUS och endast  $G_{AMPSALT(s)}$  saknade beskrivning. Denne kan beräknas i Aspen Plus enligt följande uppställning. (ASPEN, 2017j):

$$G_{AMPSALT(s)} = DGSFORM_{AMPSALT(s)} + G, Departure_{AMPSALT} \quad \text{ekvation 12}$$

$G, Departure_{AMPSALT}$  beror vidare på ångtrycket för rent fast ämne. Som diskuterats tidigare i avsnitt ”Minsta antal parametrar som krävs för NRTL-beräkningar, antogs denne vara ~ 0 Pa och oberoende av temperaturen.  $DGSFORM_{AMPSALT(s)}$  är Gibbs fria energi för bildandet av rent fast ämne vid 1 atmosfär och 25 °C och uppskattades till -6.47282E+08 J/kmol av Sanku (2018).

### 3.3.3 Metod 3. Simulering av saltutfällning via teoretisk beskrivning

Lösligheten för ett salt kan i ASPEN PLUS beräknas i CHEMISTRY genom följande teoretiska uppställning (ASPEN, 2017d):

$$\ln(k_{salt}(T, P)) = \frac{-H_{fusion}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{melt}} \right) + \frac{\Delta CP}{R} \left( \frac{T_{melt}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta CP}{R} \ln \left( \frac{T_{melt}}{T} \right) + \frac{E(P-P_{ref})}{P_{ref}}$$

ekvation 13

Där  $H_{fusion}$ , är upplösningentalpin för AMPSALT, och ”R” allmänna gaskonstanten.  $T_{melt}$  är smälttemperaturen vid atmosfärstryck.  $T_{ref}$  och  $P_{ref}$  är temperaturen respektive trycket för jämvikt (ASPEN, 2017e). E, P och  $P_{ref}$  relaterar till tryckberoendet.  $\Delta CP$  är värmekapacitetsskillnaden.  $H_{fusion}$  och  $T_{melt}$  härledes ifrån experimentella försök av Eunhee et. al., (2010ab). I dessa försök, genom Differential scanning calorimetry (DSC), mättes den energimängd som behövdes för att smälta och förångna en mängd fast AMPSALT. Värmet uppskattades till 47.22 kcal/mol. Detta värme kommer användas som  $H_{fusion}$  i simulering av saltutfällning. Eunhee et. al., (2010a) förklarar att AMPSALT började avdunsta innan prov hettades upp till förväntad smälttemperatur. De förklarade avdunstningen med att kemiskt bundet CO<sub>2</sub> frigjordes genom flera kemiska jämviktreaktioner. Därför förväntas detta värme även innehålla reaktionsvärme t.ex. från frigörandet av kemiskt bundet CO<sub>2</sub>, se reaktioner i avsnitt 1.3, och förångningsvärme för AMP. Eunhee et. al., (2010a) uppskattade smälttemperaturen för AMPSALT till ca 89 °C, vilket var det som användes i denna metod. Eftersom koefficienten ”E” sattes till noll, blev denna beskrivning av saltutfällning oberoende av trycket, vilket påvisades då uppskattningen alltid gav samma löslighetsresultat för olika tryck mellan 1-10 atm.  $T_{ref}$  sattes till 1 K och  $P_{ref}$  till 1 Pa.  $\Delta CP$  uppskattades inte. Utfällningen enligt ekvation 13 uttrycktes i modellen enligt:

$$\ln(k_{salt}(T)) = \frac{-H_{fusion}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{melt}} \right) \quad \text{ekvation 14}$$

Metod 3 kommer att undersökas men inte användas i simulering av flash-kärl.

Undersökningen av denna metod gjordes i ASPEN PLUS->"Properties"->"Analysis"->"SOLUBILITY". Genom denna uppställning är utfällningen oberoende av andra simulerade reaktioner och endast för saltutfällningsreaktionen, reaktion (7). I SOLUBILITY studeras utfällningen vid temperaturer mellan 0-100 °C, 20 mätpunkter med 5 °C intervall i lösning bestående av 25 vikt % AMP och 75 vikt% NMP. Trycket valdes till atmosfärstryck.

### 3.3.4 Vidare beskrivning av saltutfällning med metod 2 och 3

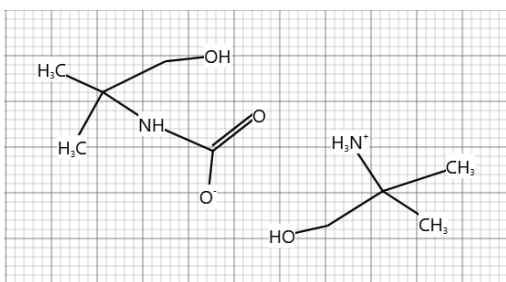
Beskrivning av saltutfällning enligt metod 2 och 3 behövde ytterligare beskrivningar av följande parametrar (Calle, 2018; ASPEN PLUS, 2017f):

- Värmekapacitet för fast rent ämne som funktion av temperatur, uttrycks som Solid Heat Capacity under "pure component"-> "CPSDIP". Denne kunde inte hittas i litteratur eller uppskattas med någon metod användande strukturformel. Calle (2018) kunde uppskatta denne till 358746 J/(kmol\*K) vid 25 °C med programmet Cranium™.
- Bildningsentalpi, DHSFORM, för rent fast ämne vid 1 atmosfärs tryck 25 °C och Gibbs fria energi, DGSFORM, för bildning av ideal gas vid 1 atmosfärs och 25 °C för AMPSALT. Båda uppskattades av Sanku (2018) till (-) 1.151996E+09 J/kmol (DHSFORM) och (-) 6.47282E+08 J/kmol (DGSFORM).

Precisionen för metod 2 och 3 förbättras om först NRTL-par-parametrar är definierade för involverade ämnen (ASPEN, 2017d). Vilka NRTL-par-parametrar som beräknades finns i avsnitt 3.6.

### 3.4 Beskrivning av användardefinierade ämnen

För beskrivning av fasövergång eller saltutfällning via CHEMISTRY behöver utfällningsprodukt definieras som ett eget ämne (ASPEN PLUS, 2017g). Då sådan beskrivning saknades för AMPSALT i ASPEN PLUS definierades denne av användare som en "Conventional solid component". Eftersom RNH<sub>3</sub>RNHOO, behöver definieras i ASPEN PLUS som två olika ämnen och beroende på om ämnet är i fast eller i flytande tillstånd kan båda varienterna av samma ämne, AMPCOOAMP och AMPSALT, teoretiskt sett existera i till exempel gasfas i programmet. ASPEN PLUS beräknar sammansättningar separat för AMPSALT och AMPCOOAMP. Figur 1 visar hur strukturformeln definierades i modellen för en AMPCOOAMP- eller en AMPSALT-molekyl.



**Figur 1. Strukturformeln, som den användes i parameteruppskattningarna, för en AMPCOOAMP- eller AMPSALT-molekyl. Bild är från ASPEN PLUS.”**

### 3.5 Minsta antal parametrar som krävs för NRTL-beräkningar

För att NRTL-basmetoden i ASPEN PLUS ska kunna beskriva flash-kärlet behövs följande parametrar vara tillgängliga, se Tabell 1 och Tabell 2 (ASPEN, 2017a). Fanns parametrar tillgängliga i ASPEN PLUS eller i någon av dess databaser användes dessa. Parametrar som saknades i ASPEN PLUS togs från litteratur eller uppskattades, se avsnitt 3.8. AMPSALT är egentligen samma ämne som AMPCOOAMP. Därför kommer samma parametrar användas för båda. Ångtryck för rent ämne, uttrycktes med modellen PLXANT i ASPEN PLUS, av AMPCOOAMP och AMPSALT kunde inte uppskattas. Då joner saknar ångtryck och salt generellt har låga ångtryck sattes endast första konstanten i PLXANT och till värdet  $-1E+20$  för båda komponenterna. Detta resulterar i ett temperaturoberoende ångtryck nära noll Pa för båda ämnena.

**Tabell 1. Minsta antal parametrar ASPEN PLUS behöver för NRTL-beräkningar. Parametrarna kan vara skalärer eller temperaturberoende. En parameter är temperaturberoende om denne benämns enligt ”beskrivning av parameter (T)” i tabellen. ”DB-PURE36” är aktuell databas i ASPEN PLUS.**

Parameter	Beskrivning	Ämnen	Kommentar
PLXANT	Ångtryck för rent ämne (T)	Samtliga ämnen utom AMP	$-10^{20}$ för definierat av användare
PLTDEPOL	Ångtryck för rent ämne (T)	AMP	Användes då PLXANT saknades
VC	Kritisk molär volym för okondenserbar gas	Samtliga ämnen	
PC	Kritiskt tryck	Samtliga ämnen	
TC	Kritisk temperatur	Samtliga ämnen	
HENRY	Henrys konstant (T) för CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> i AMP-NMP-blandningar	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Från regressioner
CPIGDP	Ideal gasvärmekapacitet (T)	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , AMP, NMP	
CPIG	Ideal gasvärmekapacitet (T)	AMPSALT, AMPCOOAMP	Användes då CPIGDP saknades
DHVLDP	Ideal gasförångningsentalpi (T)	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , AMP, NMP	
DHVLWT	Förångningsentalpi (T)	AMPSALT, AMPCOOAMP	Från parameteruppskattning
ZC	Kritisk kompressabilitetsfaktor	Samtliga ämnen	Från parameteruppskattning
MW	Molekylvikt	Samtliga ämnen	

**Tabell 2. Källor till de olika parametrarna i tabell 1.**

Parameter	Källa
PLXANT	Från DB-PURE36 för CO <sub>2</sub> , NMP och N <sub>2</sub> . Definierat av användare för AMPSALT och AMPCOOAMP
PLTDEPOL	Från ASPEN PLUS (NIST)
VC	Från ASPEN PLUS för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> . Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
PC	Från ASPEN PLUS för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> . Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
TC	Från ASPEN PLUS för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> . Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
HENRY	Se avsnitt 2.2.2 och 3.7
CPIGDP	Från DB-PURE36 för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> .
CPIG	Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
DHVLDP	Från DB-PURE36 för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> .
DHVLWT	Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
ZC	Från ASPEN PLUS för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> och N <sub>2</sub> . Från parameteruppskattning, se avsnitt 3.8, för AMPSALT och AMPCOOAMP
MW	ASPEN PLUS för NMP, AMP, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> . AMP+. Beräknades från strukturformel för AMPSALT och AMPCOOAMP

### 3.6 NRTL- parameterregression.

Olika par-interaktioner, beskrivna med NRTL-parametrar, förväntas spela olika mycket roll i modellen. I detta arbete utfördes regressioner endast för binära blandningar av N<sub>2</sub>-NMP, AMP-NMP, CO<sub>2</sub>-NMP, AMPCOOAMP-NMP. Motivationen till detta val är att NMP utgör en majoritet, max 75 vikt% av vätskeblandningen i flash-kärlet. Ingen NRTL-parameterregression utfördes för AMPSALT-NMP då det inte fanns experimentella data att basera regressionen på.

