



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

رفتار فازی ترکیب {دی اکسید کربن + [AC] [bmim]}

چکیده:

حلالیت دی اکسید کربن { (بخار + مایع) تعادل: VLE} در مایع یونی، 1-butyl-3-methylimidazolium (3-butyl-1-methylimidazolium) (348 و 323, 298, 283) کلوین تا حدود 2 مگاپاسکال اندازه گیری شده است. (بخار + مایع + مایع) تعادل (VLE): یا جداسازی مایع مایع) نیز با استفاده از روش حجمی در آثار قبلی ما بررسی شده است، تجزیه و تحلیل موجود از داده VLE با استفاده از معادله حالت مدل VLE راه حل های غنی دی اکسید کربن را پیش بینی کرده است. پیش بینی برای VLE به صورت آزمایشگاهی انجام شده است. حلالیت دی اکسید کربن یونی غنی از مایع رفتارهای بسیار غیر معمول را نشان می دهد؛ دی اکسید کربن حل شده در مایع یونی با درجه بزرگ است، اما به سختی در هر فشار بخار بالای این ترکیب تا حدود 20 درصد گاز دی اکسید کربن وجود دارد. این نشان می دهد که دی اکسید کربن ممکن است غیر فرار باشد و یا بسیار کم با مایع یونی تشکیل شده است. خواص ترمودینامیکی اضافی (آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس) از سیستم موجود حمایت می کند. ما چندین آزمایش دیگر برای بررسی تشکیل ترکیب (یا واکنش های شیمیایی) انجام داده ایم، نتیجه گرفت که یک واکنش شیمیایی ضعیف رخ داده ولی تشکیل کمپلکس بدون تجزیه بیشتر مایع یونی، برگشت پذیر است.

کلمات کلیدی: دی اکسید کربن؛ حلالیت؛ مایع یونی؛ معادله حالت؛ تعادل فاز؛ جدایی مایع مایع؛ تشکیل مجتمع

مولکولی

1. مقدمه

کاربرد های مختلف دسته جدیدی از ترکیبات، مایع یونی در دمای اتاق (RTILs)، به طور گسترده ای در چند سال گذشته مطرح شده است. RTILs در دمای اتاق بدون فشار بخار، به دلیل عدم ترکیبات آلی فرار (VOCs) به عنوان "حلال سبز" در نظر گرفته شده است.

در میان بسیاری از برنامه های کاربردی ممکن RTIL، یک کاربرد محتمل برای گازهای ترش مانند دی اکسید کربن، هیدروژن سولفید و دی اکسید گوگرد در پالایشگاه، سوخت ذغال سنگ، و سنتز جریان گاز، با استفاده از ویژگی های منحصر به فرد جذب RTILs دارد. محققان دانشگاه نوتردام، مگین، برنک و همکاران، مطالعات خود را از چند سال پیش آغاز کرده اند، و در حال پیشرفت مداوم در این زمینه هستند، همانطور که در گزارش فنی خود به سازمان حفاظت محیط زیست (وزارت انرژی، USA) شرح داده اند [1]. یکی از RTILs برای مطالعات حلالیت دی اکسید کربن استات 1-butyl-3-methylimidazolium [AC] [bmim]، نشان می دهد که حلالیت دی اکسید کربن بسیار بالا است. نتایج آن ها واکنش های شیمیایی ممکن را نشان می دهد [1]، اگرچه داده حلالیت آزمایشی فقط در یک درجه حرارت کاملاً محدود بوده است. در این رابطه، چین و همکاران سیستم {دی اکسید کربن + [AC] [bmim] + آب} را به عنوان جاذب دی اکسید کربن (یا جداسازی) در ثبت اختراع ایالات متحده پیشنهاد کرده اند [2].

هدف از مطالعه حاضر، بررسی مجدد در جزئیات یافته های خود از حلالیت بسیار بالا دی اکسید کربن در [bmim] [AC] و برای روشن شدن این سیستم دوتایی جالب است. برای انجام این کار، ما داده های دقیق تر حلالیت {تعادل VLE (بخار + مایع)} را اندازه گیری کرده ایم. سپس، ما یک مدل ترمودینامیکی برای این سیستم با استفاده از معادله حالت ارائه کرده ایم، که یک رفتار فاز بسیار نادر از جمله جداسازی مایع مایع {تعادل VLLE: (بخار + مایع + مایع)} ساخته شده است. VLLE آزمایشی برای اولین بار در این سیستم تایید شده است. علاوه بر این، به منظور درک واکنش های شیمیایی احتمالی و یا تشکیل کمپلکس در سیستم موجود، چندین آزمایش دیگر انجام داده اند: ساخت راه حل جذب دی اکسید کربن [AC] [bmim]، و تجزیه و تحلیل آن ها با $^1\text{H NMR}$ ، FT-IR، و ATR-IR برای شرایط مختلف نمونه. برخی از مدل های مناسب برای رفتار شیمیایی و ترمودینامیکی این سیستم دوتایی بحث شده است.

