

АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

РЕНА ФАХРАДДИН кызы ГАМИДОВА

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И
РАСТВОРИМОСТЬ В НИХ ДВУОКИСА УГЛЕРОДА**

Специальность: 3343.01–Теоретические основы теплотехники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертация на соискание ученой
степени доктора философии по технике

БАКУ - 2016

Работа выполнена на кафедре «Тепло- и хладотехника» Азербайджанского Технического Университета.

Научный руководитель: - доктор технических наук,
профессор **Шахвердиев А.Н.**

Официальные оппоненты; Доктор технических наук,
Э.А. Мамедов

Кандидат технических наук,
доцент **Ш.Н. Насиров**

Ведущее предприятие: **Институт катализа и неорганической химии им М. Нагыева, АНАН.**

Защита состоится "21 июня" на заседании Диссертационного совета Д.02.031 при Азербайджанском Техническом Университете.

Адрес: Аз 1073, город Баку, проспект Г. Джавида, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанского Технического Университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2016

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять в адрес диссертационного совета.

Ученый секретарь Диссертационного Совета
Д.02.031. кандидат технических наук, доцент

Э.Б.Гезалов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Эмиссия парниковых газов заметно влияет на процессы, происходящие в биосфере. Основной состав парниковых газов- это двуокись углерода (CO_2) (80%), метан (CH_4) (15%) и (5%) водяной пар, гидрофторуглероды, гексафториды образующийся в результате сжигания органического топлива в огромных количествах. По статистическим данным за 100 лет содержание в атмосфере диоксида углерода (CO_2) выросло на 0,6%. В результате глобального потепления прогнозируется повышение температура на планете на 1,5-4,5 °C к концу следующего века, что приведет к неотвратимым процессам и к подъему уровня мирового океана на 0,4-1,2 м. Предпочтительной в настоящее время является технология улавливания CO_2 путем очистки дымовых газов химическим растворением (в частности, моноэтаноламином). Хотя метод весьма эффективен, он обладает рядом серьезных недостатков. Например, сопутствующие потери летучих аминов и попадание воды в газовый поток приводят к перерасходу энергии (происходит увеличение стоимости производимой электроэнергии до 70%), повышению стоимости и усилению коррозии оборудования (требуется дефицитные конструкционные материалы). Таким образом, необходимо искать новые химические агенты для поглощения CO_2 , обладающие лучшими характеристиками, в частности малым давлением паров и высокой устойчивостью.

Существует много жидкостей, используемые для улавливания CO_2 из топочных газов, но большинство из этих жидкостей имеют недостатки, такие как: низкая теплоемкость и плотность, высокая точка замерзания, низкая точка кипения и т.д. Исходя из этого, многие исследования направлены на поиск подходящих растворителей для улавливания CO_2 . Ионные жидкости считаются перспективным решением для большинства из этих проблем, поскольку демонстрируют уникальные свойства, а именно: чрезвычайно низкое давление паров, существование в жидком виде в широком температурном интервале, высокую термическую и химическую устойчивость, способность растворять различные химические соединения. На основе анализа литературных работ выявлено, что полученные нами результаты по определению (p, ρ, T) свойств и растворимости CO_2 в ионных жидкостях при повышенных температурах и давлении являются более точными. Имеется лишь несколько работ по определению (p, ρ, T) свойств и рас-

творимости CO_2 в ионных жидкостях при повышенных температурах и давлениях. Выбор этих ионных жидкостей основан на том, что они обладают малыми значениями вязкости, стабильностью при высоких температурах и они широко применяются в отличие от других ионных жидкостей.

Объект исследования: выбраны две ионные жидкости 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIM][NTf₂] и 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide [HMIM][NTf₂] для проведения эксперимента.

Цель работы. Целью диссертационной работы является анализ теплофизических свойств и растворимости CO_2 в ионных жидкостях, разработка уравнения состояния, с помощью которого можно вычислить термические и поглощающие свойства ионных жидкостей. Для выполнения поставленной цели следует выполнить следующие научно-технические задачи:

1. Экспериментальное исследование теплофизических свойств и растворимости CO_2 в ионных жидкостях 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIM][NTf₂] и 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide [HMIM][NTf₂] в широком интервале температур и давления.
2. Разработка уравнения состояния для вычисления (p, ρ, T) данных исследованных ионных жидкостей в зависимости от давления и температуры.
3. Разработка эмпирического уравнения для вычисления растворимости CO_2 в ионных жидкостях.
4. Расчет теплофизических свойств, таких как: изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная теплоемкость, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука в исследованных ионных жидкостях.
5. Исследование закона Генри для растворимости CO_2 в ионных жидкостях [BMIM][NTf₂] или [HMIM][NTf₂] и теплофизические свойства раствора такие как; свободная энергия, энтальпия и энтропия сольватации.

Методы исследования. При исследовании использовался метод денсиметра вибрационной трубки, а также налаженная экспериментальная установка по определению растворимости углекислого газа в ионных жидкостях.

Научная новизна работы:

- Впервые были получены экспериментальные (p, ρ, T) данные [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂] при температурах от $T=(273,15$ до $413,15)$ К и давлениях до $p = 140$ МПа.
- Налажена и протестирована установка растворимости CO₂ в ионных жидкостях с падением давления в изохорной измерительной ячейке.
- Впервые были получены экспериментальные данные растворимости CO₂ в [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂] при температурах $T=(273,15$ до $413,15)$ К и давлениях до $p = 4.5$ МПа.
- Разработаны уравнения состояния для вычисления (p, ρ, T) свойств и уравнение растворимости исследованных ионных жидкостей в зависимости от давления и температуры.
- Рассчитаны теплофизические свойства исследованных ионных жидкостей, такие как: изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная теплоемкость, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука.
- Исследовано изменение закона Генри для растворимости CO₂ в [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂], и термодинамические свойства раствора такие как: свободная энергия, энтальпия и энтропия сольватации.
- Измеренные значения были описаны эмпирическими уравнениями, которые могут быть использованы для интерполяции и экстраполяции результатов измерений.
- Полученные результаты сравнивались с опубликованными данными разных исследовательских групп.

