

حلالیت دی‌اکسید کربن در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات در فشار بالا

مجتبی میرزائی^{۱*}، فائزه عظیمی^۲، بابک مختارانی^۳ و علی شریفی^۴

۱. استادیار شیمی کاربردی، پژوهشکده فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۳. استاد مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۴. دانشیار شیمی آلی، پژوهشکده فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: خرداد ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲

 10.30495/JACR.2023.1978683.2092

چکیده

داده‌های تجربی حلالیت CO_2 در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات $[Bmim][NO_3]$ در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس و فشار تا ۴/۶۰ مگاپاسکال به دست آمد. فرایند جذب در یک واکنشگاه ناپیوسته دو جداره از جنس فولاد زنگ‌نزن با قابلیت عملیاتی تحمل فشار تا ۱۰ مگاپاسکال مجهز به همزن مکانیکی، حسگرهای فشار و دما، مطالعه شد. با شروع فرایند بر جذب گاز CO_2 ، فشار داخل واکنشگاه شروع به افت کرد. نقطه تعادل زمانی انتخاب شد که طی ۱۵ دقیقه کاهش فشاری مشاهده نمی‌شد. یافته‌ها نشان داد با افزایش فشار و کاهش دما، حلالیت CO_2 در مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ افزایش یافت. با وارد کردن نقاط تعادلی به دست آمده از آزمایش‌ها در معادله حالت اسپن-واگنر، حجم مولی و فوگاسیته محاسبه شد که برای به دست آوردن ثابت‌های قانون هنری در فشار صفر CO_2 (K^0_{H,CO_2}) در مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ به کار گرفته شدند.

واژه‌های کلیدی: بر جذب کربن دی‌اکسید، مایع یونی بر پایه ایمیدازولیم، ثابت قانون هنری.

مقدمه

۳۹۰ ppm رسیده است [۱]. برپایه آمار سال ۲۰۲۲ کربن دی‌اکسید با سهم بالغ بر ۶۵ درصد به‌عنوان اصلی‌ترین عامل پدیده گلخانه‌ای شناخته شد که در آن نیروگاه‌ها ۳۹/۳۰ درصد، صنعت ۲۸/۹۰ درصد، حمل و نقل ۲۱/۹۰ درصد و بخش خانگی ۹/۹۰ درصد در تولید کربن دی‌اکسید سهم داشتند [۲]. حذف گاز کربن دی‌اکسید نه تنها از دید زیست‌محیطی بلکه در صنعت

افزایش غلظت کربن دی‌اکسید در اتمسفر و ارتباط آن با اثرات گلخانه‌ای بحث‌های زیادی را در سراسر جهان در راستای کاهش انتشار آن و سایر گازهای گلخانه‌ای ایجاد کرده است. انتشار کربن دی‌اکسید از زمان انقلاب صنعتی آغاز شد به طوری که امروزه غلظت آن از ۲۸۰ ppm پیش از انقلاب صنعتی به

۱۰]. استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان یک حلال جایگزین در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مایع‌های یونی نمک‌های مذابی هستند که نقاط ذوب نزدیک و یا کمتر از دمای اتاق دارند. یکی از مهم‌ترین دلایلی که موجب توجه به مایع‌های یونی شده است، فشار بخار ناچیز و در نتیجه غیرفرار بودن آن‌ها است. این ویژگی مهم و همچنین، قابلیت حل کردن بسیاری از مواد آلی، غیرآلی، قطبی و غیرقطبی موجب شده که مایع‌های یونی به‌عنوان یک حلال پاک برای استفاده در فرایندهای جداسازی مانند فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی، استفاده شوند. پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهند که حلالیت کربن دی‌اکسید در مایع‌های یونی چشمگیر است. از طرف دیگر مایع‌های یونی می‌توانند معایب استفاده از حلال‌های آلی فرار را از بین ببرند، به این ترتیب که مایع‌های یونی به دلیل غیرفرار بودن وارد جریان گاز یا هوای اطراف نمی‌شوند، در نتیجه در طول عملیات، مایع یونی به هدر نرفته و موجب آلودگی جریان گاز و محیط زیست نمی‌شود. همچنین، بازیافت مایع یونی و جداسازی گازهای جذب‌شده از آن نیز به راحتی و با یک عملیات تقطیر یا تبخیر ساده انجام می‌پذیرد [۱۱ تا ۱۳]. برای استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان حلال در فرایندهای جداسازی گاز می‌بایست رفتار فازی سامانه کربن دی‌اکسید-مایع یونی را مطالعه کرد.

با توجه به توضیحات ارائه‌شده در راستای کارهای پیشین [۱۴ تا ۱۶]، در این پژوهش، رفتار فازی کربن دی‌اکسید-مایع یونی در شرایط دمایی و فشاری بالا برای اندازه‌گیری مقدار حلالیت گاز کربن دی‌اکسید در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم نیترات ($[Bmim][NO_3]$) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ در آزمایشگاه پژوهشی سنتز و کاربرد مایع‌های یونی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی

نیز در فرایندهایی مانند تولید آمونیاک، تولید هیدروژن و شیرین‌سازی گاز طبیعی اهمیت زیادی دارد [۳]. از طرفی گاز طبیعی یکی از حامل‌های مهم انرژی است که ۷۰ تا ۹۰ درصد آن را متان تشکیل می‌دهد [۴]. کربن دی‌اکسید یکی از اجزای هیدروکربنی است که نقش مهمی در تعیین کیفیت و قیمت گاز طبیعی دارد. وجود کربن دی‌اکسید ارزش گرمایی گاز طبیعی را پایین آورده و نه تنها موجب ترش شدن آن می‌شود بلکه خوردگی خطوط لوله و تجهیزات به‌کاررفته در فراوری گاز طبیعی را نیز موجب می‌شود [۵]. کربن دی‌اکسید به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک ماده خام شیمیایی در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنایع پتروشیمی، صنایع غذایی و در مصالح ساختمانی به‌کار می‌رود. از این رو حذف و ذخیره سازی آن از گازهای به‌دست‌آمده از احتراق و همچنین، گاز طبیعی لازم به-نظر می‌رسد [۶].