2. آزمایشی

1.2. مواد

دی اکسید کربن (با خلوص < 0.9999) از صنایع MG (فیلادلفیا، PA) خریداری شد. [AC] [bmim] (تست P0.95 روش جرمی، $C_{10}H_{18}N_2O_2$ ، CAS، 8-75-284049، و پر کنندگی S25803 (302,041,444) از فلوکا (در بوچس، سوئیس) به دست آمد. تست جرمی به عنوان دریافت آب توسط تیتراسیون کارل فیشر اندازه گیری شد (محلول اکوا استار c3000، کلومات C و A) و نمونه آب خشک نشده 4699 ppm موجود است. از [AC] [bmim] خشک شدن و گاز زدایی توسط اولین لوله شیشه ای بروسلیکات با حدود 10 گرم مایع یونی و کشیدن یک خلاء درشت با یک پمپ دیافراگم (فایفر، مدل MVP055-3، NASHUA، NH) در مدت حدود 3 ساعت انجام شده است. در مرحله بعد، [AC] [bmim] با استفاده از یک توربوپمپ (فایفر، مدل TSH-071) با فشار حدود $4 \cdot 10^{-7}$ کیلو پاسکال به طور کامل تخلیه شد در حالی که به طور همزمان حرارت و تکان دادن مایع یونی در دمای حدود 348 کلوین برای 5 روز انجام شده است. تست نهایی جرم آب تیتراسیون کارل فیشر اندازه گیری و نمونه خشک حاوی آب 703 ppm بود.

شرح تفصیلی از تجهیزات و روش آزمایشی VLE و VLLE در گزارش های قبلی ما [3-6] داده شده است. بنابراین، تنها تکنیک های آزمایشی پایه و عدم قطعیت اندازه گیری ارائه شده اند.

2.2 دستگاه VLE

قابلیت انحلال گاز (VLE) با استفاده از یک ترازوی وزن سنجی [3] اندازه گیری شده است. یک غربال مولکولی برای حذف مقادیر کمی آب از دی اکسید کربن نصب شد. در ابتدا، 66.7 میلی گرم [AC] [bmim] به ظرف نمونه و 348.15 کلوین تحت خلاء حدود 10^{-9} مگاپاسکال به مدت 10 ساعت برای حذف مقدار بسیار کم آب و یا سایر ناخالصی های فرار بار گذاری شده است. جرم نهایی پس از خشک شدن 61.5 میلی گرم بود که 7.8٪ از آن از دست رفته بود. دریافت مقداری آب 4699ppm برای تنها بخشی از جرم است. ما اعتقاد داریم که از دست دادن جرم با توجه به هر دو ناخالصی فرار و کوچک باقی مانده است اما فشار بخار [AC] [bmim] غیر قابل اغماض می باشد. دستگاه IGA003 می توانید در هر دو (جریان گاز مستمر) و (جریان گاز متناوب) را در حالت استاتیک به کار گیرند. اندازه گیری جذب و دفع در حالت استاتیک در این مطالعه انجام شد. دمای نمونه را با یک نوع ترموکوپل با دقت 0.1

\pm کلوین اندازه گیری کرده ایم . ترموکوپل با استفاده از یک دماسنج با مقاومت پلاتین استاندارد کالیبره شده (مدل SPRT 5699، محدوده 73 کلوین به 933 کلوین) و بازخوانی (با مدل Blackstack 1560 با ماژول SPRT 2560) اندازه گیری شده است. ابزار Blackstack و SPRT یک استاندارد دمای ثانویه با دقت قابل ردیابی NIST با ± 0.005 کلوین ارائه می دهند. چهار ایزوترم حدود (283، 298، 323، و 348) کلوین با فشار 298 کلوین اندازه گیری شد . (2^{-10} تا 2.0) مگاپاسکال با استفاده از یک لودسل پیزو مقاومتی (Druck، مدل PDCR4010) با دقت ± 0.8 کیلو پاسکال اندازه گیری شد. مبدل فشار Druck برابر یک مدل Paroscientific کالیبره شده 6-760 کلوین (ردموند، WA) فشار (محدوده 0 مگاپاسکال به 41.5 مگاپاسکال، سریال. 62724). گواهی استاندارد فشار ثانویه NIST با دقت قابل ردیابی 0.008٪ در مقیاس کامل است. حد فشار بالا راکتور ترازو 2.0 مگاپاسکال بود، و چند همفشار تا 2.0 مگاپاسکال {0.01، 0.05، 0.1، 0.4، 0.7، 1.0، 1.3، 1.5، و 2.0} مگاپاسکال در مطالعه حاضر اندازه گیری شد. در گزارش های قبلی ما [3-6]، برای اطمینان از زمان کافی برای VLE، هر یک از شرایط P، T برای حداقل 3 ساعت با زمان حداکثر 8 ساعت حفظ شد. در این کار، ما متوجه شدیم که 8 ساعت برای رسیدن به تعادل به خصوص در (283 و 298) کلوین مناسب بود. بنابراین، حداکثر 10 ساعت برای ایزوترم در اندازه گیری (298، 323، و 348) کلوین تعیین شد و حداکثر 20 ساعت برای ایزوترم 283 کلوین کافی نیست. جذب و دفع ایزوترم در (283 و 298) کلوین اندازه گیری شدند و ترکیب مولر به طور متوسط برای جذب و دفع P، T در جدول 1 نشان داده شده است. جرم دی اکسید کربن جذب شده در مقابل زمان جذب و دفع آزمایش بین (0 و 1) بار در 298 کلوین نشان دهنده پیچیدگی شیمیایی برگشت پذیر است، زمان اضافی برای جذب دی اکسید کربن و نیاز به گرم کردن نمونه برای به دست آوردن همان جرم اولیه مایع یونی مورد نیاز بود.