För samtliga regressioner bestämdes endast parametrarna  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ji}$ , se ekvation 3 i avsnitt 2.2.  $c_{ij}$  och  $c_{ji}$  fixerades till 0,3, vilket ASPEN PLUS-användare rekommenderas till att göra (ASPEN, 2015). Samtliga NRTL-par-parameterregressioner utfördes då reaktion (6) var definierat enligt undermetod 1, se avsnitt 3.2.1 och utan beskrivning av AMPSALT.

#### 3.6.1 CO<sub>2</sub>-NMP

Regressionen av NRTL-par-parametrar för CO<sub>2</sub>-NMP gjordes m.h.a. experimentella data från Sanku och Svensson (2018). Dessa data var från kalorimetriska mätningar som gav sammansättningen för CO<sub>2</sub> i NMP i vätskefasen med korresponderande uppskattade partialtryck för CO<sub>2</sub> vid olika temperaturer. ASPEN PLUS behövde sammansättningarna med korresponderande totaltryck.

Totaltrycken uppskattas för varje datapunkt genom att summera partialtrycket för CO<sub>2</sub> med partialtrycket för NMP. Partialtrycket för NMP uppskattades genom Raoult's lag. Raoult's lag förutsätter ideal gasfas. (Sanku and Svensson, 2018) beräknade, för varje datapunkt, kompressabilitetsfaktorn till ca 0,99.

Kompressabilitetsfaktorn ger en uppskattning för hur mycket gasen avviker från idealt tillstånd. Vid kompressabilitetsfaktor=1 är gasen ideal, varvid det antogs att gasfaserna vid samtliga mätpunkter var i idealt tillstånd. Från experimentella data, från National Institute of

Standards and Technology (NIST) funnen i ASPEN PLUS, kunde det observeras att ångtrycket för rent NMP inom temperaturintervallet av 20-90 °C förväntas vara som högst ca 3000 Pa. Partialtrycket för CO<sub>2</sub> är ofta över 50 000 Pa. partialtrycket för rent NMP antas ha en försumbar effekt och adderades inte i beräkningar av totaltryck.

### 3.6.2 AMPCOOAMP-NMP

NRTL-par-parameterregression för AMPCOOAMP-NMP baserades på experimentella data från (Svensson och Karlsson, 2018). Försöksupställningen såg ut på sådant sätt att en kalorimeter fylldes med AMP och NMP. Kalorimetern evakuerades på luft och en känd mängd CO<sub>2</sub> matades in. När jämvikt var nådd laddades reaktorn med mer CO<sub>2</sub>. Försöken repeterades för temperaturerna 60, 70 och 80 °C. Det uppmätta trycket i kalorimetern kunde dokumenteras för varje mätning. Endast de initiala sammansättningarna och inte jämviktssammansättningarna i kalorimetern var kända. Här följer hur samma experimentella data användes i regressionen:

Kalorimetern var inte helt evakuerad på luft innan den laddades med CO<sub>2</sub>, varvid det antogs att partialtrycket för CO<sub>2</sub> vid jämvikt för varje laddningsförsök beräknades till uppmätt tryck vid samma mätning subtraherat med uppmätt tryck i kalorimetern innan laddningsförsöken. Denna uppskattning är inte helt korrekt då gasen i den oladdade kalorimetern förutom luft kommer innehålla AMP och NMP gasform. Påverkan av detta fel förväntas vara låg då förväntat ångtryck för rent AMP och NMP, finns i ASPEN PLUS databaser, tillsammans utgjorde som mest 5 % av uppmätt tryck i kalorimetern vid laddningsförsöken. Från de experimentella data estimerades jämviktssammansättningarna i gas- och vätskefaserna i kalorimetern med följande molbalanser:

$$n_{reagerat}^{CO_2} = n_{inmatat}^{CO_2} - n_{fysikaliskt\ absorberat}^{CO_2} - n_{gasfas}^{CO_2} \quad \text{ekvation 15}$$

$$n_{jämvikt}^{AMP} = n_{inmatat}^{AMP} - 2 n_{reagerat}^{CO_2} \quad \text{ekvation 16}$$

”n” är mängden (mol) av CO<sub>2</sub> eller AMP. Följande beskrivningar gäller nedsänkningarna: ”inmatat” är hur mycket av ämnet som har totalt tillförts till kalorimetern. ”fysikaliskt absorberat” är mängden (mol) fysikaliskt löst CO<sub>2</sub> som beräknades från Henrys lag, se avsnitt 3.7.3, utifrån de uppskattade partialtrycken för CO<sub>2</sub> och de uppmätta temperaturerna. ”gasfas” är mängden (mol) CO<sub>2</sub> i kalorimeterns gasfas beräknat med ideala gaslagen. ”reagerat” är den mängd CO<sub>2</sub> som reagerat och bildat AMPCOOAMP, enligt reaktion (6). ”jämvikt” är mängden (mol) av ämnet i vätskefas vid jämvikt. Mängden AMP och NMP i gasfasen vid jämvikt försumrades i uppskattningarna av sammansättningarna. Uppskattningen utfördes utan att beakta utfällningen av AMPSALT, reaktion (7), varvid försöksdata där ingen utfällning observerades användes.

När regressionen utfördes med uppmätta tryck i kalorimetern gavs ett felmeddelande och regressionen kunde inte bestämma samtliga NRTL-par-parametrar. Felmeddelandet kan ha berott på att trycket i kalorimetern påverkades av ämnen i blandningen, se reaktion (2) och (3), förutsatt att ingen utfällning skedde, och luft som fanns i kalorimetern. M.a.o. berodde sammansättningen i faserna av ämnen som inte inkluderades i modellen. Istället användes estimerade totaltryck för regressionen genom att summera partialtryck för AMP, NMP och CO<sub>2</sub>. Partialtrycken beräknades genom Raoult's lag ifrån uppskattade sammansättningar.

### 3.6.3 AMP-NMP

För AMP-NMP NRTL-par-parameterregression användes experimentella data från försök av Karlsson och Svensson (2017). Försöken var utförda i en kalorimeter där temperatureroendet för det uppmätta trycket undersöktes för vätskeblandningar av AMP och NMP. Detta undersöktes genom att värma samma blandning till olika temperaturer och mäta trycket då jämvikt var nådd. Kalorimetern kunde dock inte helt evakueras på luft innan försöken. Då binär NRTL-par-parameterregression kräver att endast de två aktuella ämnena är närvarande kommer luften i kalorimetern att påverka regressionen. För att anpassa mätdata mättes trycket i kalorimetern innan temperaturförsöken. Då innehåller gasfasen endast luft, NMP och AMP. Uppmätta tryck var kring 1 atmosfärs tryck. Med antaganden att lösligheten för luft är densamma i en blandning oberoende av temperatur beräknades partialtrycket för luft vid samtliga temperaturkörningar och subtraherades med totatrycket för respektive körning. Detta gav uppskattningar av partialtrycken för AMP och NMP.

Vid regressionen behövs förutom tryck även vätskesammansättningen vid jämvikt. Detta saknades. Jämviktskoncentrationen antogs vara samma som den initiala, nämligen 15/85 respektive 25/75 vikt %. Flyktigheten för AMP och NMP vid försöken förväntas vara tämligen låga då partialtryck för rena vätskor av AMP och NMP vid aktuellt temperaturintervall aldrig överstiger 3000 Pa medan uppmätta tryck från samtliga mätningar överstiger 101325 Pa. Därför kan det vara rimligt att anta att sammansättning vid jämvikt kan approximeras till initial vätskesammansättning.

### 3.6.4 N<sub>2</sub>-NMP

Endast ett dataset för gas-vätske-jämviktssystem av binär mix av N<sub>2</sub>-NMP, inom samma tryckintervall som flash-kärlet förväntades användas vid, kunde erhållas. Dessa data fanns i ASPEN PLUS egna databaser utförda av Wen, Cheng och Yang (2017) men utfördes endast för en temperatur, 50 °C. Därför kommer anpassningen endast gälla vid 50 °C.

## 3.7 Metodbeskrivning för löslighet av koldioxid och kvävgas i flash-kärlet i ASPEN PLUS

Sanku (2018a) har i tidigare undersökning visat att Henrys regressioner för CO<sub>2</sub> respektive N<sub>2</sub> i NMP och/eller AMP kan utföras utan att beräkna  $E_{ij}$ , se ekvation 7 i avsnitt 2.2.2. I detta arbete kommer endast koefficienterna  $A_{i,j}$ - $D_{i,j}$  beräknas via HENRY'S regressioner.

### 3.7.1 N<sub>2</sub>-AMP/NMP

Dessvärre saknades löslighetsdata för N<sub>2</sub> i AMP. Därför utfördes endast HENRY'S regression för paret N<sub>2</sub>-NMP. Även om lösligheten för N<sub>2</sub> i AMP inte är beskrivet i HENRY'S kommer ASPEN PLUS automatiskt beräkna lösligheten för gasen i AMP genom att normalisera denna mot den i HENRY'S för N<sub>2</sub> i NMP (ASPEN PLUS, 2017b). Henrys regression är dock bara giltig inom samma temperaturintervall som råder under de experimentella försöken den baseras på. Då samma data som användes för regression av NRTL par-parametrar användes, avsnitt 3.6.4 och gäller därför bara vid 50 °C. Lösligheten beskrivet med HENRY'S kan användas utanför temperaturintervall om  $V_{N_2,NMP}^\infty$  och  $Y_{N_2,NMP}^\infty$  finns beskrivna (ASPEN, 2017g). Dock saknades parametrar för VL1BROC, VLBROC/1 och VLBROC/2, för N<sub>2</sub> i NMP respektive i AMP. Därför användes parametrarna VLBROC/1 och



VLBROC/2 fast för gaserna oändligt utspädda i vatten som fanns i ASPEN PLUS databaser.  $\gamma_{N_2, NMP}^\infty$  är vätskeaktivitetskoefficienten för N<sub>2</sub> oändligt utspädd i NMP och beräknas automatiskt av ASPEN PLUS efter det att regressionen av NRTL-par-parameterregressionen för N<sub>2</sub>-NMP är utförd. Modellen kommer att användas för andra temperaturer än endast 50 °C.

