

Modelado y Optimización de una Columna de Absorción Reactiva de CO₂ con Refrigeración Intermedia

Resumen: Este trabajo presenta un modelo matemático, determinístico y no-convexo, que permite optimizar el flujo de solvente fresco que alimenta una columna de absorción reactiva de CO₂ en el sistema CO₂-P_z-H₂O-N₂-O₂. El modelo fue derivado bajo ciertas hipótesis simplificadoras e implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System).

Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con la bibliografía y son discutidos a través de varios ejemplos. Por otro lado, se optimizaron dos configuraciones: 1) columna adiabática y 2) columna con inter-enfriamiento. Para todos los casos analizados, se observó que las operaciones a baja carga de CO₂ ($0.16 < aL < 0.28$) no requieren refrigeración intermedia para mejorar el comportamiento de la transferencia de materia empleando la mínima cantidad de solvente fresco para lograr una recuperación de 90%. Por el contrario, para cargas superiores ($0.28 < aL < 0.34$) la operación óptima de la columna se ve beneficiada con inter-enfriamiento en la zona donde se observaron máximos de temperatura cuando la misma opera adiabáticamente.

Palabras Claves: Absorción reactiva de CO₂; Optimización; Refrigeración intermedia; Piperazina.

Abstract: In this work, a deterministic and non-convex mathematical model is presented in order to optimize the fresh solvent flow rate that fed a reactive absorption column of CO₂ in CO₂-P_z-H₂O-N₂-O₂ system. The model was conducted under certain simplifying assumptions and implemented in GAMS (General Algebraic Modeling System).

The obtained results are in good agreement with bibliography and are discussed through some examples. On the other hand, two configurations are optimized: 1) adiabatic column and 2) intercooling absorber. For all the analyzed cases, it is noted that operations at low load CO₂ ($0.16 < aL < 0.28$) do not require intercooling to improve the performance of mass transfer using the minimum amount of fresh solvent to achieve a recovery of 90%. On the contrary, for higher loadings ($0.28 < aL < 0.34$) the optimal operation of the column is benefited with intercooling in the area where maximum temperature were observed when the column operates adiabatically.

Keywords: CO₂ reactive absorption; Optimization; Absorber intercooling; Piperazine.

Gregorio Pettone⁽¹⁾, Ariel J. Soria⁽¹⁾, Sergio F. Mussati^(1,2), Patricia L. Mores⁽¹⁾

⁽¹⁾Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI – UTN- FRRo), Zeballos 1341, Rosario, Argentina.

⁽²⁾INGAR/CONICET -Instituto de Desarrollo y Diseño, Avellaneda 3657, Santa Fe, Argentina.

Mail: patricia.mores@gmail.com

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Consideraciones Generales

Existen en la actualidad numerosos métodos para la captura de CO₂ de los gases derivados de los procesos de combustión, dentro de los cuales la absorción química con aminas se considera como la tecnología más prometedora para su implementación a corto y/o mediano plazo. Aun así, este proceso constituye todavía un reto tecnológico debido a los altos requerimientos energéticos.

En este sistema, las columnas de absorción y regeneración constituyen las unidades de principales del proceso. En la columna de absorción, el CO₂ contenido en los gases de combustión exhaustos reacciona con una solución acuosa de amina para dar una corriente líquida enriquecida en CO₂. Esta última se precalienta y se regenera en una segunda columna (stripper). Así, el solvente fresco se recircula a la columna de absorción y la corriente gaseosa concentrada en CO₂ se libera por el tope del stripper para su posterior compresión.

Dada el comportamiento exotérmico de las reacciones que se producen en la columna de absorción, los perfiles de temperatura resultantes a lo largo de la columna presentan zonas con temperaturas elevadas, las cuales limitan la capacidad de absorción del solvente y reducen la fuerza impulsora. La ubicación y magnitud depende de las condiciones de operación tales como la relación de flujo (L/G), la carga de CO₂ en el solvente fresco y la temperatura y composición del gas, entre otras.