این عدم قطعیت ابزاری در P و T در ± 0.1 کلوین و ± 0.8 کیلو پاسکال بود. این عدم قطعیت هیچ اثر قابل توجهی در اندازه گیری قابلیت انحلال گاز ایجاد نمی کند. مجموع عدم قطعیت در داده حلالیت توجه به هر دو خطاهای تصادفی و سیستماتیک برآورد شده است که کمتر از 0.006 تست مولی در داده P و T به جز برای موارد درجه حرارت پایین (283 کلوین و 298 کلوین) است. عدم قطعیت با توجه به پسماند بین جذب و دفع ایزوترم در (283 و

298) کلونین کاملاً بزرگتر است. یکی دیگر از منابع عدم قطعیت در آزمایش حلالیت موجود با توجه به اصلاح شناور در تجزیه و تحلیل داده ها است. تجزیه و تحلیل اثرات شناوری نیاز به اندازه گیری دقیق از چگالی گاز [bmim] [AC] چگالی مایع و دی اکسید کربن [7] دارد. اطلاعات مایع چگالی برای [AC] [bmim] توسط BASF (1.055 گرم سانتی متر مکعب در 298.15 کلونین و 1.0192 گرم سانتی متر مکعب در 353.15 کلونین) [8] در تحلیل ما مورد استفاده قرار گرفت، و آن ها به عنوان D ارتباط معناداری داشتند (گرم سانتی متر مکعب) چگالی مایع [AC] [bmim] نیز با استفاده از یک چگالی سنج 1.0 میلی لیتر (1.053 ± 0.001 گرم سانتی متر مکعب در 298.15 کلونین) اندازه گیری شد و به توافق خوبی با اندازه گیری BASF رسید. در مورد دی اکسید کربن جذب در [AC] [bmim] تغییر در حجم مولی مایع در T اندازه گیری شد، شرایط P از 0% تا 36% است، با اندازه گیری مؤثر بر اندازه گیری حلالیت نهایی 0% تا 2% (در مول درصد). شرح مفصلی از اصلاح رانش و تغییر در محاسبه حجم مولی مایع در گزارش قبلی ما [3] ارائه شده است. حلالیت اصلاح شده های (X, T, P) در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1. حلالیت آزمایشی داده های (X, T, P) برای { [AC] [bmim] + دی اکسید کربن }

T/K	P/MPa	100x ₁
283.1	0.0102	19.2 ± 7.3 ^a
283.1	0.0502	27.3 ± 2.1 ^a
283.1	0.1002	30.7 ± 0.4 ^a
283.1	0.3997	35.7 ± 0.1 ^a
283.1	0.6994	39.3 ± 0.0 ^a
298.1	0.0101	18.8 ± 2.6 ^a
298.1	0.0502	25.2 ± 0.2 ^a
298.1	0.1003	27.4 ± 0.2 ^a
298.1	0.3999	32.4 ± 0.2 ^a
298.1	0.7002	35.5 ± 0.2 ^a
298.1	0.9996	38.1 ± 0.2 ^a
298.2	1.3001	40.5 ± 0.1 ^a
298.1	1.5001	42.0 ± 0.1 ^a
298.1	1.9994	45.5 ± 0.0 ^a
323.1	0.0104	10.8
323.1	0.0504	17.6
323.1	0.1004	20.4
323.1	0.3995	26.3
323.2	0.7003	29.2
323.1	1.0001	31.5
323.1	1.3002	33.4
323.1	1.4995	34.6
323.2	1.9993	37.3
348.1	0.0104	6.3
348.1	0.0505	12.9
348.1	0.1000	16.1
348.1	0.4002	22.6
348.1	0.6994	25.3
348.1	1.0003	27.2
348.1	1.2994	28.7
348.1	1.4997	29.4
348.2	1.9993	31.6

3.2 دستگاه VLLE

ظروف نمونه با فشار بالا با [AC] [bmim] خشک پر شد و پس از انتشار، طرز کار اخیر ما [4,5]. از آزمایش VLLE با این نمونه ها در دمای ثابت در حدود (281، 289، و 292) کلوین با استفاده از روش حجمی [4,5] ساخته شده است. با روش VLLE تنها جرم و اندازه گیری حجم مورد نیاز است و هر گونه روش تحلیلی برای ترکیب مولر و یا تجزیه و تحلیل حجم تعیین نمی شود. تجزیه و تحلیل جزئیات خطا نیز در منابع [4,5] داده شده است. دمای حمام با SPRT قابل ردیابی NIST که قبلا ذکر شد کالیبره شد و عدم قطعیت در دمای $0.2 \pm$ کلوین بود. باید توجه ویژه شود تا اطمینان حاصل شود هیچ نشتی از ظروف نمونه رخ نمی دهد سپس با دی اکسید کربن با فشار بالا پر شده است. وزن ظروف نمونه چند بار قبل از شروع و پس از اتمام آزمایش VLLE اندازه گیری می شود تا اطمینان حاصل شود که هیچ دی اکسید کربنی از ظرف نمونه فرار خارج نشده است. همچنین ذکر این مطلب مهم است که چگالی فاز بخار شامل دی اکسید کربن با سهم ناچیز [AC] [bmim] باید به درستی برای در معادلات موازنه جرم شرح داده شود که در منابع [4,5] اختصاص داده شده است. مشاهده ترکیب فاز مایع و حجم های مولی در جدول 2 نشان داده شده.

