

جذب دی‌اکسید کربن با استفاده از محلول آبی مایع یونی پروتیک [MEA][Gly]: مطالعه آزمایشگاهی و برازش مدل

صابر حسنی زاده، پیوند واله شیدا*، مهسا اکبری

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

چکیده: ویسکوزیته نسبتاً بالای مایع‌های یونی پروتیک، کاربردهای صنعتی آن‌ها را در فرایندهای جداسازی دی‌اکسید کربن محدود می‌کند. بدین منظور، عملکرد جذب تعادلی دی‌اکسید کربن در محلول آبی مایع یونی عامل‌دار شده با اسید آمینه گلایسین به نام مونواتانول آمین گلیسینات، [MEA][Gly]، در بازه دمایی ۳۰۳/۱۵ K-۳۲۳/۱۵ K و فشارهای تعادلی گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که در دمای ثابت ۳۱۳/۱۵ K، با افزایش حضور آب در محلول از ۸۰٪ به ۹۵٪ وزنی، ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن از ۱/۳۶ (mol/mol) به ۲/۲۴ (mol/mol) بهبود می‌یابد که معادل ۶۴٪ افزایش در میزان بارگذاری است. همچنین، با استفاده از یک معادله درجه دوم، مقدارهای عددی بارگذاری دی‌اکسید کربن برحسب فشار جزئی دی‌اکسید کربن برای همه غلظت‌های حلال به دست آمد، به گونه‌ای که نتیجه‌های محاسبه شده تطابق خوبی با نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها داشت. علاوه بر این، اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته محلول [MEA][Gly]، در بازه دمایی ۳۰۳/۱۵ K-۳۲۳/۱۵ K نشان داد که با کاهش حضور آب در محلول، مقدارهای آن‌ها به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. سپس، با استفاده از معادله‌های تجربی و همبستگی داده‌های تجربی، مقدارهای چگالی و ویسکوزیته برحسب دما و کسر مولی مایع یونی تخمین زده شد. همچنین، با استفاده از معادله کلایوس-کلاپرون، مقدارهای گرمای جذب دی‌اکسید کربن در محلول آبی مایع یونی مورد مطالعه، تعیین شد. سرانجام، مطابق نتیجه‌ها معلوم شد که اگر چه [MEA][Gly] به عنوان یک جاذب نوین در فرایندهای جداسازی دی‌اکسید کربن معرفی می‌شود، لیکن، غلظت‌های بالای این حلال، به دلیل ویسکوزیته بالای آن، غلظت مناسبی برای جذب و جداسازی دی‌اکسید کربن نیست.

واژگان کلیدی: اسید آمینه، ویژگی‌های فیزیکی، دی‌اکسید کربن، جذب، مایع یونی، مونواتانول آمین گلیسینات

KEYWORDS: Amino Acid, Physical Property, Carbon Dioxide, Absorption, Ionic Liquid, Monoethanolamine Glycinate

مقدمه

خوردگی در خطوط لوله و تجهیزات مورد استفاده در فراوری گاز می‌شود. از سوی دیگر، انتشار دی‌اکسید کربن در هنگام سوختن گاز طبیعی و نیز انتشار گازهای گلخانه‌ای به دست آمده از سامانه‌های

گاز طبیعی، منبع اصلی انرژی است، که به‌عنوان ماده خام در واحدهای صنعتی شیمیایی و پتروشیمی‌ها به کار می‌رود. وجود دی‌اکسید کربن در گاز طبیعی باعث کاهش ارزش گرمایی گاز،

*Email: P.valeh-sheyda@kut.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

برای کاربرد عملی آن‌ها در فرایندهای صنعتی جداسازی دی‌اکسیدکربن به شمار می‌رود، زیرا انرژی مورد نیاز برای جذب و احیای حلال به شدت افزایش می‌یابد [۸].

اخیراً، مایع‌های یونی با کارایی ویژه و یا مایع‌های یونی عامل‌دار شده^۱ با توانایی جذب شیمیایی به‌جای جذب فیزیکی، طراحی شده‌اند تا بر نقاط ضعف مایع‌های یونی معمولی در فرایندهای جداسازی دی‌اکسیدکربن غلبه کنند. مطالعه‌های پیشین در حوزه مایع‌های یونی عامل‌دار شده با آمین‌های پروتیک برای جذب دی‌اکسیدکربن نشان می‌دهد که حضور گروه‌های عاملی دوست‌دار دی‌اکسیدکربن، نظیر گروه‌های آمینو و اسیدآمینه، در آنیون یا کاتیون عامل اساسی در افزایش توانایی جذب دی‌اکسیدکربن در این دسته از مایع‌های یونی به‌شمار می‌رود [۹]. در مایع‌های یونی عامل‌دار شده با اسید آمینه، حضور گروه N-H باعث می‌شود تا مکانیزم جذب دی‌اکسیدکربن در این دسته از مایع‌ها، مشابه آمین آلی باشد چرا که آن‌ها نیز به‌واسطه اصلاح آمینی مایع‌های یونی ساخته می‌شوند [۱۰]. تاکنون، تعداد زیادی از مایع‌های یونی عامل‌دار شده با آمین سنتز شده‌اند و ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی آن‌ها و نیز حلالیت تعادلی دی‌اکسیدکربن به عنوان تابعی از فشار و درجه گرما مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱، ۱۲]. در این راستا، عملکرد مونواتانول‌آمین گلیسینات، $[HO(CH_2)_2NH_3][OOCCH_2NH_2][MEA][Gly]$ ، در جذب دی‌اکسیدکربن تنها در دمای $293/15\text{ K}$ و 0.1 MPa مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. همچنین، طی یک فرایند جذب گاز غشایی، معلوم شد که مقدارهای بارگذاری دی‌اکسیدکربن در مایع یونی مورد نظر، از گلیسینات‌پتاسیم (Potassium glycinate)، به عنوان نمک اسید آمینه، و نیز MEA^2 ، به عنوان آمین نوع اول، به مراتب بیشتر است [۱۴]. نتیجه‌های جذب دی‌اکسیدکربن در مایع‌های یونی عامل‌دار شده با اسید آمینه گلیسین شامل $[Bis(mim)C_2][Gly]_2^3$ و $[Bis(mim)C_4][Gly]_2^4$ نشان داد که با افزودن حداقل ۶۰٪ آب به این گروه از جاذب‌ها، مقدارهای جذب دی‌اکسیدکربن بسیار موثرتر و سریع‌تر از حالت خالص آن‌ها است [۹].

از سوی دیگر، عدم شناخت کافی از ویژگی‌های فیزیکی مایع‌های یونی، تعیین اثرهای متقابل بین مولکولی و نیز اثرهای زیست‌محیطی آن‌ها یکی از موانع مهم در افزایش مقیاس این دسته از جاذب‌ها از آزمایشگاه‌های پژوهشی تا فناوری‌های در مقیاس صنعتی به‌شمار می‌رود. به‌بیان دقیق، عملکرد جذب گازهای اسیدی

تولید انرژی و صنایع، به دلیل اثرهای زیست‌محیطی آن بر شرایط آب و هوایی، همواره یک نگرانی جدی محسوب می‌شود [۱]. به این ترتیب، همواره این سوال مطرح است که چگونه می‌توان میزان انتشار دی‌اکسیدکربن را کاهش و یا آن را محدود نمود. یکی از محبوب‌ترین روش‌های جداسازی دی‌اکسیدکربن از گازهای به‌دست آمده از احتراق، استفاده از روش پس احتراق است، که به دلیل سهولت در عملیات و قابلیت افزایش مقیاس آن، در صنعت کاربرد فراوانی دارد. هم اکنون، در بسیاری از واحدهای تجاری جداسازی دی‌اکسیدکربن در دنیا، فرایند شیرین‌سازی در فناوری پس احتراق، به روش جذب شیمیایی و توسط محلول‌های آبی واکنش پذیر بر پایه آلکانول‌آمین، صورت می‌گیرد [۲]. آلکانول آمین‌ها دارای ویژگی‌هایی همچون پایداری گرمایی بالا، واکنش‌پذیری بالا با مولکول‌های دی‌اکسیدکربن و ظرفیت جذب بالا هستند [۳]. با وجود برتری‌های قابل توجه این دسته از محلول‌ها در جذب دی‌اکسیدکربن، آن‌ها دارای نقص‌ها متعددی نیز هستند: به عنوان مثال، می‌توان به هزینه بالای احیای حلال، هدررفت آمین فرار به علت تجزیه در طی احیا، اکسایش آمین‌ها، جذب آب به داخل گاز و نیز خوردگی تجهیزات به دلیل ویژگی‌های بازی حلال پایه اشاره نمود که خود باعث مصرف انرژی بالا در طول فرایند جذب و احیا می‌شود [۴، ۵]. نیاز مبرم به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در فناوری‌های جداسازی و ذخیره‌سازی کربن، توجه پژوهشگران را به توسعه حلال‌ها/جاذب‌های نوین برای جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن به خود جلب نموده است.