Diversos autores han analizado la influencia del inter-enfriamiento en la capacidad de absorción (Sachde y Rochelle (2013), Plaza (2012), Karimi et al. (2011), entre otros). Estos autores emplean herramientas de simulación comerciales para representar el proceso en forma rigurosa. Sachde y Rochelle (2013)

analizaron dos casos extremos, la columna operando en forma adiabática y la columna operando en forma isotérmica. Plaza (2012), asumió que el inter-enfriamiento se realiza en el centro de la columna y el solvente (piperazina y monoetanolamina) es enfriado hasta la temperatura de entrada. Karimi et al. (2011), analizaron la mejor posición para la refrigeración intermedia considerando dos tipos de solvente: monoetanolamina y dietanolamina. Los autores concluyen que la mejor ubicación para la refrigeración, basada en la minimización de requerimiento de energía por kg de CO₂ capturado, es de aproximadamente 1/4 al 1/5 de la altura de la columna (desde el fondo).

Para el desarrollo de modelos de optimización rigurosos y detallados del proceso de absorción química con aminas que puedan utilizarse para abordar la síntesis y el diseño de los equipos de proceso, principalmente columnas de absorción/desorción, es imprescindible contar con restricciones que representen de manera fiable las propiedades físico-químicas, el equilibrio de fases y el fenómeno de transferencia de materia con reacción química. Es sabido que existe una fuerte relación de compromiso entre la rigurosidad del modelo y el esfuerzo computacional empleado para su resolución, en especial si se aspira optimizar todas las variables de proceso en forma simultánea.

Este trabajo presenta un modelo matemático de optimización, determinístico y no-convexo, que permite establecer la cantidad mínima de solvente fresco que alimenta una columna de absorción reactiva de CO₂ en el sistema CO₂-Pz-H₂O-N₂-O₂ para alcanzar un nivel de captura de CO₂ de 90%. Se obtienen perfiles internos de composición, flujo y temperatura óptimos y se analiza la influencia del inter-enfriamiento del solvente en el comportamiento de la columna. El modelo fue derivado bajo ciertas

hipótesis simplificadoras e implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System) y se empleó CONOPT como resolvidor del sistema NLP resultante. El modelo propuesto será utilizado como base para derivar un modelo más general que permita determinar el diseño óptimo de una columna de absorción/desorción. Más aún, las soluciones que se obtengan a partir del modelo propuesto en este trabajo serán utilizadas como valores iniciales para resolver el modelo más complejo y poder asegurar su convergencia.

METODOLOGÍA

Descripción del Modelo Matemático

En la Figura 1 se presenta el esquema de referencia empleado para el modelado de la columna de absorción con enfriamiento intermedio. Las corrientes L1 y L10 corresponden a la solución de amina fresca y enriquecida en CO₂, respectivamente, mientras que las corrientes G1 y G10 representan el flujo de gas que ingresa por el fondo y que sale por el tope de la columna.

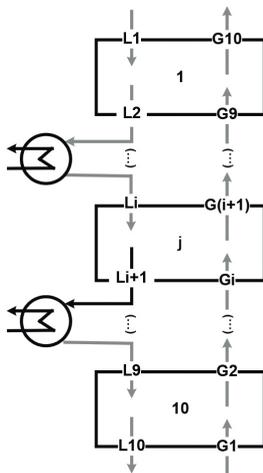


Figura 1. Esquema para el modelado de la columna de absorción.

Cada corriente está caracterizada por la concentración de cada especie (CO₂, N₂, O₂, H₂O y Pz), expresada en fracción molar (y_j, x_j), temperatura (T, K), presión (P, kPa) y flujo (G o L, kmol/s).

Las corrientes internas se definen con el objetivo de obtener perfiles de concentración, temperatura y flujo a lo largo de la columna.

El modelo, conformado por balances de materia y energía así como expresiones de equilibrio de fases y propiedades físico-químicas, se desarrolla en base al siguiente conjunto de hipótesis:

- La caída de presión a través de la columna se asume despreciable.
- Cada etapa se considera en mezcla completa.
- Comportamiento ideal de las fases gaseosa y líquida. Si bien la fase líquida presenta un fuerte comportamiento no ideal, se emplea una correlación semi-empírica para la determinación de la presión parcial de CO₂ en equilibrio, por lo que se asume apropiada para representar, como una primera aproximación, el comportamiento del sistema.
- Las propiedades de la Pz, N₂ y O₂ en solución acuosa se asumen iguales a la del agua pura.