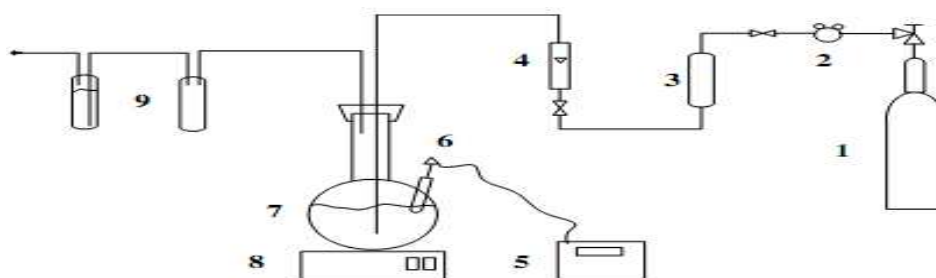
4.2 دستگاه جریان دی اکسید کربن و [AC] [bmim]

یک دستگاه آزمایشی راه اندازی مداوم گاز دی اکسید کربن از طریق یک نمونه [AC] [bmim] است، همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است. هدف اصلی از این آزمایش برای تولید مواد ([AC] [bmim] + دی اکسید کربن) برای تجزیه و تحلیل بیشتر بود. فشار دی اکسید کربن با استفاده از یک تنظیم کننده دو مرحله با 2.0 بار تنظیم شد. مخزن خشک کن (جداسازی R و D، مدل OT3-4، رانچو کوردوا)، برای حذف هر گونه اکسیژن یا رطوبت دی اکسید کربن و جریان گاز نصب شده بود. نمونه ای از 10.1816 گرم [AC] [bmim] خشک نشده به یک پیرکس اضافه شده است، فلاسک دور پایین با یک بار مغناطیسی بر روی یک صفحه تکان دهنده / گرمایش (کورنینگ، مدل PC-220، اکتون) قرار گرفته است. درجه حرارت در نمونه 293.2 ± 0.5 کلوین بوده است. دمای با استفاده از یک ترموکوپل نوع K حفظ و اندازه گیری شد و یک کنترل دمای (EUROTHERM، مدل 2416، لیسبرگ، VA)

ورودی گرما را تنظیم کرده است. لوله فولاد ضد زنگ با یک روزنه کوچک (0.5 میلی متر) در زیر سطح [bmim] [AC] در بالای بار برای معرفی گاز دی اکسید کربن وارد شد. بالای فلاسک با یک درپوش و parafilm بسته شده است. درپچه پر شده با روغن های معدنی برای جلوگیری از ورود هوای مجدد به فلاسک نصب شد. گاز دی اکسید کربن از طریق [bmim] [AC] به مدت 5 روز جاری شد. نمونه مجدداً وزن شد و جرم 0.8403 گرم افزایش یافته است. با فرض اینکه افزایش جرم تنها به دلیل جذب دی اکسید کربن، در 1.0 ± 27.1 درصد مولی 293.2 ± 0.5 کلون و 1.013 بار می باشد. این در توافق خوبی با نتایج ترازوی وزن سنجی (28.4 ± 0.6 درصد مولی در 293.2 K و 1.013 بار) است. علاوه بر این، بوی اسید استیک کمی در طول نمونه وزن تشخیص داده شد، که وقوع برخی واکنش های شیمیایی را نشان می دهد. نمونه بسته شده بود و در یک جعبه خشک برای تجزیه و تحلیل بیشتر توسط $^1\text{H NMR}$ قرار گرفته بود، تجزیه و تحلیل حرارتی / مادون قرمز (TGA-IR) نگهداری می شود، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و ضعیف مادون قرمز (ATR-IR) بازتاب کلی می باشد.

جدول 2. آزمایش VLLE برای { [bmim] [AC] + دی اکسید کربن }

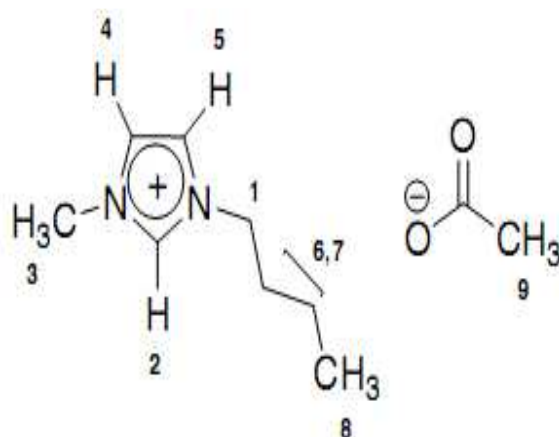
T/K	$x_1/\text{mol}\%$	$x_2/\text{mol}\%$	$\bar{V}^a/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{V}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{V}^{a,b}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{V}^{ex,b}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
281.1	72.3 ± 3.0	100.0 ± 0.4	69.7 ± 7.0	50.5 ± 4.0	-18.5 ± 7.0	-0.6 ± 4.0
288.7	70.5 ± 3.0	100.0 ± 0.4	73.0 ± 7.0	54.0 ± 4.0	-19.6 ± 7.0	0.1 ± 4.0
292.2	69.6 ± 3.0	100.0 ± 0.4	75.0 ± 7.0	54.9 ± 4.0	-20.0 ± 7.0	-0.6 ± 4.0



شکل 1. دیاگرام شماتیک از دستگاه دی اکسید کربن. (1) سیلندر فشار دی اکسید کربن، (2) مرحله تنظیم کننده دی اکسید کربن، (3) اکسیژن / مخزن آب، (4) روتامتر (5) بازخوانی درجه حرارت، (6) ترموکوپل، (7) بالن ته گرد، (8) همزن / گرم کن، و (9) مخزن.