امروزه، مایع‌های یونی، به عنوان حلال‌های سبز، سازگار با محیط زیست، و قابل احیا در بسیاری از فرایندهای پایدار جداسازی دی‌اکسیدکربن مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دسته از مایع‌ها، که در دمای اتاق مایع هستند، دارای ویژگی‌های فیزیکی یگانه مانند فشار بخار ناچیز، حتی در دماهای صنعتی متداول، ثبات گرمایی و شیمیایی بالا، اشتعال‌ناپذیری، حالت مایع در بازه گسترده دمایی، ماهیت قابل تنظیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به واسطه ترکیب خاصی از کاتیون و آنیون، و نیز ظرفیت انحلال بسیار زیاد برای حذف گاز اسیدی هستند [۶، ۷]. با وجود این پیشرفت‌ها، روش‌های سنتز نسبتاً دشوار آن‌ها، هزینه‌های ابتدایی بالا، و ویسکوزیته نسبتاً بالای آن‌ها حتی در حالت عاری از دی‌اکسیدکربن در مقایسه با سایر جاذب‌های تجاری موجود، از جمله معایب این دسته از مایع‌ها

(۱) Tasks-specific or functionalized ILs

(۳) 1,2-Bis (3-methylimidazolium-1-yl) ethane glycinate

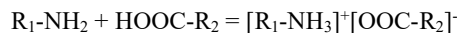
(۲) Monoethanolamine

(۴) 1,4-Bis (3-methylimidazolium-1-yl) butane glycinate

در مایع‌های یونی با تعیین مقادارهای حجم مولی، تراکم‌پذیری و از روی مقادارهای چگالی قابل محاسبه است. در نتیجه ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مایع‌های یونی برای انتخاب حلال مناسب در فرایندهای جذب دی‌اکسیدکربن ضروری است. روش‌های تجربی و مولکولی گوناگونی برای پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مایع‌های یونی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵]. در اغلب این معادله‌ها، وابستگی ویسکوزیته و چگالی مایع‌ها یونی تابعی از دما است و با استفاده از معادله‌های کمی بر اساس ساختار (QSPR) [۱۶، ۱۷]، معادله‌های خطی بر پایه معادله‌های سیالیت [۱۸]، معادله‌های VTF^2 و الگوریتم‌هایی که بر پایه معادله‌های آرنیوس^۳ [۱۹] بنا شده‌اند، ارائه شده است.

سنتز مایع یونی

با توجه به روش معمول سنتز مایع‌های یونی عامل‌دار شده با آمین‌های آلی هیدروکسیلی [۱۳]، [MEA][Gly] در آزمایشگاه با استفاده از مواد اولیه مونواتانول‌آمین با درجه صنعتی، اتانول و گلاسیسین با خلوص جرمی % ۹۹/۵ در طی سه مرحله شامل مرحله خنثی‌سازی، سنتز با تبخیرکننده روتاری، و مرحله خالص‌سازی مطابق با روشی که در مطالعه پیشین مولفان توضیح داده شد، سنتز و ساختار آن از مقایسه طیف‌های FT-IR و H NMR با مقادارهای گزارش شده از منابع تایید شد [۲۰]. واکنش سنتز برای آماده‌سازی مایع‌یونی پروتیک مونواتانول‌آمین گلیسینات در طرح ذیل نشان داده شده است. بر اساس واکنش تک‌مرحله‌ای ذیل، $R_1 = -CH_2CH_2OH$ هر گروه آلکیلی شامل یک گروه هیدروکسیلی است، و $R_2 = CH_2NH_2$ یک گروه آلکیلی است که دارای یک گروه آمین است. ساختار نهایی مایع یونی عامل‌دار شده با اسید آمینه، [MEA][Gly]، دارای یک گروه آمونیوم در کاتیون با یک گروه آمینو واکنشی در آنیون است.



دستگاه آزمایش اندازه‌گیری میزان حلالیت دی‌اکسیدکربن

طرح‌واره‌ای از دستگاه مورد استفاده در اندازه‌گیری حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در فشارهای متوسط در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، دستگاه شامل یک سیلندر گاز، مخزن تزریق گاز و مخزن جذب تعادلی هریک با حجم‌های ۱۵۷ ml است که در یک حمام آب ترموستاتیک برای رسیدن به دمای مورد نظر آزمایش قرار داده می‌شوند. به منظور افزایش حلالیت یکنواخت گاز CO_2 در جاذب مایع، از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm استفاده شده است. هدف از استفاده از همزن در تمام آزمایش‌ها، کاهش زمان مورد نیاز برای عملیات جذب و نیز افزایش سرعت انتقال جرم برای دستیابی به تعادل است. یک پمپ آب به منظور ایجاد دمای یکنواخت حمام آب، در داخل حمام تعبیه شده است. مخازن تعادلی و تزریق به ترتیب به سنسور دمای پلاتینیوم

نظر به اهمیت مایع‌های یونی پروتیک عامل‌دار شده با اسید آمینه در فرایندهای جداسازی دی‌اکسیدکربن، مطالعه‌های تجربی در زمینه حلالیت تعادلی دی‌اکسیدکربن، با تمرکز بر اثر حضور آب در فشار، و نیز درجه گرماهای گوناگون عملیاتی، بر عملکرد این دسته از مایع‌های یونی بسیار محدود است. از سوی دیگر، به منظور توسعه مناسب فناوری‌های جداسازی، ارائه معادله‌های ساده و در عین حال دقیق جهت تخمین مقادارهای بارگذاری و نیز ویژگی‌های فیزیکی بر حسب دما و غلظت حلال‌های پروتیک بر پایه اسید آمینه یک موضوع مهم به شمار می‌رود که تاکنون بر روی آن مطالعه‌های زیادی صورت نگرفته است. مطالعه حاضر، با ارائه شناخت دقیق از رفتار مایع یونی سنتز شده در میزان جذب دی‌اکسیدکربن و ارزیابی معادله‌های تجربی در پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی حلال پروتیک جدید بر پایه اسید آمینه گلاسیسین در بازه غلظتی مشخص، می‌تواند در شناسایی و طراحی جاذب‌های دی‌اکسیدکربن در فرایندهای آبی جداسازی مفید باشد.

بخش تجربی

در این مطالعه، ابتدا مایع یونی توسط اسید آمینه گلاسیسین عامل‌دار و سنتز می‌شود. بدین ترتیب، با ترکیب ویژگی‌های مطلوب آمین نوع اول به عنوان کاتیون و مایع یونی عامل‌دار شده با اسید آمینه به عنوان آنیون، اثر حضور آب بر ویژگی‌های فیزیکی حلال، شامل ویسکوزیته، و چگالی در بازه دمایی ۳۰۳-۳۲۳ K در فشار محیط اندازه‌گیری و با مقادارهای به دست آمده از برازش مقایسه می‌شود. در گام بعدی، به منظور بررسی دقیق عملکرد مایع یونی پیشنهادی، حلالیت تعادلی دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مایع یونی، در بازه دمایی

(۱) Quantitative Structure-Property Relationship

(۳) Arrhenius

(۲) Vogel-Fulcher-Tammann

فشار سامانه به عنوان فشار تعادلی ثبت می‌شود. سپس فشار اولیه سامانه به نقطه بعدی هم‌دما افزایش می‌یابد و این روند برای اندازه‌گیری کلیه داده‌های فشاری تکرار خواهد شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی مایع یونی [MEA][GLY]

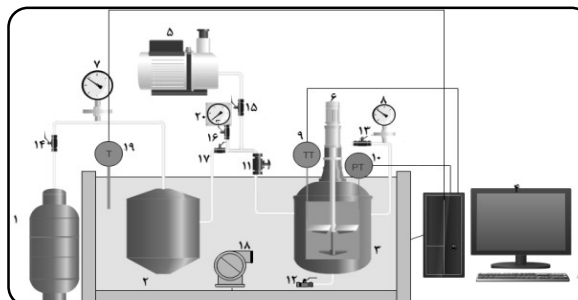
ویژگی‌های فیزیکی محلول سنتزی شامل ویسکوزیته، و چگالی مایع یونی در دماها و غلظت‌های مورد نظر و در فشار اتمسفر توسط دستگاه‌ها و روش‌های آنالیز ذیل اندازه‌گیری شدند. ویسکوزیته مایع یونی در فشار اتمسفر با استفاده از ویسکومتر موئین اندازه‌گیری شد. این نوع ویسکومتر، با استفاده از محلول استاندارد شرکت تامین کننده تجهیز، کالیبره شد. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول، ویسکومتر در یک حمام آب گرم دما ثابت قرار داده شد و درجه حرما با یک سامانه ترموستات گرمایشی با دقت 0.1 K تنظیم شد. زمان عبور محلول توسط یک کرومومتر دیجیتال با دقت $\pm 0.1\text{ s}$ ثبت شد. تکرار پذیری اندازه‌گیری‌ها با اندازه‌گیری سه تکرار برای هر نمونه در حدود $\pm 1\%$ تخمین زده شد. چگالی هر یک از محلول‌ها با یک پیکنومتر با حجم 25 CC تعیین شد و جرم هر نمونه پس از برقراری تعادل گرمایی تعیین شد. از یک حمام آب مجهز به همزن، برای کنترل درجه حرما نمونه‌های اندازه‌گیری برای محاسبه چگالی محلول‌ها در دماهای گوناگون در بازه 30.3 K تا 323 K استفاده شد. پیش از انجام آزمایش‌ها، اعتبارسنجی داده‌های چگالی، با اندازه‌گیری چگالی آب خالص در بازه دمایی مورد نظر و مقایسه آن با داده‌ها در دیگر مقاله‌ها سنجیده شد. برای N دسته داده از یک کمیت مشخص (x_i) ، مقدارهای عدم قطعیت در اندازه‌گیری مقدارهای تجربی با استفاده از انحراف از اندازه‌گیری‌های تکراری مطابق معادله‌های زیر محاسبه شد.