### 3.7.2 CO<sub>2</sub>-AMP

HENRY'S regression var sedan tidigare utförd av Sanku (2018). Uttrycket beräknades utifrån experimentella data ifrån Zheng et. al. (1992) och Dash, Samanta och Bandyopadhyay (2011) M.h.a. N<sub>2</sub>O-analogin.

Med denna metod undersökte man lösligheten av ett ämne, med liknade kemisk struktur och storlek som CO<sub>2</sub>, i detta fall N<sub>2</sub>O i AMP. Resultatet av regressionen var jämförbar med löslighetsförsök av CO<sub>2</sub> i olika blandningar av AMP och NMP (Karlsson och Svensson, 2018). Regressionen är giltig inom 20-85 °C. Dock saknades parametrar för VLBROC, VLBROC/1 och VLBROC/2, för CO<sub>2</sub> i AMP. Därför användes parametrarna VLBROC/1 och VLBROC/2 fast för gaserna oändligt utspädda i vatten som fanns i ASPEN PLUS databaser.

### 3.7.3 CO<sub>2</sub>-NMP

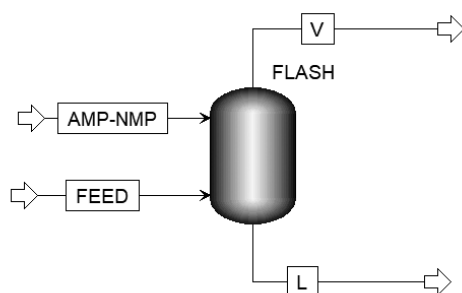
Regressionen utfördes med löslighetsdata beskrivet i avsnitt 3.6.1. Regressionen är giltig inom 25-85 °C. Dock saknades parametrar för VLBROC, VLBROC/1 och VLBROC/2, för CO<sub>2</sub> i NMP. Därför användes parametrarna VLBROC/1 och VLBROC/2 fast för gaserna oändligt utspädda i vatten som fanns i ASPEN PLUS databaser.

## 3.8 Parameteruppskattning

Om parametrar saknas för komponenter kan uppskattningsmetoder i ASPEN PLUS estimerar dessa ifrån strukturformel och experimentella data för ämnena i rent tillstånd (ASPEN, 2017k). I detta arbete användes metoderna JOBACK, VETERE och LEBAS. JOBACK användes till att estimerar sju av nio okända parametrar, se Tabell 3 och Tabell 4 i avsnitt 4.1. Denna metod behöver endast strukturformel, vilket var en fördel över andra metoder då det inte gick att finna experimentella data, som modellen behövde för att beräkna t.ex. kokpunkt vid atmosfärstryck, kritisk volym m.m. En annan fördel med metoden är att resultatet från uppskattningen kunde jämföra mot samma metod i det internetbaserade programmet CHEMEO. I ASPEN PLUS behöver funktionella grupper för ämnen definieras av användare, medan CHEMEO själv definierar dessa, vilket reducerar risken för att uppskattningen utförs felaktigt. Uppskattningsmetoder, användande strukturformel, ger bättre precision om kokpunkt vid atmosfärstryck är definierat (ASPEN, 2017k). Kokpunkter för AMPSALT och AMPCOOAMP saknades dock och uppskattades med JOBACK. Parameteruppskattningarna utfördes genom att först definiera strukturformeln under "Properties -> "Molecular structure" för AMPCOOAMP och AMPSALT i ASPEN PLUS enligt Figur 1 i avsnitt 3.4 (ASPEN PLUS, 2017h). Observera att både AMPCOOAMP och AMPSALT är samma ämne men i olika aggregationstillstånd och har samma strukturformel. Då samma uppskattningsmetoder och strukturformel användes får båda ämnena samma storlek på estimerade parametrar, se Tabell 3 och Tabell 4 i avsnitt 4.1.

### 3.9 Uppställning av simuleringsförsök av flash-kärl

Enligt beskrivning av flash-kärlet, se avsnitt 1.3 tillförs först AMP och NMP och därefter laddas flash-kärlet med olika mängder av CO<sub>2</sub>. När systemet är i jämvikt skiljes gasfasen från vätskefasen. I simuleringarna av flash-kärlet valdes processen att istället ses som en kontinuerlig process, se Figur 2. Därmed tillförs AMP, NMP och CO<sub>2</sub> samtidigt som flash-kärlets vätske- och gasfas separeras. Alla processer simuleras vid jämvikt.



**Figur 2.** Uppställningen av flash-kärlet i simuleringsförsöken i programmet ASPEN PLUS. "FEED" är laddning av CO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>, "AMP-NMP" tillförd AMP och NMP, "V" och "L" är gasfas respektive vätskefas separerad från simulerat flash-kärl, "FLASH".

Eftersom sammansättningen inte kunde bestämmas för kalorimeterförsöken av Karlssons och Svenssons (2018a) var det av intresse att hitta andra variabler att jämföra försöken med simuleringen. För detta valdes hur partialtrycket för CO<sub>2</sub> i flash-kärlet, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, förändrades mot  $\alpha$  enligt:

$$\alpha = \frac{\text{mängd (mol) absorberad mängd CO}_2}{\text{mängd (mol) AMP tillförd till systemet}} \quad \text{ekvation 17}$$

Valet av denna metod kan motiveras av att absorptionsundersökningar av denna koldioxidavskiljningsprocess redan appliceras i de försök som jämförelsen kommer göras mot, vilket förenklar jämförelse av resultat. I kalorimetriska försök av Sanku och Svensson (2018), avsnitt 3.7.3, för CO<sub>2</sub>-absorption i NMP har det visats att gasfasen kan antas vara ideal. Då gas- och vätskejämvikter i flash-kärlet antogs vara lika de i de kalorimetriska mätningarna gjordes antagandet att gasfasen i flash-kärlet även var ideal. Eftersom simuleringen beräknar sammansättningen i gasfasen vid tryck definierat av användare kunde P<sup>CO<sub>2</sub></sup> beräknas via ideala gaslagen. Eftersom mängden AMP bestäms av användaren i simulering finns nu samtliga parametrar och variabler för att undersöka P<sup>CO<sub>2</sub></sup> mot  $\alpha$ .

I simuleringsförsöken valdes driftparametrar, se nedan i samma avsnitt, i samma storleksordning som i kalorimeterundersökningarna av Karlssons och Svenssons (2018a) försök beskrivna i avsnitt 3.6.2. Flash-kärlet laddades med liknande mängder av AMP och NMP, ca 0,279 och 0,753 mol AMP respektive NMP (25 vikt % / 75 vikt %). För att kunna variera laddningen behövdes N<sub>2</sub> introduceras i feeden. Uppmätt tryck varierade mellan kalorimeterundersökningarna, från ca 1 - 4 atm. För flash-kärlet valdes ett totaltryck på ett atmosfärstryck. Simuleringar utfördes dock för totaltryck emellan 1-10 atm, men gav liknande resultat.

## 4 Resultat

### 4.1 Resultat från uppskattade parametrar

Resultat för parameteruppskattning med valda uppskattningsmetoder finns i Tabell 3 och Tabell 4. Uppskattningen utfördes i ASPEN PLUS för AMPCOOAMP och AMPSALT. Strukturformeln definierades i ASPEN PLUS enligt Figur 1 i avsnitt 3.4.

**Tabell 3. Temperaturoberoende parametrar, för AMPSALT och AMPCOOAMP, uppskattade i ASPEN PLUS.**

Beskrivning	Parameter	Uppskattat värde	Enhet	Metod
Kokpunkt vid en atmosfär	TB	853,37	K	JOBACK
Kritisk temperatur	TC	1049,5141	K	JOBACK
Kritiskt tryck	PC	3368444,88	N/SQM	JOBACK
Kritisk volym	VC	0,6625	m <sup>3</sup> /kmol	JOBACK
Kritisk kompressabilitetsfaktor	ZC	0,255740666	Enhetslös	Från definition
Bildningsentalpi för ideal gas	DHFORM	-840,22	kJ/mol	JOBACK
Gibbs fria bildningsenergi för ideal gas	DGFORM	-457,72	kJ/mol	JOBACK

**Tabell 4. Temperaturberoende parametrar, för AMPSALT och AMPCOOAMP, uppskattade i ASPEN PLUS.**

Beskrivning	Parameter	Värde	Enhet	Metod
Ideal gas-värmekapacitet (T)	CPIG	15092	kJ/(kmol*K)	JOBACK
Förångningsentalpi (T)	DHVLWT	85239134	kJ/(kmol*K)	VETERE
Parametervärde för beräkning av molär volym (T)	RKTZRA	0,247084	Enhetslös	LEBAS

### 4.2 Resultat från regressioner

För samtliga tabeller i avsnitt 4.2 gäller följande:

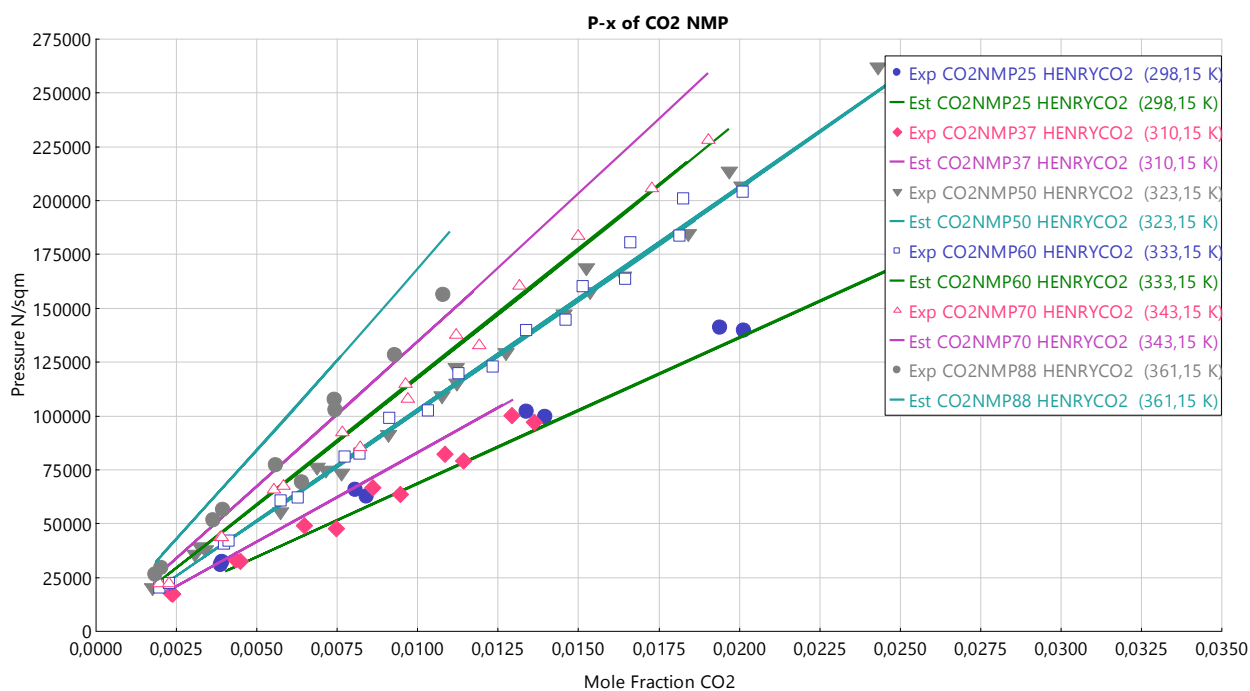
Efter utförd regression uppskattar ASPEN PLUS parametrarna temperatur, tryck och sammansättning i gas- respektive vätskefas). Avvikelserna emellan uppskattad parameter och mätdata beräknas därefter som ett kvadratisk medelvärde och uttrycks som Residual root-mean-square error eller RRMSE i Aspen Plus (ASPEN, 2017). HENRYs regressioner utfördes samtidigt och beroende av NRTL par-parameterregressioner och får samma RRMSE för båda typerna av regressioner, givet att båda typerna båda utförs med samma mätdata och att samma komponenter i par undersöks. RRMSE för blandning av två komponenter skrivs bara ut i Tabell 5 och inte i Tabell 6 för olika par. Figur 3 och Figur 4 illustrerar uppskattat tryck, beräknat med HENRYs och NRTL, mot molfraktion CO<sub>2</sub> / NMP respektive molfraktion N<sub>2</sub>/NMP. Regression av NRTL-par-parametrar för paret AMPCOOAMP-NMP utfördes genom att specificera jämviktsreaktionen för CO<sub>2</sub>-absorption enligt undermetod 1, avsnitt 3.2.1.

**Tabell 5. Estimerade NRTL-par-parametrar och RRMSE-värden.**

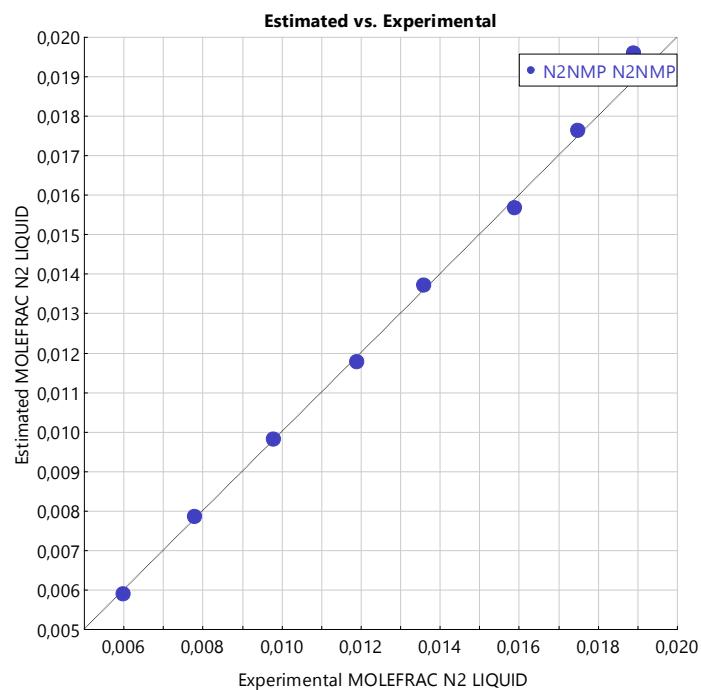
	komponent i	komponent j	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$	RRMSE
NRTL/1	CO2	NMP	-1,33704785		6,29387895
NRTL/2	CO2	NMP		83,1282932	18,2834741
NRTL/1	NMP	CO2	1,21511313		6,29387895
NRTL/2	NMP	CO2		337,358041	18,2834741
NRTL/1	AMP	NMP	6,07123768		572,566063
NRTL/2	AMP	NMP		762,974803	364,531111
NRTL/1	NMP	AMP	3,75179457		572,566063
NRTL/2	NMP	AMP		-133,81287	364,531111
NRTL/1	AMPCOOAMP	NMP	0,202709901		206,094283
NRTL/2	AMPCOOAMP	NMP		687,012155	202,453509
NRTL/1	NMP	AMPCOOAMP	8608,33268		206,094283
NRTL/2	NMP	AMPCOOAMP		0	202,453509

**Tabell 6. Henrys konstanter som använda i simuleringen. Konstanterna för CO<sub>2</sub>-NMP och N<sub>2</sub>-NMP beräknades från regressioner av författare och CO<sub>2</sub>-AMP av Sanku, beskrivet tidigare i avsnitt 3.7.2.**

komponent i	komponent j	enhet	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$	$C_{i,j}$	$D_{i,j}$
CO2	NMP	Pa	294,015	6708,300	52,797	0,084
CO2	AMP	kPa	3,286	-820,863	1,697	0,003
N2	NMP	Pa	20,051	-	-	-



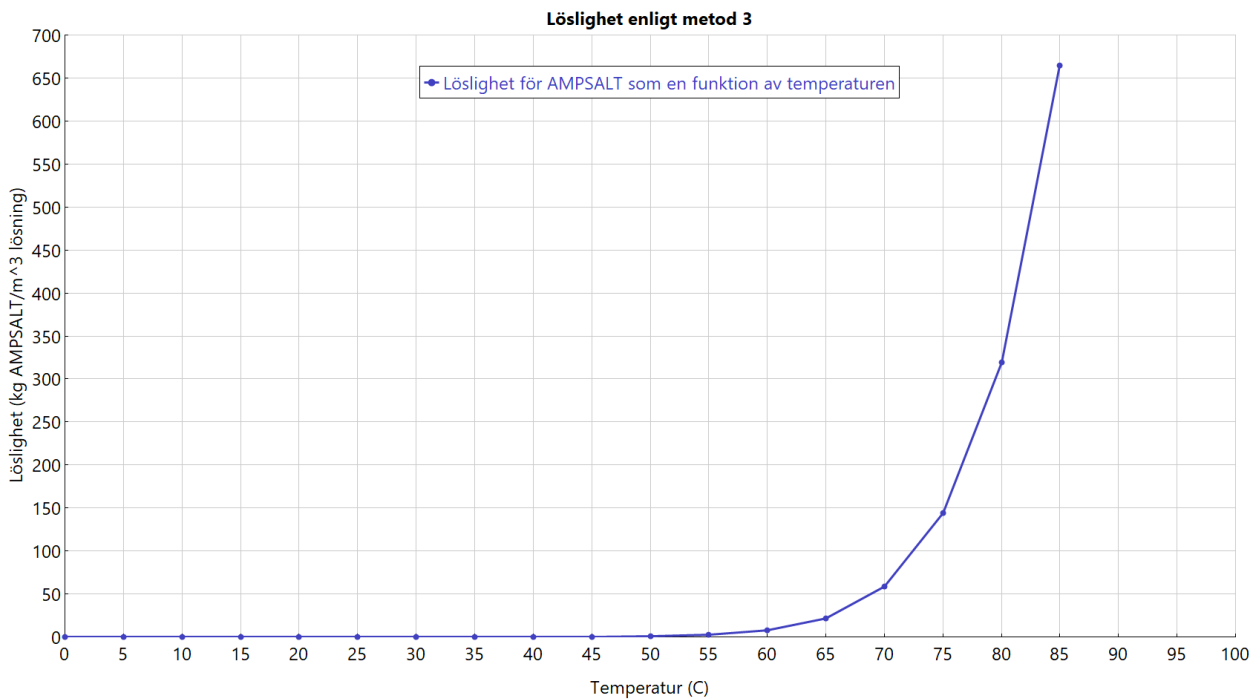
**Figur 3. Visar uppskattat tryck, datapunkter "Est", mot molfraktion CO<sub>2</sub> i NMP. De experimentella data som användes vid regressionerna uttrycks som "Exp". Uppskattning gjordes utifrån NRTL-par-parametrar (avsnitt 3.6.1) och HENRY'S regression (avsnitt 3.7.1).**



**Figur 4. Uppskattad molfraktion  $\text{N}_2/\text{NMP}$  i vätska m.h.a. regression, mot experimentella data.**

### 4.3 Resultat från saltutfällning

Saltutfällning enligt metod 2 (avsnitt 3.3.2) och metod 3 (avsnitt 3.3.3) undersöktes. Metod 2 användes vid simuleringsförsök av flash-kärlet och resultat för denne metod finns i avsnitt 4.4.1. Här följer resultaten av saltutfällning enligt metod 3. Lösligheten för AMPSALT enligt metod 3 och som en funktion av temperaturen visas i Figur 5. Undersökningen utfördes för temperaturintervallet 0 -100 °C. Metoden kunde inte påvisa någon löslighet vid temperaturer över 85 °C.