Практическая ценность работы. Практическая ценность работы заключается в накоплении и систематизации информации о применении нового класса растворителей - ионных жидкостей, в различных приложениях, в частности, в методах концентрирования и определения органических соединений. Полученные экспериментальные данные можно использовать в различных отраслях химической и технологической промышленности. Полученная информация, таблицы и обобщающие данные всегда найдут применение на практике и включены в банк теплофизических и растворимых свойств ионных жидкостей.

Реализация результатов работы. Полученные результаты (p, ρ, T) свойств и результаты растворимости CO_2 в ионных жидкостях $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ в широком диапазоне температур и давления были внедрены в электронную базу данных банка DDBST GmbH (Дортмунд, Германия) для дальнейшего использования при проектировании производственных продуктов и новых технологических процессов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены, обсуждены и одобрены на международных конференциях в различных странах мира: 10-ый Национальный конгресс Химической инженерии (Стамбул 2012, Турция), Конгресс Биотехнологов (Карлсруэ, 2012, Германия), Термодинамический коллоквиум (Потсдам 2012, Германия), Республиканская Научная конференция молодых ученых (Баку, 2012, Азербайджан), Конференция посвященной проблемам и перспективам использования возобновляемых источников энергии (Баку, 2012, Азербайджан), 2-ой Симпозиум Теплофизических Свойств для Технической Термодинамики (Росток, 2013, Германия), 5-ый Конгресс Ионных жидкостей (Алгарве, 2013, Португалия), 19-тый Технологический конгресс (Самсун, 2013, Турция), Термодинамический Коллоквиум (Гамбург, 2013, Германия), Международный Конгресс Теплофизических и Механических Свойств Передовых материалов (Измир, 2014, Турция), 21-вый Европейский Конгресс Теплофизических Свойств (Порто, 2014, Португалия), 31-ое Ежегодное совещание Биотехнологов (Ахен, 2014, Германия), 4-ый Международный Симпозиум "Теплофизические свойства для Технической Термодинамики" (Баку, 2015, Азербайджан).

Публикация. (По теме диссертации опубликовано 23 печатных работ в том числе 17 тезиса докладов).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения, которые изложены на 199 страницах компьютерного текста, в том числе таблицы и рисунки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. (p, ρ, T) зависимости ионных жидкостей $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ в широком диапазоне температур от $T=(273,15 \text{ до } 413,15) \text{ К}$ и давлениях до $p = 140 \text{ МПа}$.

2. Экспериментальные данные растворимости CO_2 в $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ при температурах $T = (273,15 \text{ до } 413,15) \text{ К}$ и давлениях до $p = 4.5 \text{ МПа}$.
3. Уравнения состояния для вычисления (p, ρ, T) данных исследованных ионных жидкостей в зависимости от давления и температуры.
4. Полуэмпирические уравнения для вычисления растворимости CO_2 в $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$.
5. Теплофизические свойства исследованных ионных жидкостей: изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная теплоемкость, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука.
6. Изменение закона Генри для растворимости CO_2 в $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$, и термодинамические свойства раствора: свободная энергия, энтальпия и энтропия сольватации.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, практическая ценность и внедрение результатов работы.

В первой главе диссертации приведены историческое развитие, применение и широкий литературный анализ измеренных (p, ρ, T) свойств и растворимости CO_2 в ионных жидкостях, а также сравнение этих данных с нашими экспериментальными значениями.

Во второй главе дается анализ существующих методов исследования (p, ρ, T) зависимостей ионных жидкостей и описание применяемой в данной работе экспериментальной установки, реализующий метод денсиметра с вибрационной трубкой для исследования (p, ρ, T) зависимости ионных жидкостей в широких пределах параметров состояния. Схема используемой экспериментальной установки, методы проведения эксперимента и рабочая формула подробно приведены в диссертационной работе.

В третьей главе дается анализ существующих методов исследования растворимости углекислого газа (CO_2) в ионных жидкостях и описание применяемой экспериментальной установки. Эксперименты для определения растворимости двуокиси углерода (CO_2) $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ проводится при давлениях до 4.5 МПа в ин-

тервале температур $T = (273,15 \text{ до } 413,15) \text{ К}$ в ячейке из нержавеющей стали с помощью изохорного метода, который подробно описан ниже.

Экспериментальная установка (Рис.1) состоит из трех основных частей: а) газового резервуара, б) измерительной ячейки из нержавеющей стали и с) электронной системы отслеживания. Перед началом эксперимента, измерительная ячейка промывается водой и ацетоном. После включения компьютера все системы находятся под контролем программы LabVIEW. Установка подключается к вакуумной системе (23-25) в течение 3-4 часов, с помощью вакуумного насоса S-1.5 (Oerlikon Leybold вакуум GmbH, Германия). Минимальное давление (1-5 Па) контролируется вакуумметром, который подключен к электронной системе отслеживания. Вентили в газовом резервуаре закрываются. Вентиль внешнего баллона CO_2 открывается, газ заполняет газовый резервуар и системы труб. Необходимое максимальное давление [давление насыщенных паров CO_2 при данной температуре наружного баллона CO_2] ввода газа регулируется с помощью редуктора (AirCom Pneumatic GmbH, Германия). После этого, с помощью вентилля газовый резервуар высокого давления отделяется от внешнего газового баллона. Электронная система отслеживания с использованием программного обеспечения LABVIEW начинает нагревать газовый резервуар с помощью нагревающей пластины. Температура поднимается до $T = 303,15 \text{ К}$, также параллельно поднимается давление CO_2 . Стабилизация давления CO_2 в газовом резервуаре занимает около 3-5 часов, затем газовый резервуар готов к эксперименту. Измерительная ячейка связана также вентилем и полностью изолирована. Образец ионной жидкости в измерительной ячейке перемешивается с помощью магнитной мешалки. Этот процесс необходим для того чтобы легко и быстро достигнуть равновесия, стабилизации и растворимости CO_2 в ионной жидкости. После, датчик давления (который также подключен к электронной системе отслеживания) считывает давление насыщенных паров при данной температуре образца. Количество ионной жидкости в измерительной ячейке находится путем взвешивания колбы до и после заполнения. Затем измерительная ячейка готова для экспериментов.

