SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN FIVE PROMISING IONIC LIQUIDS

Thanawat Nonthanasin

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2013

Thesis Title: Solubility of Carbon Dioxide in Five Promising Ionic Liquids

By: Thanawat Nonthanasin

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Prof. Amr Henni

Assoc. Prof. Chintana Saiwan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Prof. Amr Henni)

.....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

.....

(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

.....

(Dr. Teeradet Supap)

บทคัดย่อ

ธนวัฒน์ นนท์ธนสิน: ความสามารถในการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในไอออนิกลิควิด 5 ชนิด (Solubility of Carbon Dioxide in Five Promising Ionic Liquids) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. อามาร์ เฮนนี และ รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์ 204 หน้า

ในปัจจุบัน ไอออนิกลิควิดเป็นตัวทำละลายสำหรับกระบวนการจับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ประหยัดพลังงานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุด งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่การวัดความสามารถในการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในไอออนิกลิควิดที่อุณหภูมิห้องทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ ไตรเอทิลซัลโฟนิล บิส(ไตรฟลูออโรเมทิลซัลโฟนิล)อิไมด์ ($[S_{222}][Tf_2N]$), ไดเอทิลเมทิล(ทู-เมทอกซีเอทิล)แอมโมเนียม บิส(ไตรฟลูออโรเมทิลซัลโฟนิล)อิไมด์ ($[deme][Tf_2N]$), วัน-โพรพิล-ทรี-เมทิลอิมมิดาโซเลียม บิส(ไตรฟลูออโรเมทิลซัลโฟนิล)อิไมด์ ($[pmim][Tf_2N]$), วัน-แอลลีล-ทรี-เมทิลอิมมิดาโซเลียม บิส(ไตรฟลูออโรเมทิลซัลโฟนิล)อิไมด์ ($[amim][Tf_2N]$) และ วัน-บิลทิล-โฟร์-เมทิลไพริดิเนียม เตตระฟลูออโรโบเรต ($[4mbp][BF_4]$) ที่อุณหภูมิ 313.15, 323.15 และ 333.15 K ภายใต้ความดัน 20 บาร์ โดยใช้เครื่องไมโครบาลานซ์ ชนิดกราวิเมตริก ค่าความสามารถในการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวทำละลายเหล่านี้ที่ได้จากการทดลองสัมพันธ์กับสมการสถานะเปง-โรบินสันมาตรฐาน, สมการสถานะซอฟว์-เรดลิก-ควองมาตรฐาน, สมการสถานะซอฟว์-เรดลิก-ควองที่ใช้กฎการผสมแบบควอดราติก, และแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของ NRTL ด้วยค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AADs) ที่น่าพึงพอใจ งานวิจัยนี้ได้หาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่สำหรับสมการสถานะและแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีอีกด้วย จากการทดลองพบว่าการดูดซึมของคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มลดลงตามลำดับดังนี้ $[deme][Tf_2N]$ > $[pmim][Tf_2N]$ > $[amim][Tf_2N]$ > $[S_{222}][Tf_2N]$ > $[4mbp][BF_4]$ ไอออนิกลิควิด 4 ชนิด $[deme][Tf_2N]$, $[pmim][Tf_2N]$, $[amim][Tf_2N]$, and $[S_{222}][Tf_2N]$ ถือว่าเป็นตัวทำละลายที่เป็นทางเลือกสำหรับกระบวนการจับคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจากมีการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้กับไอออนิกลิควิดอื่นๆที่แสดงการดูดซึมทางกายภาพในลักษณะเดียวกัน ที่น่าสนใจกว่านั้นคือ $[deme][Tf_2N]$ แสดงความสามารถในการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุดอย่างเห็นได้ชัดในกลุ่มไอออนิกลิควิดชนิดแอมโมเนียม นอกจากนี้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ยังได้นำเสนอค่าคงที่ของเฮนรี่ เอนทาลปีและเอนโทรปีของการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ในไอออนิกลิควิดที่ศึกษาอีกด้วย