روش‌های متفاوتی برای جذب و جداسازی کربن دی‌اکسید وجود دارد که برای مثال، می‌توان به فناوری غشایی، غربال مولکولی، جذب سطحی، جذب فیزیکی و شیمیایی با محلول‌های جاذب اشاره کرد [۷ و ۸]. محلول‌های جاذب به دو گروه حلال‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. حلال‌های شیمیایی به‌راحتی می‌توانند غلظت گازهای اسیدی را تا سطح بسیار پایین کاهش دهند. امروزه در میان فناوری‌های گوناگون جذب کربن دی‌اکسید، از جذب شیمیایی با محلول‌های آبی آمین‌دار استفاده می‌شود. شرایط عملیاتی پایدار، واکنش مناسب، ظرفیت بالای جذب و قیمت ارزان‌تر از مزایای این روش است. اما کاربرد این حلال‌های آلی معایبی را نیز دربردارد که برای مثال، می‌توان به پایداری گرمایی پایین، نگهداری پیوسته تجهیزات به دلیل خوردگی بالا، انتقال آب به جریان گاز طی مرحله دفع گاز، تخریب آمین به‌علت خوردگی ایجادشده با فراورده‌ها و فراریت بالا که موجب اتلاف مقداری از حلال و ورود آن به جریان گاز یا هوای اطراف می‌شود و نیز انرژی زیادی که برای احیای حلال لازم است، اشاره کرد [۹ و

اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت جذب گاز، واکنشگاه حجم ثابت مدل R-201 ساخت شرکت کره‌ای Reaction Engineering به‌کارگرفته شد (شکل ۱). جنس همه اجزا از فولاد پادزنگ شماره ۳۱۶ ال (316 L) بود. این واکنشگاه دارای یک همزن با دور قابل تنظیم، شیر ورودی و خروجی گاز، شیر اتصال به پمپ خلأ، و شیر تخلیه مایع از قسمت تحتانی است که بر آن یک حسگر فشار Keller-X33 نصب شده بود. گستره کارکرد این حسگر از صفر تا ۴ مگاپاسکال و دقت اندازه‌گیری آن ۱ درصد مقیاس کل خروجی بود. نمودار تغییرهای فشار برحسب زمان به کمک نرم‌افزار ویژه‌ای بر رایانه قابل مشاهده بود. برای تنظیم دمای حمام، گردش‌دهنده^۲ Julabo مدل FP50 به‌کارگرفته شد. این گردش‌دهنده مجهز به یک حسگر بسیار دقیق دمایی Pt-100 است که دما را با دقت ± 0.01 درجه سلسیوس تنظیم می‌کند. برای خارج کردن هوای داخل واکنشگاه و ایجاد خلأ در آن، پمپ خلأ EDWARDS مدل E2M2 به‌کارگرفته شد.



شکل ۱ واکنشگاه استفاده‌شده در این پژوهش

ایران با خلوص ۹۸ درصد سنتز شده بود. واکنشگرهای شیمیایی، حلال‌های آلی و گاز کربن دی‌اکسید از شرکت‌های تجاری مندرج در جدول ۱ تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

جدول ۱ گازها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

شرکت فروشنده	درصد خلوص	ماده شیمیایی	
		فرمول	نام
سیگما-آلدریج	۹۹	C ₄ H ₆ N ₂	۱-متیل ایمیدازول
سیگما-آلدریج	۹۸	C ₄ H ₉ Cl	۱-کلرو بوتان
سیگما-آلدریج	۹۹	AgNO ₃	نقره نیترات
فلوکا	۹۹	NaNO ₃	سدیم نیترات
مرک	۹۹	P ₂ O ₅	فسفر پنتااکسید
مرک	۹۹	CH ₃ CN	استونیتربیل
فلوکا	۹۹	CH ₃ COOC ₂ H ₅	اتیل استات
مرک	۹۸	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	دی‌اتیل اتر
رهام گاز	۹۹٫۹۵	CO ₂	کربن دی‌اکسید
رهام گاز	۹۹٫۹۵	Ar	آرگون

دستگاه‌ها

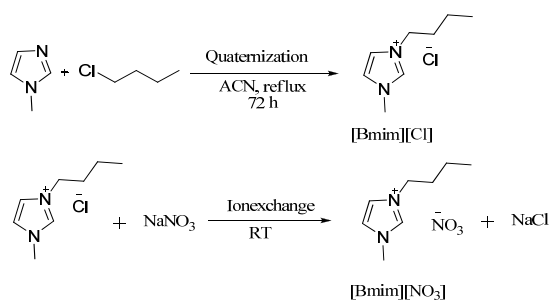
شناسایی مایع‌های یونی سنتز شده با طیف‌سنج ¹HNMR مدل Bruker Advance spectrometer, 500 MHz در حلال D₂O در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. چگالی مایع‌های یونی هم با چگالی‌سنج مدل Anton Paar DEM-5000 با دقت ± 0.00001 گرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. مقدار آب موجود در مایع یونی با دستگاه کارل-فیشر مدل KF-831 Coulometer اندازه‌گیری شد. مقدار کل یون کلرید [Cl⁻] موجود در مایع یونی هم به روش پتانسیومتری با یک الکتروود حساس به یون کلرید متصل به یک pH متر مدل Philips PW 9420 محاسبه شد. مقدار رطوبت موجود در جریان‌های گازی با حسگر جذب رطوبت مدل VAISALA HMP63