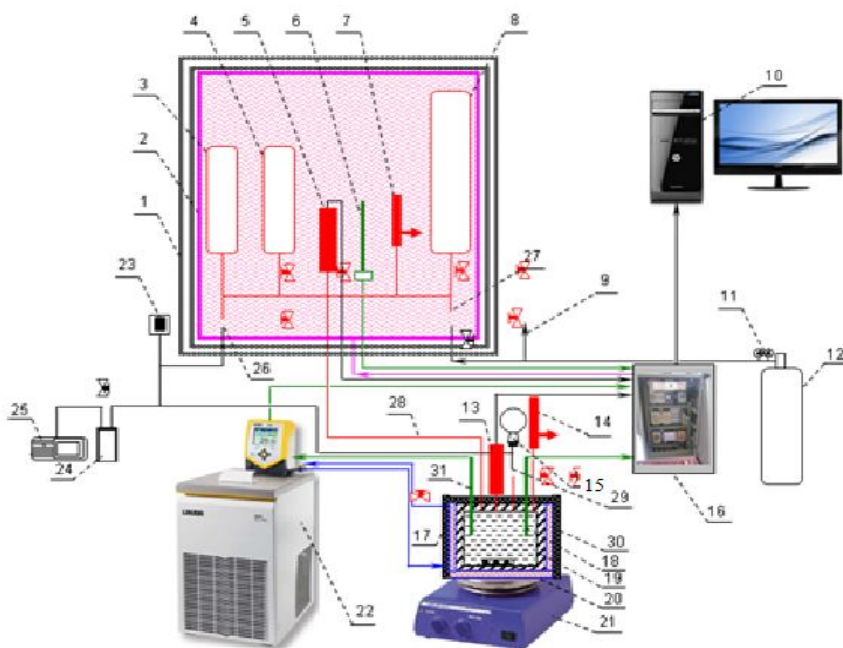


Рис. 1. Экспериментальная установка для определения растворимости CO_2 : 1- Изолированный резервуар для заполнения газа, 2 – нагревательная плата, 3, 4 - газовые баллоны с объемом $0,00015\text{ м}^3$, 5 - датчик измерения давления, 6 – платиновый термометр PT100 газового резервуара, 7 - вентиль безопасности резервуара, 8 - газовый баллон с объемом $0,0003\text{ м}^3$, 9 - соединение для эвакуации газа из системы, 10 - компьютер для контроля и работы программы LabView, получение и сохранение результатов эксперимента, 11 – редуктор урегулирования давления газа во время заполнения в систему, 12 - внешний газовый баллон, 13 - датчик измерения давления измерительной ячейки, 14 - вентиль безопасности измерительной ячейки, 15 - кобла с образцом (ионная жидкость), 16 - коробка для электронной системы отслеживания, 17 - изоляция измерительной ячейки, 18 - платиновый термометр PT100 измерительной ячейки, 19 - измерительная ячейка, 20 - магнит, 21 – магнитная мешалка, 22 - термостат, 23 – индикатор измерения вакуума, 24 – сосуд с жидким азотом для отделения влажности, 25 - вакуумный насос, 26 – вентиль для разделения газового резервуара от вакуумной системы, 27 - вентиль для разделения газового резервуара от измерительной системы, 28 - вентиль для разделения газового резервуара от измерительной ячейки, 29 - вентиль для закрытия измерительной ячейки высокого давления, 30 - металлический резервуар с силиконовым маслом внутри, для нагрева измерительной ячейки.

Датчик давления показывает давление CO_2 заполненного в резервуар, с помощью преобразователя давления PAA33X-V-100 (Omega Engineering inc., 0-100 bar, Newport Electronics GmbH, Германия) с экспериментальной погрешностью 0,1%. Эксперименты были проведены в четырех различных интервалах давления: на первом этапе, в газовом резервуаре создается максимально возможное давление - около 4,5 МПа, на втором - 3 МПа, в третьем – 1,5 МПа и наконец – 0,5 МПа. Эксперименты проводились в диапазоне температур от $T = 413.15$ К до $T = 273.15$ К с пошаговым уменьшением в 20 К при выбранных давлениях, контролируемых компьютером с программой LabView. Измеренные значения температуры и давления системы записываются каждые 60 секунд. После измерения растворимости при $T=273.15$ К установка автоматически останавливается. Нерастворенное количества CO_2 заполняется в специальный сосуд для хранения, и таким образом предотвращается выброс CO_2 в атмосферу. Суммарное измерение этого температурного диапазона занимает около 20-30 часов, в зависимости от соответствующего интервала давления. Установка работает автономно. За работой установки можно следить и управлять с любой точки мира с помощью программы Team Viewer. Кроме этого установка оснащена видеокамерой для возможности наблюдать за дисплеем термостата.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментальных исследований (p, ρ, T) зависимостей, а также результаты экспериментов растворимости углекислого газа в ионных жидкостях и их сравнение с имеющимися литературными данными. Опыты для определения (p, ρ, T) зависимостей ионных жидкостей проводились при температуре $T=(273.15 \div 413.15)$ К и давлениях до $p=140$ МПа. Интервал изменения температуры и давления $T = (5-20)$ К и $p = (5-10)$ МПа, соответственно. Были рассчитаны теплофизические свойства исследованных ионных жидкостей: изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная теплоемкость, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука. Эксперименты для определения растворимости углекислого газа в ионных жидкостях проводились в диапазоне температуры от $T = 413.15$ К до $T = 273.15$ К с пошаговым уменьшением в 20 К при выбранных давлениях от 4,5 МПа до 0,5 МПа. На первом этапе, в газовом резервуаре создается максимально возможное давление - 4,5 МПа, на втором - 3 МПа, в третьем – 1,5 МПа и наконец – 0,5 МПа (Рис.2).