5.2. تجزیه و تحلیل H NMR

ساختار مولکولی [AC] [bmim] توسط رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) تأیید شده است. طیف H NMR بر روی یک مدل طیف سنج BRUKER DRX-500 در 500.993 مگاهرتز با استفاده از دئوتراتد کلروفرم (CDCl_3) به عنوان حلال ثبت شد. سه نمونه مورد بررسی قرار گرفت، [AC] [bmim] (خشک کن)، [AC] [bmim] (خشک)، و بخشی از [AC] [bmim] با دی اکسید کربن حل شده از بخش 4.2. طیف H NMR برای هر نمونه مشابه بود. ادغام اتم هیدروژن حلقه (4 و 5) به هیدروژن حلقه (2) در شکل 2 نشان داده شده و برای هر سه نمونه همان عدم قطعیت آزمایشی بود. این مشاهدات نشان می دهد که هر مکانیسمی که انتزاع از پروتون 2 شکل 2 باید یک واکنش شیمیایی جزئی باشد. بحث و بررسی بیشتر در مورد این واقعیت در بخش 4.2 داده شده است.



شکل 2. ساختار شیمیایی و شماره پروتون ها در حلقه ایمیدازولیوم آنیون و کاتیون [AC] [bmim].

6.2. تجزیه و تحلیل TGA-IR

دو نمونه از مایع یونی 300 میلی گرم [AC] [bmim] (خشک) و 400 میلی گرم [AC] [bmim] با دی اکسید کربن حل شده از بخش 4.2 توسط تجزیه و تحلیل حرارتی مادون قرمز (TGA-IR) استفاده شد. نمونه در منطقه گرم TGA (ابزار TA، مدل Q500 با کوره EGA، نیوآرک، DE) در داخل یک لوله کوارتز قرار گرفته است. لوله با نرخ جریان ثابت از نیتروژن خشک بسته و پاکسازی شده است. نمونه 303.15 کلوین به 373.15 کلوین با میزان شیب $1.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ را 2 دقیقه نگه دارید. گازها از طریق یک سلول گاز مادون قرمز 20 سانتی متری تکامل

یافته که به طور مداوم توسط طیف سنج FT-IR (مدل نیکولت نکسوس 670، طهرم الکترونی شرکت، والتهم، MA) اسکن شدند. سلول گاز مادون قرمز در درجه حرارت حدود 623 کلوین برای جلوگیری از تراکم قطعات جوش بالاتر حفظ شد. طیف سنج FT-IR در 4 سانتی متر عمل می کند.

[AC] [bmim] بدون از دست دادن وزن قابل تشخیص بود و تنها مقدار آب و دی اکسید کربن (0.4 میلی گرم / گرم) در سلول IR شناسایی و ردیابی شدند. [AC] [bmim] با دی اکسید کربن حل شده جرم قابل اندازه گیری از 2.7٪ از دست داده اند. گازهای تکامل یافته شامل آب و دی اکسید کربن (26.7 میلی گرم / گرم) هستند، اما هیچ اسید استیک تشخیص داده نشده (حد تشخیص حدود 0.4 میلی گرم / گرم یا 0.04٪). غفلت از سهم آب، این بدان معنی است که دی اکسید کربن در اینجا در مورد 24.4 درصد مولی تکامل یافته است. این مقدار در تضاد با دی اکسید کربن اندازه گیری (27.1 درصد مولی در بخش 2.4) با توجه به عدم قطعیت آزمایشی و دمای فقط تا 373 کلوین بود.

7.2 تجزیه و تحلیل FT-IR

طیف مادون قرمز در نیکولت مگنا توسط طیف سنج FT-IR 560 (حرارتی الکترونی شرکت، MA) جمع آوری شد. سلول IR برای این مطالعات مورد استفاده است که شامل یک سلول فشار بالا با دمای کنترل شده (ویلدم، مدل 118-P، بونا، NJ، USA) با $2 \cdot 13$ میلی متر مانند CaF_2 (کریستال آزمایشگاه بین المللی، گارفیلد، NJ، USA) بود، برای جزئیات آزمایشی اضافی مرجع [9] را ببینید.

طیف IR در 298.15 کلوین برای هر دو [AC] [bmim] (خشک) و [AC] [bmim] با دی اکسید کربن حل شده جمع آوری شد. در (2000 و 4000) سانتی متر، قله های جدید جزئی برای [AC] [bmim] با دی اکسید کربن حل شده در 2337 cm^{-1} ظاهر شد. این در منطقه که در آن مولکول های نوع $X=Y=Z$ برای فاز خارج از کشش جذب مانند ایزوسیانات ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) بود. برای مرجع، دی اکسید کربن در فاز گاز در نزدیکی cm^{-1} 2360 [10] همچنین به اوج گسترده در هر دو نمونه در نزدیکی 3350 cm^{-1} بود. نشان می دهد که محتوای آب بالا که قبلا ذکر شد وجود دارد. در 900 تا 2000 cm^{-1} ، قله های جدید در 1509 ، 1668 ، و

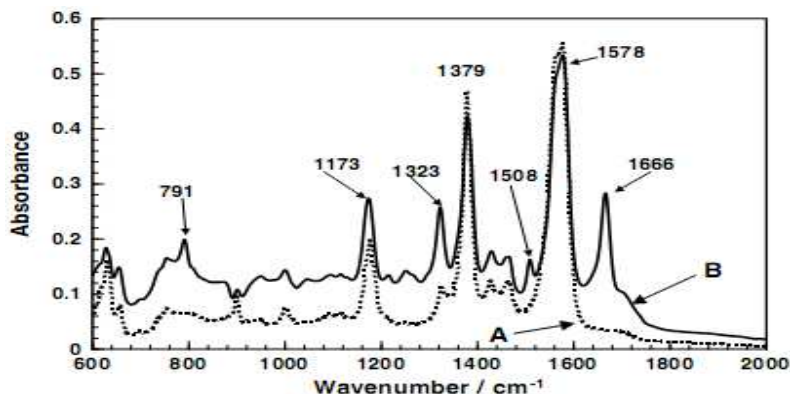
1324) وجود دارد. قله جدید حضور یک نمک کربوکسیلات (COO^-) نشان می دهد. دیگر قله بیش از (>2.0) جذب شدند، بنابراین ATR-IR مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین، تمام قله بر مقیاس باقی می ماند.