1. Nuclear Magnetic Resonance

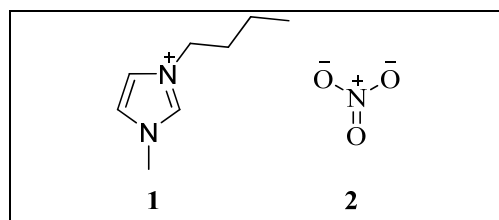
2. Circulator

در شکل ۲ ساختار مولکولی مایع یونی [Bmim][NO₃]

نشان داده شده است.



شکل ۳ طرحواره سنتز مایع‌های یونی [Bmim][NO₃]



شکل ۲ ساختار شیمیایی مایع‌های یونی استفاده شده: کاتیون

۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم (1) و آنیون نیترات (2)

چگالی مایع یونی سنتز شده در دماهای متفاوت در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲ چگالی مایع یونی سنتز شده [Bmim][NO₃] در دماهای متفاوت

چگالی (g/cm ³)	دما (°C)
۱٫۱۵۷۹۸	۲۰
۱٫۱۵۴۷۷	۲۵
۱٫۱۵۱۶۵	۳۰
۱٫۱۴۷۴۷	۴۰
۱٫۱۳۸۰۰	۵۰
۱٫۱۳۲۰۰	۶۰
۱٫۱۲۷۰۷	۷۰

در جدول ۳ داده‌های طیفی ¹H NMR، مقدار آب و یون کلرید موجود در مایع یونی سنتز شده آورده شده‌اند.

جدول ۳ داده‌های طیفی ¹H NMR، مقدار آب و یون کلرید موجود در مایع یونی [Bmim][NO₃]

¹ H NMR (500 MHz)	[H ₂ O] (ppm)	[Cl] ⁻ (ppm)
(D ₂ O): δ (ppm) 8.71 (1H, s), 7.48 (1H, J = 1.7 Hz, t), 7.43 (1H, J = 1.7 Hz, t), 4.17 (2H, J = 7.2 Hz, t), 3.88 (3H, s), 1.83-1.77 (2H, m), 1.31-1.25 (2H, m), 0.86 (3H, J = 7.4 Hz, t).	۴۰۰	۱۸۰

مایع یونی [Bmim][NO₃] در دو مرحله سنتز شد (شکل ۳). در مرحله اول نمک ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید ([Bmim][Cl]) از برهم‌کنش N-متیل‌ایمیدازول با ۱-کلروپوتان در حال بازروانی سنتز شد [۱۷]. در مرحله دوم بلورهای سفید به‌دست‌آمده در حلال مناسب با نمک سدیم نیترات تبادل آنیونی شد تا فراورده موردنظر با بازده مناسب به‌دست آید [۱۸]. عمده‌ترین ناخالصی در مایع یونی [Bmim][NO₃] یون کلرید [Cl]⁻ ناشی از سدیم کلرید تولیدشده و یا باقی‌مانده نمک اولیه [Bmim][Cl] بود که مقدار دقیق آن‌ها با روش تیتراژ پتانسیومتری با نقره نیترات مشخص شد. در صورت وجود [Cl]⁻، مایع یونی ناخالص در حلال دی‌کلرومتان حل و از ستون شیشه‌ای حاوی جاذب سیلیکا عبور داده می‌شد تا جایی که محلول خروجی از ستون با محلول نقره نیترات نمک نقره کلرید تشکیل ندهد. با اطمینان از خلوص فراورده، حلال با استفاده از تبخیرکن چرخان Rotary (evaporator) حذف و به‌مدت ۳ ساعت در خلأ بالا در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. در پایان فراورده روغنی شکل زرد روشن با خلوص بالای ۹۸ درصد به‌دست آمد.

دو نکته پایه‌ای لازم است. به دلیل فشار بخار بسیار ناچیز مایع یونی، خالص فرض کردن فاز گاز و چشم‌پوشی از تغییرهای حجم مایع یونی در طی آزمایش که در نتیجه حجم مایع یونی ثابت فرض می‌شود. برای به دست آوردن مول گاز جذب شده به وسیله مایع یونی (n_{IL,CO_2})، مقدار مول گاز جذب نشده موجود در فاز گازی بالای مایع یونی (n_{g,CO_2}) از مقدار کل گاز تزریق شده به واکنشگاه (n_{t,CO_2}) کم شد تا مقدار n_{IL,CO_2} به دست آید (معادله ۱).

$$n_{IL,CO_2}(\text{mol}) = n_{t,CO_2} - n_{g,CO_2} \quad (1)$$

حجم فضای خالی بالای مایع یونی (V_g) نیز از تفاوت حجم مایع یونی (V_{IL}) و حجم کل واکنشگاه با معادله ۲ محاسبه شد. حجم مایع یونی نیز از تقسیم جرم مایع یونی داخل واکنشگاه به چگالی مایع یونی در دمای مورد نظر به دست آمد.