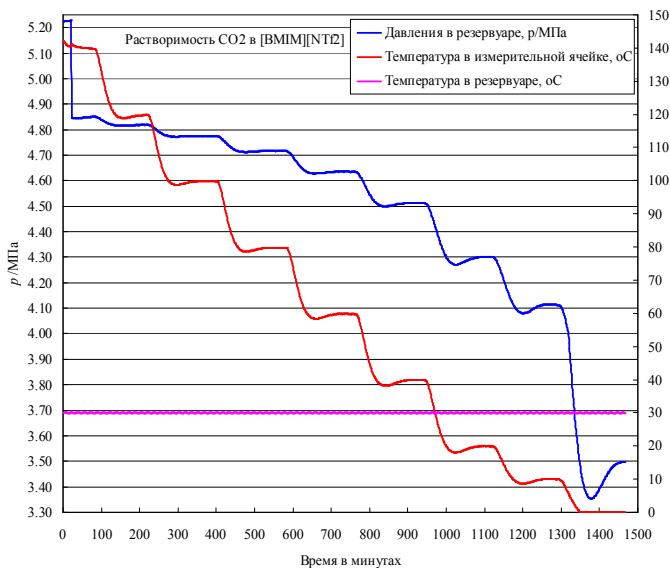


Рис. 2. Зависимость растворимости CO_2 в $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ от времени растворимости в минутах, примерно от 5 МПа.

Растворимость CO_2 в ионных жидкостях сопровождается снижением давления системы. Стабилизация экспериментального давления в системе означает полную растворимость CO_2 в ионной жидкости для каждой температуры. Этот процесс занимает примерно 4-5 часов. Для проверки достоверности полученных экспериментальных результатов были проведены сравнения с наиболее надежными и точными литературными данными (Рис.3). При сравнение наших работ с литературными данными мы использовали те работы, в которых интервал параметров состояния исследования (p, ρ, T) и растворимости совпадают с нашими данными по массовым, мольным фракциям и массовой мольной концентрации а также интервалом температур и давления. При сравнение полученных результатов с литературными данными было получено хорошее согласование.

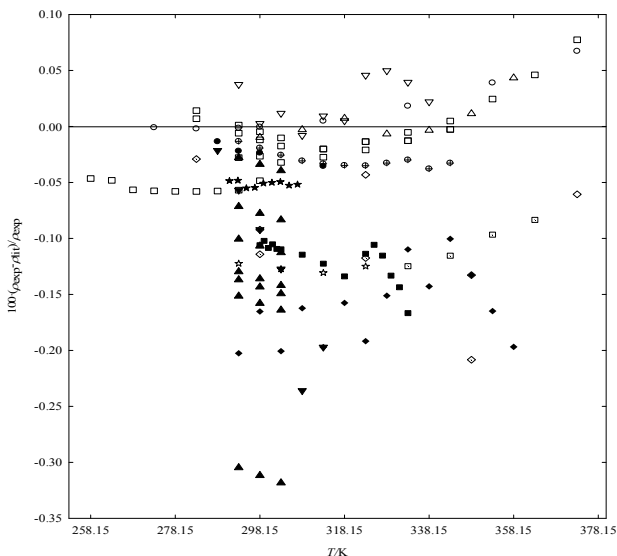


Рис.3 Зависимость разности экспериментальных $\rho_{\text{эксп.}}$ и литературных $\rho_{\text{лит.}}$ значений плотности [HMIM][NTf₂] от температуры при $p = 0.101$ МПа: ▲ Lachwa 303.15K; ○, IUPAC образец 303.15K; ★, Kumelan 307.05K; ▼, Tokuda 313.15K; ◇, González 313.15K; ■, Azevedo 333.15K; ▽, Esperança 338 K; ⊕, Seoane 343.15K; △, Muhammad 348.15K; □, Aghosseini 348.15K; ◆, Kato 358.15K; ☆, Jacquemin 363.15K; □, Widegren 373.15; ◇, Kandil 433 K;

В пятой главе дается широкий анализ уравнений состояния для описания теплофизических свойств жидкостей, а также уравнения для описания растворимости в ионных жидкостях. Здесь особое внимание уделено уравнениям Ван-дер Ваальса, Редлиха-Квонга, Тейта и вириальным. Для аналитического описания (p, ρ, T) данных исследованных ионных жидкостей использовано уравнение состояния Ахундова и Иманова:

$$Pv^2 = A + \frac{B}{v^6} \quad (1)$$

где: p - экспериментальное давление жидкости, v - удельный объем жидкости, а A и B коэффициенты зависящие только от температуры. Погрешность экспериментальных результатов при использовании уравнения (1) меньше, чем 0,1%. Это уравнение состояния можно использовать для вычисления многих термодинамических коэффициен-

тов. Следует отметить, что уравнение состояния (1) было получено с помощью молекулярно-кинетической теории Путилова. Важно отметить, что это уравнение состояния может быть использовано при следующем условии, при $p \geq 2p_{кр}$, это связано с тем, что в координатах p / ρ^2 - ρ^6 изотермы представляют собой прямые линии. Уравнение состояния (1) модифицирован в следующем виде,

$$p = A\rho^2 + B\rho^8 + C\rho^{12} \quad (2)$$

которое можно записать в виде

$$p(\rho, T) / \text{МПа} = A(T) \cdot (\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3})^2 + B(T) \cdot (\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3})^8 + C(T) \cdot (\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3})^{12} \quad (3)$$

Точное описание уравнения состояния (1) было протестировано во многих предыдущих работах, опубликованных А.Н. Шахвердиевым и Д.Т.Сафаровым. Было доказано что, с добавлением третьего коэффициента в уравнение Ахундова и Иманова (1), модифицированное уравнение дает хорошее описание результатов эксперимента с максимальной погрешностью 0,01%, особенно при низких давлениях и высоких температурах. Уравнение (2) было использовано в данном исследовании в связи с его высокой точностью, простотой и возможностью использования этого уравнения для расчета многих термодинамических коэффициентов. Коэффициенты этого уравнения состояния А, В и С являются параметрами зависящими только от температуры. В литературе есть много уравнений как функция температуры, которые описывают эти коэффициенты. В данном исследовании эти коэффициенты рассчитываются в соответствии со следующими уравнениями.