8.2. تجزیه و تحلیل ATR-IR

واحد ATR-IR دوراسمپل (تشخیص اسمیت، و دانبوری CT) با سطح الماسی و قابلیت بالانس (انعکاس) است. واحد 560 نکسوز FT-IR استفاده شد (شرکت ترمو الکترون، ولتهام، ام ای).

طیف های IR در 296.15 کلوین برای هر دو [bmim] [AC] (خشک) و [bmim] [AC] با دی اکسید کربن حل شده جمع آوری شد. در cm^{-1} (2000 و 4000)، قله های جدید همین کار را برای [bmim] [AC] با دی اکسید کربن حل شده در cm^{-1} 2337 ظاهر شد. در cm^{-1} (600 تا 2000)، قله های جدید در cm^{-1} (1666، 1508، 1323، و 791) ظاهر شد، همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است. این قله سازگار با اندازه گیری توسط FT-IR می باشد، به جز برای اوج اضافی در cm^{-1} 791. اوج cm^{-1} 1173 متعلق به کاتیون [bmim] است، از آن در بسیاری از ایمیدازولیوم بر اساس مایعات یونی با آنیون های مختلف از کار گذشته [9] و می تواند به عنوان یک مرجع ظاهر شد. کربوکسیلات استات (ترکیب $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$) در cm^{-1} (1578 و 1379) است. شناسایی قله در cm^{-1} (1666، 1323، و 791) انجام می شود. در [bmim] [AC] با دی اکسید کربن حل شده و با $\text{oxalate salts } (\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2)^{2-}$ که قله در نزدیکی cm^{-1} (1620، 1320، و 770) [11] است. این امکان وجود دارد که دی اکسید کربن مضاعف به اتهام "تعامل با کاتیون ها [bmim] وجود داشته باشد. شدت کلی طیف [bmim] [AC] حاوی دی اکسید کربن حل شده کمتر از [bmim] [AC] خالص بود، که نشان می دهد کاهش جمعیت " [bmim] و [AC] گونه "طبیعی" با توجه به حضور دی اکسید کربن می باشد. پس از حرارت دادن به نمونه 323 کلوین، این قله های جدید در cm^{-1} (2337، 1666، 1508، 1323، و 791) به طور قابل توجهی کاهش یافته بودند، و در 352 کلوین، قله جدید عملاً وجود ندارد و طیف شبیه [bmim] [AC]

خالص بود. این طیف ها در ترکیب با نتایج TGA-IR تایید کردند که قله های جدیدی با دی اکسید کربن در محلول و در دی اکسید کربن برگشت پذیر از [bmim] [AC] و در دمای بالا تکامل یافته اند.



شکل 3. طیف ATR-IR از [bmim] [AC] خشک و [bmim] [AC] + دی اکسید کربن.

3. تجزیه و تحلیل داده ها و پیش بینی های محلول EOS

حلالیت آزمایشی داده های (VLE و VLLE) در جداول 1 و 2 نشان داده شده است. خلاصه به منظور تجزیه و تحلیل این داده ها، ما یک نوع RK کلی معادلات حالت مکعب (EOS) داریم، که به فرم زیر برای یک ترکیب خالص نوشته می شود [12,13]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (1)$$

$$a(T) = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

بخش وابسته به درجه حرارت از یک پارامتر در EOS برای ترکیبات خالص توسط آزمایشی به فرم زیر [12,13] مدل شده است:

$$\alpha(T) = \sum_{k=0}^{\infty} \beta_k (1/T_r - T_r)^k, \quad (T_r \equiv T/T_c). \quad (4)$$

ضرایب، β_k ، برای هر ترکیب خالص به طوری تعیین می شود که برای تولید فشار بخار است. با این حال، β_1 برای ترکیبات غیر فرار مانند مایعات یونی است که از طریق باینری VLE تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده $\beta_0 = 1$ و

$\beta_2 = \beta_3 = 0$ تعیین می کند، همانطور که در گزارش قبلی ما [12,13] است. خالص پارامترهای EOS جزء، جمله β_k ، در جدول 3 آورده شده است.

سپس پارامتر a و b برای ترکیب N -component تنها در شرایط پارامترهای کنش دوگانه [12,13] مدل شده است.

$$a = \sum_{i,j=1}^N a_i a_j^{1/2} f_{ij}(T) (1 - k_{ij}) x_i x_j, \quad a_i = 0.427480 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_i(T), \quad (5)$$

$$f_{ij}(T) = 1 + \tau_{ij}/T, \quad \text{where } \tau_{ij} = \tau_{ji} \text{ and } \tau_{ii} = 0, \quad (6)$$

$$k_{ij} = \frac{l_{ij} l_{ji} (x_i + x_j)}{l_{ji} x_i + l_{ij} x_j}, \quad \text{where } k_{ii} = 0, \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - k_{ij}) (1 - m_{ij}) x_i x_j, \quad (8)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}},$$

که در آن $m_{ij} = m_{ji}$ ، $T_{ci} m_{ii} = 0$ ، P_{ci} دمای بحرانی گونه i ام است. فشار بحرانی گونه i ام؛ R ، ثابت گاز جهانی؛ و x_i تست مولی گونه i ام است.