$$V_g (\text{ml}) = 169.23 - V_{IL} = 169.23 - M_{IL}/\rho_{IL} \quad (2)$$

برای به دست آوردن مقدار گاز موجود در فاز گازی واکنشگاه (n_{g,CO_2})، معادله حالت اسپن-واگنر تحت نرم افزار ThermoFluids به کار گرفته شد. با استفاده از نرم افزار مذکور برای هر دما و فشار تعادلی، مقدار حجم مولی گاز در فضای بالای مایع یونی (V_m) و نیز مقدار فوگاسیته (f_{CO_2}) به دست آمد. از تقسیم حجم فاز گازی واکنشگاه (V_g) معادله ۳ بر حجم مولی (V_m)، تعداد مول‌های کربن دی‌اکسید جذب نشده موجود در فاز گازی (n_{g,CO_2}) و در نهایت با استفاده از معادله ۱ مقدار n_{IL,CO_2} به دست آمد.

$$n_{g,CO_2} = V_g/V_m \quad (3)$$

با استفاده از تعداد مول‌های CO_2 حل شده در فاز مایع یونی (n_{IL,CO_2}) و نیز جرم مایع یونی استفاده شده (M_{IL})، مولالیته یا تعداد مول گاز حل شده در ۱۰۰۰ گرم مایع یونی (m_{CO_2}) (mol.kg^{-1}) محاسبه شد (معادله ۴). کسر مولی CO_2 در مایع یونی با معادله ۵ به دست آمد.

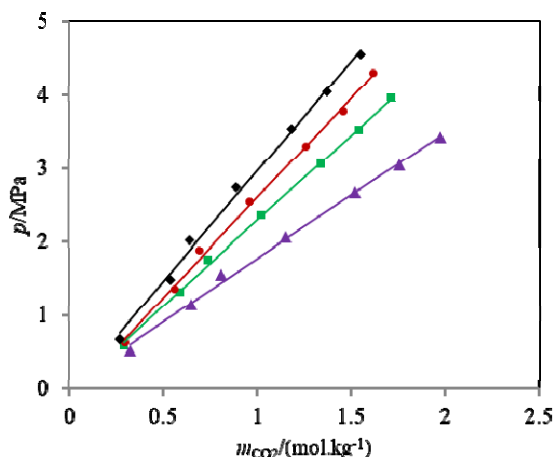
سامانه به کاررفته در این پژوهش شبیه سامانه به کار گرفته شده در کار پیشین بود [۱۵]. عملکرد این سامانه بر مبنای روش افت فشار بود. پیش از شروع فرایند جذب، حجم کل واکنشگاه محاسبه شد. به همین منظور در ابتدا جداره داخلی واکنشگاه با استون شسته و درون حمام آبی قرار داده شد که دمای آن با سامانه گردش‌دهنده تنظیم می‌شد. حجم کل واکنشگاه نیز با انجام واسنجی با گاز آرگون تعیین شد. حجم کل به دست آمده ۱۶۹/۲۳ میلی‌لیتر بود. در شروع آزمایش‌ها مقدار ۵۰ گرم از مایع یونی که به مدت ۴ ساعت تحت خلأ در دمای ۷۰ درجه ساسیوس گرم شده بود را با ترازوی دیجیتال kern با دقت ± 0.001 گرم وزن و به واکنشگاه تزریق شد. پس از ایجاد خلأ در واکنشگاه، شیر ورودی گاز به واکنشگاه را باز شد تا گاز از یک سیلندر حدواسط ۵۰۰ میلی‌لیتری که در دما و فشار معین قرار داشت به داخل راکتور تزریق شود. مقدار گاز تزریق شده به واکنشگاه با در نظر گرفتن مقدار کاهش فشار سیلندر میانی و با معادله حالت اسپن-واگنر [۱۹] محاسبه شد. پس از پایان تزریق گاز به واکنشگاه، همزن با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه شروع به چرخش کرد و گاز تزریقی در داخل واکنشگاه در تماس مستقیم با محلول جاذب قرار گرفت و فرایند جذب آغاز شد. با شروع فرایند جذب، فشار داخل واکنشگاه کاهش یافت. نقطه تعادل زمانی به دست می‌آید که طی کمینه ۱۵ دقیقه کاهش فشاری مشاهده نشود. برای به دست آوردن نقاط جدید تعادلی و ادامه آن تا فشارهای بالاتر، مقدار معین دیگری از کربن دی‌اکسید به داخل سامانه تزریق و فرایند جذب تکرار شد. در نهایت داده‌های تعادلی در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس و فشار بیشینه تا ۴/۶۰ مگاپاسکال به دست آمد.

محاسبه مقدار گاز جذب شده به وسیله $[Bmim][NO_3]$

برای انجام محاسبات کمی به منظور به دست آوردن مقدار گاز جذب شده به وسیله مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ فرض

1. Span-Wagner Equation of State

بررسی نتیجه‌های حلالیت CO₂ در مایع یونی در شکل ۴ نشان می‌دهد که مقدار حلالیت CO₂ در [Bmim][NO₃] با افزایش فشار و کاهش دما افزایش می‌یابد. این روند کاهش حلالیت CO₂ به تقریب در بیشتر مایع‌های یونی به چشم می‌خورد.



شکل ۵ نمودار تغییر فشار کل بالای محلول CO₂ +

[Bmim][NO₃] بر حسب مولالیت CO₂ در دماهای ۲۵ (▲)،

۴۰ (■)، ۵۰ (●) و ۶۰ (◆) درجه سلسیوس

ثابت قانون هنری

قانون هنری^۱ ارتباط و تأثیر فشار و دما را در حلالیت گازها در مایع‌ها بررسی می‌کند. از این‌رو، برای بررسی و مقایسه میزان حلالیت گازها در مایعات از قانون هنری استفاده می‌شود. این قانون بیان می‌کند در یک دمای ثابت، جرم گاز حل‌شده در حجم معینی از یک مایع نسبت مستقیم با فشار جزئی آن گاز بر محلول به‌دست‌آمده دارد، به شرط اینکه گاز به نسبت کم محلول یا رقیق و با حلال واکنش شیمیایی نداشته باشد. بیان ترمودینامیکی بسط‌یافته قانون هنری در حالت تعادل با معادله ۶ نمایش داده می‌شود.