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (2)$$

$$RSD(\%) = 100 \frac{\sigma_x}{\mu} \quad (3)$$

براساس این معادله، μ ، σ_x ، و $RDS(\%)$ به ترتیب بیانگر متوسط داده‌های تجربی، انحراف استاندارد از کل داده‌ها و بزرگی نسبی انحراف استاندارد است. بدین ترتیب، مقدارهای بزرگی نسبی انحراف استاندارد $RDS(\%)$ برای چگالی و ویسکوزیته به ترتیب 0.5% و 1.31% به دست آمد.



شکل ۱ - شماتیک دستگاه اندازه‌گیری حلالیت دی‌اکسیدکربن: (۱) سیلندر CO_2 ، (۲) مخزن ذخیره گاز، (۳) مخزن تعادلی، (۴) کامپیوتر، (۵) پمپ خلا، (۶) همزن، (۷-۸) گیج فشار، (۹) دماسنج ترموکوپل، (۱۰) مبدل فشار، (۱۱) شیر سوزنی، (۱۲) شیر تخلیه، (۱۳-۱۷) شیر کنترل، (۱۸) پمپ، (۱۹) ترموکوپل، (۲۰) گیج خلا

کالیبره شده (PT100, unist at tango nuevo, Huber) و ترموکوپل (model ST-612, Standard Instrument Co. Ltd., Hong Kong) با دقت مطلق $\pm 0.1\text{ K}$ مجهز شده‌اند. یک پمپ خلا مدل (model DV-142 N-PLATINUM 5 CFM, JB company, USA) به منظور عاری‌سازی مخزن تعادلی از تمام گازهای موجود استفاده شد. پیش از انجام هر آزمایش، مخزن تعادلی دستگاه، محلول جاذب و نیز تمامی اتصالات، به مدت تقریباً 20 دقیقه تمام توسط پمپ خلا عاری از گاز شد. مخزن جذب تعادلی مجهز به یک مبدل فشار کالیبره شده مدل (model A-10, wika, USA) با دقت $\pm 0.5\%$ است. علاوه بر این، فشار در دو سلول با استفاده از گیج فشار کنترل می‌شود. داده‌های دما و فشار به هارد دیسک کامپیوتر متصل شدند. آزمایش‌ها در سه دمای گوناگون شامل $30.3/15$ ، $313/15$ و $323/15\text{ K}$ و در غلظت‌های 5 ، 10 ، 15 و 20% وزنی مایع یونی [MEA][GLY] انجام شد. بدین منظور، ابتدا، حدود 30 گرم از محلول آبی تازه به سلول راکتور وارد شد. پس از تزریق دی‌اکسیدکربن در مخزن تزریق گاز، و تنظیم دمای مورد نظر حمام، شیر سوزنی بین دو مخزن به منظور انتقال گاز دی‌اکسیدکربن به راکتور جذب باز شد تا جاذب مورد نظر شروع به جذب گاز نماید. با آغاز فرایند جذب، فشار گاز با گذشت زمان و به تدریج کاهش می‌یابد. در لحظات ابتدایی فرایند، فشار سامانه به دلیل اشباع نبودن محلول جاذب به سرعت در حال کاهش است. پس از مدت زمان مشخص، تغییرهای افت فشار و همچنین میزان جذب گاز توسط جاذب کاهش می‌یابد. در نهایت، مادامی که تغییرهای فشار در سلول تعادلی و کل سامانه به مدت 80 دقیقه مشاهده نشود، حالت تعادل منظور خواهد شد و

(۱) Relative magnitude of the Standard Deviation

محاسبه‌های تئوری اندازه‌گیری حلالیت تعادلی دی‌اکسیدکربن

پس از انجام آزمایش‌های تجربی، تعداد مول‌های اولیه دی‌اکسیدکربن در سلول تزریق $(n_{CO_2, initial})$ ، از معادله (۴) قابل محاسبه است:

$$n_{CO_2, initial} = \frac{V_{inj}}{RT} \left(\frac{P_{inj, initial}}{Z_{initial}} \right) \quad (4)$$

که در آن V_{inj} حجم سلول تزریق گاز، $Z_{initial}$ ضریب‌ها تراکم‌پذیری مربوط به فشار اولیه سلول تزریق $(P_{inj, initial})$ در دمای ثابت T است. فاکتورهای تراکم‌پذیری با استفاده از معادله حالت PR^1 محاسبه می‌شوند. تعداد مول‌های CO_2 که در فاز بخار و پس از ایجاد تعادل باقی می‌مانند $(n_{CO_2, final})$ ، برابر است با:

$$n_{CO_2, final} = \frac{V^g (P_{eq, final} - P_{vap})}{Z_{CO_2} RT} \quad (5)$$

که در آن، $P_{eq, final}$ ، P_{vap} ، V_g و Z_{CO_2} به ترتیب فشار تعادلی یا نهایی سلول، فشار بخار آب در دمای آزمایش، حجم کل سامانه و فاکتور تراکم‌پذیری دی‌اکسیدکربن در فاز بخار راکتور هستند. حجم فاز بخار از اختلاف بین حجم راکتور و حجم محلول آبی آمین به دست می‌آید. حجم آبی آمین با استفاده از چگالی محلول آمین در دمای راکتور محاسبه می‌شود. سرانجام، میزان بارگذاری CO_2 که بر حسب تعداد مول‌های کل مایع یونی تعیین می‌شود، از معادله (۶) به دست می‌آید:

$$\alpha = \frac{n_{CO_2, initial} - n_{CO_2, final}}{n_{IL}} \quad (6)$$

n_{IL} تعداد مول مایع یونی در فاز مایع است. لازم به یادآوری است که فشار بخار مایع یونی در دماهای آزمایشی در مقایسه با فشارهای عملیاتی بسیار کم است، در نتیجه از تخییر آن در طول آزمایش، صرف نظر شد.

بحث و نتیجه‌ها

ویژگی‌های فیزیکی محلول آبی [MEA][GLY]

چگالی

ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌ها برای طراحی فرایندهای جذب و ارایه دستورالعمل‌های عملیاتی نیاز است. در این راستا، چگالی یک پارامتر کلیدی برای محاسبه فاز گاز موجود در محفظه جذب با استفاده از روش افت فشار و نیز تخمین حلالیت CO_2 در حلال بشمار می‌رود. در نتیجه، بررسی چگالی به عنوان مشخصه اصلی مایع یونی مورد مطالعه، دارای اهمیت است. مقادیرهای تجربی

چگالی [MEA][Gly] در سه غلظت گوناگون و در دماهای ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ K، اندازه‌گیری و نتیجه‌ها در جدول ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقادیرهای چگالی محلول آبی مایع یونی بسیار به آب نزدیک است. هنگامی که غلظت [MEA][Gly] افزایش می‌یابد، چگالی محلول‌های آبی مایع یونی، نیز به تدریج افزایش می‌یابند. در دمای ثابت مایع یونی، می‌توان روند کاهشی ذیل را با کاهش حضور آب برای چگالی محلول‌های سنتز شده در نظر گرفت: ۵٪ وزنی > ۱۰٪ وزنی > ۱۵٪ وزنی > ۲۰٪ وزنی. از سوی دیگر، با افزایش دما از ۳۰۳/۱۵ K به ۳۱۳/۱۵ K، چگالی هر یک از محلول‌ها به تدریج کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، اختلاف چگالی محلول از دمای ۳۰۳/۱۵ K به ۳۲۳/۱۵ K در غلظت ثابت ۵٪ وزنی و ۲۰٪ وزنی به ترتیب ۲/۶۷٪ و ۱/۶۴٪ است، که خود بیانگر اثرهای ناچیز دما بر تغییرهای چگالی است. بدین ترتیب، مقایسه اندازه‌گیری‌های چگالی به دست آمده از آزمایش‌ها، نتیجه‌های مطالعه‌های پیشین برای مایع‌ها یونی بر پایه اسیدآمینه را تایید می‌کند [۲۲، ۲۱] علاوه بر این، چگالی اندازه‌گیری شده به عنوان تابعی از کسر مولی مایع یونی در دماهای مورد مطالعه با استفاده از معادله تجربی ذیل، تخمین زده شد [۲۳]:

$$\rho = b_1 + \frac{b_2}{T} (1 - \omega_1) \times \exp\left(\frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T} \omega_1 + b_5 \left(\frac{\omega_1}{T}\right)^2\right) \quad (7)$$

که ω_1 کسر وزنی [MEA][Gly] در مخلوط است، و b_1 ، b_2 ، b_3 ، b_4 و b_5 پارامترهای تطبیق داده شده بر معادله (۴) هستند. به منظور بررسی دقت معادله پیشنهادی برای تخمین مقادیرهای چگالی تجربی، میانگین مطلق انحراف نسبی $(AARD \%)$ عنوان تابع هدف، مطابق ذیل تعریف شد:

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right| \times 100 \quad (8)$$

ρ_{cal} ، ρ_{exp} و n به ترتیب بیانگر مقادیرهای تجربی، مقادیرهای محاسبه شده و تعداد داده‌های آزمایشگاهی در دماها و غلظت‌های مورد مطالعه است. ضریب‌های مدل و میانگین انحراف نسبی در سه دمای ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ K در جدول ۱ ارایه شده است. مطابق جدول ۱، مقادیرهای میانگین خطای نسبی در کلیه موارد از ۰/۳٪ کم‌تر است و نشان می‌دهد که مدل ریاضی پیشنهادی به‌طور قابل قبولی قادر به پیش‌بینی مقادیرهای چگالی در سه دمای مذکور و در غلظت‌های مورد مطالعه است.