**Figur 5 visar lösligheten för AMPSALT, i en lösning bestående av 25 vikt% AMP och 75 vikt % NMP, mot temperaturen. Undersökningen gjordes i ASPEN PLUS.**

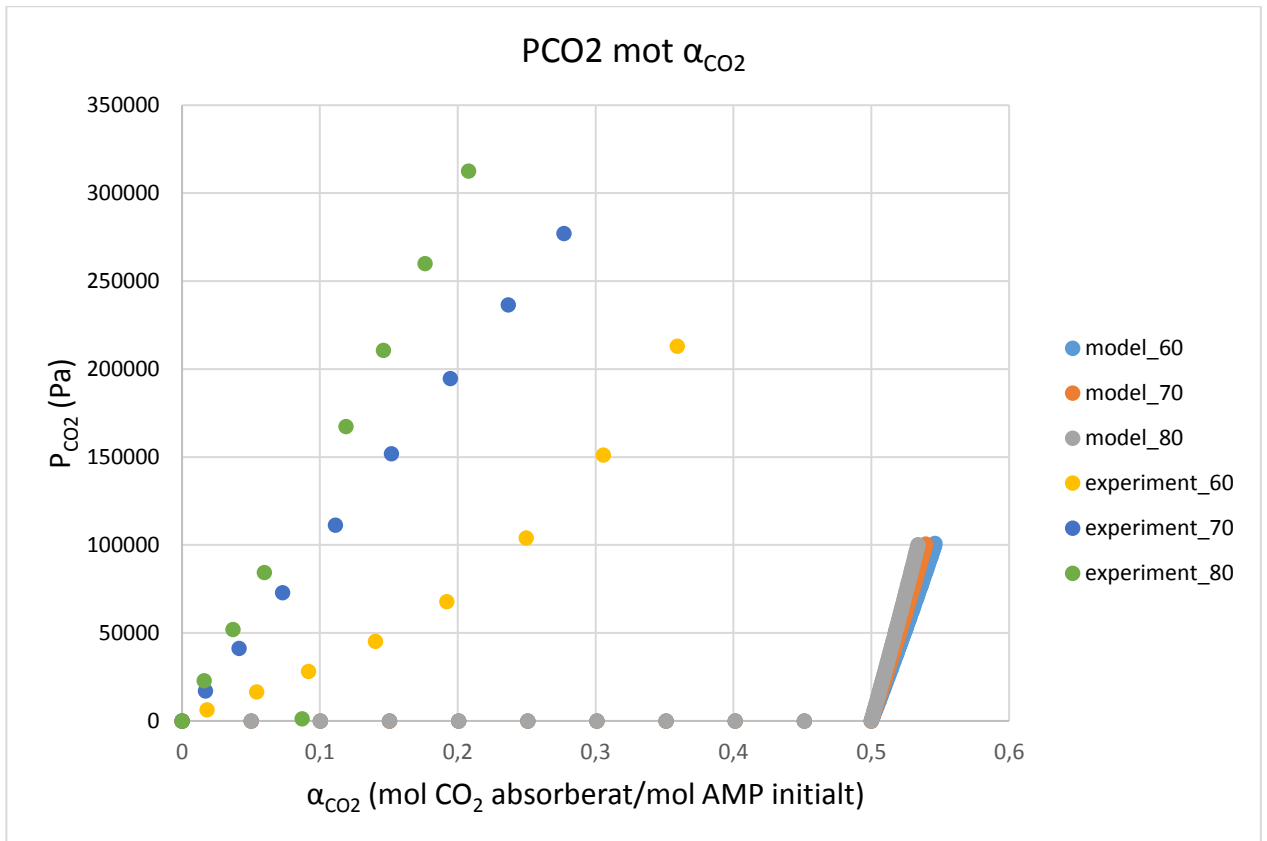
#### 4.4 Resultat från simulering av Flash-kärl

Flash-kärl-modellen jämfördes mot försök av Karlsson och Svensson (2018a), avsnitt 3.6.2. Vid dessa försök observerades ingen utfällning men utfällningen kommer ändå att undersökas genom att implementera utfällning för AMPSALT, enligt metod 3, se avsnitt 3.3.3. I simuleringsförsöken av flash-kärlet introduceras 0-1,4 mol CO<sub>2</sub> i flash-kärlet som en gasblandning av CO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub>. 0,279 och 0,753 mol AMP respektive NMP användes. Försök med denna konfiguration utfördes för både flash-kärlesimulation med reaktion (6) beskriven enligt undermetod 1 (avsnitt 3.2.1) och 2 (avsnitt 3.2.1).

##### 4.4.1 Undermetod 1

Tabell 7 visar resultat från simuleringar av flash-kärlet. Samma tabell visar resultat till endast 0,14 mol, 10% av maxladdning av CO<sub>2</sub>. För samtliga temperaturkörningar vid laddning av 0,14 mol beräknades  $\alpha_{CO_2}$  till 0,5.

Denna laddning motsvarar den teoretiska maximala kemiska absorptionen av CO<sub>2</sub> med AMP då förhållandet CO<sub>2</sub>:AMP är ca 1:2, se reaktion (6). I Figur 6 visas P<sub>CO2</sub> mot  $\alpha_{CO_2}$  för experimentella data och från simulering.



**Figur 6** visar  $P_{CO_2}$  mot  $\alpha_{CO_2}$  för experimentella data och från simuleringar vid temperaturerna 60,70 respektive 80 °C.

**Tabell 7. FEED<sub>CO2</sub>, FEED<sub>N2</sub> är mängd (mol) CO<sub>2</sub> respektive N<sub>2</sub> i Feeden. L<sub>CO2</sub>, L<sub>AMPCOOAMP</sub> och L<sub>AMPSALT</sub> är mängd (mol) CO<sub>2</sub>, AMPCOOAMP respektive AMPSALT i flash-kärlets vätskefas.**

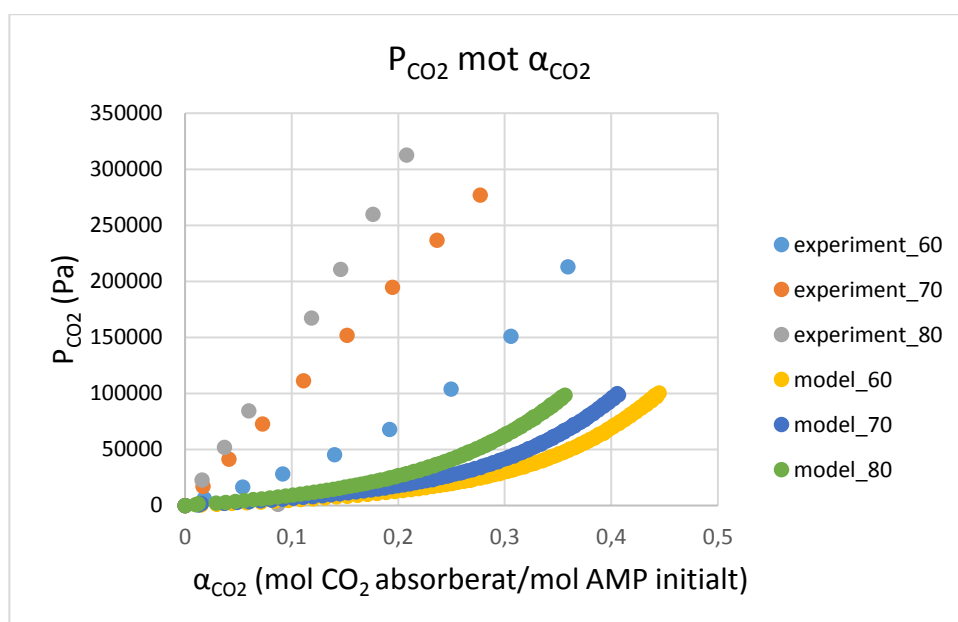
FEED <sub>CO2</sub>	FEED <sub>N2</sub>	L <sub>CO2</sub>	$\alpha_{CO2}$	P <sub>CO2</sub> (Pa)	L <sub>AMP</sub>	L <sub>AMPCOOAMP</sub>	L <sub>AMPSALT</sub>	Temp (°C)
0	1,4	0	0	0	0,258466	0	0	60
0,014	1,386	0	0,050169	0	0,230835	0,014	0	60
0,028	1,372	0	0,100338	0	0,203326	0,028	0	60
0,042	1,358	0	0,150508	0	0,175933	0,042	0	60
0,056	1,344	0	0,200677	0	0,148789	0,056	0	60
0,07	1,33	0	0,250846	0	0,122002	0,07	0	60
0,084	1,316	0	0,301015	0	0,095708	0,084	0	60
0,098	1,302	0	0,351185	0	0,070079	0,098	0	60
0,112	1,288	0	0,401354	0	0,045322	0,112	0	60
0,126	1,274	0	0,451523	0	0,021654	0,126	0	60
0,14	1,26	0,000467	0,500019	37,41057	0	0,139528	0	60
0	1,4	0	0	0	0,239391	0	0	70
0,014	1,386	0	0,050169	0	0,212647	0,014	0	70
0,028	1,372	0	0,100338	0	0,185031	0,028	0	70
0,042	1,358	0	0,150508	0	0,158926	0,042	0	70
0,056	1,344	0	0,200677	0	0,13236	0,056	0	70
0,07	1,33	0	0,250846	0	0,107122	0,07	0	70
0,084	1,316	0	0,301015	0	0,082931	0,084	0	70
0,098	1,302	0	0,351185	0	0,060254	0,098	0	70
0,112	1,288	0	0,401354	0	0,038558	0,112	0	70
0,126	1,274	0	0,451523	0	0,018265	0,126	0	70
0,14	1,26	0,000468	0,500016	37,36982	0	0,139528	0	70
0	1,4	0	0	0	0,203483	0	0	80
0,014	1,386	0	0,050169	0	0,177569	0,014	0	80
0,028	1,372	0	0,100338	0	0,152241	0,028	0	80
0,042	1,358	0	0,150508	0	0,12794	0,042	0	80
0,056	1,344	0	0,200677	0	0,10508	0,056	0	80
0,07	1,33	0	0,250846	0	0,08386	0,07	0	80
0,084	1,316	0	0,301015	0	0,064321	0,084	0	80
0,098	1,302	0	0,351185	0	0,046703	0,098	0	80
0,112	1,288	0	0,401354	0	0,029918	0,112	0	80
0,126	1,274	0	0,451523	0	0,014246	0,126	0	80
0,14	1,26	0,000469	0,500013	37,2546	0	0,139528	0	80



#### 4.4.2 Undermetod 2

Här följer resultat från estimering av konstanterna A-D, se ekvation 6 enligt undermetod 2 beskriven i avsnitt 3.2.2.