Las Ecuaciones (1) a (8) indican los balances de materia y energía y las Ecuaciones (9) a (15) representan las expresiones del equilibrio de fases.

$$L_j + G_j = L_{j+1} + G_{j+1} \tag{1}$$

$$L_j \cdot x_{ij} + G_j \cdot y_{ij} = L_{j+1} \cdot x_{i,j+1} + G_{j+1} \cdot y_{i,j+1} \tag{2}$$

$$\sum_j y_{ij} = 1 \quad j = N_2, O_2, Pz, CO_2, H_2O \tag{3}$$

$$\sum_j x_{ij} = 1 \quad j = N_2, O_2, Pz, CO_2, H_2O \tag{4}$$

$$H_j^L + H_j^G + Q_j = H_{j+1}^L + H_{j+1}^G \tag{5}$$

$$H_i^G = \left(\sum_{j=1}^5 \int_{298.15}^T C_{p_{ij}}^G(T_i) \cdot y_{ij} \cdot dT + \lambda_{H_2O} \cdot y_{iH_2O} + \lambda_{iPz} \cdot y_{iPz} + \Delta H_{Rxi}^{CO_2} \cdot y_{iCO_2} \right) \cdot G_i \quad (6)$$

$$H_i^L = \left(\sum_{j=1}^5 \int_{298.15}^T C_{p_{ij}}^L(T_i) \cdot x_{ij}^L \cdot dT \right) L_i \quad (7)$$

$$C_{p_{ij}}^{L \circ G} = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2 + A_4 \cdot T^3 + A_5 \cdot T^4 \quad (8)$$

Donde los supraíndices L y G se refieren a las corrientes líquida y gaseosa, respectivamente. H es a la entalpía de cada corriente (i). La entalpía de la fase gaseosa contempla el calor sensible (primer término), el calor latente de vaporización (λ , kJ/mol) de agua y amina y el calor de reacción de CO₂ ($\Delta H_{Rxi}^{CO_2}$ kJ/mol). Se introduce un término (Q) que representa el inter-enfriamiento de la corriente con el objeto de reducir la temperatura dentro de la columna y analizar el efecto que produce la refrigeración intermedia en el comportamiento de la misma.

El calor específico (C_p_{ij}, kJ/mol) se determina según su temperatura (T, K) de acuerdo a la funcionalidad mostrada en las Ecuación (8).

El sistema Pz-CO₂-H₂O es un sistema muy complejo en el que se involucra reacción química, equilibrio de fases y transferencia de materia (Etemad et al. (2015)). Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, el solvente contiene entre 8 y 9 compuestos iónicos y moleculares. Debido a la elevada no idealidad del sistema es conveniente desarrollar modelos de equilibrio líquido vapor basados en la determinación de coeficientes de actividad. Sin embargo, dada su complejidad, en este trabajo se emplea una expresión semi-empírica que permite determinar la presión parcial de CO₂ en soluciones acuosas de aminas. Los coeficientes de la Ecuación (13), propuesta por Xu y Rochelle (2011), se determinan por el método de los mínimos cuadrados a partir de datos experimentales de presión parcial de CO₂ a distintas concentraciones y temperaturas extraídos de distintas fuentes (Derks et al. (2005),

Nguyen et al. (2010), Xu y Rochelle (2011), Dash et al. (2011), Ermatchkov et al. (2011), Dugas y Rochelle (2009), Hilliard (2008), Bishnoi y Rochelle (2011), Frailie et al. (2011) y Kadiwala et al. (2010)). Por otra parte, el calor de reacción se determina aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz a la Ecuación (13).

$$P = \sum_j p_j \quad (9)$$

$$x_{ij} \cdot p_{ij}^o(T_i) = P_i \cdot y_{eji} \quad (10)$$

$$y_{ji} = (y_{eji} - y_{ji-1}) \cdot EM_{ji} + y_{ji-1} \quad (11)$$

$$\ln(p_{ij}^o) = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^{A_4} + A_5 \cdot \ln(T) + \frac{A_6}{T + A_7} \quad (12)$$

$$\ln(p_{iCO_2}^o) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \cdot \alpha_i + A_4 \cdot \alpha_i^2 + A_5 \frac{\alpha_i}{T} + A_6 \cdot \frac{\alpha_i^2}{T} \quad (13)$$

$$\Delta H_{Rxi}^{CO_2} = -R \left(\frac{d(\ln(p))}{d(1/T)} \right) = -R (A_2 + A_5 \alpha_i + A_6 \cdot \alpha_i^2) \quad (14)$$

$$\alpha_i = \frac{x_{CO_2,i}}{2 \cdot x_{Pz,i}} \quad (15)$$

$P_{i,ji}$ y P_{ji}^o son las presiones totales (kPa), parciales (kPa) y de equilibrio (kPa) para cada componente j en la corriente i, mientras que la eficiencia de Murphee (EM, adimensional) se introduce como factor de corrección de la desviación de la composición de equilibrio verdadera (Y_{ji}) con respecto al valor en el equilibrio teórico (Y_{eji}).