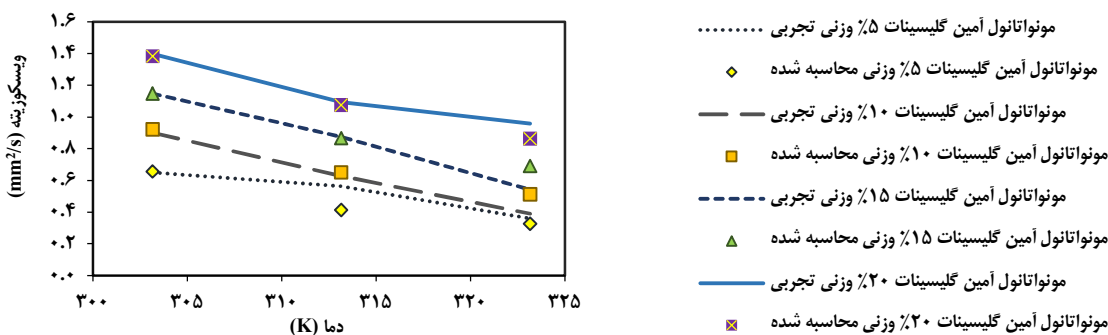
(۱) Peng-Robinson

(۳) Absolute Average Relative Deviation

(۲) loading

جدول ۱ - تغییرهای چگالی و پارامترهای مدل معادله (۷) برحسب دما و کسر مولی مونواتانول آمین گلیسینات

	دما (۳۰۳/۱۵ K)	دما (۳۱۳/۱۵ K)	دما (۳۲۳/۱۵ K)	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	AARD%
غلظت (% وزنی)	چگالی (g/cc)	چگالی (g/cc)	چگالی (g/cc)	۲۰/۹۸	۲۱۶/۹	-۷۱۷/۵	-۸۵۴/۸	۱/۲۶۵	۰/۰۶۷
۵	۱/۰۰۴۸۸	۰/۹۹۶	۰/۹۷۸						۰/۱۷۵
۱۰	۱/۰۰۹۳۶	۰/۹۹۹۹۲	۰/۹۹۰۳۶						۰/۲۵۳
۱۵	۱/۰۱۴۴۴	۱/۰۰۷۸۸	۰/۹۹۳۹۶						
۲۰	۱/۰۱۸۷۲	۱/۰۱۱۳۶	۱/۰۰۱۹۶						



شکل ۲- مقایسه مقدارهای تجربی و مدل ویسکوزیته مونواتانول آمین گلیسینات برحسب دما و غلظت

ویسکوزیته

علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های تجربی ویسکوزیته نشان می‌دهد که ویسکوزیته محلول مونواتانول آمین گلیسینات با افزایش دما از ۳۰۳/۱۵ K به ۳۲۳/۱۵ K به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد که در مقایسه با کاهش مقدارهای چگالی با افزایش دما، قابل صرف نظر نیست. به نظر می‌رسد که بیش‌ترین مقدار کاهش ویسکوزیته این‌حال، در بین چهار غلظت مورد مطالعه، بیش‌ترین مقدار ویسکوزیته محلول برابر $1/399 \text{ mm}^2/\text{s}$ است، که متعلق به مایع یونی ۲۰٪ وزنی و دمای ۳۰۳/۱۵ K است. با افزایش دما به ۳۲۳/۱۵ K ویسکوزیته [MEA][Gly] حدود ۳۲٪ کاهش می‌یابد و به مقدار $0/9573$ رسیده است.

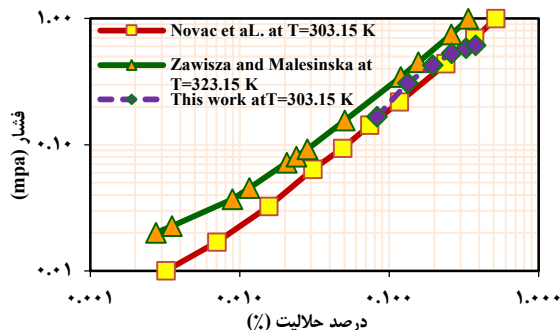
داده‌های تجربی ویسکوزیته مخلوط‌های مایع یونی، با پیروی از معادله (۹) در دماها و غلظت‌های گوناگون و با استفاده از همبستگی داده‌های تجربی تخمین زده شده است [۲۳]:

$$\eta = \left(c_1 + \frac{c_2 x_1}{T} + \frac{c_3 x_1 x_2^2}{T^2} \right) \exp \left(1 + \frac{c_4}{T} + \frac{c_5 x_1 x_2}{T^3} \right) \quad (9)$$

در این معادله، x_1 و x_2 جز مولی مایع یونی و آب و ضریب‌های c_1 ، c_2 ، c_3 ، c_4 و c_5 ضریب‌های معادله هستند که از روش همبستگی معادله با داده‌های آزمایشگاهی به‌دست می‌آیند. همچنین، میانگین مطلق انحراف نسبی (AARD%) به عنوان تابع هدف برای

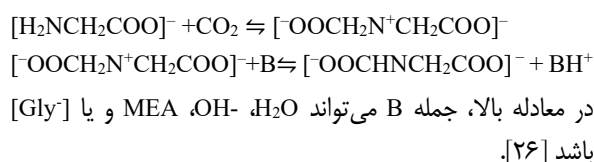
ویسکوزیته، یک ویژگی فیزیکی مهم برای ارزیابی سینتیک واکنش و انتقال جرم است. سرعت جذب دی‌اکسیدکربن در مایع‌های یونی، به‌طور قابل توجهی به غلظت و ویسکوزیته محلول بستگی دارد، به گونه‌ای که غلظت‌های بالا و ویسکوزیته پایین هر دو نرخ جذب را بهبود می‌دهند. در حالت کلی، ویسکوزیته بالای مایع‌های یونی به‌واسطه غلظت، میزان انتقال جرم و نرخ جذب را محدود می‌کند و زمان رسیدن به تعادل را نیز به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۶]. از سوی دیگر، غلظت بالای مایع یونی منجر به ویسکوزیته بالاتر محلول می‌شود. به این ترتیب، اثر غلظت مایع یونی بر نرخ جذب تأثیر منفی دارد.

مقدارهای ویسکوزیته [MEA][Gly] در سه غلظت گوناگون و در دماهای ۳۰۳/۱۵ K - ۳۲۳/۱۵ K، اندازه‌گیری و نتیجه‌ها در شکل ۲ نمایش داده شده است. مطابق شکل ۲، در دمای ثابت ویسکوزیته محلول با کاهش حضور آب و افزایش غلظت [MEA][Gly] از ۵٪ وزنی به ۲۰٪ وزنی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. افزایش در ویسکوزیته محلول، باعث کاهش ضریب نفوذ گاز و کاهش میزان حلالیت می‌شود. لازم به توضیح است که ویسکوزیته محلول‌های آبی مایع‌های یونی، با جذب دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد، و بدین ترتیب عملکرد جذب نیز کاهش می‌یابد [۲۴].



شکل ۳ - مقایسه بین منحنی حلالیت خالص CO₂ در آب در دمای K ۳۰۳/۱۵ و فشار اتمسفریک با سایر منابع [۲۵]

ساختاری دارای دو گروه آمونیوم (-NH₃⁺) در هسته کاتیون، [MEA]⁺، و آمینو (-NH₂) در آنیون [Gly]⁻ می‌باشد. بر اثر جذب شیمیایی دی‌اکسیدکربن در [MEA][Gly]⁻ می‌تواند تا حد زیادی جذب دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مایع یونی بر پایه اسید آمینه را افزایش دهد. این بدان دلیل است که آنیون اسید آمینه، [H₂NCH₂COO]⁻ همانند آلکانول آمین نوع اول با دی‌اکسیدکربن واکنش می‌دهد [۲۱]. بدین ترتیب، مکانیسم مشهور زویترون قادر است جذب دی‌اکسیدکربن را مطابق واکنش ذیل توصیف نماید.



مطابق واکنش، ابتدا [^-OOCCH₂N + CH₂COO]⁻ به عنوان واسطه زویترون، از روش واکنش دی‌اکسیدکربن با آنیون اسید آمینه، [Gly]⁻ به‌دست می‌آید. در مرحله پسین، زویترون توسط بازهای موجود در محلول، پروتون خود را از دست می‌دهد و فرآورده کاربامات [^-OOCCHNCH₂COO]⁻ ایجاد می‌کند.