Det gick inte att bestämma konstanterna A-D genom regressionen. Regressionen upprepades och utfördes med flera olika metoder men konstanterna beräknades alltid till gissningsvärden specificerade av användare. Det var möjligt att själv justera värdena på konstanterna. Detta utfördes för de två första konstanterna, A och B. Dessa justerades tills det att modellen gav stigande  $P_{CO_2}$  mot stigande  $\alpha_{CO_2}$ . A och B justerades manuellt till (-) 0,000230872993 respektive (-) 0,00152470562. Inställningarna för beräkandet av jämviktskonstanten i CHEMISTRY, enligt undermetod 2, var: "Chemistry" -> "Specifications" -> "Concentration basis for  $K_{eq}$ " -> "Mole Frac". Resultat från denna anpassning kan ses i Figur 7. I figuren visas både modellens uppskattningar av  $P_{CO_2}$  mot  $\alpha_{CO_2}$  och de från de experimentella data.



Figur 7 visar  $P_{CO_2}$  mot  $\alpha_{CO_2}$  för experimentella data och från simuleringar vid temperaturerna 60,70 respektive 80 °C.

## 5. Diskussion

### 5.1 Diskussion regression

Resultat från CO<sub>2</sub>-NMP, Figur 3 i avsnitt 4.2, med NRTL-metoden gav acceptabla avvikelser mellan estimerade och experimentella tryck. Avvikelsen ökade med ökande temperatur och var ofta uppemot 20 % vid T=88 °C. Metoden uppskattade konsekvent ett högre tryck än experimentella data. Avvikelser skulle kunna bl.a. bero på att regressionen baserades på uppskattade tryck, se avsnitt 3.6.1. Detta påverkar både HENRY- och NRTL-regressionen. Metoden gav dock en relativt god uppskattning på CO<sub>2</sub>-halten i NMP och uppskattad temperatur. Avvikelser mellan CO<sub>2</sub>-halten från data respektive modell var i stor majoritet under 3 mol%.

Varför regressionen konsekvent uppskattade ett högre tryck än experimentella data skulle kunna bero på att parametrarna VLBROC/1 och VLBROC/2, för paren CO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub> i NMP respektive i AMP. CO<sub>2</sub> och N<sub>2</sub> i AMP respektive i NMP saknades och att parametrarna användes för gaserna i vatten istället, se avsnitt 3.7.1 och 3.7.3. Givet samma löslighet och temperatur är trycket ungefär  $\propto \frac{1}{V_{CO_2,aq}^\infty}$ , se ekvation 3 i avsnitt 2.2.2. Om  $V_{i,j}^\infty$ , som beräknades med VLBROC/1 och VLBROC/2 för gaserna i vatten, skiljer sig från de verkliga  $V_{i,j}^\infty$  skulle det kunna innebära att regressionerna ger olika resultat. Hur VLBROC/1 och VLBROC/2 påverkade regressionerna undersöktes genom att sätta VLBROC/1 till 1000 gånger sitt ursprungliga värde. VLBROC/2 ändrades inte då denne är noll för vatten. Regressionerna gav fortfarande resultat, i form av uppskattade tryck, sammansättningar och temperaturer, i samma storleksordning som tidigare. Observera att VLBROC/1 ska vara inom gränsen (-1) till 1 m<sup>3</sup>/ kmol och att VLBROC/1 för gaserna i vatten var vid storleksordningen av ca 0,01 m<sup>3</sup>/ kmol och att 1000 gånger detta värde är utanför modellens gränser. (ASPEN, 2017f). Skillnaden emellan experimentella data och uppskattade ifrån regressionerna kan inte förklaras av att använda VLBROC/1 och VLBROC/2.

Vid ett flertal försök till att estimerar NRTL-par-parametrarna för paren AMPCOOAMP-NMP och AMP-NMP uppstod det svårigheter. Givet en regression, estimerades bara en av två par-parametrar. Den senare ”beräknades” antingen till det initiala gissningsvärdet, minimum- eller maximumvärde angivet innan regressionen. Problemet kunde lösas för samtliga par-parametrar, förutom för NRTL/2 AMPCOOAMP/NMP och NRTL/2 NMP/AMPCOOAMP genom att ändra ”Convergence tolerance” i regressionerna från 10<sup>-4</sup> till 10<sup>-10</sup>. 10<sup>-4</sup> är det värde som används vid regressioner om användare inte själv ändrar inställningen. Att det inte gick att fastställa NRTL/2 AMPCOOAMP/NMP och NRTL/2 NMP/AMPCOOAMP kan resultera i fel senare i simuleringar av flash-kärl. Även trots att regressionen uppskattar sammansättningar tämligen korrekt, oberoende av NRTL/2 AMPCOOAMP/NMP och NRTL/2 NMP/AMPCOOAMP kan uppskattning bli fel om simuleringarna av flash-kärl utförs vid andra förhållanden som till exempel vid andra tryck eller temperaturer än de som råder vid regressionen.

Upprepade regressioner av NRTL par-parametrar för AMPCOOAMP-NMP gav RRMSE omkring 200, se Tabell 5. Dessa RRMSE är avsevärt högre än de från regressionerna för CO<sub>2</sub>-NMP (RRMSE-värden under 20) men mindre än de för AMPCOOAMP-NMP (ca 300-600).

Beräknade temperaturer och totaltryck avviker från de experimentella försöken med ca 2 % och vätskesammansättningen med en avvikelse < 0,4 mol %. Regressionen för NRTL par-

parametrar för AMP-NMP gav för samtliga uppskattade temperaturer skillnader på 8-20 % och 4-13 % för uppskattat totaltryck. Avvikelser för vätskesammansättningen var ca 1 vikt %.

Det var förväntat att regressionerna för NRTL par-parameterregressionerna för AMP-NMP och AMPCOOAMP-NMP skulle ge avvikelser från experimentella försök då dessa grundades på uppskattade partialtryck, sammansättningar och temperaturer.

NRTL-metoden gav liknande sammansättning som experimentella data för N<sub>2</sub>-NMP, se Figur 4 i avsnitt 4.2. Eftersom det inte fanns löslighetsdata för andra temperaturer än 50 °C är det svårt att avgöra om uppskattning gäller för andra temperaturer. Lösligheten bör minska med stigande temperatur, se ekvation 7 i avsnitt 2.2.2.

## 5.2 Diskussion av resultat från simulering av Flash-kärl

Här följer resultat från simuleringsförsök, enligt uppställningen i 3.9, av flash-kärl. De två olika metoderna för att beskriva jämviktsreaktionen, reaktion (6), undermetod 1 (avsnitt 3.2.1) och undermetod 2 (avsnitt 3.2.2). Utfällningen var beskriven enligt avsnitt 3.3.2.

### 5.2.1 Diskussion av resultat från simulering enligt undermetod 1

Modellen kunde inte, med beskrivning av reaktion (6) enligt undermetod 1, se avsnitt 3.2.1, för någon av körningarna vid 60, 70 respektive 80 °C, estimeras förväntad P<sub>CO<sub>2</sub></sub> för något α<sub>CO<sub>2</sub></sub>. P<sub>CO<sub>2</sub></sub> var noll Pa, se Figur 6, för samtliga simuleringar fram tills att α<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0,5. Från Tabell 7 kan det observeras att mängden AMP i vätskefasen minskar med ökande laddning av CO<sub>2</sub> och vid 0,14 mol laddning av CO<sub>2</sub> finns ingen AMP kvar i vätskefasen. Att AMP konsumeras med ökande laddning är förväntat, se reaktion (6) men inte att reaktionen skulle vara fullständigt förskjutet mot reaktantsidan/vänsterled, då försök av Karlsson och Svensson (2018a) alltid påvisat CO<sub>2</sub> i gasfasen för samtliga laddningsförsök. Det fanns endast spår av AMP, < 0,02 mol, i gasfasen, fram tills att 0,14 mol CO<sub>2</sub> hade tillsatts.

En undersökning gjordes för att undersöka eventuella fel eller felaktiga antagande gjorda i modellen:

#### 1.) Felaktigt antagande

Antagande 1: Joner kan inte beskrivas som vätskor

Då det inte gick uttrycka jonerna i produktsidan i reaktion (5) i ASPEN PLUS CHEMISTRY valdes det att ansätta att jonerna var ett och samma ämne i vätskeform med nettoladdningen noll, se avsnitt 3.1.1. Joniska reaktioner beräknar Gibbs fria energi för reaktionen på annat sätt än för en vätskereaktion, då beräkningen även beror på Gibbs fria energi för upplösningen av jonerna. Då Gibbs fria energi beräknas annorlunda, beroende på hur jonerna är definierade, finns risken att skillnaden är i den storlek att beräkningen av sammansättningarna utifrån Gibbs fria energi blir olika.

Antagande 2: Binära interaktioner på långa avstånd försummas

NRTL-basmetod beaktar endast interaktioner mellan ämnen på korta avstånd och inkluderar därför inte binära interaktionerna som existerar på långa avstånd mellan joner. Dessa interaktioner kan beskrivas i andra basmetoder anpassade för joner, till exempel med ELECNRTL-basmetod i ASPEN PLUS. Denna förenklade uppställning, NRTL-basmetod,

kan ha gett en felaktig grund till beräkning av vätskeaktivitetskoefficienten,  $\gamma_i$ , för ett godtyckligt ämne "i" löst i vätskefasen. Om  $\gamma_i$  beräknades fel beräknades även aktiviteten fel och därmed sammansättningen fel, se ekvation 8 i avsnitt 3.2.1.