$$A(T) = \sum_{i=1}^3 a_i T^i, \quad B(T) = \sum_{i=0}^2 b_i T^i, \quad C(T) = \sum_{i=0}^2 c_i T^i. \quad (4)$$

где коэффициенты a_i , b_i и c_i - постоянные и рассчитываются с использованием нелинейного метода наименьшего квадрата с программным обеспечением "Fortran-2000". Совместное решение уравнение состояния и дифференциальных уравнений термодинамики позволяет вычислить основные термические параметры такие как; изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная специфические теплоемкости, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука в исследованных ионных жидкостях. Уравнение (3) и вспомогательные уравнения (4) описывают экспериментальные результаты исследованных ионных жидкостей, [НММ][NTf₂] и [ВММ][NTf₂] с погрешностью;

- для ионной жидкости [HMIM][NTf₂] средняя погрешность для значений $\Delta\rho/\rho = \pm (0,01 \text{ до } 0,08)\%$.
- для ионной жидкости [BMIM][NTf₂] средняя погрешность для значений $\Delta\rho/\rho = \pm 0,062\%$.
- для ионной жидкости, средняя погрешность в процентах $\Delta\rho/\rho$ находится в пределах $\pm 0,0083\%$, что соответствует стандартным погрешностям $0,1209 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ с максимальным отклонением $0,45 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Следующим из важных параметров считаются теплоемкости при постоянном давлении c_p и при постоянном объеме c_v при высоких давлениях и температурах, которые могут быть вычислены с помощью дифференциальных уравнений термодинамики.

$$c_p(p, T) = c_v(p, T) + \frac{T \left(\frac{\partial p(T, \rho)}{\partial T} \right)_\rho^2}{\rho^2 \left(\frac{\partial p(T, \rho)}{\partial \rho} \right)_T} \quad (7)$$

$$c_v(p, T) = c_v(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 p(T, \rho)}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (8)$$

$$c_p(p, T) - c_v(p, T) = \frac{\alpha_p^2(p, T) \cdot T}{\rho \cdot \kappa_T(p, T)} \quad (9)$$

Как известно характер растворимости зависит от свойств растворяемого вещества и растворителя, а также от температуры, от давления и от присутствия в растворе инородных тел. С повышением температуры растворимость падает, а с повышением давления растворимость газа увеличивается. Растворимость газов в жидкостях подчиняется закону Генри. Постоянная Генри задается выражением;

$$k_{\text{H}, \text{CO}_2}(T) = \lim_{p \rightarrow p_{[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]}^0} \left[\frac{f_{\text{CO}_2}(T, p)}{x} \right]. \quad (10)$$

где x - мольная доля газа в жидкости, $f_{\text{CO}_2}(T, p)$ - фугитивность (летучесть) газа над жидкой фазой.

Если газовую фазу считать идеальным газом т.е. $f_{\text{CO}_2}(T, p) \rightarrow 1$, то $f_{\text{CO}_2}(T, p)$ равна давлению газа над ионной жидкостью. Экспериментально постоянную Генри определяют из кривой зависимости растворимости от давления.

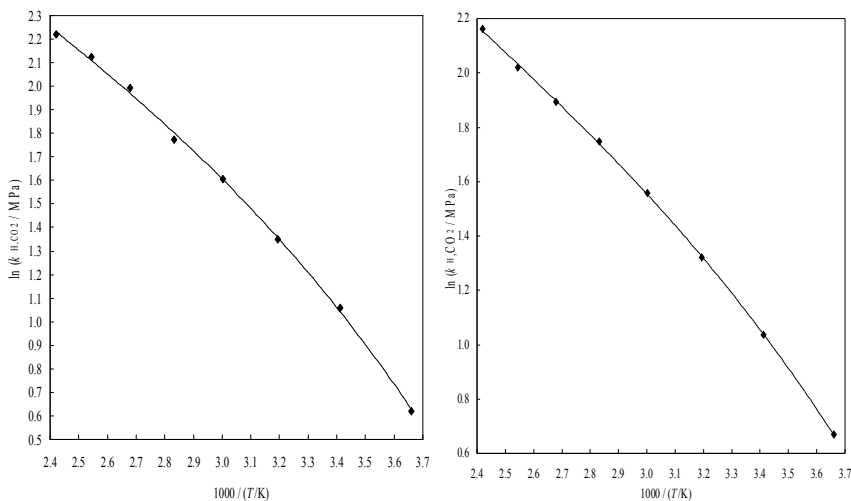


Рисунок 4. Результат растворимости CO_2 в [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂] - константа Генри при нулевом давлении (◆), экстраполированные результаты этой работы, (—).

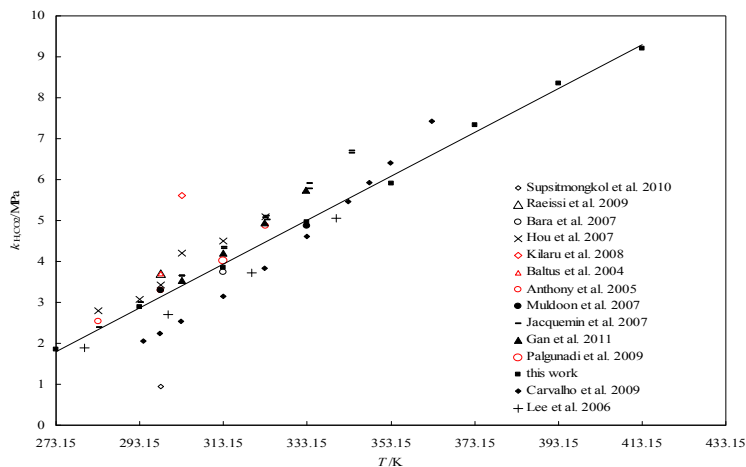


Рисунок 5. Влияние давления на $f_{\text{CO}_2}(T, p)$ летучесть CO_2 (в газовой фазе), на мольную долю x_{CO_2} (в жидкой фазе) в [HMIM][NTf₂] при различных температурах; (○, 273.15 K; △, 293.15 K; □, 313.15 K; ◇, 333.15 K; ●, 353.15 K; ▲, 373.15 K; ■, 393.15 K; ◆, 413.15 K), линейная подгонка (—).