حلالیت تعادلی محلول آبی [MEA][Gly]

اثر حضور آب

در کاربردهای صنعتی، همواره گاز طبیعی دارای مقادیر نسبتاً زیادی بخار آب است. در نتیجه، غلظت جاذب به‌عنوان یک پارامتر کلیدی می‌تواند نقش موثری در حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در جاذب مونواتانول آمین گلیسینات داشته باشد. از سوی دیگر، اضافه نمودن آب به محلول مایع یونی می‌تواند مشکل ویسکوزیته بالای این دسته از مایع‌ها را حین فرایند جذب برطرف سازد. بر این اساس، شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری بارگذاری

جدول ۲ - ضریب‌های مدل معادله (۹) برای تخمین ویسکوزیته مونواتانول آمین گلیسینات برحسب دما و کسر مولی برای بازه دمایی K ۳۰۳/۱۵ - ۳۲۳/۱۵

دما (کلوین)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	AARD%
۳۰۳/۱۵	۰/۱۲۸۲	۱۷۰/۲	۴۹/۲۷	۱۳۰/۱	-۴۲۲۲۰۰	۱/۱۲
۳۱۳/۱۵	۰/۱۲۸۲	۱۷۰/۲	۴۹/۲۷	۱۳۰/۱	-۴۲۲۲۰۰	۸/۱۶
۳۲۳/۱۵	۰/۱۲۸۲	۱۷۰/۲	۴۹/۲۷	۱۳۰/۱	-۴۲۲۲۰۰	۱۹/۴۴

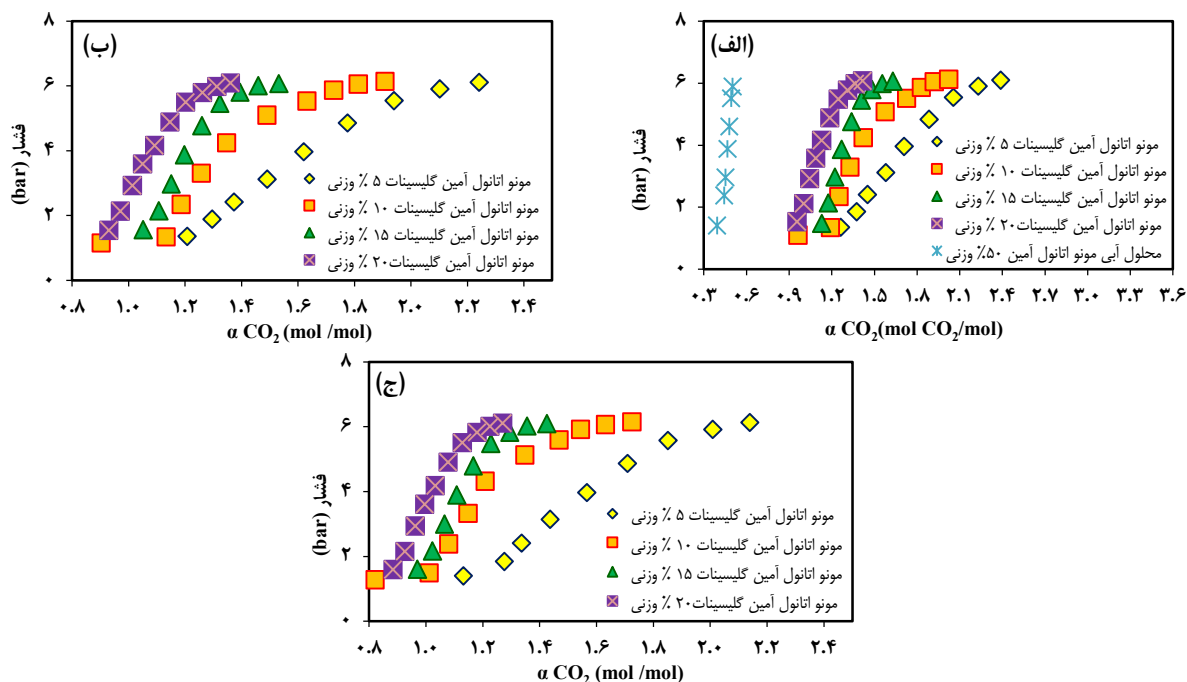
بهینه‌سازی پارامترهای برازش و به‌عنوان معیار همبستگی برای به‌حداقل رساندن مقدار خطا، در نظر گرفته شد. ضریب‌ها مدل برای تخمین ویسکوزیته مونواتانول آمین گلیسینات برحسب دما و کسر مولی و نیز مقادیرهای میانگین مطلق انحراف نسبی در جدول ۲ نمایش داده شده است. مطابق جدول، در کلیه غلظت‌ها، بیش‌ترین میزان انحراف در تخمین ویسکوزیته در دماهای بالای K ۳۲۳/۱۵ مشاهده شده است. مقادیر نسبتاً پایین خطا در جدول ذیل نشان می‌دهد که معادله پیشنهادی قادر است در بازه‌های گوناگون غلظتی مورد مطالعه، ویسکوزیته [MEA][Gly] را با دقت قابل قبولی تخمین بزند.

اعتبارسنجی سامانه تعادلی مایع-بخار

پیش از استخراج داده‌های ترمودینامیکی، و به منظور ارزیابی اعتبار سلول تعادلی مورد استفاده در طی آزمایش‌ها، حلالیت دی‌اکسیدکربن در آب دو بار تقطیر در دمای K ۳۰۳/۱۵ و در فشارهای تعادلی گوناگون با استفاده از سامانه تعادلی مایع-بخار تعیین، و شش نقطه هم‌دما در فشارهای تعادلی گوناگون به‌دست آمد. سپس، نتیجه‌ها با داده‌های تجربی که در آثار پیشین منتشر شده است، مقایسه شد [۲۵]. شکل ۳ اعتبارسنجی نتیجه‌های آزمایشی را با نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده در دمای K ۳۰۳/۱۵ بر داده‌های آزمایشی منتشر شده پیشین با تقریب نسبتاً خوبی منطبق است. به این ترتیب، نتیجه‌های به‌دست آمده از حلالیت دی‌اکسیدکربن در آب در دمای محیط، صحت اندازه‌گیری‌های فعلی و عملکرد دستگاه را تأیید می‌نماید.

تعادل شیمیایی مایع-بخار

در اندازه‌گیری حلالیت دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مایع یونی [MEA][Gly]، به دلیل ساختار مولکولی [MEA][Gly]، یک تعادل شیمیایی مایع-بخار روی می‌دهد. [MEA][Gly]، به‌عنوان یک مایع یونی عامل دار شده با اسید آمینه، به لحاظ



شکل ۴ - داده‌های تعادلی مایع یونی در غلظت‌ها و دماهای گوناگون: الف) ۳۰۳/۱۵ K، ب) ۳۱۳/۱۵ K و ج) ۳۲۳/۱۵ K

محلول مایع یونی، ویسکوزیته محلول [MEA][Gly] در دمای ثابت ۳۱۳/۱۵ K، به میزان ۱/۹۱ برابر کاهش می‌یابد. در نتیجه، با افزایش حضور آب، ویسکوزیته [MEA][Gly] کاهش و در نتیجه ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های پایین مایع یونی بهبود می‌یابد. علاوه بر این، در کلیه دماهای مورد آزمایش، محلول آبی با ۵٪ وزنی مایع یونی، دارای بیش‌ترین مقدار بارگذاری دی‌اکسیدکربن در فشار تعادلی معلوم است. مقایسه مقادیر بارگذاری محلول آبی ۵۰٪ وزنی مونواتانول‌آمین (MEA) با محلول آبی مایع یونی در دمای ۳۰۳/۱۵ K نشان می‌دهد که ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در آمین متداول نوع اول در بازه فشارهای تعادلی مورد مطالعه در مقایسه با محلول آبی [MEA][Gly] کمتر است. به‌گونه‌ای که سرانجام ظرفیت جذب آن به ۰/۵ mol/mol می‌رسد. این مقدار جذب مولی، به علت تشکیل واسطه کربامات، بیشینه مقدار جذب برای آمین نوع اول است.

نتیجه جالب دیگر آن است که واکنش شیمیایی بین دی‌اکسیدکربن و محلول آبی [MEA][Gly] در فشارهای تعادلی پایین روی می‌دهد، به‌طوری که افزایش بیش‌تر فشار به بیش از ۵ bar، تنها جذب فیزیکی را بهبود می‌بخشد. به این ترتیب، از روی منحنی هم‌دما داده‌های فشار تعادلی برحسب بارگذاری،

دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مایع یونی مونواتانول‌آمین گلیسینات را در بازه فشارهای تعادلی ۰/۴ - ۵/۵ bar برای چهار غلظت گوناگون محلول آبی مایع یونی شامل ۵ تا ۲۰٪ وزنی در دماهای ثابت ۳۰۳/۱۵ K تا ۳۲۳/۱۵ K نشان می‌دهد.