## 2. ) Felaktiga parameteruppskattningar

Samtliga simuleringsförsök, se Tabell 7, visar att reaktion (6) är helt förskjuten mot högerled. Någon eller några av parametrarna som används av CHEMISTRY kan vara felaktiga. Samtliga parametrar som behövs för CHEMISTRY fanns redan i ASPEN PLUS egna databaser med undantag från DGFORM, DHFORM samt ångtryck för rent AMPCOOAMP. De två förstnämnda uppskattades ifrån strukturformel med JOBACK. Uppskattningen med metoden "JOBACK" gav liknande resultat med utförd uppskattningsmetod AMBROSE av Calle (2018). Risken för felaktig formulering i JOBACK i ASPEN PLUS var tämligen låg då uppskattning med JOBACK i CHEMEO, se avsnitt 3.8, gav liknande resultat. Enligt ASPEN PLUS ger deras parameteruppskattningar baserade på strukturformel tämligen god uppskattning. JOBACK uppskattar DGFORM och DHFORM med felmarginaler på (+)/(-) 5 till 10 kJ/mol respektive (+)/(-) 8,9 kJ/mol (ASPEN, 2017k). Det går dock inte att visa att uppskattade parametrar genom JOBACK är korrekta för AMPCOOAMP. Detta eftersom ämnet inte finns utan är ett fiktivt ämne som beskriver jonerna som bildas enligt reaktion (5) som ett sammansatt ämne i vätskeform, reaktion (6).

DGFORM och  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^*(T)$  påverkar beräkningarna av  $G_{\text{AMPCOOAMP}(l)}$ , se avsnitt 3.2.1, som därefter påverkar beräkningarna av jämviktssammansättningen enligt ekvation 8. För att undersöka huruvida dåligt uppskattat DGFORM och  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^*(T)$  påverkar reaktion (6) upprepades simuleringen av flash-kärl för olika DGFORM och  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^*(T)$ . Resultat från simuleringar vid 60, 70 och 80 °C för 0,75 till 1,25 gånger uppskattat DGFORM visar samma trend som tidigare, nämligen att all CO<sub>2</sub> konsumeras fram tills det att 0,14 mol hade tillsatts. Först när DGFORM = - 300 kJ/mol valdes producerades ingen AMPCOOAMP, egentligen < 10<sup>-20</sup> mol i vätskefasen "L<sub>CO2</sub>" vid 0-1,4 mol laddning CO<sub>2</sub>.

$P_{\text{AMPCOOAMP}}^*$  estimerades inte med någon metod, men antogs vara ~ 0 Pa. I upprepade försök av simulering av flash-kärl, valdes  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^*(T)$  att följa samma temperaturberoende som annat salt. NH<sub>4</sub>CL valdes då  $P^*(T)$  fanns beskrivet med modellen PLXANT, samma modell som används för att beskriva  $P^*(T)$  för samtliga komponenter, förutom för AMP, i simuleringen. Simuleringarna vid 60,70 och 80 °C visar att CO<sub>2</sub> konsumeras fram tills det att 0,14 mol hade tillsatts.  $G_{\text{AMPCOOAMP}(l)}$  var i samma storleksordning som tidigare simuleringar med  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^* \sim 0$ . Med andra ord är det inte troligt att dåligt uppskattat DGFORM och  $P_{\text{AMPCOOAMP}}^*$  kan förklara skillnaden mellan modell och experimentella data av Karlsson och Svensson (2018a).

## 3. ) Användning av ofullständig experimentell data

När binära par-interaktionsparametrar beräknas för vätske-gas-jämviktssystem från regressioner baserade på experimentella data bör dessa data endast baseras på binära blandningar. Där till måste även sammansättningen vara känd för samtliga komponenter i åtminstone vätskefasen om NRTL-par-parameterregression ska baseras på dessa data. Detta gällde inte för experimentella data av Karlsson och Svensson (2018a) som NRTL-par-parameterregressionen för AMPCOOAMP-NMP baserades på. För dessa data uppskattades tryck och sammansättningar. Dessa uppskattningar tog inte hänsyn till bildning av zwitterjonen och dess utfällning. CHEMISTRY utför beräkningar, se ekvation 8 i avsnitt

3.2.1, samtidigt och beroende av NRTL basmetod enligt följande resonemang: Med dåligt uppskattade sammansättningar beräknas NRTL-par-parametrar fel för paret AMPCOOAMP. Utifrån dessa beräknas inkorrekta  $\gamma_{AMP}$ ,  $\gamma_{AMPCOOAMP}$  och  $\gamma_{CO_2}$  enligt ekvation 1 beskriven i avsnitt 2.2. Detta resulterar till att aktiviteterna för komponenterna i reaktion (6). Då följer det att CHEMISTRY, se ekvation 8, beräknar jämviktssammansättningen för reaktion (6) inkorrekt.

Eftersom sammansättningen i Karlssons och Svenssons (2018a) kalorimetriska mätningar inte kunde mätas kunde det vara svårt att avgöra om systemet mättes vid jämvikt. Jämviktsdata behövs för uppskattning av NRTL-par-parametrar för AMPCOOAMP-NMP. Vid jämvikt förväntas de uppmätta trycken vara konstanta och att ingen värmeutveckling sker i kalorimetern. Observera att det inte var praktiskt möjligt att vänta tills detta skede. Därför ansågs kalorimetern vara i jämvikt då uppmätt tryck högst varierade med 0,005 bar och värmeutvecklingen med högst 0,02 W över ett intervall av 25 minuter. Vid dessa gränser förväntades skillnaden emellan försökens resultat och hypotetiska försök, där försöken sträckte sig längre än 25 min, vara mindre än mätnoggrannheten.

#### 5.2.2 Diskussion av reaktionskoefficienter för reaktion (6) via regression

Det var inte möjligt att bestämma reaktionskonstanten från regression enligt undermetod 2, se avsnitt 3.2.2, ändå undersöktes flash-kärlet med definierade parametrar av användare för konstanterna A och B, se Figur 7 i avsnitt 4.4.2. Det observerades att, beroende på vilka värden som angavs för A och B, efterliknande uppskattat partialtryck av  $CO_2$  vid beräknat  $\alpha_{CO_2}$ . Det går att spekulera att det går välja konstanterna A och B, såväl som C och D, så att modellen bättre representerar experimentella resultaten från Karlssons och Svenssons (2018a) undersökningar.

Då CHEMISTRY utför beräkningar simultant och beroende av binära interaktioner beskrivna i NRTL, misstänktes det att en (eller flera) regression/er för NRTL-par-parametrar för ämnen inkluderade i reaktion (6), skulle kunna vara orsaken till att reaktionskoefficienterna inte kunde bestämmas. Totalt var det tre par för binära interaktions-parametrar, estimerade från NRTL-par-parameterregressioner, som inkluderade ämnen från reaktion (6); AMP-NMP,  $CO_2$ -NMP och AMPCOOAMP-NMP. Det visade sig i flera upprepade försök att estimeringar av reaktionskoefficienterna via regression inte kunde initieras i programmet ASPEN PLUS om inte NRTL-par-parametrar för AMP-NMP och  $CO_2$ -NMP först fanns beskrivna. Felmeddelandet som programmet gav vid försök av regression, då NRTL-par-parametrar för AMP-NMP och  $CO_2$ -NMP inte var beskrivna, var att utan dessa uppställda kunde inte regressionen initieras då krav på ämnen i olika faser inte kunde uppfyllas.

Dessa krav var att användare specificerat att endast lösningsmedlet NMP och samtliga ämnen från reaktion (6) exkluderat AMPCOOAMP fick existera i gasform. Om regressionen för reaktionskonstanterna därefter utfördes med uppställning av NRTL parametrar för paret AMP-NMP och  $CO_2$ -NMP men utan AMPCOOAMP-NMP observerades det vid flera försök att konstanterna beräknades alltid till gissningsvärden specificerade av användare, precis som de gjorde när NRTL-par-parametrar fanns definierade för paret AMPCOOAMP-NMP.

Även om NRTL-par-parametrar för AMPCOOAMP-NMP hade kunnat erhållas, från t.ex. ASPEN PLUSs parameteruppskattningsmetoder baserade på strukturformel, finns risken att regressionen av reaktionskoefficienterna blir felaktiga. Detta p.g.a. att regressionen för reaktionskoefficienterna baserades på försöksdata, Karlsson och Svensson (2018), där

sammansättningar behövde uppskattas. Om uppskattningen var inkorrekt riskerar även regressionen bli inkorrekt.

### 5.3 Diskussion av utfällningsresultat

Här följer diskussion för utfällning enligt metod 2 och 3, se avsnitt 3.3.2 och 3.3.3.

#### 5.3.1 Diskussion av utfällningsresultat enligt metod 2

Vid simuleringsförsök av flash-kärl vid 60, 70 och 80 °C, se Tabell 7 i avsnitt 4.4.1, observerades ingen utfällning. Detta överensstämmer med försöken av Karlsson och Svensson (2018a). Simuleringsförsöken upprepades men undersöktes för ett större temperaturintervall, 0-100 grader. Eftersom rådande fasjämvikter i flash-kärlet samt lösligheten av CO<sub>2</sub> i AMP-NMP-lösningar är tryckberoende undersöktes även utfällningen vid tryck mellan 1-10 atmosfärers tryck. Vid dessa försök observerades ingen utfällning av AMPSALT samt inga spår av ämnet i gasfasen. Olika felkällor till simulering av saltutfällning enligt metod 2 är följande:

#### Användning av ofullständiga experimentella data

Utfällningen av AMPSALT beräknas bl.a. utifrån Gibbs fria energier för reaktion (7), enligt metod 3 beskrivet i avsnitt ”Simulering av saltutfällning” och från NRTL-interaktionsparametrar. Som nämnts tidigare, se avsnitt ” Diskussion av resultat från simulering av Flash-kärl”, kan felaktiga NRTL-par-parametrar, för AMP-COOAMP-NMP, resultera i att sammansättningar, beräknat via ”Chemistry”, uppskattas felaktigt.

#### Felaktiga parameteruppskattningar

En möjlig felkälla relaterat till behövda parametrar för utfällning är att dessa parametrar, se avsnitten 3.3.2 och 3.3.3, kan vara felaktigt uppskattade. Exempelvis var det inte möjligt att uppskatta värmekapaciteten för AMPSALT i fast fas som en funktion av temperaturen. För att uppskatta huruvida definierade parametrar av användare kunde ha påverkat beräkningen av saltutfällning, utfördes simuleringar av flash-kärl, enligt uppställning beskrivet i avsnitt ” Resultat från simulering av Flash-kärl”, med olika DHSFORM och DGSFORM för AMPSALT, parametrar som behövs för att beräkna utfällning via ASPEN PLUS ”Chemistry”. DHSFORM och DGSFORM för AMPSALT varierades emellan 1% till 10000% av sina ursprungsvärden.