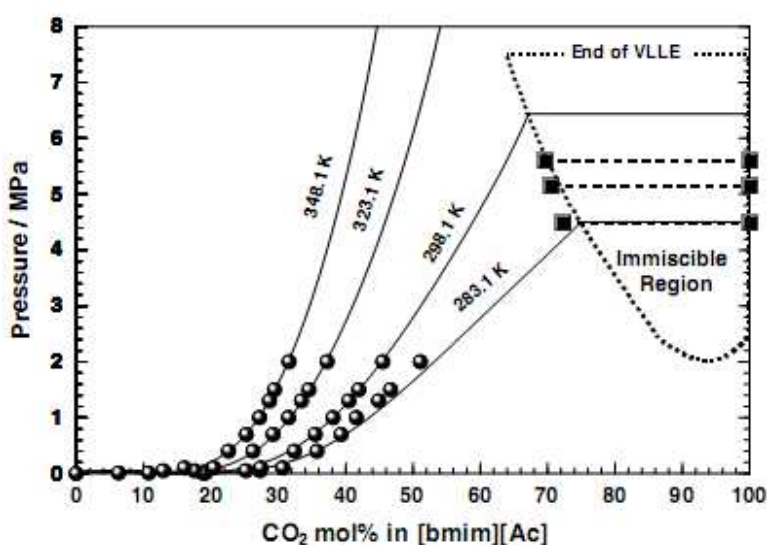
در مدل فوق، حداکثر چهار پارامتر کنش دوگانه: m_{ij} ، l_{ji} ، l_{ij} و τ_{ij} برای هر جفت دوتایی وجود دارد. این پارامترها توسط تحلیل غیرخطی حداقل مربعات از داده های باینری $VLE(P, T, x)$ مشخص شده است. نتیجه پارامترهای بهینه کنش دوگانه در جدول 4 به دست آمده. ضریب فوگاسیته، که برای محاسبه تعادل فاز مورد نیاز است نشان داده شده است، و دیگر توابع ترمودینامیکی مربوط به مطالعه در شکل صریح و روشن برای EOS در مرجع [12]، [14] داده می شود.

جدول 3. پارامترهای EOS خالص مورد استفاده در تحلیل موجود

Compound	Molar mass/(g · mol ⁻¹)	T _c /K	P _c /kPa	β ₀	β ₁	β ₂	β ₃
CO ₂	44.01	304.13	7385	1.0005	0.43866	-0.10498	0.06250
[bmim][Ac]	198.26	867.68	2942	1.0	1.34306	0	0

جدول 4. پارامترهای کنش دوگانه در معادلات (6) تا (8)

System (1)/(2)	<i>l</i> ₁₂	<i>l</i> ₂₁	<i>m</i> ₁₂ = <i>m</i> ₂₁	τ ₁₂ = τ ₂₁ /K
CO ₂ /[bmim][Ac]	0.11580	0.53511	-0.03976	79.594



شکل 4. نمودار فاز (P, T, x) از سیستم { [bmim] [AC] + دی اکسید کربن }. خطوط و نقطه چین: توسط مدل EOS محاسبه شده است.

محاسبات مدل EOS برای چهار هم دما VLE با داده ها در شکل 4 مشاهده شده است. انحراف استاندارد مناسب فشار 0.04 مگاپاسکال بود. دوربین کانن EOS موجود VLL را پیش بینی کرده است (تفکیک مایع مایع) در راه حل جانبی غنی از دی اکسید کربن، همانطور که در شکل 4 با خط نقطه چین نشان داده شده است. این رفتار VLL توسط آزمایش VLL (در جدول 2) تایید شده است، این داده های آزمایشی نیز در شکل 4 مقایسه شده است.

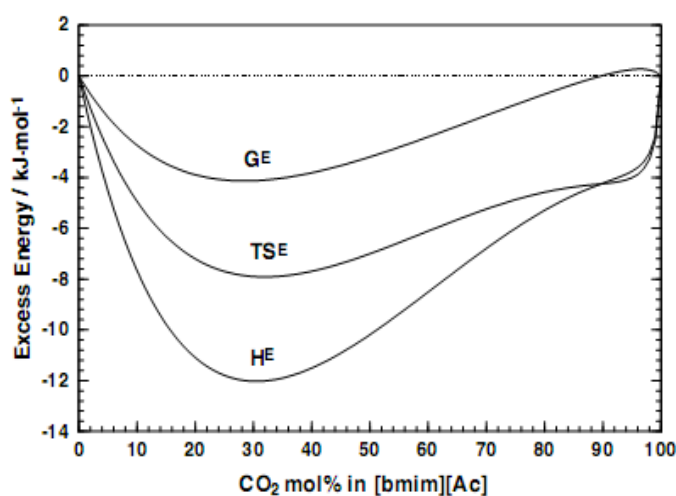
4. بحث

سیستم دوتایی { [AC] [bmim] + دی اکسید کربن } رفتارهای فازی بسیار غیر معمول نشان داده است. در غلظت دی اکسید کربن کم (کمتر از حدود 20 درصد)، ترکیب های دوتایی به سختی در هر فشار بخار، منعکس کننده یک جذاب قوی تعامل بین دی اکسید کربن و [AC] [bmim] است، در حالی که در غلظت دی اکسید کربن بالا (بالتر از حدود 70 درصد)، راه حل های باینری جداسازی مایع مایع (یا غیر قابل امتزاج VLLE) را نشان می دهد. چنین رفتار فازی بسیار متقارن با توجه به غلظت بسیار نادر [15] است، و یکی از معدود نمونه های شناخته شده یک سیستم دوتایی هیدروکلریک اسید و آب [15،16] است.