نتیجه‌های به‌دست آمده اثر افزایش فشار تعادلی از ۱ به ۵ bar بر ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن توسط جاذب در کلیه شکل‌ها نشان می‌دهد که افزایش فشار تعادلی یک روند صعودی دارد، هر چند که با افزایش بیشتر فشار تعادلی، شیب نمودار کاهش می‌یابد. علاوه بر این، مقایسه مقادیرهای گوناگون درصد وزنی آب در [MEA][Gly] نشان می‌دهد که اضافه نمودن آب می‌تواند تا حدود زیادی عملکرد ظرفیت جذب را بهبود بخشد. به‌عنوان مثال، در دمای ثابت ۳۱۳/۱۵ K، با افزایش حضور آب در محلول از ۸۰٪ به ۹۵٪ وزنی، میزان ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در جاذب از ۱/۳۶ mol/mol به ۲/۲۴ mol/mol افزایش می‌یابد که معادل ۶۴٪ افزایش در میزان بارگذاری است. حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار مولکولی مایع یونی باعث تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های [MEA][Gly] می‌شود، که خود افزایش ویسکوزیته مایع یونی را به ویژه در غلظت‌های بالا به همراه خواهد داشت. مطابق شکل ۲، با افزایش حضور آب از ۸۰٪ به ۹۵٪ وزنی در

جدول ۳ - مقادیر متناظر مول جذب‌شده دی‌اکسیدکربن در محلول آبی [MEA][Gly] در غلظت‌های ۵ تا ۲۰٪ وزنی در دمای ثابت ۳۰۳/۱۵ K

۵٪ وزنی		۱۰٪ وزنی		۱۵٪ وزنی		۲۰٪ وزنی	
n (mol)	P _{eq} (bara)	n (mol)	P _{eq} (bara)	n (mol)	P _{eq} (bara)	n (mol)	P _{eq} (bara)
۱/۳۵۷	-/۰.۱۳۹۰۸۳۸	۱/۰۹۷	-/۰.۲۱۲۳۰۳۹۳	-/۰.۹۸۷	-/۰.۲۲۲۹۳۷	۱/۴۲۷	-/۰.۱۸۰۴۵۶۱
۱/۸۸۷	-/۰.۱۵۱۵۲۸۹	۱/۳۳۷	-/۰.۲۶۲۷۰۵۰۷	۱/۴۷۷	-/۰.۳۷۳۳۰۶۷	۱/۵۳۷	-/۰.۴۲۱۱۵۶۹
۲/۴۱۷	-/۰.۱۵۹۹۳۷۷	۲/۳۳۷	-/۰.۲۷۵۷۶۵۵۶	۲/۱۳۷	-/۰.۳۸۱۷۳۶۹	۲/۱۱۷	-/۰.۴۴۱۶۰۲۴
۳/۱۲۷	-/۰.۱۷۴۰۶۰۱	۳/۲۸۷	-/۰.۲۹۲۵۹۵۸۵	۲/۹۶۷	-/۰.۴۰۴۲۶۴۳	۲/۹۱۷	-/۰.۴۶۰۷۵۳۱
۳/۹۶۷	-/۰.۱۸۱۳۸۹۴	۴/۲۳۷	-/۰.۳۱۳۵۰۱۱۸	۳/۸۶۷	-/۰.۴۱۹۹۴۷	۳/۵۷۷	-/۰.۴۷۹۱۷۶۳
۴/۸۵۷	-/۰.۲۰۷۷۱۵۳	۵/۰۷۷	-/۰.۳۴۷۵۱۷۳۶	۴/۷۵۷	-/۰.۴۴۲۶۹۴۷	۴/۱۵۷	-/۰.۴۹۷۵۰۳۲
۵/۵۴۷	-/۰.۲۲۶۷۱۹۸	۵/۵۱۷	-/۰.۳۸۰۶۳۸۸۷	۵/۴۵۷	-/۰.۴۶۵۶۳۴۹	۴/۸۷۷	-/۰.۵۲۳۱۰۰۸
۵/۹۰۷	-/۰.۲۴۵۶۵۷۷	۵/۸۵۷	-/۰.۴۰۳۱۰۷۵۲	۵/۷۹۷	-/۰.۴۹۰۵۶۴۸	۵/۴۸۷	-/۰.۵۴۹۴۴۹۷
۶/۱۱۷	-/۰.۲۶۳۲۳۶۷	۶/۰۴۷	-/۰.۴۲۳۴۵۵۴۶	۵/۹۸۷	-/۰.۵۱۴۰۷۱	۵/۷۷۷	-/۰.۵۷۷۸۳۷۹
		۶/۱۲۷	-/۰.۴۴۵۷۰۵۹۸	۶/۰۶۷	-/۰.۵۳۹۳۲۰	۵/۹۷۷	-/۰.۶۰۱۲۹۶۷
						۶/۰۷۷	-/۰.۶۲۵۰۵۰۲

n تعداد نقاط داده‌های تجربی و $p=3$ تعداد کل پارامترهای مدل را نمایش می‌دهد. پارامترهای "mod"، "mes"، و " α_{mod} " به ترتیب نشان‌دهنده مقادیرهای تجربی، مقادیرهای مدل و متوسط داده‌های آزمایشی هستند. مقادیرهای پارامترهای مدل و ضریب تعیین، در جدول ۴ گزارش شده‌است. ضریب‌های تعیین بالای ۰/۹۸ در جدول ذیل، نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی در بازه فشاری ۱-۶ bar و در دماهای مورد مطالعه، به خوبی قادر است مقادیر فشار جزئی را بر حسب داده‌های بارگذاری دی‌اکسیدکربن پیش‌بینی نماید.

اثر دما بر بارگذاری

شکل ۵، نتیجه‌های ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در محلول آبی ۵٪ وزنی [MEA][Gly] را به صورت تابعی از دما ارائه می‌دهد. نتیجه‌ها به طور واضح نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۳۰۳/۱۵ K به ۳۲۳/۱۵ K، حلالیت تعادلی گاز اسیدی در محلول روند کاهشی دارد، به طوری که در کلیه فشارهای تعادلی، کم‌ترین مقدار بارگذاری متعلق به دمای ۳۲۳/۱۵ K است. این امر بیانگر آن است که مولکول‌های CO₂ که به واسطه جذب شیمیایی در محلول آبی [MEA][Gly] حل شده‌اند، قادر نیستند به طور موثری آزاد شوند، مگر این که دما به طور موثری افزایش یابد. در حقیقت، پیوندهای شیمیایی بین مولکول CO₂ و آنیون‌های بر پایه اسیدامینه، [GLY]⁻، با افزایش دما ضعیف می‌شوند. بدین ترتیب، نیروی پیوندی بین آن‌ها به دلیل انرژی سینتیک بالای بین آنیون‌ها و CO₂ شکسته می‌شود [۲۷]. در نتیجه، دما بر ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مونواتانول‌آمین گلیسینات تاثیر نامطلوب دارد. بر اساس

بازه مکانیزم‌های جذب فیزیکی و شیمیایی به خوبی قابل تشخیص است. لازم به یادآوری است نظر به این که زمان رسیدن محلول جاذب به تعادل برای هر غلظت متفاوت است، امکان مقایسه دقیق فشارهای تعادلی امکان‌پذیر نیست.

جدول ۳ مقادیرهای متناظر مول جذب‌شده دی‌اکسید در محلول آبی [MEA][Gly] را در غلظت‌های ۵ تا ۲۰٪ وزنی در دمای ثابت ۳۰۳/۱۵K نمایش می‌دهد. مطابق جدول، آب نقش مهمی در حلالیت دی‌اکسیدکربن در مایع یونی ایفا می‌کند. با افزایش غلظت مایع یونی از ۵ به ۲۰٪ وزنی، مقدار مول دی‌اکسیدکربن جذب‌شده به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین، مقدار کاهش حلالیت دی‌اکسیدکربن در سامانه مایع یونی-آب با افزایش فشار به روشنی قابل دیده است. به عنوان مثال، برای محلول ۲۰٪ وزنی با افزایش فشار تعادلی از ۱/۴۲ bar به حدود ۶/۰۷ bar، مقدار مول دی‌اکسیدکربن جذب‌شده، از ۰/۱۸ به ۰/۶۲ mol می‌رسد.

رابطه حلالیت دی‌اکسیدکربن بر حسب بارگذاری

معادله چندجمله‌ای درجه دوم ذیل، برای برازش داده‌های فشار جزئی (P_{CO2}) بر حسب بارگذاری دی‌اکسیدکربن به کار گرفته شد [۳۰]:

$$\ln P_{CO_2} = A(\ln \alpha)^2 + B(\ln \alpha) + C \quad (10)$$

که در آن A، B و C پارامترهای برازش هستند. برای ارزیابی انطباق داده‌های تجربی بر مدل پیشنهادی، مقادیرهای ضریب تعیین (R²) به صورت ذیل تعیین می‌شود:

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_{mes} - \alpha_{mod})^2}{\sum_{i=1}^n (\alpha_{mes} - \alpha_{mod})^2} \right) \left(\frac{n-1}{n-p} \right) \quad (11)$$

جدول ۴ - پارامترهای محاسبه شده معادله (۱۰)، ضریب تعیین (R²)، برای مخلوطهای مایع یونی مورد مطالعه