که در آن $K_{H,gas}(T,P)$ ثابت هنری گاز در دمای T و فشار P در مقیاس مولالیت و $a_{gas}(T,m_{gas})$ فعالیت در دما و

$$m_{IL,CO_2} = 1000 \times n_{IL,CO_2}/M_{IL} \text{ (mol}_{CO_2}\text{kg}_{IL}^{-1}) \quad (4)$$

$$x_{IL,CO_2} = n_{IL,CO_2}/(n_{IL,CO_2} + n_{IL}) \quad (5)$$

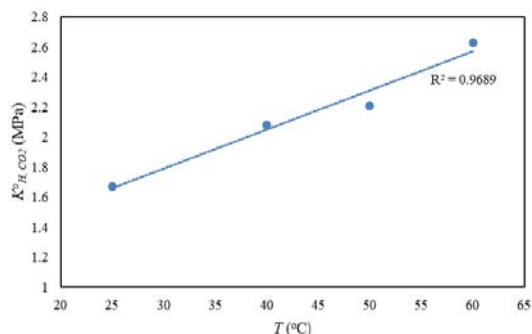
نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از فرایند جذب CO₂ به‌وسیله مایع یونی [Bmim][NO₃] به نمایش در آمده است.

جدول ۴ نتیجه‌های تجربی حلالیت CO₂ در مایع یونی

		[Bmim][NO ₃]		
T (°C)	P (MPa)	m_{CO_2} (mol.kg ⁻¹)	f/m (MPa/(mol.kg ⁻¹))	x_{CO_2}
۲۵	۰٫۵۲۰	۰٫۳۲۵۲	۱٫۵۵۲۵	۰٫۰۶۱۴
	۱٫۱۴۷	۰٫۶۴۹۰	۱٫۷۱۸۶	۰٫۱۱۵۵
	۱٫۵۵۰	۰٫۸۰۴۹	۱٫۸۷۴۷	۰٫۱۳۹۴
	۲٫۰۵۲	۱٫۱۵۰۸	۱٫۷۴۰۵	۰٫۱۸۸۰
	۲٫۶۶۱	۱٫۵۱۹۷	۱٫۷۱۷۴	۰٫۲۳۴۲
	۳٫۰۴۵	۱٫۷۵۸۹	۱٫۷۰۵۳	۰٫۲۶۱۴
	۳٫۴۲۱	۱٫۹۶۸۶	۱٫۷۲۱۱	۰٫۲۸۳۷
۴۰	۰٫۶۰۱	۰٫۲۹۰۲	۲٫۰۱۲۷	۰٫۰۵۵۲
	۱٫۳۱۰	۰٫۵۸۷۴	۲٫۱۶۸۷	۰٫۱۰۵۷
	۱٫۷۴۵	۰٫۷۳۴۳	۲٫۳۱۳۵	۰٫۱۲۸۷
	۲٫۳۶۱	۱٫۰۲۱۰	۲٫۲۵۶۸	۰٫۱۷۰۴
	۳٫۰۵۵	۱٫۳۳۹۲	۲٫۲۳۶۴	۰٫۲۱۲۳
	۳٫۵۱۸	۱٫۵۲۵۱	۲٫۲۵۶۲	۰٫۲۳۶۰
	۳٫۹۵۸	۱٫۷۰۹۹	۲٫۲۹۰۴	۰٫۲۵۶۰
۵۰	۰٫۶۴۰	۰٫۲۹۳۷	۲٫۱۱۹۹	۰٫۰۵۵۸
	۱٫۳۴۹	۰٫۵۵۹۴	۲٫۳۴۷۱	۰٫۱۰۱۲
	۱٫۸۷۹	۰٫۶۹۲۳	۲٫۶۴۴۶	۰٫۱۲۲۳
	۲٫۵۴۲	۰٫۹۶۱۶	۲٫۵۸۲۰	۰٫۱۶۲۱
	۳٫۲۹۳	۱٫۲۵۸۸	۲٫۵۶۵۸	۰٫۲۰۲۱
	۳٫۷۸۲	۱٫۴۵۴۶	۲٫۵۵۹۵	۰٫۲۲۶۴
	۴٫۳۰۰	۱٫۶۱۲۰	۲٫۶۳۹۰	۰٫۲۴۴۹
۶۰	۰٫۶۸۰	۰٫۲۶۵۷	۲٫۴۹۲۰	۰٫۰۵۰۷
	۱٫۴۸۳	۰٫۵۲۵۰	۲٫۷۰۱۰	۰٫۰۹۷۲
	۲٫۰۱۱	۰٫۶۴۳۴	۳٫۰۴۸	۰٫۱۱۴۶
	۲٫۷۳۱	۰٫۸۸۸۲	۳٫۰۰۵	۰٫۱۵۱۶
	۳٫۵۳۵	۱٫۱۸۱۹	۲٫۹۳۴	۰٫۱۹۲۱
	۴٫۰۴۶	۱٫۳۷۴۲	۲٫۸۹۸	۰٫۲۱۶۶
	۴٫۵۴۹	۱٫۵۴۹۰	۲٫۹۰۲	۰٫۲۳۷۶