Большое значение постоянной Генри означает, что газ плохо растворим, а малое значение указывает на хорошую растворимость газа. Коэффициент летучести чистого углекислого газа в равновесной температуре и давлении может быть оценена путем деления летучести чистого CO_2 , к общему измеряемому давлению p бинарного раствора (ионная жидкость + CO_2).

$$\phi_{\text{CO}_2}(T, p) = \frac{f_{\text{CO}_2}(T, p)}{p}, \quad (11)$$

Полученные значения летучести чистого CO_2 и экспериментального давления p /МПа были использованы для расчета коэффициента летучести чистого диоксида углерода при температуре равновесия и давлении, во всех диапазонах температур, в том числе в сверхкритической области до $T=413,15$ К. Для расчета было использовано уравнение состояния Span и Wagner. Закон Генри для бесконечно разбавленного идеального раствора используется для корреляции растворимости газа. Закон Генри для бинарной системы для неидеальной газовой фазы можно записать в виде

$$y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2}(T, p) p = x_{\text{CO}_2(\text{aq})} k_{\text{H}, \text{CO}_2}(T, p) \quad (12)$$

Равновесное состояния CO_2 + ионная жидкость приводит к расширению закона Генри для диоксида углерода. В эксперименте константа Генри показывает линейную зависимость между концентрацией углекислого газа и давлением. Это может быть определено с помощью экстраполяции экспериментальных результатов и разделением летучести чистого CO_2 к мольной доле чистого CO_2 в бинарной системе (CO_2 + ионная жидкость).

Величины $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}S$ можно вычислить определяя давление, необходимое для достижения заданной растворимости, при разных температурах и постоянном составе x . В области действия закона Генри величины $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}S$ для $\{\text{CO}_2 + [\text{NMIM}][\text{NTf}_2]$ или $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]\}$ можно найти непосредственно от температурной зависимости постоянной Генри, из уравнения Вант-Гоффа.

$$\Delta_{\text{sol}}G = RT \ln \left(\frac{k_{\text{H}, \text{CO}_2}(T, p)}{p^0} \right). \quad (13)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H = R \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{k_{\text{H,CO}_2}(T, p)}{p^0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_p. \quad (14)$$

$$\Delta_{\text{sol}}S = \frac{(\Delta_{\text{sol}}H - \Delta_{\text{sol}}G)}{T}. \quad (15)$$

$$\Delta_{\text{sol}}c_p = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}}H}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{sol}}G$, $\Delta_{\text{sol}}H$, $\Delta_{\text{sol}}S$, $\Delta_{\text{sol}}c_p$ - свободная энергия сольватации Гиббса, энтальпия, энтропия и теплоемкость сольватации соответственно. Значения этих величин измерены в восьми отдельных интервалах температур $T=(273.15 \text{ до } 413.15) \text{ К}$. Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии сольватации увеличивается с ростом температуры, тогда как, теплоемкость сольватации уменьшается с ростом температуры. Отрицательное значение энтальпии сольватации указывает на экзотермический процесс, а отрицательное значение энтропии сольватации указывает на увеличение порядка молекул растворителя вокруг растворенного вещества. Измеренные значения растворимости CO_2 в ионных жидкостях [HMIM][NTf₂] и [BMIM][NTf₂] в зависимости от температуры и давления были установлены из следующего вириального уравнения:

$$x = \sum_{i=0}^3 (p/\text{MPa})^i \sum_{j=0}^3 b_{ij} (T/K)^j, \quad (17)$$

где x - мольная доля, b_{ij} -коэффициент уравнения (17).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Был проведен обширный анализ литературных данных по исследованию теплофизических свойств и растворимости CO_2 в ионных жидкостях 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide [BMIM][NTf₂] и 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [HMIM] [NTf₂].

2. Рассчитаны теплофизические свойства исследованных ионных жидкостей: изотермическая сжимаемость, изобарическая тепловая расширяемость, изобарная и изохорная теплоемкость, коэффициент термического и внутреннего давления, скорость звука.
3. (p, ρ, T) свойства ионных жидкостей [HMIM][NTf₂] и [BMIM][NTf₂], были измерены при $T = (273,15 \div 413,15)$ К и давлениях до $p = 140$ МПа с погрешностью по плотности около $\Delta\rho/\rho = \pm (0,01 \div 0,08)\%$. Интервал изменения температуры и давления $T = (5-20)$ К и $p = (5-10)$ МПа, соответственно.
4. Откалибрована экспериментальная установка по методу денсиметра вибрационной трубки для измерения плотности ионных жидкостей при различных температурах и давлениях. Для калибровки экспериментальной установки использовалась вода, метанол, водный раствор NaCl.
5. Налажена и протестирована экспериментальная установка для измерения растворимости углекислого газа CO₂ в ионных жидкостях [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂].
6. Получены новые равновесные данные газ-жидкость двух бинарных систем, двуокиси углерода и [BMIM][NTf₂], а также двуокиси углерода и [HMIM][NTf₂] в диапазоне температур от $T = 413,15$ К до $T = 273,15$ К с пошаговым уменьшением в 20 К и при четырех различных интервалах давления от 4,5 МПа до 0,5 МПа.
7. Использовано полуэмпирическое уравнение для описания данных о растворимости CO₂ в [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂] исследованных ионных жидкостей.
8. Исследовано изменение закона Генри для растворимости CO₂ в [BMIM][NTf₂] и [HMIM][NTf₂] и термодинамические свойства раствора такие как, свободная энергия сольватации, энтальпия и энтропия сольватации.

Основное содержания диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Stephan, M., Scherpelz, M., Hamidova, R., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Thermophysical properties of Ionic Liquids, ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2012, Chemie Ingenieur Technik 2012, 8, 1414–1415, Germany,

2. Stephan.M., Hamidova.R., Scherpelz.M., Kul.I., Schmotz.N., Safarov, J., Shahverdiyev.A., Hassel.E. Solubility of supercritical and normal CO₂ in ionic liquids at high pressures, 10th National Conference on Chemical Engineering, 3-6 September 2012, Istanbul, **Turkey**.
3. Hamidova, R., Stephan, M., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Carbon dioxide solubility in ionic liquids at high temperatures and pressures, VDI "Thermodynamik-Kolloquium" und "Ingenieurdaten", 8.-10. Oktober 2012, Potsdam, **Germany**,
4. Stephan, M., Hamidova, R., Schmotz, N., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. CO₂ solubility in ionic liquids at high pressures and wide range of temperatures, International conference: "Problems and perspectives using renewable energy sources", 29-30 November 2012, p. 57-59, Baku, **Azerbaijan**.
5. Hamidova, R., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures, 2nd Symposium of Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics, Rostock, 28.-29. March 2013, Rostock, **Germany**.
6. Hamidova, R., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Vapor pressure of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide with methanol or ethanol, 5th Congress on Ionic Liquids, 21-25 April 2013, Algarve, **Portugal**,
7. Hamidova, R., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Thermophysical Properties of ionic liquids at high temperatures and pressures, 5th Congress on Ionic Liquids, 21-25 April 2013, Algarve, **Portugal**,
8. Hamidova, R., Schmotz, N., Safarov, J., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. CO₂ solubility in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high pressures and various temperatures, 5th Congress on Ionic Liquids, 21-25 April 2013, Algarve, **Portugal**,
9. Hamidova, R., Stephan, M., Schmotz, N., Kul, I., Safarov, J., Shahverdiyev, A., Hassel, E. CO₂ solubility in ionic liquid [HMIM][NTf₂] at high pressures and various temperatures, 19th Turkish National Thermal Sciences and Technology Congress, 9-12 September 2013, Samsun, **Turkey**
10. Hamidova.R., Zepik.S., Schmidt.H., Kul.I., Safarov.J., Shahverdiyev, A., Hassel.E. Thermodynamic properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high state parameters, 19th

- Turkish National Thermal Sciences and Technology Congress, 9-12 September 2013, Samsun, **Turkey**,
11. Hamidova.R., Safarov.J., Kul.I., Shahverdiyev.A., Hassel.E. Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at the wide range of temperatures and pressures, VDI "Thermodynamik-Kolloquium" und "Ingenieurdaten", 7-9 Oktober 2013, Hamburg, **Germany**,
 12. Гамидова Р.Ф. Растворимость углекислого газа (CO₂) в ионных жидкостях. Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika elmi konfransı. Bakı, Azərbaycan, 2013, I cild, 18-19 dekabr, səh, 20-22.
 13. Р.Ф.Гамидова. Определение теплофизических характеристик ионной жидкости 1-этил 3-метилмидазолия бис(трифторсульфонил)имида при высоких температурах и давлениях. Азербайджанский Технический Университет. Elmi əsərlər-Ученые записки-Scientific works, №4. Bakı, Azərbaycan, 2013, 100-104.
 14. Safarov, J., Hamidova, R., Zepik, S., Schmidt, H., Kul, I., Shahverdiyev, A., Hassel, E. Thermophysical Properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures, Journal of Molecular Liquids 2013, 187, 137-156,
 15. Safarov.J., Hamidova.R., Stephan.M., Schmotz.N., Kul.I., Shahverdiyev.A., Hassel.E. Carbon dioxide solubility in 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide at wide range of temperatures and pressures, The Journal of Chemical Thermodynamics 2013, 67, 181–189, <http://www.sciencedirect.com/science/help/doi.htm>
 16. Safarov.J., Hamidova.R., Stephan.M., Schmotz.N., Kul.I., Shahverdiyev.A., Hassel.E. Carbon dioxide solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imide at wide range of temperatures and pressures, Journal of Physical Chemistry B 2014, 118 (24), 6829–6838,
 17. Namazova.A., Hamidova.R., Safarov.J., Shahverdiyev. A., Hassel, E. Analysis of the experimental installations for density measurements, Scientific-Technical Conference, AzTU, 2014, Baku, **Azerbaijan**.
 18. Safarov, J., Hamidova, R., Shahverdiyev, A., Hassel, E. CO₂ Solubility in Ionic liquids at High Pressures and over Wide Range of Temperatures, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, Chemie Ingenieur Technik, 2014, 86, 9, 1612–1613, **Germany**,

19. Safarov.J., Hamidova.R., Kul.I., Shahverdiyev.A., Hassel.E. Thermo-physical properties of ionic liquids at high pressures and over a wide range of temperature, **Keynote Lecture**, 21st European Conference on Thermophysical Properties, August 31st - September 4th 2014, Porto, **Portugal**,
20. Hamidova, R., Safarov, J., Shahverdiyev, A., Hassel, E. CO₂ solubility in ionic liquids at high pressures and wide range of temperatures, International Conference on Thermophysical and Mechanical properties of Advanced Materials, 12-15 June 2014, Izmir, **Turkey**,
21. Hamidova.R., Kul.I., Safarov.J., Shahverdiyev.A., Hassel, E. Thermo-physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Mart 2015, vol.32, no.1, p.303-316. ISSN 0104-6632.
22. Hamidova R, İsmail Kul, Javid Safarov, Astan Sharverdiyev Egon Hassel, Thermophysical Properties and Co2 Solubility in ionic liquids, 4th Rostoker International Symposium "Thermophysical Properties For Technical Thermodynamics" 17-18 September 2015, Baku, Azerbaijan.
23. Р.Ф.Гамидова. Определение коэффициента Генри для бинарного раствора CO₂+ ионная жидкость. Азербайджанский Технический Университет. Elmi əsərlər-Ученые записки -Scientific works, Bakı, Azərbaycan, 2015 декабрь.