غلظت مایع یونی مونواتانول آمین گلیسینات	دما (K)	A	B	C	R ²
۵٪ وزنی	۳۰۳/۱۵	-۳/۵۲۱۳	۶/۲۷۸	-۰/۹۸۹۷	۰/۹۹۹۲
	۳۱۳/۱۵	-۳/۷۵۷۶	۶/۱۴۴	-۰/۷۰۸	۰/۹۹۹۷
	۳۲۳/۱۵	-۳/۰۱	۵/۱۵۲۷	-۰/۳۴۴۷	۰/۹۹۳۵
۱۰٪ وزنی	۳۰۳/۱۵	-۷/۹۰۷۸	۹/۳۶۷۲	-۰/۹۴۸۱	۰/۹۹۶۳۸
	۳۱۳/۱۵	-۸/۱۳۵۳	۸/۶۸۷۲	-۰/۴۸۹۶	۰/۹۶۲۸
	۳۲۳/۱۵	-۷/۳۳۴۶	۶/۴۸۲۷	۰/۳۹۲۵	۰/۹۸۲۴
۱۵٪ وزنی	۳۰۳/۱۵	-۱۵/۲۶۱	۱۲/۹۶۲	-۰/۹۳۲	۰/۹۹۴۸
	۳۱۳/۱۵	۱۳/۱۹۶	۹/۸۹۰۲	-۰/۰۳۷۹	۰/۹۹۵۴
	۳۲۳/۱۵	-۱۲/۳۸۹	۷/۵۲۶	۰/۶۷۲۸	۰/۹۹۵۲
۲۰٪ وزنی	۳۰۳/۱۵	-۱۲/۳۰۶	۶/۹۷۲	۰/۷۶۳۹	۰/۹۹۸۹
	۳۱۳/۱۵	-۱۳/۳۳	۶/۴۲۳۱	۰/۹۷۶۴	۰/۹۹۹۹
	۳۲۳/۱۵	-۱۲/۵۸۴	۵/۱۶۱۴	۱/۲۷۳۵	۰/۹۹۸۱

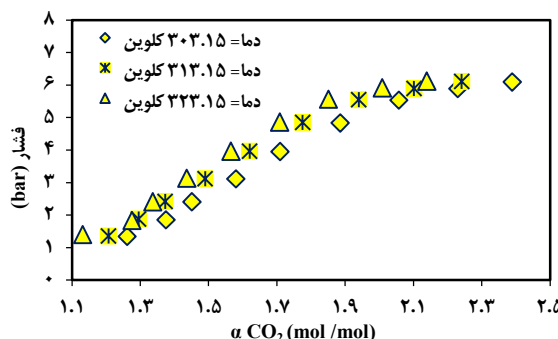
حال آن که در ستون دفع، گرما برای بازیابی گازهای اسیدی از محلولهای آلکانول آمینی مورد نیاز است. در نتیجه، انرژی مورد نیاز برای احیای مایع یونی [MEA][Gly] به گرمای واکنش بستگی دارد که خود تعیین کننده بخش بیش تر هزینه‌های مربوط به ساخت است. برای تعیین میزان جذب گرما CO₂، از معادله کلازیوس-کلاپیرون^۱ مطابق ذیل، استفاده شده است [۳۱]:

$$\frac{-\Delta H_{abs}}{R} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{\alpha_i} \quad (12)$$

که در آن ΔH_{abs} (kJ/mol) و R (۰/۰۰۸۳۱۴ kJ/mol.K) به ترتیب گرمای جذب دیفرانسیلی و ثابت گاز، و α_i مقدارهای بارگذاری تعادلی معلوم هستند. سرانجام، با انتگرال گیری از معادله بالا، ΔH_{abs} را می‌توان به‌طور تقریبی مطابق معادله (۱۳) در دو دمای گوناگون محاسبه نمود:

$$-\Delta H_{abs} = R \left(\frac{\ln \frac{P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right)_{\alpha_1} \quad (13)$$

که در آن P_i و T_i نشان‌دهنده فشار جزئی دی‌اکسید کربن و دما به ترتیب در دو نقطه گوناگون و در یک بارگذاری ثابت گاز است. بدین ترتیب، می‌توان از معادله (۱۳) به عنوان یک معادله تقریبی برای تخمین آنتالپی جذب دی‌اکسید کربن در سامانه مورد مطالعه استفاده نمود. شکل ۵ تغییرهای گرمای جذب CO₂ را بر حسب بارگذاری گاز برای سامانه آبی [MEA][Gly]+CO₂ در بازه دمایی K ۳۰۳/۱۵ - ۳۲۳/۱۵ و در بارگذاری‌های مشخص در بازه ۰/۹ تا ۲/۱ نمایش می‌دهد.



شکل ۵ - اثر دما بر روی حرارت گاز اسیدی کربن دی‌اکسید در غلظت ۵٪ مایع یونی

مشاهده‌ای رفتار دمایی و داده‌های تعادلی موجود، به نظر می‌رسد که وابستگی دمایی در فشارهای بالاتر در مقایسه با فشارهای پایین تر محسوس تر است. علاوه بر این، ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن در دمای ۳۰۳/۱۵ K و فشار تعادلی ۶/۰۹۷ bar برابر ۲/۳۸ (mol/mol) به دست آمد که بیش‌ترین مقدار در کلیه دماهای مورد مطالعه است.

گرما جذب

محاسبه مقدار گرمای به دست آمده از جذب گازهای اسیدی در سامانه‌های مایع‌های یونی بر پایه اسید آمینه، به منظور طراحی برج دفع در واحدهای حذف گاز اسیدی ضروری به نظر می‌رسد. در یک برج جذب، گرما به واسطه واکنش‌های گرمازا ایجاد می‌شود،

(۱) Clausius-Clapeyron

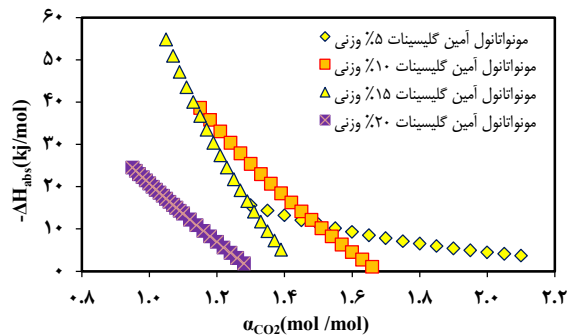
نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر حضور آب بر ظرفیت جذب تعادلی دی‌اکسیدکربن در یک مایع یونی جدید عامل‌دار شده با اسیدآمین، به نام مونواتانول آمین گلیسینات، [MEA][Gly]، در دماهای ۳۰۳/۱۵ K تا ۳۲۳/۱۵ K برای فشارهای ۱a تا ۶bar به صورت تجربی بررسی شد. نتیجه‌های تجربی بارگذاری دی‌اکسیدکربن در محلول آبی مایع یونی و نیز همبستگی داده‌های فشار جزئی (P_{CO_2}) بر حسب بارگذاری دی‌اکسیدکربن، نشان داد که در کلیه دماهای مورد آزمایش، حضور آب در محلول، میزان بارگیری CO_2 در جاذب را بهبود می‌دهد، به گونه‌ای که بیشترین مقدار بارگیری دی‌اکسیدکربن معادل $2/38 \text{ mol/mol}$ در دمای ۳۰۳/۱۵ K و فشار تعادلی حدود $6/097$ بار برای محلول آبی با ۵٪ وزنی مایع یونی، به دست آمد. همچنین، میزان بارگیری دی‌اکسیدکربن با افزایش درجه گرما از ۳۰۳/۱۵ K تا ۳۲۳/۱۵ K کاهش می‌یابد، هر چند که در مقایسه با غلظت، درجه گرما جذب، تاثیر کم‌تری بر ظرفیت جذب مایع یونی داشت. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌های تجربی و عددی ویژگی‌های فیزیکی [MEA][Gly] در دما و غلظت‌های گوناگون در فشار اتمسفر نشان داد که در یک دمای ثابت، مقدارهای چگالی، و ویسکوزیته محلول [MEA][Gly] با افزایش غلظت محلول به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: ۵٪ وزنی > ۱۰٪ وزنی > ۱۵٪ وزنی > ۲۰٪ ویسکوزیته محلول مونواتانول آمین گلیسینات با افزایش دما از ۳۰۳/۱۵ K به ۳۲۳/۱۵ K به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد که در مقایسه با کاهش مقدارها چگالی با افزایش دما، قابل صرف‌نظر نیست. علاوه بر این، با انتگرال‌گیری از معادله کلازیوس-کلاپیرون، گرمای جذب CO_2 در محلول آبی مایع یونی مورد نظر در بازه دمایی ۳۲۳/۳۰۳-۱۵/۱۵ K به دست آمد. نتیجه‌های وابستگی بارگذاری به آنتالپی جذب دی‌اکسیدکربن، بیانگر تاثیر غلظت‌های گوناگون از حلال مورد نظر بر مکانیسم جذب است. در پایان، اگرچه مایع‌ها یونی پروتیک بر پایه اسیدآمین گلایسین، از عملکرد نسبتاً خوبی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن برخوردار هستند، قابلیت احیا و بازیافت مجدد آن‌ها می‌بایست در آینده مورد مطالعه قرار گیرد.