1. Henry's law constant



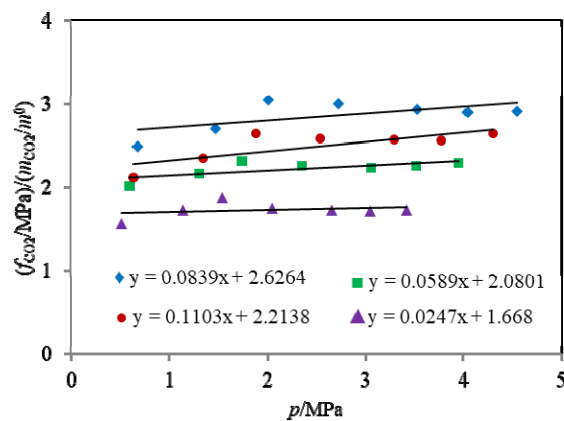
شکل ۶ تغییرهای ثابت‌های هنری (در فشار صفر و نسبت به مولالیت) برحسب دما

یکی از بهترین روش‌ها برای مقایسه حلالیت گازهای متفاوت در یک جاذب، مقایسه ثابت‌های هنری آن‌ها در جاذب موردنظر است. برای مثال، در جدول ۵ ثابت‌های هنری گاز CO_2 در چند مایع یونی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس آورده شده است. برپایه این جدول، مایع یونی $[NTf_2][Bzmim]$ دارای بیشترین مقدار ثابت هنری و کمترین ظرفیت جذب گاز CO_2 است. در شکل ۷ هم نمودار تغییر ظرفیت جذب CO_2 در چند مایع یونی بر حسب تغییر فشار مشاهده می‌شود. همان‌طوری که در جدول ۵ و شکل ۷ مشاهده می‌شود عملکرد مایع‌های یونی در جذب گاز CO_2 به عملکرد توامان آنیون و کاتیون بستگی دارد. برای مثال، زمانی که ظرفیت جذب گاز CO_2 چند مایع یونی دارای بخش کاتیونی مشابه و آنیون متفاوت مقایسه می‌شود، مایع‌های یونی دارای آنیون‌های فلئوئوردار مانند بیس (تری‌فلئورومتیل‌سولفونیل)ایمید $[NTf_2]^-$ (، هگزافلئوروفسفات $[PF_6]^-$ ، تترافلئوروبورات $[BF_4]^-$ ظرفیت جذب CO_2 بالاتری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌هایی مانند نیترات $[NO_3]^-$ ، تیوسیانات $[SCN]^-$ دارند [۱]. مایع‌های یونی دارای بخش کاتیونی مشابه، مایع یونی دارای آنیون $[NTf_2]^-$ ، دارای ظرفیت جذب CO_2 بالاتری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌های $[PF_6]^-$ و $[BF_4]^-$ است که این

فشار مشخص است که اثر فشار ناچیز انگاشته می‌شود. f_{gas} (T,P) فوگاسیته گاز است که تابعی از دما و فشار است. مقدار ثابت $K^o_{H_2CO_2}$ ، ثابت هنری در فشار صفر (در مقیاس مولالیت) از عامل‌های موثر بر ثابت هنری است که به‌طورمستقیم از آزمایش‌ها به‌دست می‌آید. m مولالیت و m^o ثابتی برابر 1 mol/kg است (معادله ۷).

$$K^o_{H_2CO_2}(T) = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f(T, P)}{m/m^o} \right) \quad (7)$$

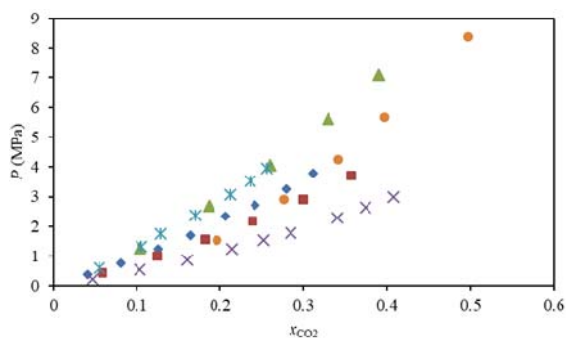
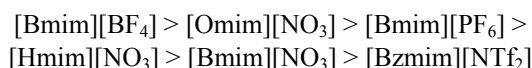
برای یافتن $K^o_{H_2CO_2}$ نمودار تغییرهای مقدار f_{CO_2}/m_{CO_2} بر حسب فشار گاز CO_2 در دماهای متفاوت رسم شد (شکل ۵). نتیجه‌ها نشان داد یک وابستگی خطی بین مقادیر f_{CO_2}/m_{CO_2} و فشار CO_2 بالای فاز مایع یونی وجود دارد. مقدار $K^o_{H_2CO_2}(T)$ زمانی به‌دست می‌آید که فشار گاز CO_2 صفر باشد. به بیان دیگر، همان عرض از مبدا معادله‌های خط‌های مندرج در شکل ۵ است.



شکل ۵ تاثیر فشار کل به مقدار f_{CO_2}/m_{CO_2} در مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ در دماهای ۲۵ (▲)، ۴۰ (■)، ۵۰ (●) و ۶۰ (◆) درجه سلسیوس

در شکل ۶ مقدار تغییرهای ثابت هنری (در فشار صفر و نسبت به مولالیت) برحسب دما نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دما ثابت‌های هنری افزایش و مقدار حلالیت CO_2 کاهش می‌یابد.