La cantidad de CO₂ contenida en la solución es caracterizada por la variable "carga de CO₂" y se define como la relación entre la cantidad de CO₂ y la alcalinidad total de la solución (Ecuación (14)). Esta última es igual al doble de la cantidad de Pz presente en la solución, ya que esta amina presenta dos hidrógenos activos.

Finalmente, se define el nivel de captura (NC, %) mediante la Ecuación (16) el cual relaciona la cantidad

de CO2 presente en la corriente gaseosa que abandona la columna por el tope y la cantidad de CO2 contenida en los gases de combustión exhaustos que ingresan por la parte inferior.

$$NC = 100 \cdot (G_{10,CO_2} - G_{1,CO_2}) / G_{10,CO_2} \quad (16)$$

Los coeficientes empleados en las restricciones anteriores se listan en la Tabla 1.

El modelo matemático completo involucra 892 ecuaciones y 679 variables (restricciones de igualdad y de desigualdad) y fue implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System). Se empleó el algoritmo de gradiente reducido generalizado (CONOPT) como resolvidor local. El tiempo de cómputo empleado es de alrededor de 0.84 segundos (dependiendo el caso).

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	Fuente
$Cp_{H_2O}^g$	32.2	1.92E-03	1.06E-05	-3.60E-09	0	-	
$Cp_{CO_2}^g$	19.1	7.34E-02	-5.60E-05	1.72E-08	0	-	
$Cp_{N_2}^g$	31.15	-1.36E-02	2.68E-05	-	-1.168E-08	-	Greer (2008)
$Cp_{O_2}^g$	28.11	-3.68E-06	1.75E-05	-	1.065E-08	-	
$Cp_{H_2O}^l$	276370	-2090.1	8.125	-0.014116	9.370E-06	-	
$\rho_{CO_2}^g / \rho_{H_2O}^g$	1.52E+01	-6.29E+03	7.93E+01	-1.38E+02	-2.41E+04	5.41E+04	Este trabajo
$\rho_{H_2O}^g$	73.649	0	4.17E-06	2	-7.3037	-7258.2	
$\rho_{CO_2}^l$	51.25	0	3.00E-02	1	-6.44	-1200.2	Kadiwala et al. (2010)
$\rho_{N_2}^g$	58.282	0	4.41E-02	1	-8.3144	-1084.1	
$\rho_{O_2}^g$	70.503	0	5.21E-18	6	-6.6461	-7914.5	

Tabla 1. Coeficientes empleados en las Ecuaciones (8), (12) – (14).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación de los Resultados del Modelo con Datos Experimentales

La presión parcial de CO2 en el sistema Pz-CO2-H2O-N2-O2 se determina como una función de la carga de CO2 en el solvente fresco y la temperatura, según se indica en la Ecuación 13. Los valores de los coeficientes (listados en la Tabla 1) se obtienen a partir del

ajuste de datos experimentales empleando el método de los mínimos cuadrados y considerando un 95% de confianza. Se obtuvo una regresión con un desvío medio absoluto de 1.8186% y R2=0.9964. El calor de absorción se deriva de la ecuación anterior y los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados por otros autores, según se resume en la Tabla 2.

Fuente	Calor de reacción (kJ/mol CO ₂)	Carga de CO ₂ (α)
Este trabajo*	40.4-69.9	0.12-0.5
Xu y Rochelle (2011)*	48.13-85.9	0.12-0.5
Frailie et al. (2011)**	50.1-81.9	0.25-0.45
Hilliard et al. (2008)**	42.3-77.6	0.12-0.5

* Calculado, ** Experimental

Tabla 2. Comparación de los valores de calor de reacción calculados y experimentales.

Se consideraron los siguientes rangos para seleccionar los datos experimentales reportados por diversas fuentes: 0.15 ≤ α [mol/mol de alcalinidad] ≤ 0.55, 298 ≤ T [K] ≤ 425 y concentraciones de Pz ≥ 1 m. Estas condiciones corresponden a rangos típicos de operación en el proceso de absorción.