قدردانی

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۳/ط/ت/پ/ص با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی کرمانشاه انجام شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰



شکل ۶ - تغییرهای آنتالپی جذب CO_2 در مقابل بارگذاری CO_2 برای سامانه آبی مونواتانول آمین گلیسینات در دماهای ۳۰۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در کلیه غلظت‌ها، با افزایش مقدارهای بارگذاری دی‌اکسیدکربن، مقدارهای منفی آنتالپی ($-\Delta H_{abs}$) برای سامانه آبی مونواتانول آمین گلیسینات کاهش می‌یابد، لیکن، شیب نمودار در غلظت‌های گوناگون مایع یونی متفاوت است. به عنوان مثال، برای محلول ۱۵٪ وزنی مونواتانول آمین گلیسینات، بیش‌ترین مقدارهای $-\Delta H_{abs}$ در $\alpha < 1/2$ مشاهده شده است. از سوی دیگر، کم‌ترین میزان تغییرهای آنتالپی، برای غلظت ۵٪ وزنی و در بازه $3/7$ تا $14/1 \text{ kJ/mol}$ روی داده است. به نظر می‌رسد که مکانیسم جذب مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر روند سیر نزولی آنتالپی با افزایش مقدارهای بارگذاری باشد. این در حالی است که در اغلب موارد، واکنش شیمیایی جذب به دلیل ویژگی‌های شیمیایی MEA و در بارگذاری‌های پایین روی می‌دهد. هنگامی که MEA به واسطه واکنش اسید-باز و تشکیل یون کربامات مصرف می‌شود، شیب نمودار کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده جذب فیزیکی است. در این حالت، با افزایش حضور آب در مایع یونی (در محلول ۵٪ وزنی از مایع یونی)، فرایند جذب برای بارگذاری‌های نزدیک و بیشتر از $1/3$ عمدتاً به صورت فیزیکی است تا جایی که با افزایش مقدارهای بارگذاری، شیب نمودار تقریباً کاهش می‌یابد.

در نهایت، در حالی که ویسکوزیته نسبتاً زیاد مایع یونی [MEA][Gly] ممکن است کاربردهای احتمالی آن را در واحدهای جداسازی CO_2 که بر پایه آمین طراحی شده‌اند، محدود کند، فرصت‌های کافی برای طراحی انواع حلال با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته را مهیا می‌سازد. لیکن، انتظار می‌رود تهیه مایع‌های یونی نوین پروتیک بر پایه آنیون اسیدهای آمینه با مواد اولیه تجاری در دسترس، در سامانه‌های شیرین‌سازی گاز مفید واقع شود.

مراجع

- [۱] بنیادی م.، درست م.، شریفی فرد ح.، بررسی آزمایشگاهی تاثیر نانوسیال دارای نانوذره‌های کربن فعال در جذب دی‌اکسید کربن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، (۱) ۴۱: ۱۵۳ تا ۱۶۳ (۱۴۰۱).
- [۲] رستگار ز.، قائمی ا.، شیروانی م.، مطالعه تجربی جذب کربن دی‌اکسید با استفاده از محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، (۱) ۴۰: ۱۱۵ تا ۱۲۶ (۱۴۰۰).
- [۳] علی وردی پور س.، شکوهی م.، سخائی نیا ح.، بررسی اثر افزایش سولفولان در آنتالپی جذب و دفع H₂S در محلول‌های آبی متیل دی اتانول آمین با استفاده از داده‌های حلالیت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، (۱) ۴۰: ۱۲۷ تا ۱۴۶ (۱۴۰۰).
- [4] Rashidi H., Valeh-e-Sheyda P., Sahraie S., [A Multiobjective Experimental based Optimization to the CO₂ Capture Process using Hybrid Solvents of MEA-MeOH and MEA-Water](#), *Energy*, **190**: 116430 (2020).
- [5] Shamiri A., Shafeeyan M., Tee H., Leo C., Aroua M., Aghamohammadi N., [Absorption of CO₂ into Aqueous Mixtures of Glycerol and Monoethanolamine](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **35**: 605-613 (2016).
- [6] Usman M., Huang H., Li J., Hillestad M., Deng L., [Optimization and Characterization of an Amino Acid Ionic Liquid and Polyethylene Glycol Blend Solvent for Precombustion CO₂ Capture: Experiments and Model Fitting](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55(46)**: 12080-12090 (2016).
- [۷] کامیاب مقدس ب.، کاویانی س.، مدل‌سازی عملیات جداسازی دی‌اکسید کربن از مخلوط گازی توسط غشای الیاف توخالی پلی پروپیلن در حضور مایع یونی [4EtSO][Emim]، نشریه شیمی و مهندسی شیمی / ایران، (۳) ۴۰: ۱۷۵ تا ۱۸۶ (۱۴۰۰).
- [8] Yaghini N., Nordstierna L., Martinelli A., [Effect of Water on the Transport Properties of Protic and Aprotic Imidazolium Ionic Liquids—an Analysis of Self-Diffusivity, Conductivity, and Proton Exchange Mechanism](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16(20)**: 9266-9275 (2014).
- [9] Zhang Y., Yu P., Luo Y., [Absorption of CO₂ by Amino Acid-Functionalized and Traditional Dicationic Ionic Liquids: Properties, Henry's Law Constants and Mechanisms](#), *Chemical Engineering Journal*, **214**: 355-363 (2013).
- [10] Yu K.M.K., Curcic I., Gabriel J., Tsang S.C.E., [Recent Advances in CO₂ Capture and Utilization](#), *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **1(11)**: 893-899 (2008).
- [11] Feng Z., Cheng-Gang F., You-Ting W., Yuan-Tao W., Ai-Min L., Zhi-Bing Z., [Absorption of CO₂ in the Aqueous Solutions of Functionalized Ionic Liquids and MDEA](#), *Chemical Engineering Journal*, **160(2)**: 691-697 (2010).
- [12] Rayer A.V., Sumon K.Z., Sema T., Henni A., Idem R.O., Tontiwachwuthikul P., [Part 5c: Solvent Chemistry: Solubility of CO₂ in Reactive Solvents for Post-Combustion CO₂](#), *Carbon Management*, **3(5)**: 467-484 (2012).

- [13] Lu J.-G., Lu Z.-Y., Cao S., Gao L., Gao X., Wang J.-T., Tang Y.-Q., Chen Y., [Synthesis, Characterization, Physical Properties, and CO₂ Absorption Performance of Monoethanolamine Glycinate Ionic Liquid](#), *Journal of Solution Chemistry*, **44(10)**: 1997-2007 (2015).
- [14] Lu J.-G., Ge H., Chen Y., Ren R.-T., Xu Y., Zhao Y.-X., Zhao X., Qian H., [CO₂ Capture using a Functional Protic Ionic Liquid by Membrane Absorption](#), *Journal of the Energy Institute*, **90(6)**: 933-940 (2017).
- [15] Jouyban A., Mirheydari S.N., Barzegar-Jalali M., Shekaari H., Acree W.E., [Comprehensive Models for Density Prediction of Ionic Liquid+Molecular Solvent Mixtures at Different Temperatures](#), *Physics and Chemistry of Liquids*, **58(3)**: 309-324 (2020).
- [16] Chen B.-K., Liang M.-J., Wu T.-Y., Wang H.P., [A High Correlate and Simplified QSPR for Viscosity of Imidazolium-based Ionic Liquids](#), *Fluid Phase Equilibria*, **350**: 37-42 (2013).
- [17] Bini R., Malvaldi M., Pitner W.R., Chiappe C., [QSPR Correlation for Conductivities and Viscosities of Low-Temperature Melting Ionic Liquids](#), *Journal of Physical Organic Chemistry*, **21(7-8)**: 622-629 (2008).
- [18] Geng T., Duan S., Jiang Y., Ju H., Wang Y., [Viscosity, Electrical Conductivity, Density and Surface Tension of Methyltriphenylphosphonium Carboxylate Ionic Liquids](#), *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **92(3)**: 578-584 (2019).
- [19] Zhang Q., Cai S., Zhang W., Lan Y., Zhang X., [Density, Viscosity, Conductivity, Refractive Index and Interaction Study of Binary Mixtures of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate with Methyl-diethanolamine](#), *Journal of Molecular Liquids*, **233**: 471-478 (2017).
- [20] Akbari M., Valeh-e-Sheyda P., [CO₂ Equilibrium Solubility in and Physical Properties for Monoethanolamine Glycinate at Low Pressures](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **132**: 116-125 (2019).
- [21] Ma J.-W., Zhou Z., Zhang F., Fang C.-G., Wu Y.-T., Zhang Z.-B., Li A.-M., [Ditetraalkylammonium Amino Acid Ionic Liquids as CO₂ Absorbents of High Capacity](#), *Environmental Science & Technology*, **45(24)**: 10627-10633 (2011).
- [22] Cai D., Saengprachum N., Lin Z., Qiu T., [Thermophysical Properties of 4-Dimethylaminopyridine based Ionic Liquids](#), *Journal of Molecular Liquids*, **297**: 111875 (2020).
- [23] Aronu U., [Amine and Amino Acid Absorbents for CO₂ Capture](#), Ph.D. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, (2011).
- [24] Lu J.-G., Fan F., Liu C., Zhang H., Ji Y., Chen M.-D., [Density, Viscosity, and Surface Tension of Aqueous Solutions of Potassium Glycinate + Piperazine in the Range of \(288.15 to 323.15\) K](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56(5)**: 2706-2709 (2011).
- [25] Carroll J.J., Slupsky J.D., Mather A.E., [The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure](#), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **20(6)**: 1201-1209 (1991).

- [26] Shiflett M.B., Yokozeki A., [Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids:\[bmim\]\[PF6\] and \[bmim\]\[BF4\]](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(12)**: 4453-4464 (2005).
- [27] Chen Y., Guo K., Bi Y., Zhou L., [Phase Equilibrium of \(CO₂+ 1-Aminopropyl-3-Methylimidazolium Bromide+ Water\) Electrolyte System and Effects of Aqueous Medium on CO₂ Solubility: Experiment and Modeling](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **107**: 65-78 (2017).