[Omim][NO₃] است که دلیل آن این است که فرایند جذب تحت تاثیر توامان نوع آنیون و طول زنجیر جانبی در دو مایع یونی است. در این رقابت تاثیر طول زنجیر بیشتر بود. با توجه به ثابت‌های هنری مندرج در جدول ۵، ترتیب بندی مایع‌های یونی به ترتیب کاهش ظرفیت جذب به شرح زیر است:



شکل ۷ مقایسه اطلاعات تجربی برای جذب CO₂ در مایع‌های یونی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس: [Bmim][NO₃] (▲) (این پژوهش)، [Bmim][NO₃] (●) [۲۲]، [Hmim][NO₃] (◆) [۱۴]، [Omim][NO₃] (■) [۱۵] و [Bzmim][NTf₂] (×) [۲۱]

نتیجه گیری

در این پژوهش حلالیت گاز CO₂ در مایع یونی [Bmim][NO₃] در یک واکنشگاه منقطع بررسی شد. داده‌ها بیانگر این بودند که همانند بیشتر مایع‌های یونی با افزایش فشار و کاهش دما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با به‌دست آوردن مولالیت و فوگاسیته گاز در مایع یونی و ترسیم تغییرهای $f_{\text{CO}_2}/m_{\text{CO}_2}$ بر حسب فشار گاز بالای فاز مایع یونی، ثابت‌های هنری ($K_{\text{H,CO}_2}$) به‌دست آمدند که برای مقایسه قدرت حلالیت یک گاز در مایع‌های یونی متفاوت استفاده می‌شوند. نتیجه‌های جذب گاز در مایع یونی [Bmim][NO₃] نشان داد این مایع یونی، ظرفیت جذب پایین تری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌های فلوئوردار مانند [BF₄]⁻، [PF₆]⁻ و

افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش تعداد گروه فلوئور در ساختار [NTf₂] است.

جدول ۵ ثابت‌های هنری گاز CO₂ در مایع‌های یونی متفاوت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

مایع یونی	ثابت هنری (MPa)	مرجع
[Bmim][BF ₄] (۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم تترافلوربورات)	۱٫۶۱	[۲۰]
[Omim][NO ₃] (۱-کتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات)	۱٫۸۲	[۱۵]
[Bmim][PF ₆] (۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هگزاfluorofosفات)	۱٫۸۷	[۲۰]
[Hmim][NO ₃] (۱-هگزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات)	۲٫۰۱	[۱۴]
[Bzmim][NTf ₂] (۱-بزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم بیس(تری‌فلورمتیل‌سولفونیل)ایمید)	۲٫۱۴	[۲۱]
[Bmim][NO ₃]	۲٫۰۸	این پژوهش

در جدول ۵ مشاهده می‌شود مایع یونی [Bzmim][NTf₂] با وجود داشتن آنیون [NTf₂]⁻، دارای جذب کمتری نسبت به دیگر مایع‌های یونی مندرج در جدول ۵ است که این به دلیل مزاحمت حلقه آروماتیک بنزیلی در فرایند جذب است. در مایع‌های یونی با بخش کاتیونی و آنیونی مشابه هرچه طول زنجیر جانبی بیشتر باشد ظرفیت جذب گاز آن بیشتر است. برای مثال، در جدول ۵ و شکل ۷ مشاهده می‌شود در مایع‌های یونی سری ۱-آلکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات، ظرفیت جذب CO₂ زمانی که گروه آلکیل اکتیل باشد بیشتر از گروه هگزیل است و مایع یونی دارای گروه بوتیل، کمترین ظرفیت جذب را دارد. در جدول ۶ مشاهده می‌شود مایع یونی [Bmim][PF₆] دارای ظرفیت جذب CO₂ کمتری نسبت به مایع یونی

[Omim][NO₃]، قدرت آلاینده‌گی کمتری نسبت به آن‌ها دارد. در ضمن، با توجه به ارزانی [Bmim][NO₃] نسبت به بیشتر مایع‌های یونی، کاربرد آن از دید اقتصادی نیز مناسب است.

[NTf₂] دارد، ولی [Bmim][NO₃] زیست‌دوست‌تر است و به دلیل طول زنجیر جانبی کوتاهتر در بین دیگر مایع‌های یونی نیتراتی با طول زنجیر بلندتر مانند [Hmim][NO₃] و