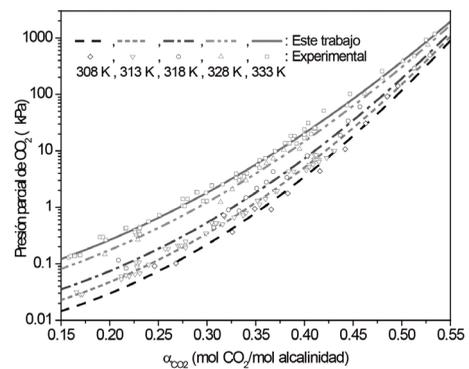


Figura 2. Comparación de la presión parcial de CO₂ estimada frente a datos experimentales.

En la Figura 2 se comparan los valores de presión parcial de CO2 calculados con datos experimentales a diferentes temperaturas. Es posible observar que los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente

con los valores medidos. De esta manera, dicha correlación es empleada para el desarrollo del modelo de equilibrio de la columna de absorción.

Como se mencionó en párrafos anteriores, uno de los objetivos propuestos en este trabajo es el desarrollo e implementación de un modelo fenomenológico que describa los perfiles de composición, flujo y temperatura a lo largo de la columna de absorción y comparar los resultados del modelo con aquéllos obtenidos en forma experimental. Para ello, el modelo propuesto es empleado como simulador. Es decir, se fijan las variables de entrada de manera tal que el sistema no tenga grados de libertad. Los valores empleados dependen de cada caso y se resumen en la Tabla 3 y en las Figuras 3 y 4.

Campaña	Noviembre 1999	Septiembre 2010
Pz (m)	5,8,9	7,3-8,4
Flujo de gas* (kmol/s)	5	5
Temperatura de gas/ solvente (K)	313	313
Composición del gas (fracción molar)	2,8, 4,9, 7, 2,8	2,8, 4, 5, 6,4
CO ₂ / N ₂ * / O ₂ * / H ₂ O*	0,126/ 0,751/ 0,049/ 0,074	
Inter-enfriamiento	No	Si/No

Tabla 3. Condiciones de operación para la comparación con datos experimentales

En las Figuras 3 y 4 se presentan los perfiles de temperatura a lo largo de la columna para diferentes concentraciones de solvente (4, 7, 8 y 9 m) y diferentes relaciones de flujo (L/G).

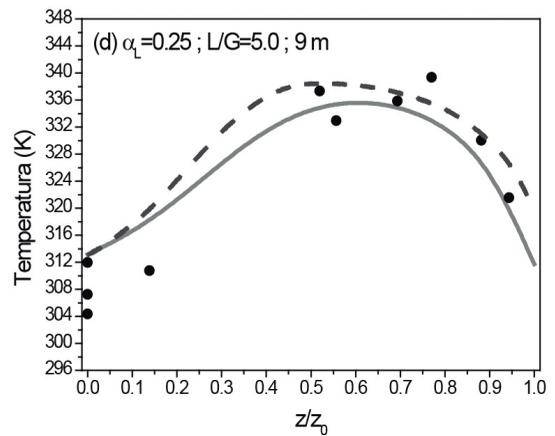
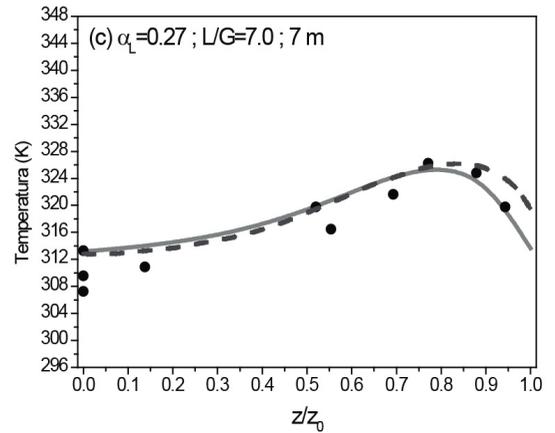
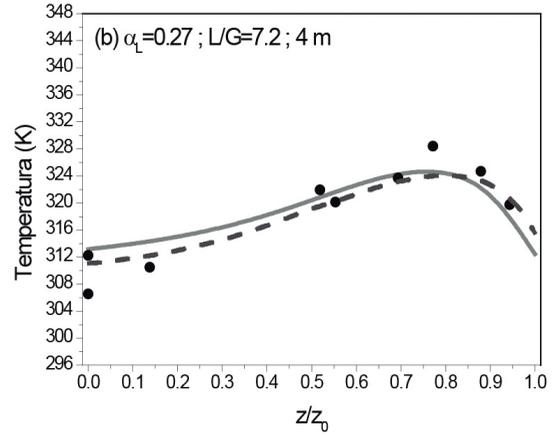
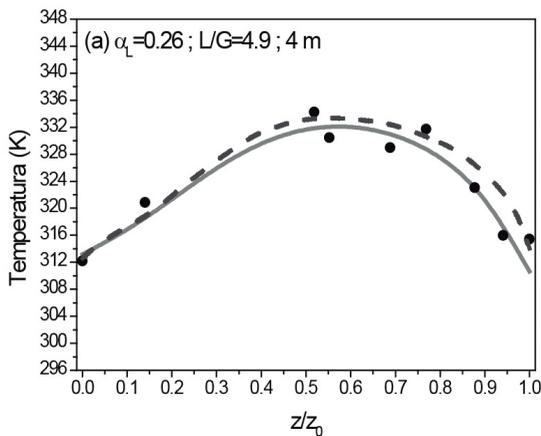


Figura 3. Comparación de perfiles de temperatura con los resultados y datos reportados en Plaza (2012) Campaña Noviembre de 1999.

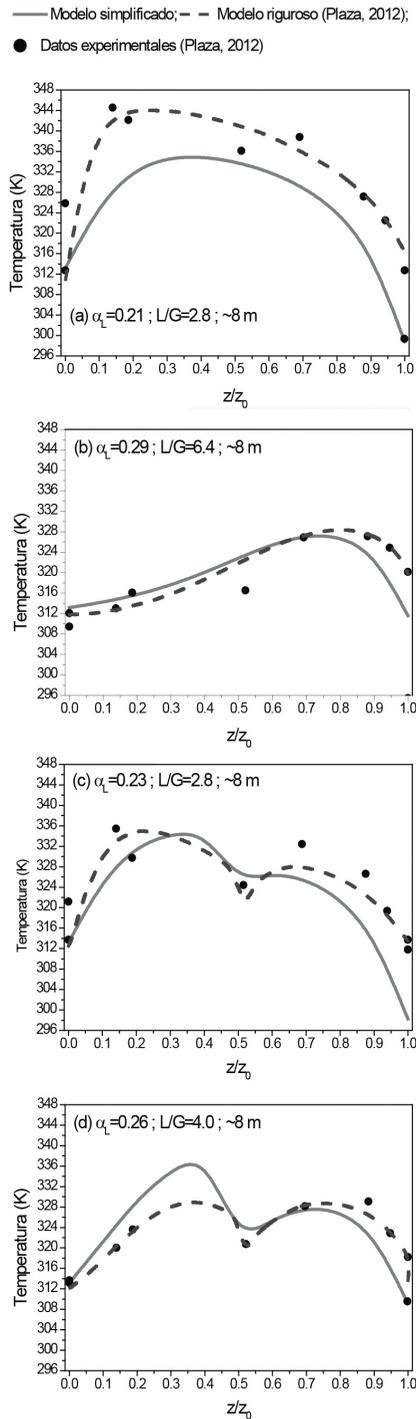


Figura 4. Comparación de perfiles de temperatura con los resultados y datos reportados en Plaza (2012) Campaña Septiembre de 2010

Se considera tanto el caso de columnas que operan adiabáticamente (Fig. 3, 4 (a), 4 (b)) como con refrigeración en el centro de la misma, esto es en $z/z_0=0.5$ (Fig. 4(c) y 3(d)). Los perfiles se comparan con datos de planta piloto reportados por Plaza (2012) para las diferentes configuraciones. Este autor presenta además, un modelo riguroso de transferencia de materia con reacción química y sus resultados se representan en las Figuras.

Se observa que en la mayoría de los casos los perfiles internos de temperatura se ajustan de manera aceptable tanto a las mediciones de planta piloto como a los resultados del modelo riguroso.

Optimización de las Condiciones de Operación

El problema de optimización propuesto puede definirse de la siguiente manera. Dadas las condiciones de entrada (Tabla 4), el objetivo es determinar las condiciones óptimas de operación con el objeto de maximizar la relación entre el flujo de CO_2 que sale por el fondo de la columna ($L_{10 CO_2}$) y el flujo de solvente fresco que la alimenta (L_1), según se indica en la Ecuación 17. De esta manera, los perfiles internos de temperatura, composición y flujos son optimizados simultáneamente.

$$FO: \max \frac{L_{10 CO_2}}{L_1} \quad (17)$$

Los casos de optimización tienen como máximo un nivel de captura (NC) de 90% que, como es de esperar, es alcanzado en todos los casos considerados. El mismo comportamiento es observado con la temperatura de entrada de solvente, la cual tiene un valor mínimo de 313 K. Se emplea una solución 8 m de piperazina y se definen diferentes cargas de CO_2 ($0.16 \leq \alpha_L \leq 0.34$).

Flujo de gas (kmol/s)	5
Temperatura de gas (K)	313
Presión (kPa)	101.3
Composición del gas (fracción molar)	
CO ₂ / N ₂ / O ₂ / H ₂ O	0.126 / 0.751 / 0.049 / 0.074
Inter-enfriamiento	No/ Si
Carga de CO ₂	0.16-0.34
Temperatura de solvente (K)	Variable de optimización
L/G (mol/mol)	Variable de optimización
Nivel de captura	Variable de optimización

Tabla 4. Condiciones de entrada.

Se evalúa influencia de la refrigeración intermedia de solvente respecto a una columna que opera adiabáticamente (sin inter-enfriamiento). Los puntos de máxima temperatura son seleccionados como puntos para la refrigeración.

En la Figura 5 se presentan tanto los valores óptimos de la función objetivo (FO) como el flujo de solvente fresco que alimenta la columna (L₁), y el flujo de salida CO₂ en el líquido (L_{10,CO2}) para diferentes cargas de CO₂ (αL).

El flujo de solvente es mínimo para αL=0.22 mientras que la cantidad de CO₂ en el solvente se incrementa a medida que aumenta αL. Así, es posible observar un valor máximo de la función objetivo en αL≈0.28. Por otra parte, es posible observar que para columnas que operen a baja carga de CO₂ (αL<0.28) no se requiere inter-enfriamiento para disminuir el efecto de la reducción de transferencia de materia (y/o capacidad del solvente) en las zonas de temperatura máxima mientras que para αL>0.28 la refrigeración intermedia es beneficiosa.

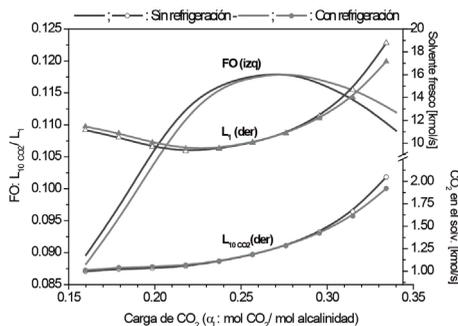


Figura 5. Función objetivo y flujos para distintas cargas de CO₂.

Finalmente, en las Figura 6 a 8 se muestran los perfiles internos óptimos de temperatura y flujo de CO₂ en la corriente gaseosa para tres valores de αL (0.16, 0.28 y 0.34). Queda claro que los máximos de temperatura cuando la columna opera adiabáticamente se encuentran entre 1/2 y 3/4 de la altura de la columna (medida desde el fondo). En esta zona se refrigera el solvente a 313 K y se modifican tanto los perfiles de temperatura como de flujo para maximizar la FO.

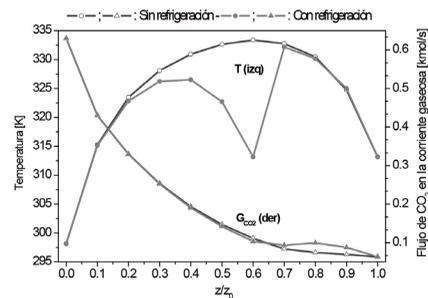


Figura 6. Perfiles de temperatura y flujo para αL=0.16.

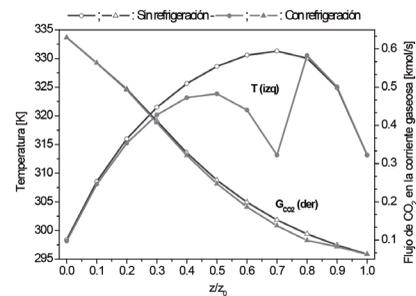


Figura 7. Perfiles de temperatura y flujo para αL=0.28.