ABSTRACT

5471025063: Petrochemical Technology Program
Thanawat Nonthanasin: Solubility of Carbon Dioxide in Five Promising Ionic Liquids
Thesis Advisor: Prof. Amr Henni and Assoc. Prof. Chintana Saiwan
204 pp.
Keywords: Ionic liquids/ CO_2 capture/ CO_2 solubility/ PR/ SRK/ NRTL/ Henry's law constant/ Enthalpy and entropy of absorption

Ionic liquids are presently considered the most energy-efficient and environmentally benign solvents for CO_2 capture. This research aimed at measuring the solubility of CO_2 in five room temperature ionic liquids, triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([S_{222}][Tf_2N]), diethylmethyl(2-methoxyethyl)-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([deme][Tf_2N]),1-propyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([pmim][Tf_2N]), 1-allyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([amim][Tf_2N]), and 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate ([4mbp][BF_4]) at (313.15, 323.15 and 333.15 K) and at pressure up to 20 bar using a gravimetric microbalance. The experimental solubility data of CO_2 in these solvents were well correlated using the standard Peng-Robinson (PR-EoS), the standard Redlich-Kwong-Soave (SRK-EoS), the SRK-EoS with quadratic mixing rules, and the Non-Random Two-Liquid (NRTL) with satisfactory average absolute deviations (AADs). Binary interaction parameters for these correlations were obtained. The absorption of CO_2 was prone to diminish in this sequence: [deme][Tf_2N] > [pmim][Tf_2N] > [amim][Tf_2N] > [S_{222}][Tf_2N] > [4mbp][BF_4]. Four ionic liquids, [deme][Tf_2N], [pmim][Tf_2N], [amim][Tf_2N], and [S_{222}][Tf_2N], are deemed promising due to comparably high CO_2 absorption with physical absorption to other prevalent CO_2-absorbing ionic liquids. More interestingly, [deme][Tf_2N] evidently had the highest CO_2 solubility among all ammonium-based ionic liquids reported in the literature. In addition, Henry's law constants and enthalpies and entropies of absorption for CO_2 in the investigated ionic liquid are also reported.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my wholehearted gratitude to Prof. Amr Henni, my advisor, for giving me an unforgettable opportunity to conduct this research and providing financial supports to me during my stay at the University of Regina. His willingness to devote his time so generously to give me his valuable suggestions and to correct my works has been very much appreciated. Special thanks are also given to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, my co-advisor, for her professional guidance, and enthusiastic encouragement. My grateful thanks are extended to Asst. Prof. Kitipat Siemanond and Dr. Teeradet Supap as my thesis committees.

For my research group members, I would really like to extend my appreciation to Kazi Zamshad Sumon and Tursun John Uygur as my trainers for the experimental set-up and procedures. Also, I wish to thank Mohamed Zoubeik and Vasantha Raja Ramamoorthy as my sincere friends as well as their useful advices and discussion. I would also like to acknowledge and thank the University of Regina staffs who buttressed me from beginning through completion: Christine Barlow, Jill Docking, Robyn Fahlman and Melissa Dyck.

I wish to express my acknowledgement to International Test Centre for CO_2 Capture, Petroleum Technology Research Centre, University of Regina, also The Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand for the grant and funding support.

For a good life of living in Canada, I would like to give my thanks to my nice friends coming together with me, Wirit Cuptasanti and Wantanee Teerasukakul, for their helps in many things. Moreover, I am indeed thankful to the members of Student Association of Thais at the University of Regina (SATUR), namely, Chitsutha Soomlek, Yanee Lertnimoolchai, Wayuta Srisang, Jarotwan Koiwanit, Suriya Jirasatitsin, Kriengkamol Setameteekul, Wisan Sila, Wasin Sananphanichkul, Wichitpan Rongwong, and all of my friends in Regina who gave me assistance and unforgettably memorable experiences.

Finally, I feel overwhelmingly grateful to my parents for their support and encouragement throughout my study. Thank you very much.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**