Det fanns ingen kombination som gav utfällning. En möjlig förklaring till att utfällning aldrig kunde observeras kan bero på att uppställningen av utfällningen inte är fullständig, m.a.o. det fortfarande saknas behövda parametrar för AMPSALT. Vissa parametrar exkluderades nämligen då endast en källa ASPEN PLUS (2017e) för dessa hittades och vid ett sent skede av utvecklandet av modellen.

#### Felaktigt antagande

Antagande 1: Joner kan inte beskrivas som vätskor.

En felkälla till simulering av utfällningen, enligt metod 2, tros bero på att det tidigare antagandet: att de joniska produkterna från reaktion (6) antogs vara ett och samma ämne i vätskeform, nämligen AMP-COOAMP. ASPEN PLUS beräknar Gibbs fria energi för vätska annorlunda mot Gibbs fria energi för joner. Risken finns att Gibbs fria energier för

utfällningsreaktionen, reaktion (7), blir annorlunda för de olika definitionerna av reaktionen och att därmed CHEMISTRY beräknar sammansättningen för utfällningen annorlunda.

Antagande 2: utfällningen av ett salt kan inte antas beskriva som en fasomvandling

Till följd av att joniska produkterna från reaktion (6) antogs vara ett och samma ämne i vätskeform, nämligen AMPCOOAMP antogs utfällningen enligt reaktion (4) kunna beskrivas som en fasomvandling, reaktion (7). Denna uppställning ignorerar interaktioner mellan jonerna i reaktion (4), som annars hade kunnat beskrivas med andra basmetoder, som t.ex. ELECNRTL. Uppställningen i modellen riskerar vara för simpel eller inkorrekt för saltutfällning.

### 5.3.2 Diskussion av utfällningsresultat enligt metod 3

Metod 3 påvisade utfällning för temperaturer mellan 0 - 85 °C, se Figur 5 i avsnitt 4.3.  $H_{\text{fusion}}$  uppskattades, se avsnitt 3.3.3, grovt från försök av Eunhee et. al., (2010ab) och antogs vara energin som krävdes att smälta en känd mängd AMPSALT och avdunsta samtliga ämnen som bildas i processen samt reaktionsvärme.  $H_{\text{fusion}}$  är egentligen upplösningentalpin för saltet AMPSALT. Dock är det svårt att avgöra om denna anpassning efterliknar saltets löslighet i verkligheten. Detta eftersom det inte gick att jämföra resultat för uppskattningen med Sankus och Svenssons (2017) undersökning då mängden  $\text{CO}_2$  som lämnade försöket inte kunde uppskattas eller mätas.

## 6. Slutsatser och vidareutveckling

I detta arbete var det inte möjligt att konstruera en modell beskrivande kemisk  $\text{CO}_2$ -absorptionsteknik i AMP-NMP-lösningar i ett flash-kärl. Den kemiska  $\text{CO}_2$ -absorptionstekniken beskriven via undermetod 1 visade sig inte ge resultat efterliknande experimentella försök. Detta gällde också för beskrivning av utfällning av AMPSALT enligt metod 2, avsnitt 3.2.2. Varför metoder inte fungerade tros främst bero på ett antagande som gjordes, nämligen att joner som bildas i reaktion (5) antogs vara en sammansatt vätska. Då ASPEN PLUS beräknar Gibbs fria energi för vätskor annorlunda mot Gibbs fria energi för joner påverkas beräkningar av sammansättningar för AMPCOOAMP och AMPSALT i flash-kärlet.

Dock finns det utvecklingspotential för studerade metoder som användes till exempel var det möjligt att justera reaktionskonstanter manuellt, se avsnitt 4.4.2., tills det att anpassning följde samma trend som experimentella data av Svensson och Karlsson (2018). Denna anpassning skulle kunna göras bättre om denna justeras efter fler koefficienter än bara A och B.

Den teoretiska metoden, metod 3 i avsnitt 3.3.3, beskrivande utfällningen av AMPSALT gav utfällning för olika temperaturer. Det hade varit intressant att hitta löslighetsdata eller utföra löslighetsförsök för att jämföra modellen emot. Visar det sig att modellen följer samma trend som experimentella försök kan även anpassningen utvecklas om fler koefficienter identifieras i ekvation 13, avsnitt 3.3.3.

## Referenser

- ASPEN (2017a). Aspen Plus Help pages, Version 10. nrtl. Hämtat 1 oktober 2018.
- ASPEN (2017b) Aspen Plus Help pages, Version 10. NRTL (Non-Random Two-Liquid). Hämtat 1 oktober 2018.
- ASPEN (2017c) Aspen Plus Help pages, Version 10. Choosing the True or Apparent Approach. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017d) Aspen Plus Help pages, Version 10. Defining Equilibrium Constants for Electrolyte Chemistry. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017e) Aspen Plus Help pages, Version 10. Temperature Approach. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017f). Aspen Plus Help pages, Version 10. Brelvi-O'Connell. Hämtat 5 oktober 2018.
- ASPEN (2017g) Aspen Plus Help pages, Version 10. Henry's Constant. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017h) Aspen Plus Help pages, Version 10. Liquid Gibbs Energy Methods. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017i) Aspen Plus Help pages, Version 10. Liquid Fugacity Coefficient Methods. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017j) Aspen Plus Help pages, Version 10. Solid Gibbs Energy. Hämtat 29 januari 2019.
- ASPEN (2017k) Aspen Plus Help pages, Version 10. Description of Estimation Methods. Hämtat 3 oktober 2018.
- ASPEN (2017l) Regression Results Sum of Squares Sheet). Aspen Plus Help pages, Version 10. Regression Results Sum of Squares Sheet. Hämtat 20 januari 2019.
- ASPEN PLUS (2017a) Solubility of gases in mixed solvents. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000024190](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000024190). Hämtat 14 September 2018.
- ASPEN PLUS (2017b) NRTL & Henry's parameters for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000025124](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000025124). Hämtat 21 september 2017.
- ASPEN PLUS (2017c) Choosing True or Apparent approach for modeling electrolyte systems. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000024112](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000024112). Hämtat 1 oktober 2018.
- ASPEN PLUS (2017d) How is the equilibrium calculated if there are no constants in the chemistry for that reaction? Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000025867](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000025867). Hämtat 11 november 2019.
- ASPEN PLUS (2017e) "How to simulate freezing in an Aspen Plus simulation". Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000023417](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000023417). Hämtat 14 december 2018).
- ASPEN PLUS (2017f) Example of using Chemistry to model solid solubility. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000037681#Att](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000037681#Att). Hämtat 2 oktober 2018..



ASPEN PLUS (2017g) What is the difference between Non-conventional Solids and Conventional Solids. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000026819](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000026819). Hämtat 10 November 2018.

ASPEN PLUS (2017h) How to enter a component structure in ASPEN PLUS for Property Estimation. Hämtat från: [https://esupport.aspentech.com/S\\_Article?id=000023443](https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000023443). Hämtat 10 december 2019.

Aspen Physical Property System. Physical Property Models (2015). Version Number: V8.8: ASPEN PLUS. Hämtat från: url: <http://www.aspentech.com>. Hämtad 1 oktober 2018.

Calle, R. (2018) Modelling of an Amine-OrganicSolvent based Carbon-Capture Process for Efficient ExcessHeat Utilization. Chalmers University of Technology.

Dash, S.K., Samanta, A.N., Bandyopadhyay, S.S., (2011). (Vapour+liquid) equilibria (VLE) of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol: New data and modelling using eNRTL-equation. *J. Chem. Thermodyn.* 43, 1278–1285.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.03.016>

Dario Gil Chaves, I. *et al.* (2016) Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering. London: Springer. doi: 10.1007/978-3-319-14812-0.

Eunhee, J. *et al.* (2010) ‘Crystal structure and electronic properties of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) carbamate’, *Chemical Communications*, 46(48), pp. 9158–9160. doi: 10.1039/c0cc03224g.

Gebreyohannes, S., Neely, B. J. and Gasem, K. A. M. (2014) Generalized nonrandom two-liquid (NRTL) interaction model parameters for predicting liquid-liquid equilibrium behavior’, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(31), pp. 12445–12454. doi: 10.1021/ie501699a.

LibreTexts (2018) *Henry’s Law*. Hämtat från:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/Solutions\\_and\\_Mixtures/Ideal\\_Solutions/Dissolving\\_Gases\\_In\\_Liquids%2C\\_Henry's\\_Law](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Ideal_Solutions/Dissolving_Gases_In_Liquids%2C_Henry's_Law) (Hämtat 10 september 2018).

Svensson, H och Karlsson, H.. (2017) Regeneration of Non-Aqueous Precipitating Amine Solvents. Lunds Universitet.

Svensson, H. och Karlsson, H. (2018a) Opublicerade försök. Utvärdering\_75NMP+25AMP+CO<sub>2</sub>\_60to80C\_2018. Lunds Universitet.

Svensson, H och Karlsson, H. (2018b) Physical properties of the 2-amino-2-methyl-1-propanol and N-methyl-2-pyrrolidone system. Hämtat från: <https://az659834.vo.msecnd.net/eventsairwesteuprod/production-ieaghg-public/98e0f2e2c2f64b429cd884bcef5aab3d>.

Sanku, M. (2018) Opublicerad rapport. Modelling precipitating non-aqueous CO<sub>2</sub> capture system, AMP in NMP, using unsymmetric electrolyte NRTL. Lunds Universitet.

Sanku, M. and Svensson, H. (2017) Crystallization Kinetics of AMP Carbamate in Solutions of AMP in Organic Solvents NMP or TEGDME, *Energy Procedia*. Elsevier, 114, pp. 840–851. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1226.

Sanku, M. and Svensson, H. (2018) Opublicerade försök. Data for He constant with temperature Lunds Universitet.

Svensson, H. (2014) Energy Efficient Processes for the Production of Gaseous Biofuels

Reforming and Gas Upgrading. Lunds Tekniska Högskola. ISBN 978-91-7473-988-6

Svensson, H. (2018) Personlig kommunikation. Lunds Universitet.

Zheng, C., Tan, J., Wang, Y.J., Luo, G.S. (2013) CO<sub>2</sub> Solubility in a Mixture Absorption System of 2-Amino-2-methyl-1-propanol with Ethylene Glycol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 12247–12252. <https://doi.org/10.1021/ie401805n>