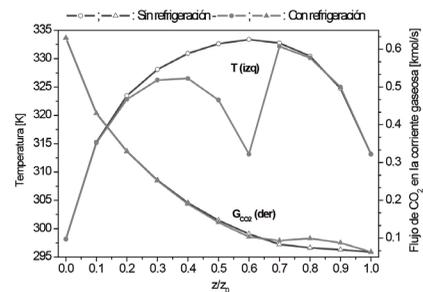


Figura 8. Perfiles de temperatura y flujo para αL=0.34.

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de equilibrio de una columna de absorción de CO₂ empleando soluciones concentradas de piperazina como solvente. Los resultados del modelo fueron comparados satisfactoriamente con datos experimentales. Por otra parte se analizó la influencia del enfriamiento intermedio de la corriente líquida en las etapas donde se observaron los valores máximos de temperatura cuando la columna opera adiabáticamente.

Se optimizó la relación entre el flujo de CO₂ en la corriente líquida y el flujo de solvente fresco que alimenta la columna de absorción. Se además obtienen los perfiles óptimos de temperatura y composición a lo largo de la columna.

El modelo propuesto será utilizado como base para derivar un modelo más general que permita determinar el diseño óptimo de una columna de absorción/desorción. Más aún, las soluciones que se obtengan a partir del modelo propuesto en este trabajo serán utilizadas como valores iniciales para resolver el modelo más complejo y poder asegurar su convergencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo desean agradecer a CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas), y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario por el apoyo financiero recibido.

REFERENCIAS

- Bishnoi, S., Rochelle, G. (2000). *Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility*. *Chemical Engineering Science*, 55, 5531-5543.
- Dash, S., Samanta, A., Samanta, A., Bandyopadhyay, S. (2011). *Vapour Liquid Equilibria of Carbon Dioxide in Dilute and Concentrated Aqueous Solutions of Piperazine at Low to High Pressure*. *Fluid Phase Equilibria*, 300, 145-154.
- Derks, P., Dijkstra, H., Hogendoorn, J., Versteeg, G. (2005). *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Piperazine Solutions*. *AIChE Journal*, 51(8), 2311-2327.
- Dugas, R., Rochelle, G. (2009). *Absorption and Desorption Rates of Carbon Dioxide with Monoethanolamine and Piperazine*. *Energy Procedia*, 1, 1163-1169.
- Etemad, E., Ghaemi, A., Shirvani, M. (2015). *Rigorous Correlation for CO₂ Mass Transfer Flux in Reactive Absorption Processes*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 42, 288-298.
- Ermatchkov, V., Pérez-Salado Kamps, A., Speyer, D., Maurer, G. (2011) *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Piperazine in the Low Gas Loading Region*. *Fluid Phase Equilibria*, 302, 338-346.
- Frailie, P., Plaza, J., Van Wagener, D., Rochelle, G. (2011) *Modeling Piperazine Thermodynamics*. *Energy Procedia*, 4, 35-42.
- Greer, T. *Modeling and simulation of post combustion CO₂ capturing*. Ph. D. Thesis, Telemark University College, Faculty of Technology, Porsgrunn, Norway, 2008.
- Hilliard, M. (2008). *A Predictive Thermodynamic Model for an Aqueous Blend of Potassium Carbonate, Piperazine, and Monoethanolamine for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas*. PhD Thesis, The University of Texas at Austin.
- Kadiwala, S., Rayer, A., Henni, A. (2010) *High Pressure Solubility of Carbon Dioxide (CO₂) in Aqueous Piperazine Solutions*. *Fluid Phase Equilibria*, 292, 20-28.
- Karimi, M., Hillestad, M., Svendsen, H., (2011) *Investigation of intercooling effect in CO₂ capture energy consumption*. *Energy Procedia*, 4, 1601-1607.
- Nguyen, T., Hilliard, M., Rochelle, G. (2010). *Amine Volatility in CO₂ Capture*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 707-715.
- Plaza, J., *Modeling of Carbon Dioxide Absorption using Aqueous Monoethanolamine, Piperazine and Promoted Potassium Carbonate*. PhD Dissertation, The University of Texas at Austin: Austin, 2012.
- Sachde, D., Chen, E., Rochelle, G. (2013). *Modeling Pilot Plant Performance of an Absorber with Aqueous Piperazine*. *Energy Procedia*, 37, 1987-2001.
- Xu, Q. y Rochelle, G. (2011) *Total Pressure and CO₂ Solubility at High Temperature in Aqueous Amines*. *Energy Procedia*, 4, 117-124.