مراجع

- [1] Ramdin M, de Loos TW, Vlught TJ. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. *Ind Eng Chem Res.* 2012; 51:8149-8177. doi: [org/10.1021/ie3003705](https://doi.org/10.1021/ie3003705)
- [2] Liu Z, Deng Z, Davis S, Ciaisi P. Monitoring global carbon emissions in 2022. *Nat Rev Earth Environ.* 2023;4:205-206. doi: [org/10.1038/s43017-023-00406-z](https://doi.org/10.1038/s43017-023-00406-z)
- [3] Ramdin M, Olasagasti TZ, Vlught TJH, de Loos TW. High pressure solubility of CO₂ in non-fluorinated phosphonium-based ionic liquids. *J Supercrit Fluids.* 2013;82:41-49. doi: [org/10.1016/j.supflu.2013.06.004](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.06.004)
- [4] Janiczek P, Kalb RS, Thonhauser G, Gamse T. Carbon dioxide absorption in a technical-scale-plant utilizing an imidazolium based ionic liquid. *Sep Purif Technol.* 2012; 97:20-25. doi: [org/10.1016/j.seppur.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.003)
- [5] Taib MM, Murugesan T. Solubilities of CO₂ in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600 kPa. *Chem Eng J.* 2012;181-182:56-62. doi: [org/10.1016/j.cej.2011.09.048](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.048)
- [6] Yuan X, Zhang S, Liu J, Lu X. Solubilities of CO₂ in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 2007;257(2):195-200. doi: [org/10.1016/j.fluid.2007.01.031](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.01.031)
- [7] Zhao Z, Dong H, Zhang X. The research progress of CO₂ capture with ionic liquids. *Chin J Chem Eng.* 2012;20(1):120-9. doi: [org/10.1016/S1004-9541\(12\)60371-1](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60371-1)
- [8] Shiflett MB, Drew DW, Cantini RA, Yokozeki A. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Energy Fuels.* 2010;24(10):5781-9. doi: [org/10.1021/ef100868a](https://doi.org/10.1021/ef100868a)
- [9] Safavi M, Ghotbi C, Taghikhani V, Jalili AH, Mehdizadeh A. Study of the solubility of CO₂, H₂S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Experimental and modelling. *J Chem Thermodyn.* 2013;65:220-32. doi: [org/10.1016/j.jct.2013.05.038](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.038)
- [10] Yunus NM, Mutalib MIA, Man Z, Bustam MA, Murugesan T. Solubility of CO₂ in pyridinium based ionic liquids. *Chem Eng J.* 2012;189-190:94-100. doi: [org/10.1016/j.cej.2012.02.033](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.033)
- [11] Zhou L, Fan J, Shang X, Wang J. Solubilities of CO₂, H₂, N₂ and O₂ in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium heptafluorobutyrate. *J Chem Thermodyn.* 2013;59:28-34. doi: [org/10.1016/j.jct.2012.11.030](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.030)
- [12] Shin E-K, Lee B-C, Lim JS. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J Supercrit Fluids.* 2008;45(3):282-92. doi: [org/10.1016/j.supflu.2008.01.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.020)
- [13] Stevanovic S, Costa Gomes MF. Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, and nitrogen in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium and trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (eFAP) ionic liquids. *J Chem Thermodyn.* 2013;59:65-71. doi: [org/10.1016/j.jct.2012.11.010](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.010)
- [14] Mirzaei M, Mokhtarani B, Badiei A, Sharifi A. Solubility of carbon dioxide and methane in 1-hexyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid, experimental and thermodynamic modeling. *J Chem Thermodyn.* 2018;122:31-37. doi: [org/10.1016/j.jct.2018.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.003)

- [15] Mokhtarani B, Negar Khatun A, Mafi M, Sharifi A, Mirzaei M. Experimental study on the solubility of carbon dioxide in nitrate and thiocyanate-based ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2016;61(3):1262–1269. doi: [org/10.1021/acs.jced.5b00894](https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00894)
- [16] Mirzaei M, Sharifi A, Abae MS. Experimental study on solubility of CO₂ and CH₄ in the ionic liquid 1-benzyl-3-methylimidazolium nitrate. *J Supercrit Fluids*. 2023;199:105963. doi: [org/10.1016/j.supflu.2023.105963](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105963)
- [17] Dupont J, Consorti CS, Suarez PAZ, de Sousa RF. Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids. *Org Synth*. 2002;79:236. doi: [org/10.15227/orgsyn.079.0236](https://doi.org/10.15227/orgsyn.079.0236)
- [18] Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, Welton T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*. 2001;3(23):5192–5200. doi: [org/10.1039/B106900D](https://doi.org/10.1039/B106900D)
- [19] Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J Phys Chem Ref Data*. 1996;25(6):1509–96. doi: [org/10.1063/1.555991](https://doi.org/10.1063/1.555991)
- [20] Kumelan J, Pérez-Salado Kamps Á, Tuma D, Maurer G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *J Chem Thermodyn*. 2006;38(11):1396–401. doi: [org/10.1016/j.jct.2006.01.013](https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.01.013)
- [21] Jalili AH, Mehdizadeh A, Ahmadi AN, Zoghi AT, Shokouhi M. Solubility behavior of CO₂ and H₂S in 1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid. *J Chem Thermodyn*. 2022; 167 :106 721. doi: [org/10.1016/j.jct.2021.106721](https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106721)
- [22] Aki SNVK, Mellein BR, Saurer EM, Brennecke JF. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J Phys Chem B*. 2004 ;108(52):20355–65. doi: [org/10.1021/jp046895+](https://doi.org/10.1021/jp046895+)
- [23] Blanchard LA, Gu Z, Brennecke JF. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems. *J Phys Chem B*. 2001 ;105(12):2437–44a. doi: [org/10.1021/jp003309d](https://doi.org/10.1021/jp003309d)

Solubility of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid at high pressure

M. Mirzaei^{1*}, F. Azimi², B. Mokhtarani³, A. Sharifi⁴

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of New Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Chemical Engineering, Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
3. Professor of Chemical Engineering, Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of New Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract

The experimental data of CO₂ solubility in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate [Bmim][NO₃] were obtained in the temperature range of 25-60 °C and the pressure up to 4.6 MPa. The adsorption process was studied in a double-walled stainless steel batch reactor with the operational capability of bearing pressure up to 10 MPa, which was equipped with a mechanical stirrer, pressure and temperature sensors. By starting the CO₂ adsorption process, the pressure inside the reactor began to drop, and the equilibrium point was when there was no pressure drop within 15 minutes. The findings showed that the solubility of CO₂ in [Bmim][NO₃] increased with increasing pressure and decreasing temperature. By entering the equilibrium points obtained from the experiments in the Span-Wagner equation of state, the molar volume (V_m) and fugacity (f_{CO_2}) were obtained, which were finally used to obtain the Henry's law constants at zero pressure of CO₂ (K^o_{H,CO_2}) in the ionic liquid [Bmim][NO₃].

Keywords: Carbon dioxide adsorption, Imidazolium-based ionic liquid, Henry's law constant.