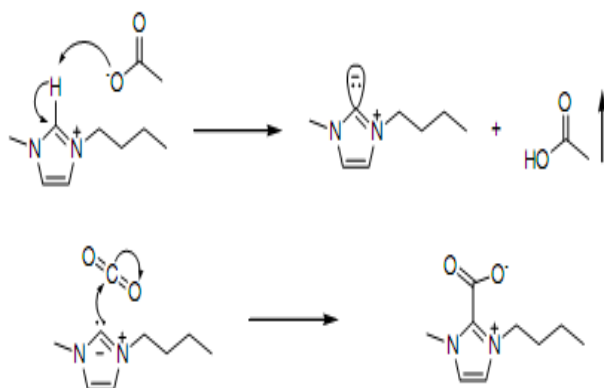
مدل EOS موجود ارتباط موفقیت آمیزی با داده غیر معمول VLE (حلالیت)، و حتی پیش بینی رفتار VLLE در غلظت دی اکسید کربن بالا دارد. آزمایش VLLE برای اولین بار برای سیستم دوتایی موجود چنین پیش بینی را ثابت کرده است. توافق عددی بین مقادیر پیش بینی شده و آزمایشی همانطور که در شکل 4 نشان داده شده است به خوبی به عنوان کار قبلی ما [6] معرفی شده است. با این حال، باید توجه داشت که سیستم دوتایی موجود ممکن است به شدت از سیستم سه تایی { [AC] [bmim] + دی اکسید کربن + آب } باشد، محتوای آب در [AC] [bmim] به میزان قابل توجهی بود. با توجه به این اثرات، توافق در شکل 4 نشان داده شده است، فرض سیستم به عنوان شبه باینری در EOS و VLLE تجزیه و تحلیل شده است. آزمایش VLLE نیز حجم مولی بیش از این سیستم دوتایی را ارائه می دهد، و مقادیر منفی بزرگ در مایع یونی را نشان می دهد، که در جدول 2 نشان داده شده است. حجم زیادی بیش از حد مولر موجود در { [AC] [bmim] + دی اکسید کربن } بسیار شبیه به نتایج کار های قبلی ما در گاز دی اکسید کربن در [6] [hmim] [Tf2N] و هیدروفلوروکربن + [6] [bmim] [PF6] [4,5] است.

همانطور که در بالا ذکر شد، سیستم موجود دارای تعاملات بین مولکولی قوی است. یکی از بهترین راه ها رعایت چنین رفتارهای است که در توابع اضافی ترمودینامیکی می باشد. شکل 5 توابع اضافی (انرژی آزاد گیبس بیش از حد، آنتالپی، آنتروپی) در 298 کلوین است، محاسبه بر اساس مدل EOS است. تمام توابع اضافی منفی به جز غلظت دی اکسید کربن بالا هستند، نتیجه وضوح امکان تشکیل های پیچیده مولکولی و یا واکنش های شیمیایی را نشان می دهد. در این رابطه، مگین [1] یک واکنش شیمیایی برای این سیستم دوتایی پیشنهاد کرده است همانطور که در شکل 6

نشان داده شده است. محصول واکنش اسید استیک و یک ترکیب اضافی پایدار کربوکسیلات ایمیدازولیوم است. این واکنش به احتمال بسیار زیاد تا حدی اتفاق می افتد، از آنجایی که ما در واقع بوی اسید استیک در بخش 2.4 ذکر شده. با این حال، مقدار یک واکنش شیمیایی باید به دو دلیل جزئی باشد. اول، اگر پروتون 2 (شکل 2) است که حذف نسبت ادغام $^1\text{H NMR}$ (حلقه هیدروژن برچسب 4 و 5 به هیدروژن حلقه 2) باید هنگام مقایسه $[\text{bmim}][\text{Ac}]$ (که در شکل 6 نشان داده شده است) افزایش یابد، طیف در مقابل $[\text{bmim}][\text{Ac}]$ با طیف دی اکسید کربن حل شده، اما آن را نداشت. دوم، TGA-IR اسید استیک در محدوده تشخیص نیست.



شکل 5. خواص اضافی (آنتالپی، آنترپی، و انرژی آزاد گیبس). خطوط: محاسبه شده توسط مدل EOS موجود در $T = 298$ کلوین و $P = 6.434$ مگاپاسکال.



شکل 6. پیشنهادی واکنش شیمیایی مگین [1].

5 نتیجه گیری

حلالیت بالا دی اکسید کربن در [AC] [bmim] در مقالات [1,2] شناخته شده است. با این حال، گزارش نقاط حلالیت بسیار محدود است. ما رفتار فازی این سیستم دوتایی را با جزئیات بیشتر دوباره مورد بررسی قرار دادیم، و متوجه شدیم که رفتار فازی متعلق به یک مورد بسیار نادر است؛ حلالیت دی اکسید کربن با توجه به غلظت دی اکسید کربن (با بسیار محلول یا غیر قابل امتزاج) بسیار متقارن است. تعاملات جذاب بین مولکولی قوی وجود داشته است، و شکل گیری مولکولی پیچیده، شاید حتی با یک واکنش شیمیایی جزئی مشهود است. این مجموعه مولکولی به صورت برگشت پذیر نشان داده شده است.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی