

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



مطالعه‌ی مایعات یونی خالص و بررسی گیرانداختن
فیزیکی کربن دی‌اکسید در مایعات یونی بر پایه آنیون
تریس (پنتا فلئورواتیل) تری فلئورو فسفات ($[FEP]^-$) با
استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد
علیرضا کشاورز صفیئی

استاد راهنما: دکتر محمد حسین کوثری

شهریور ۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



تقديم به:

ساحت مقدس مولود کعبه،

امیر المؤمنین،

علی بن ابی طالب علیه السلام

تشکر و قدردانی:

در ابتدا لازم می‌دانم تا از خانواده‌ی عزیزم، به خصوص پدر و مادر بزرگوارم برای تمام فداکاری‌ها و مهربانی‌های بی‌شمارشان قدردانی و تشکر کنم.

در ادامه از زحمات بی‌دریغ استاد گرامی ام جناب آقای دکتر محمد حسین کوثری از

صمیم قلب تشکر می‌نمایم. بدون شک موفقیت در انجام این پژوهش، نتیجه‌ی

نگاه فنی دقیق و صحیح و راهنمایی‌های همه‌جانبه‌ی ایشان به این مسئله بود. اینجانب

بسیار گاه محبت‌های دلسوزانه‌ی ایشان را فراموش نمی‌کنم.

چکیده

در تحقیق حاضر، ساختار و دینامیک مایع یونی [emim][FEP] در حالت‌های خالص و مخلوط با کربن دی-اکسید با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مشخص شده است. کمیت‌های میانگین مربع جابجایی و تابع توزیع شعاعی برای مایع یونی خالص در مقایسه با مخلوط دوتایی آن با کربن دی‌اکسید محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. ضرایب خودنفوذی کاتیون، آنیون و کربن دی‌اکسید از روی شیب نمودارهای میانگین مربع جابجایی در محدوده‌ی زمانی ۲-۵ نانوثانیه محاسبه شده و سپس اعداد انتقال یونی به کمک ضرایب خودنفوذی یونی تخمین زده شدند. شبیه‌سازی‌ها با بسته نرم‌افزاری DL_POLY2.18 در مجموعه آماری NpT نوزه هاوور در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ کلوین انجام شد. فشار، گام زمانی و شعاع قطع به ترتیب ۱ اتمسفر، ۰/۰۰۱ پیکوثانیه و ۱۷ آنگستروم قرار داده شد. در شبیه‌سازی‌های مایع یونی خالص، علاوه بر به‌کارگیری میدان نیروی معمول با بار یونی واحد، بارهای جزئی بر روی جایگاه‌های اتمی سازنده‌ی یون‌ها به مقیاس ۰/۸ کاهش داده شد. کاهش دادن مقیاس بار کلی روی یون از بار واحد معمول به ۰/۸ در شبیه‌سازی مایع یونی خالص باعث افزایش دینامیک سامانه، پهن‌تر شدن قله‌های توابع توزیع شعاعی و کاهش چگالی سامانه شد. در همه شبیه‌سازی صورت گرفته، میانگین مربع جابجایی کاتیون $[emim]^+$ از آنیون $[FEP]^-$ بیشتر بود. با وارد نمودن کسر مولی‌های مختلف از کربن دی‌اکسید در مایع یونی [emim][FEP]، فقط تغییر ناچیزی در توابع توزیع شعاعی کلیدی و حجم جعبه شبیه‌سازی مشاهده شد. از مقایسه‌ی تابع توزیع شعاعی، میانگین مربع جابجایی و حجم سامانه‌ی خالص با سامانه‌های مخلوط دوتایی مایع یونی-کربن دی‌اکسید به این نتیجه می‌توان رسید که مولکول‌های کوچک کربن دی‌اکسید در فضای آزاد بین یون‌های حجیم در مایع‌های یونی قرار می‌گیرند. بنابراین حضور مولکول ناقطبی کربن دی‌اکسید بین یون‌ها دینامیک گونه‌ها در مخلوط را نسبت به حالت خالص افزایش می‌دهد.

فهرست

فصل اول: مقدمه‌ای بر گیراندازی کربن دی‌اکسید و مایع‌های یونی

- ۱-۱- گیراندازی کربن دی‌اکسید ۳
- ۱-۲- کاربردهای کربن دی‌اکسید گیراندازی شده ۳
- ۱-۲-۱- تولید اوره ۴
- ۲-۲-۱- کربن دی‌اکسید به عنوان ماده‌ی خام شیمیایی ۵
- ۳-۱- مزیت‌های استفاده از کربن دی‌اکسید گیراندازی شده ۶
- ۴-۱- فرایندهای گیراندازی کربن دی‌اکسید ۷
- ۱-۴-۱- گیراندازی پس از سوختن ۷
- ۲-۴-۱- گیراندازی پیش از سوختن ۸
- ۳-۴-۱- روش سوختن سوخت اکسی ۸
- ۵-۱- مکانیسم‌های گیراندازی کربن دی‌اکسید ۹
- ۱-۵-۱- گیراندازی شیمیایی بوسیله آمین ۱۰
- ۲-۵-۱- مکانیسم جفت شدن در گیراندازی شیمیایی ۱۰
- ۳-۵-۱- آمونیاک سرد به عنوان گیرانداز شیمیایی ۱۱
- ۴-۵-۱- کلاتریت‌ها به عنوان جاذب‌های فیزیکی ۱۲
- ۶-۱- مایع‌های یونی ۱۴
- ۱-۶-۱- تاریخچه‌ای از مایع‌های یونی ۱۴
- ۲-۶-۱- تقسیم‌بندی مایع‌های یونی بر اساس نقطه‌ی ذوب ۱۶
- ۳-۶-۱- ویژگی‌های مایع‌های یونی ۱۶
- ۴-۶-۱- مایع‌های یونی به عنوان حلال‌های الکتروشیمیایی ۱۷
- ۱-۴-۶-۱- گراندروی ۱۷
- ۲-۴-۶-۱- تأثیر آنیون و کاتیون بر گراندروی مایع یونی ۱۷
- ۳-۴-۶-۱- پنجره الکتروشیمیایی ۱۸
- ۵-۶-۱- مزیت مایع‌های یونی به عنوان جاذب‌های فیزیکی برای گیراندازی کربن دی‌اکسید ۱۸

۱۹ ناخالصی در مایع‌های یونی
۱۹ نگاهی به کارهای گذشته
۲۰ تأثیر افزایش طول زنجیر جانبی کاتیون در حلالیت کربن دی‌اکسید
۲۱ تغییر حجم مایع‌های یونی در اثر انحلال کربن دی‌اکسید
۲۲ تأثیر فلوتور دار کردن در افزایش حلالیت کربن دی‌اکسید
۲۴ تأثیر دما بر حلالیت کربن دی‌اکسید
۲۴ انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در مایع‌های یونی دارای آنیون $[FEP]^-$
۲۵ مزیت‌های آنیون $[FEP]^-$
۲۶ ایمیدازول
۲۷ مرجع‌های فصل اول

فصل دوم مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

۳۲ ۱-۲ تاریخچه مختصری از علم شبیه‌سازی
۳۳ ۲-۲ شبیه‌سازی، علم نظری یا عملی؟
۳۴ ۳-۲ مقدمه‌ای بر علم شبیه‌سازی
۳۵ ۴-۲ مراحل کلی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۳۵ ۱-۴-۲ آغازسازی
۳۵ ۲-۴-۲ به تعادل‌رسانی
۳۶ ۳-۴-۲ تولید داده‌ها و نمونه برداری
۳۷ ۵-۲ انواع شبیه‌سازی
۳۷ ۱-۵-۲ مبانی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی
۳۸ ۶-۲ انتخاب مدل برای سامانه مورد شبیه‌سازی
۴۰ ۷-۲ شرایط مرزی دوره‌ای

۴۱ دینامیک نیوتنی	۸-۲
۴۳ قطع پتانسیل و قرارداد نزدیکترین تصویر	۹-۲
۴۵ به کارگیری روش گام زمانی چند گانه	۱۰-۲
۴۶ روش جمع اوالد	۱۱-۲
۴۷ برآورد خطا در شبیه سازی	۱۲-۲
۴۸ محاسبه خواص سیستم	۱۳-۲
۴۹ مزیت روش دینامیک مولکولی	۱۴-۲
۵۰ الگوریتم‌های انتگرالی	۱۵-۲
۵۰ الگوریتم اساسی ورله	۱-۱۵-۲
۵۱ الگوریتم سرعتی ورله	۲-۱۵-۲
۵۱ الگوریتم جهشی ورله	۳-۱۵-۲
۵۲ میدان‌های نیرو	۱۶-۲
۵۳ کششی پیوندی	۱-۱۶-۲
۵۳ خمشی زاویه‌ای	۲-۱۶-۲
۵۴ جمله‌های پیچشی	۳-۱۶-۲
۵۴ پتانسیل لنارد جونز	۴-۱۶-۲
۵۶ پتانسیل کولمبی	۵-۱۶-۲
۵۷ تعیین خواص وابسته به زمان با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی	۱۷-۲
۵۸ تابع خودهمبستگی سرعت (VACF)	۱-۱۷-۲
۶۰ میانگین مربع جابجایی (MSD)	۲-۱۷-۲
۶۱ تابع توزیع شعاعی $g(r)$	۳-۱۷-۲
۶۴ مجموعه‌های متداول در دینامیک مولکولی	۱۸-۲
۶۷ مرجع‌های فصل دوم	

فصل سوم: نتایج شبیه‌سازی مایع یونی [FEP][emim] در حالت خالص و سامانه‌ی مایع یونی-کربن

دی‌اکسید

- ۷۰ ۱-۳- معرفی مایع یونی [FEP][emim] و جایگاه‌های اتمی مهم آن
- ۷۱ ۲-۳- تهیه‌ی ساختار اولیه از سامانه‌ی مایع یونی [FEP][emim] برای انجام شبیه‌سازی
- ۷۲ ۳-۳- انتخاب میدان نیرو
- ۷۴ ۴-۳- شرایط اولیه‌ی تعریف شده برای شبیه‌سازی‌های این تحقیق
- ۷۵ ۵-۳- نتایج شبیه‌سازی مایع یونی [FEP][emim] در حالت خالص
- ۷۶ ۱-۵-۳- بررسی وضعیت تعادلی سامانه
- ۷۶ ۲-۵-۳- خواص دینامیکی [FEP][emim] در حالت خالص
- ۷۷ ۱-۲-۵-۳- مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی برای مرکز جرم یون‌ها و جایگاه‌های اتمی مختلف آن‌ها
- ۷۹ ۲-۲-۵-۳- اثر دما بر تابع میانگین مربع جابجایی
- ۸۱ ۳-۲-۵-۳- کمیت‌های دینامیکی محاسبه شده برای کاتیون و آنیون
- ۸۳ ۶-۳- محاسبه چگالی و بررسی تغییر رفتار آن با دما
- ۸۵ ۷-۳- تعیین خواص ساختاری مایع یونی خالص [FEP][emim]
- ۸۵ ۱-۷-۳- توابع توزیع شعاعی جایگاه‌های مهم سامانه
- ۸۷ ۲-۷-۳- اثر تغییر دما بر روی توابع توزیع شعاعی
- ۸۹ ۸-۳- انتخاب میدان نیروی ترکیبی برای انجام شبیه‌سازی‌های این تحقیق
- ۹۲ ۹-۳- کاهش بارهای جزئی روی جایگاه‌های اتمی سازنده‌ی یون‌ها در میدان نیرو به مقیاس کوچکتر از واحد
- ۹۸ ۱۰-۳- محاسبه‌ی چگالی در چهار میدان نیرو در دمای ۴۰۰ کلوین
- ۹۸ ۱۱-۳- مطالعه‌ی سامانه‌ی مخلوط مایع یونی [FEP][emim] با کربن دی‌اکسید
- ۹۹ ۱-۱۱-۳- بررسی وضعیت تعادلی سامانه‌ی مخلوط مایع یونی-کربن دی‌اکسید
- ۱۰۰ ۲-۱۱-۳- بررسی دینامیک و ساختار سامانه‌ی مخلوط مایع یونی-کربن دی‌اکسید
- ۱۰۹ ۳-۱۱-۳- تابع توزیع شعاعی کربن دی‌اکسید در اطراف کاتیون و آنیون
- ۱۱۰ ۴-۱۱-۳- محاسبه‌ی سایر خواص دینامیکی سامانه مایع یونی در اثر گیراندازی کربن دی‌اکسید

۱۱۱ ۳-۱۱-۵- محاسبه‌ی تغییرات چگالی سامانه در حالت مخلوط
۱۱۲ مرجع های فصل سوم

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۱۱۶ ۴-۱- هدف و دلایل انجام این کار پژوهشی
۱۱۷ ۴-۲- مراحل انجام شده برای انجام شبیه سازی
۱۱۸ ۴-۳- خواص مورد مطالعه
۱۱۸ ۴-۳-۱- مطالعه‌ی ساختار سامانه
۱۲۰ ۴-۳-۲- مطالعه‌ی دینامیک سامانه
۱۲۳ ۴-۳-۳- محاسبات چگالی سامانه
۱۲۵ مرجع های فصل چهارم
۱۲۶ پیوست ۱: پارامترهای میدان نیروی اتم متحد برای آنیون در این کار پژوهشی
۱۲۷ پیوست ۲: پارامترهای میدان نیروی تمام اتم برای آنیون در این کار پژوهشی
۱۲۸ پیوست ۳: پارامترهای میدان نیروی تمام اتم برای کاتیون در این کار پژوهشی

فهرست جداول

۲۱	جدول (۱-۱) مقادیر گزارش شده برای آنتالپی و آنتروپی انحلال کربن دی اکسید در مایع های یونی
	جدول (۲-۱) مقایسه گرانیوی مایع های یونی هالوزن دار شده و اثر آنیون های فلئور دار شده با کاتیون های
۲۶	مشابه
۷۰	جدول (۱-۳) برچسب های مورد استفاده برای برخی گونه های اتمی سامانه ی مایع یونی [emim][FEP].
۷۴	جدول (۲-۳) شرایط شبیه سازی سامانه ی مایع یونی [emim][FEP] مرحله ی تولید داده ها
	جدول (۳-۳) مقدار میانگین و جذر میانگین مربع دو کمیت انرژی کل و حجم سامانه ی شبیه سازی شده
	[emim][FEP] خالص پس از یک اجرای ۱/۲ نانو ثانیه ای. این اطلاعات مربوط به دمای ۴۰۰K است.
	محاسبه ی جذر متوسط مربع کمیت به مقدار میانگین، برای انرژی و حجم کمتر از ۰/۱ بوده و این نشان
۷۷	دهنده ی به تعادل رسیدن سامانه است
	جدول (۴-۳) مقادیر محاسبه شده ی ضرایب نفوذ یون ها بر حسب $(10^{-11}m^2s^{-1})$ ، مقادیر بتا و اعداد انتقال
	کاتیون تخمینی در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه ی کلون برای سامانه در میدان نیروی ترکیبی و میدان نیروی
	تمام اتم با آنیون صلب. همانطور که ملاحظه می شود در دمای ۳۰۰ کلون به دلیل دینامیک کندتر سامانه
۸۲	کمیت بتای نزدیک به یک گزارش نشد
	جدول (۵-۳) چگالی سامانه مایع یونی خالص [emim][FEP] حاصل از شبیه سازی با دو نوع میدان
۸۴	نیروی به کار گرفته شده در دماهای مختلف: با افزایش دما چگالی سامانه کاهش می یابد
۹۳	جدول (۶-۳) کاهش بارهای جزئی کاتیون در میدان نیروی ترکیبی از مقیاس ۱ به ۰/۸
	جدول (۷-۳) محاسبه ی خواص دینامیکی سامانه در میدان نیرو با بار جزئی کاهش یافته در دمای ۴۰۰
۹۷	کلون
۹۸	جدول (۸-۳) مقادیر چگالی در دمای ۴۰۰ کلون
	جدول (۹-۳) محاسبه ی خواص دینامیکی سامانه شامل ضرایب نفوذ بر حسب $(10^{-11}m^2s^{-1})$ و
	کمیت بتا و عدد انتقال کاتیون در میدان نیروی ترکیبی برای حالت مخلوط شامل ۱۵ و ۵۰ مولکول کربن
	دی اکسید در دمای ۴۰۰ کلون. مقادیر ضرایب نفوذ در محدوده ی زمانی ۲ تا ۵ نانو ثانیه از روی شیب
۱۱۱	نمودار میانگین مربع جابجایی محاسبه شده اند
	جدول (۱۰-۳) محاسبه ی تغییرات چگالی حاصل از انحلال کربن دی اکسید در سامانه ی [emim][FEP]
۱۱۱	در دمای ۴۰۰ کلون

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) روند افزایش کربن دی‌اکسید در طی سال‌های ۲۰۱۰-۱۹۶۰ میلادی و اثر گلخانه‌ای این گاز. خطوط قرمز و آبی به ترتیب نشان‌دهنده میانگین دمای سالانه جهانی و غلظت کربن دی‌اکسید هواکره است ۲
- شکل (۲-۱) استفاده از کربن دی‌اکسید به عنوان ماده خام شیمیایی ۵
- شکل (۳-۱) برخی کشورهای که به شکل صنعتی گیراندازی کربن دی‌اکسید را انجام می‌دهند. کشورهای مثل هند، ژاپن، مالزی و بحرین از این تکنولوژی برای تولید مواد شیمیایی استفاده می‌کنند و در کشورهای پاکستان و ویتنام از سال ۲۰۱۰ کارخانه‌هایی با ظرفیت تولید به ترتیب ۳۴۰ و ۲۴۰ تن در روز برای تولید اوره از کربن دی‌اکسید موجود در دودکش نیروگاه‌ها در حال ساخت است ۷
- شکل (۴-۱) طرح کلی از روش گیراندازی پس از سوختن برای گیراندازی کربن دی‌اکسید ۷
- شکل (۵-۱) تصویر کلی از روش پیش از سوختن برای گیراندازی کربن دی‌اکسید ۸
- شکل (۶-۱) تصویر کلی از روش سوختن سوخت اکسی برای گیراندازی کربن دی‌اکسید ۹
- شکل (۷-۱) تصویری کلی از ساختار یک کلاتریت ۱۳
- شکل (۸-۱) روند افزایش مقالات در زمینه مایع‌های یونی از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۰۶ ۱۵
- شکل (۹-۱) تأثیر افزایش طول زنجیر آلکیل کاتیون ایمیدازولیم بر میزان کربن دی‌اکسید حل شده در دماهای مختلف ۲۱
- شکل (۱۰-۱) مقایسه تابع توزیع شعاعی در دو حالت قبل و بعد از انحلال کربن دی‌اکسید. شکل الف مربوط به تابع توزیع شعاعی کاتیون-کاتیون (C_2-C_2) و شکل ب مربوط به کاتیون-آنیون (C_2-P) ۲۳
- شکل (۱۱-۱) تأثیر فلوئور دار کردن کاتیون زنجیر جانبی کاتیون ایمیدازولیم بر روی حلالیت کربن دی‌اکسید در دماهای مختلف ۲۳
- شکل (۱۲-۱) تأثیر دما بر حلالیت کربن دی‌اکسید در مایع‌های یونی خانواده ایمیدازولیم با طول زنجیر جانبی مختلف: قسمت روشن حلالیت کربن دی‌اکسید در ۳۰۳ درجه کلون و قسمت تیره حلالیت در ۳۲۳ درجه کلون را نمایش می‌دهد ۲۴
- شکل (۱-۲) جایگاه شبیه‌سازی رایانه‌ای در مقایسه با روش‌های تجربی و نظری ۳۴
- شکل (۲-۲) شرایط مرزی دوره‌ای در دو بعد ۴۱
- شکل (۳-۲) سامانه مختصات دکارتی آزمایشگاه $\{X, Y, Z\}$ ۴۲
- شکل (۴-۲) نمایشی از قرارداد نزدیکترین تصویر در دو بعد و اعمال شعاع قطع کروی ۴۵
- شکل (۵-۲) کره‌ی قطع اصلی و پوسته‌ی ثانوی اطراف مولکول مرکزی ۴۶
- شکل (۶-۲) نمایی از پتانسیل پیچشی برای اتصال متوالی چهار اتم به یکدیگر ۵۴

- شکل (۷-۲) نمایی از تغییرات پتانسیل لنارد جونز با فاصله بین ذره‌ای ۵۵
- شکل (۸-۲) نمایی از تابع خود همبستگی سرعتی نرمال نوعی برای یک یون در مایع یونی و نمایش نقاط
صفر اول و دوم ۵۹
- شکل (۹-۲) نمودار نوعی تابع توزیع شعاعی و نمایشی از چگونگی قرار گرفتن ذرات در اطراف اتم
مرکزی ۶۴
- شکل (۱۰-۲) تأثیر اعمال ترموستات نوزه-هاور بر روی دمای سامانه، ترموستات در دینامیک مولکولی
برای ثابت نگه داشتن دما حول مقدار میانگین استفاده می‌شود ۶۶
- شکل (۱۱-۲) الف) طرح کلی از سامانه‌ی جفت شده با ترموستات در روش نوزه هاور ب) طرح کلی از
باروستات جفت شده با سامانه در روش نوزه هاور ۶۶
- شکل (۱-۳) فرمول ساختاری کاتیون ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم، $[emim]^+$ و نامگذاری جایگاه‌های
اتمی مهم آن ۷۰
- شکل (۲-۳) فرمول ساختاری آنیون تریس(پنتا فلئورو اتیل) تری فلئوروفسفات ($[FEP]^-$) ۷۱
- شکل (۳-۳) تصویری از جعبه‌ی شبیه سازی اولیه: ابر سلول حاصل از تکرار جفت یون در سه جهت
فضایی. همانطور که مشاهده می‌شود ساختار اولیه خروجی از برنامه تولید ابر سلول، ساختاری منظم است ۷۲
- شکل (۴-۳) طرح کلی انتخاب میدان نیروی اتم متحد برای آنیون سامانه: آنیون $[FEP]^-$ در حالت تمام
اتم به صورت یک گونه‌ی ۲۵ اتمی و در حالت اتم متحد به صورت یک گونه با ۱۰ جایگاه اتمی در نظر
گرفته می‌شود. مزیت مدل اتم متحد کاهش هزینه‌ی انجام محاسبات شبیه‌سازی است ۷۳
- شکل (۵-۳) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی تمام جایگاه‌های اتمی آنیون $[FEP]^-$ با میانگین مربع
جابجایی مربوط به مرکز جرم این آنیون در دمای ۴۰۰ کلوین: بهترین انطباق بین اتم فسفر آنیون و مرکز
جرم آن وجود دارد. به همین دلیل اتم فسفر به عنوان جایگاه اتمی کلیدی آنیون در نظر گرفته شد ۷۸
- شکل (۶-۳) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی جایگاه‌های اتمی مهم کاتیون $[emim]^+$ با مرکز جرم آن:
بهترین انطباق بین اتم کربن مرکزی حلقه‌ی ایمیدازولیوم C_R و مرکز جرم آن وجود دارد به همین دلیل این
گونه‌ی اتمی به عنوان نماینده‌ی کاتیون انتخاب شد ۷۹
- شکل (۷-۳) تغییرات میانگین مربع جابجایی نسبت به زمان برای کاتیون $[emim]^+$ و آنیون $[FEP]^-$ در
دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ کلوین. کاتیون دینامیک سریعتری نسبت به آنیون داشته و همچنین با کاهش دما،
MSD کاهش می‌یابد ۸۰
- شکل (۸-۳) نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به کاتیون-آنیون (الف)، آنیون-آنیون (ب)، کاتیون-کاتیون
(ج)، در حالت خالص در مایع یونی $[emim][FEP]$ ۸۶
- شکل (۹-۳) تصویری گرافیکی از فاصله‌ی نوعی تصادفی یک کاتیون-آنیون در سامانه‌ی $[emim][FEP]$ ۸۶

- شکل (۳-۱۰) تأثیر دما بر روی تابع توزیع شعاعی: با افزایش دما سطح زیر منحنی تابع توزیع شعاعی به دلیل کاهش در نظم منطقه‌ای و کاهش در عدد کئوردیناسیون لایه اول، کاهش می‌یابد ۸۸
- شکل (۳-۱۱) مقایسه‌ی تابع توزیع شعاعی بین جایگاه‌های اتمی مختلف حاصل از شبیه‌سازی با میدان نیروی ترکیبی و میدان نیروی تمام اتم با آنیون صلب در دمای ۴۰۰ کلوین ۹۰
- شکل (۳-۱۲) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی اتم‌های C_R کاتیون $[emim]^+$ و اتم فسفر آنیون $[FEP]^-$ سامانه در حالت میدان نیروی ترکیبی و میدان نیروی تمام اتم با آنیون صلب در دمای ۴۰۰ کلوین ۹۱
- شکل (۳-۱۳) مقایسه‌ی ساختار سامانه با اعمال میدان‌های نیروی تمام اتم با آنیون صلب، میدان نیروی ترکیبی، با به کار گیری بارهای معمولی بر مبنای واحد و بارهای بر مبنای ۰/۸ برای در دمای ۴۰۰ کلوین. صلب در نظر گرفتن آنیون به علت نادیده گرفتن برهمکنش‌های پیوندی و زاویه‌ای و دوجبهی باعث بزرگتر شدن اندازه‌ی گونه خواهد شد و به همین دلیل در میدان نیروی ترکیبی در مورد آنیون- آنیون در فاصله‌ی حدود ۵ آنگستروم پیک اول تابع توزیع شعاعی مشاهده شده اما در مورد میدان نیروی تمام اتم و صلب در فاصله‌ی نزدیک به ۷ آنگستروم اولین پیک مشخص است ۹۵
- شکل (۳-۱۴) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی سامانه‌ی $[FEP][emim]$ برای شبیه سازی با میدان‌های نیروی ترکیبی (کاتیون تمام اتم و آنیون اتم متحد)، میدان نیروی تمام اتم با آنیون صلب، میدان نیرو با بار مقیاس شده به ۰/۸ در حالت ترکیبی و تمام اتم با آنیون صلب ۹۶
- شکل (۳-۱۵) مقایسه‌ی دینامیک کاتیون $[emim]^+$ در حالتی که آنیون $[FEP]^-$ همراه آن در مدل ترکیبی، اتم متحد انعطاف پذیر با مدل تمام اتم و صلب در نظر گرفته شده است ۹۷
- شکل (۳-۱۶) نمودار انرژی کل برای سامانه مخلوط با کربن دی‌اکسید در یک اجرای ۱۵۰۰ پیکوثانیه که سامانه در ۵۰۰ پیکوثانیه اولیه به سمت تعادل می‌رود و اطلاعات آماری از ۱۰۰۰ پیکوثانیه‌ی انتهایی قابل استخراج است ۱۰۰
- شکل (۳-۱۷) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی جایگاه‌های اتمی کلیدی یون‌های سامانه در حالت خالص و در حالت مخلوط با کربن دی‌اکسید. دینامیک سامانه در حالت مخلوط با کربن دی‌اکسید نسبت به حالت خالص افزایش یافته است و این موضوع در دمای ۳۰۰ کلوین واضح تر است ۱۰۱
- شکل (۳-۱۸) مقایسه‌ی تابع توزیع شعاعی سامانه در حالت خالص شامل ۱۵۰ جفت یون مایع یونی و در حالت مخلوط با کربن دی‌اکسید شامل ۱۵۰ جفت یون مایع یونی و ۱۵ مولکول کربن دی‌اکسید. انطباق مناسب این دو ساختار نشان‌دهنده‌ی عدم تغییر در ساختار مایع یونی در اثر انحلال ۱۵ مولکول کربن دی-اکسید در سامانه است ۱۰۲
- شکل (۳-۱۹) تابع توزیع شعاعی جفت اتم کربن در کربن دی‌اکسید (CO_2) با اتم C_R کاتیون و اتم P آنیون سامانه در حالت مخلوط. همانطور که از این شکل مشخص است آرایش مولکول‌های کربن دی-

- اکسید در اطراف آنیون و کاتیون سامانه، تقریباً در فضای بین کاتیون-آنیون سامانه نسبت به هم قرار گرفته است ۱۰۴
- شکل (۳-۲۰) توابع توزیع شعاعی کلیدی بین یون‌های سازنده‌ی مایع یونی در قبل و بعد از جذب کربن دی‌اکسید. همانطور که مشاهده می‌شود عدم تغییر در ساختار حتی در کسر مولی بالا از کربن دی‌اکسید نیز مشاهده می‌شود ۱۰۶
- شکل (۳-۲۱) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی سامانه در حالت خالص (مشکی) و حالت مخلوط با ۱۵ مولکول کربن دی‌اکسید (قرمز) و ۵۰ مولکول کربن دی‌اکسید (آبی). افزایش دینامیک سامانه در اثر افزایش انحلال کربن دی‌اکسید ۱۰۷
- شکل (۳-۲۲) مقایسه‌ی میانگین مربع جابجایی کربن دی‌اکسید، کاتیون، آنیون در سامانه‌ی مخلوط با ۱۵ و ۵۰ مولکول کربن دی‌اکسید. دینامیک مولکول سبک و غیرقطبی کربن دی‌اکسید از کاتیون و آنیون مایع یونی خیلی بیشتر است ۱۰۸
- شکل (۳-۲۳) منحنی تابع توزیع شعاعی اتم کربن (CO_2) کربن دی‌اکسید با اتم C_R کاتیون و اتم P آنیون مایع یونی در سامانه مخلوط ۱۱۰
- شکل (۴-۱) تابع توزیع شعاعی جفت اتم کربن در کربن دی‌اکسید (CO_2) با اتم C_R کاتیون و اتم P آنیون سامانه در حالت مخلوط. همانطور که از این شکل مشخص است آرایش مولکول‌های کربن دی-اکسید در اطراف آنیون و کاتیون سامانه، تقریباً در فضای بین کاتیون-آنیون سامانه نسبت به هم قرار گرفته است ۱۱۹
- شکل (۴-۲) مقایسه‌ی حجم سامانه در دمای ۴۰۰ کلوین برای سامانه‌ی خالص و مخلوط با کربن دی-اکسید ۱۲۲
- شکل (۴-۳) مقایسه‌ی ضرایب نفوذ کاتیون و آنیون در دمای ۴۰۰ کلوین در شبیه‌سازی سامانه مایع یونی خالص با میدان‌های نیروی مختلف؛ در تمام شبیه‌سازی‌ها دینامیک کاتیون بیشتر از آنیون بوده و با کاهش بار گونه‌ها از واحد به ۰/۸ دینامیک بیشتر می‌شود ۱۲۲

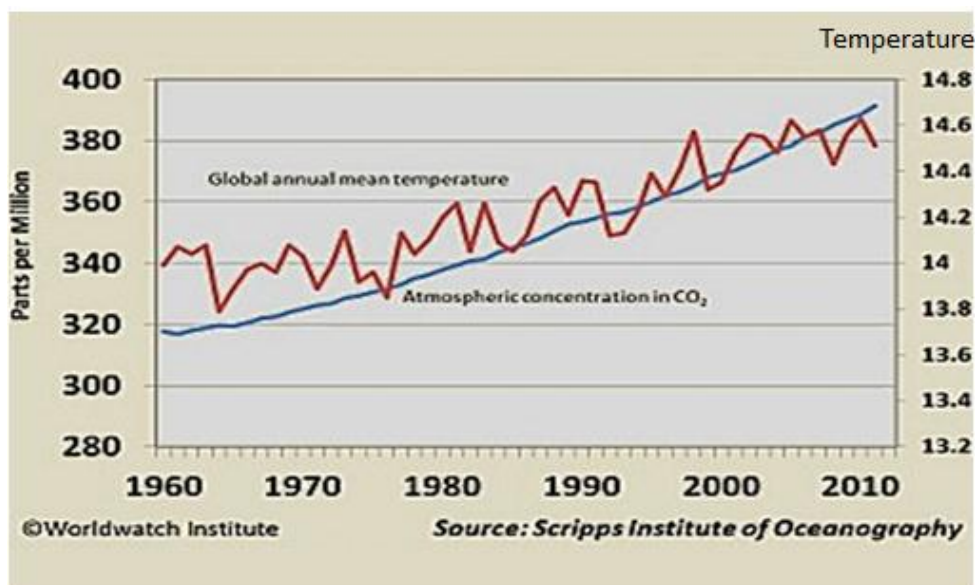
فصل اول

مقدمه‌ای بر گیراندازی کربن دی‌اکسید و مایع‌های یونی

انقلاب صنعتی در اواخر قرن هجدهم تا قرن نوزدهم میلادی شکل گرفت که نتیجه‌ی آن ایجاد تغییرات بزرگی در کشاورزی، صنعت و حمل و نقل بود. انقلاب صنعتی باعث شد فناوری‌های تازه‌ای در عرصه‌های مختلف ظهور کند و از این نظر کمک شایانی به زندگی بشر کرد. در کنار دستاوردهای مفید صنعتی شدن، یکی از مشکل‌های مهم در جوامع امروزی افزایش مقدار کربن دی‌اکسید هواکره است. قبل از رشد صنایع غلظت کربن دی‌اکسید در حدود ۲۸۰ ppm بود [۱]. با ورود صنایع به جامعه بشری غلظت این گاز رو به افزایش نهاد تا جایی که در سال ۲۰۱۱ میزان آن در هواکره به ۳۹۱/۳ ppm رسید. بیش از ۷۰٪ کربن دی‌اکسید موجود در هواکره از طریق سوزاندن سوخت‌های فسیلی برای تأمین انرژی حاصل شده است [۲]. طبق گزارش سازمان بین‌المللی انرژی^۱ کل کربن دی‌اکسید انتشار یافته در سال ۲۰۰۹ میلادی حدود ۲۸۹۹۹/۴ میلیون تن بود. از این مقدار ایالات متحده امریکا به تنهایی حدود ۵۱۹۵/۰ میلیون تن و ژاپن ۱۰۹۲/۹ میلیون تن کربن دی‌اکسید به هواکره وارد کردند [۱].

¹ International Energy Agency

افزایش کربن دی‌اکسید در هواکره باعث بسیاری از اثرها و مشکل‌ها مخرب زیست محیطی مانند تشدید اثر گلخانه‌ای، آب شدن یخ‌های قطبی، خشکسالی و بیماری، تغییرات شدید در اکوسیستم‌ها، زیرآب رفتن شهرهای ساحلی، اسیدی شدن آب اقیانوس‌ها و تأثیر بر روی ارگانسیم‌های دریایی می‌شود [۳]. به طور متوسط ۶۴٪ تأثیر گازهای گلخانه‌ای در هواکره ناشی از نشر کربن دی‌اکسید به هواکره است [۴].



شکل (۱-۱) روند افزایش کربن دی‌اکسید در طی سال‌های ۱۹۶۰-۲۰۱۰ میلادی و اثر گلخانه‌ای این گاز [۲]. خطوط قرمز و آبی به ترتیب نشان‌دهنده میانگین دمای سالانه جهانی و غلظت کربن دی‌اکسید هواکره است.

با توجه به موارد ذکر شده باید انتشار کربن دی‌اکسید از طریق سوزاندن سوخت‌ها کاهش یابد. برای این کار دو روش مورد توجه قرار گرفته است. روش اول استفاده از انرژی‌های پاک تجدیدپذیر نظیر انرژی خورشیدی، زمین‌گرمایی و انرژی باد است. روش دوم گیراندازی کربن دی‌اکسید^۱ قبل از ورود آن به هواکره است که هم از آلوده شدن هوا جلوگیری می‌کند و هم از کربن دی‌اکسید ذخیره شده برای اهداف مناسب استفاده می‌شود [۵].

^۱ CO₂ Capture

با توجه به این که ادامه فعالیت‌های صنایع مصرف‌کننده سوخت‌های فسیلی در چند دهه آینده ضروری است، این کار پژوهشی با هدف کمک به جلوگیری از انتشار بی‌رویهی کربن دی‌اکسید تولید شده توسط این صنایع به هواکره انجام شده است. در این پایان‌نامه ترکیبی مناسب از دسته‌ی مایع‌های یونی برای گیراندازی کربن دی‌اکسید انتخاب شده و خواص دینامیکی و ساختار مایع یونی خالص و مخلوط آن با کربن دی‌اکسید به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۱-۱- گیراندازی کربن دی‌اکسید

گیراندازی کربن دی‌اکسید و ذخیره‌سازی آن^۱ به معنای به کارگیری یک مجموعه فناوری، با هدف گیراندازی کربن دی‌اکسید نشر شده از فرآیندهای صنعتی قبل از وارد شدن به هواکره و فشرده‌سازی این گاز است. طبق گزارش‌های اخیر هیأت بین‌المللی تغییرات آب و هوایی^۲ نتیجه گرفته شد که انتشار کربن - دی‌اکسید باید تا سال ۲۰۵۰ حدود ۵۰ تا ۸۰ درصد کاهش یابد [۶]. مشکل چالش‌برانگیز در گیراندازی کربن دی‌اکسید مسأله‌ی ارزیابی میزان تأثیرگذاری روش‌های گیراندازی و مسأله‌ی هزینه آن در مقیاس - های صنعتی است [۵].

۱-۲- کاربردهای کربن دی‌اکسید گیراندازی شده

کربن دی‌اکسید گیراندازی شده کاربردهای متعددی به عنوان ماده‌ی خام شیمیایی و همچنین در تولید حدواسط‌های مهم صنعتی دارد [۷]. در این بخش به صورت مختصر، به تعدادی از این کاربردها اشاره می‌شود.

الف) استفاده از کربن دی‌اکسید به عنوان خاموش‌کننده‌ی آتش در صنایع ضد حریق.

^۱ CO₂ capture and storage (CCS)

^۲ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

ب) استفاده به عنوان حلال: کربن دی‌اکسید را فشرده کرده و به شکل مایع در می‌آورند که عامل جداساز بسیار خوبی برای ترکیب های آلی است. به عنوان مثال این ترکیب می‌تواند برای جداکردن کافئین از قهوه استفاده شود.

پ) در پزشکی کربن دی‌اکسید ۵٪ به اکسیژن خالص اضافه می‌شود. این کار برای تحریک تنفس و ایجاد توازن بین اکسیژن و کربن دی‌اکسید خون انجام می‌شود.

ت) چاه‌های نفت: کربن دی‌اکسید را به چاه‌های نفت تزریق می‌کنند تا خروجی فرایند استخراج افزایش یابد.

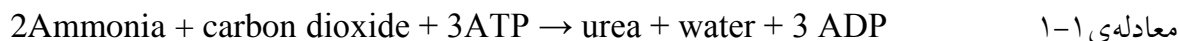
ث) در صنایع فلزی: کربن دی‌اکسید در صنایع فلزی برای افزایش سختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. (ج) حالت فشرده شده این گاز به دلیل ارزان بودن و غیرقابل اشتعال بودن مورد استفاده قرار می‌گیرد و کربن دی‌اکسید فشرده شده می‌تواند در موارد مختلفی از جمله در تایرهای دوچرخه مورد استفاده قرار گیرد.

ح) کاربرد صنعتی دیگر کربن دی‌اکسید در تولید لیزر است. به طوری که لیزر کربن دی‌اکسید^۱ یکی از متداولترین نوع لیزرهای گازی صنعتی است.

د) صنایع شیمیایی: کربن دی‌اکسید به عنوان یک ماده اولیه در فرایندهای شیمیایی صنعتی کاربرد دارد. مخصوصاً از آن برای تولید اوره و اتانول استفاده می‌شود [۸].

۱-۲-۱- تولید اوره

اوره از واکنش آمونیاک با کربن دی‌اکسید ساخته می‌شود و از لحاظ صنعتی این کار در کشور مالزی از سال ۱۹۹۹ و همچنین در کشورهای دیگر مثل هند، امارات، پاکستان و دیگر کشورها انجام می‌شود.

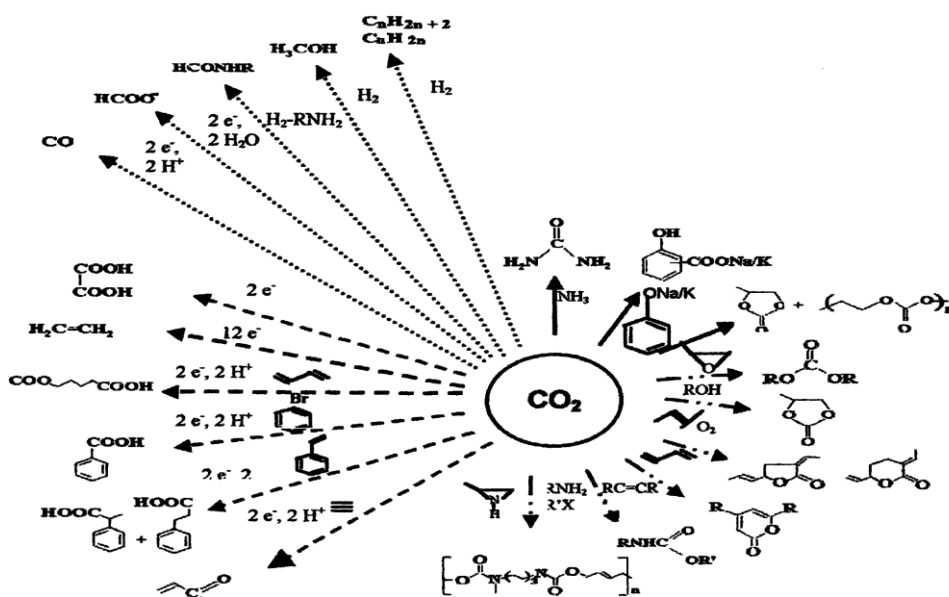


¹ CO₂ Laser

همچنین کارخانه‌های متعددی در سطح جهان برای تولید متانول از کربن دی‌اکسید در مقیاس صنعتی تأسیس شده است؛ به عنوان مثال در کشور بحرین از سال ۲۰۰۹ این پروژه برای تولید اوره و متانول با ظرفیت ۴۵۰ تن در روز انجام شده است که کربن دی‌اکسید مورد نیاز خود را از منابع گاز طبیعی تأمین می‌کند. این کارخانه سالانه ۱۰۰ میلیون دلار گردش اقتصادی دارد. همچنین در کشورهای مثل پاکستان و ویتنام کارخانه‌هایی با هدف استفاده از کربن دی‌اکسید خروجی از دودکش نیروگاه‌ها برای تولید اوره با ظرفیت به ترتیب ۳۴۰ و ۲۴۰ تن در روز از سال ۲۰۱۰ در حال ساخت است و کشور امارات متحده عربی از همین منابع کربن دی‌اکسید از سال ۲۰۰۹ با ظرفیت ۴۰۰ تن در روز برای تولید اوره استفاده می‌کند [۹].

۱-۲-۲- کربن دی‌اکسید به عنوان ماده‌ی خام شیمیایی

کربن دی‌اکسید یک ترکیب غیرقطبی بوده و واکنش‌پذیری شیمیایی آن کم می‌باشد بنابراین این گاز را با استفاده از روش‌های اقتصادی به عنوان یک ماده خام شیمیایی به مواد دیگر تبدیل کرده که در شکل (۲-۱) برخی از محصولات این ترکیب آورده شده است [۱۰].



شکل (۲-۱) استفاده از کربن دی‌اکسید به عنوان ماده خام شیمیایی [۱۱].