Личный вклад.

- [12, 13, 23] -выполнение работ самостоятельно.
- [2÷8, 9÷11, 19, 20, 22] обработка полученных результатов.
- [1, 14-18, 21] вычисление технических коэффициентов.

Həmidova Rəna Fəxrəddin qızı
İonlu mayelərin istilik-fiziki xassələri və onların
tərkibində karbon qazının həlli
Xülasə.

İstixana qazlarının emissiyası zamanı biosferdə baş verən proseslərə təsir edir. Karbon qazı CO_2 -istixana qazlarının əsas komponentidir (karbon qazı (CO_2) (80%), metan (CH_4) (15%) və (5%) su buxarı, hidrofluorkarbon və heksofluorid üzvü yanacağın yanması zamanı əmlə gəlir və küllü miqdarda atmosfərə atılır. Statistikanın nəticələrinə əsasən son 100 ildə atmosferdə karbon qazının (CO_2) miqdarı 0.6% - qədər artıb. Qlobal istiləşmə nəticəsində planetin temperaturunun 1.5-4.5° S qədər artması gözlənilir ki, bu da dünya okeanın səthinin 0.4-1.2 m artmasına səbəb olacaq. Müasir dövrdə üstünlük təşkil edən udulma texnologiyası CO_2 -nin tüstü qazlarından kimyəvi həll olma üsulu ilə udulmasıdır (metilammoniumla). Yalnız bu texnologiyanın mühüm çatışmamazlıqları var - texnoloji təmizləmə prosesinin böyük miqdarda enerji sərf etməsi (elektrik enerjisinin istehsalının qiymətinin 70% artmasına səbəb olur), amin məhlullarının karroziyaya səbəb olmaları (konstruksiya üçün nadir materiallardan istifadə olunması) və onların oksigenli mühitdə parçalanması kimi səbəbləri göstərmək olar. Tüstü qazlarından CO_2 -nin udulması üçün çolu sayda maye mövcuddur, yalnız onların əksəriyyətinin bir neçə mənfi cəhətləri vardır ki, bunlardan: aşağı istilik tutumu və sıxlığı, yüksək donma nöqtəsi, aşağı qaynama nöqtəsi və s. Bu səbəbdən təcrübələrin böyük qismi CO_2 -nin udulması üçün yeni kimyəvi agentlərin axtarışına sərf olunur ki, bu agentlər daha üstün xassələrə malik olsunlar. İonlu mayələr əksər problemlərin həllinə cavab verən prespektin həlledicilər kimi sayılırlar, çünki onlar unikal xassələrə malikdirlər ki, bunlardan buxar təzyiqlərinin hədsiz aşağı olması, geniş temperatur intervalında maye halında olması, yüksək termiki və kimyəvi möhkəmliyə malik olmasını misal çəkmək olar. Ədəbiyyat analizi nəticəsində aşkar olunmuşdur ki , yüksək təzyiq və temperaturlarda bizim təyin etdiyimiz (p, ρ, T) asılılığının və CO_2 -nin həll olma nəticələri daha dəqiqidir. Yüksək təzyiq və temperatur intervalında ionlu mayələrdə (p, ρ, T) asılılığının və CO_2 -nin həll olması haqqında yalnız bir neçə iş mövcuddur. Təcrübədə istifadə olunan ionlu mayələr o səbəbdən seçilmişdirlər ki, onlar kiçik özlülüyə, yüksək temperaturlarda stabilliyə və digər unikal xüsusiyyətlərə malikdirlər.

Thermophysical properties and CO₂ solubility in ionic liquids

Summary

Greenhouse gas emissions significantly affects the processes occurring in the biosphere. The basic structure is a greenhouse gases-carbon dioxide (CO₂) (80%), methane (CH₄) (15%) and (5%), water vapor, hydrofluorocarbons, hexafluoride, resulting from combustion of fossil fuels in large quantities. According to statistical data for 100 years in the atmosphere of carbon dioxide (CO₂) increased by 0.6%. As a result of global warming is projected to increase in the temperature of the planet at 1.5-4.5 ° C by the end of the next century, which will lead to an inevitable process and to the rise in global sea level at 0.4-1.2 m. The preferred it is currently CO₂ capture technology by flue gas cleaning chemical dissolution (such as monoethanol amine). Although the method is very effective, it has several serious drawbacks. For example, attendant loss of volatile amine and water from entering into the gas stream leads to the energy-expenditure (an increase of produced energy cost to 70%) increase in the cost of equipment and increased corrosion (deficient structural materials required). Thus, it is necessary to search for new chemical agents to absorb CO₂, having better characteristics, particularly low vapor pressures and high stability. There are many liquids used to capture CO₂ from flue gases, but most of these fluids have drawbacks such as low specific heat and density, high freezing point, a low boiling point, etc. Accordingly, many studies aimed at finding suitable solvents for CO₂ capture. Ionic liquids are considered most promising solution to these problems, as demonstrated unique properties, namely extremely low vapor pressure to exist in liquid form in a wide range temperature, high thermal and chemical stability, sposobnost dissolve different chemical compounds. Based on an analysis of literary works revealed that our results to determine the (p, ρ, T) and properties of CO₂ solubility in ionic liquids at elevated temperatures and pressures are more accurate. There are only a few papers to determine (p, ρ, T) and properties of CO₂ solubility in ionic liquids at elevated temperatures and pressures. Selection of these ionic liquids is based on the fact that they have low viscosities, stability at high temperatures and they are widely used in contrast to other ionic liquids

AZƏRBAYCAN TEXNİKİ UNIVERSİTETİ

Əlyazma hüququnda

RƏNA FƏXRƏDDİN QIZI HƏMİDOVA

**İONLU MAYELƏRİN İSTİLİK-FİZİKİ XASSƏLƏRİ VƏ ONLARIN
TƏRKİBİNDƏ KARBON QAZININ HƏLLİ**

İxtisas 3343.01-İstilik texnikasının nəzəri əsasları

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissesasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ -2016