

氨在 [Dmim] DMP 离子液体中溶解度的测定

孙光明 郑丹星* 黄维佳 董丽
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 在温度为 293.15 ~ 333.15 K, 压力为 0.053 ~ 0.665 MPa 的条件下, 用等温合成法测定了氨(NH₃) 在离子液体 1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯([Dmim]DMP) 中的溶解度数据。根据各测定量的不确定度和实验数据, 计算出各实验点溶解度的不确定度, 平均不确定度为 0.010, 最大不确定度为 0.018。以 NRTL 活度系数模型关联实验数据, 获得模型参数, 并比较拟合模型的计算值和实验值, 平均相对偏差为 2.8%, 最大相对偏差为 6.2%。

关键词: 氨; 离子液体; [Dmim]DMP; 溶解度; 等温合成法

中图分类号: TQ013

引言

氨-水溶液是吸收式循环的传统工质对, 多年来, 针对它需要高能耗精馏的缺陷, 人们选择各种新的吸收剂, 开展了很多替代工质对的研究^[1]。不同于传统的溶剂型吸收剂, 离子液体有着独特的物理化学性质。它具有“零”蒸汽压、高热稳定性等特点^[2-3], 其性质可以通过改变阴离子、阳离子及其取代基而改变^[4-5]。针对氨-水的缺陷, 将离子液体取代水, 组成氨-离子液体新型工质对, 能弥补氨-水高能耗的缺陷。

为了找到合适的以氨为制冷剂的新型吸收式工质对, Yokozeki 等^[6-7] 测定了氨和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆])、1-己基-3-甲基咪唑氯化物([Hmim][Cl])、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基硫酸亚胺盐([Emim][Tf₂N])、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄])、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim][Ac])、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐([Emim][EtOSO₃])、1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([Emim][SCN])、N,N-二甲基乙醇胺醋酸盐([DMEA][Ac]) 的气液相平衡数据; Li 等^[8] 测定了氨和 [C_nmim][BF₄] (n = 2, 4, 6, 8) 的溶解度数据。1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯([Dmim]DMP) 是

吸收式制冷工质中最适合的候选之一^[9]。Zhao 等^[10] 测定了 [Dmim]DMP 和水、甲醇和乙醇的蒸汽压数据, 但是一直没有人研究过氨-[Dmim]DMP 工质对的溶解度数据。

本实验选用氨和 [Dmim]DMP 作为工质对, 用等温合成法^[11] 测定在温度范围为 293.15 ~ 333.15 K、压力范围为 0.053 ~ 0.665 MPa 条件下氨在离子液体 [Dmim]DMP 中的溶解度数据, 并用 NRTL 活度系数模型关联实验数据。

1 实验部分

1.1 试剂和装置

1.1.1 试剂

氨, 质量分数 ≥ 99.999%, 分子量 17.03, 北京横源通气体有限公司; 去离子水, 北京化工大学; [Dmim]DMP, 质量分数 ≥ 99%, 分子量 222.18, 上海成捷化学有限公司。

1.1.2 装置

采用等温合成法原理测定氨在 [Dmim]DMP 中的溶解度, 实验装置是根据文献 [12] 的实验装置改进而成, 如图 1 所示。主要包括一个 332.89 mL (V_E) 的不锈钢平衡釜、气体采样系统、温控系统和真空系统。为保持平衡釜内恒温 and 加速实现平衡, 采用了恒温水浴和磁力搅拌机。采用 Julabo 公司的温控仪, 可使平衡釜和恒温水浴的温度变化稳定在 ± 0.01 K。气体室的温度由 PT100 电阻温度计 (273.2 ~ 373.2 K) 测量, 其精度为 ± (0.10 + 0.0017 |t|) K。平衡釜和气体室的压力分别由 Ge Druck 加工校准的 PTX7517 压力传感器 (0 ~ 6 MPa)

收稿日期: 2012-02-22

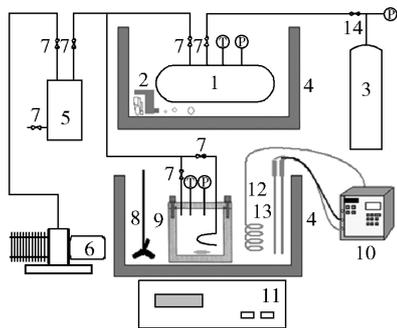
基金项目: 国家自然科学基金 (50890184); 国家“973”计划 (2010CB227304)

第一作者: 男, 1986 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dxzh@mail.buct.edu.cn

测量,最大误差为 0.20%。离子液体的质量由 Mettler Toledo PL2002-IC 天平称出,精度为 10^{-2} g。



1—气体室; 2—循环泵; 3—氨气钢瓶; 4—恒温水浴槽; 5—不锈钢缓冲瓶; 6—真空泵; 7—阀门; 8—搅拌器; 9—平衡釜; 10—温度控制器; 11—磁力搅拌器; 12—陶瓷加热棒; 13—温度传感器; 14—减压阀

图 1 等温合成法原理装置图

Fig. 1 Diagram of the isothermal synthesis apparatus

1.2 等温合成法实验步骤

在每次实验之前,往不锈钢平衡釜中加入 35 ~ 40 g 的离子液体,称量离子液体的质量(m_2)。密封平衡釜并抽真空至约 1 kPa,开启温控系统并加热至设定温度。从氨气钢瓶向气体室中通入氨气,记录气体室的温度和压力(T^A, p^A)。逐步从气体室中放出氨气至平衡釜。注气系统和气体室的总体积为 4216.8 mL (V_g)。随着气体在吸收剂中的溶解,平衡釜的温度和压力不断变化直至平衡。此时再记录气体室的温度和压力(T^B, p^B)以及平衡后平衡釜内的温度和压力(T, p)。为了确保达到平衡,在每个设定的压力下,维持平衡时间 1 ~ 3 h。

1.3 溶解度和不确定度的计算

利用上述步骤测量的温度、压力和体积数据,结合式(1)计算出溶解度数据

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

其中, x_1 为气体溶解度(摩尔分数), n_2 为离子液体的物质的量,由 $n_2 = m_2/M_2$ 计算得出, M_2 为 [Dmim] DMP 的摩尔质量,为 222.18。 n_1 为离子液体所吸收的气体的物质的量,其计算式为

$$n_1 = n_1^g - n_1^v = (n_B - n_A) - n_1^v \quad (2)$$

其中, n_1^g 为注入平衡釜的气体量, n_A 和 n_B 分别为注入气体前后气体室中的气体量,可选用合适的状态方程计算得出。齐云等^[13]研究表明在低温下,Peng-Robinson(PR)状态方程适用于氨水体系,本实验采用 PR 状态方程。 n_1^v 为注入平衡釜中没有被离

子液体所吸收的气体量,由于离子液体的蒸汽压可忽略不计,故 n_1^v 也可利用 PR 状态方程计算获得。假定气体溶解后离子液体的体积不变,则 V_v 可根据 $V_v = V_E - V_2$ 计算,其中 [Dmim] DMP 的体积 V_2 可根据其质量和密度得出。[Dmim] DMP 的密度^[14]

$$\rho = 1.2260 - 0.0005t \quad (3)$$

其中, t 为温度,℃。各温度的密度值如表 1。

表 1 [Dmim] DMP 的密度值
Table 1 The density of [Dmim] DMP

T/K	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	T/K	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	T/K	$\rho/g \cdot cm^{-3}$
293.15	1.2172	313.15	1.2033	333.15	1.1846
303.15	1.2110	323.15	1.2010		

上述实验过程中,测定结果存在不确定度。平衡釜和气体室的压力的不确定度为 0.007 MPa,平衡釜体积的不确定度为 0.075 mL,气体室体积的不确定度为 0.204 mL,天平的不确定度为 0.007 g,平衡釜温度的不确定度为 0.117 K,气体室温度的不确定度为 0.078 K。溶解度的不确定度计算为^[12]

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1^g - n_1^v}{n_1^g - n_1^v + m_2/M_2} \quad (4)$$

$$n_1^v = f(T, p, V_v) = f\left(T, p, V_E - \frac{m_2}{\rho}\right) = f_1 \quad (5)$$

$$x_1 = F(n_1^g, m_2, T, p, V_E) \quad (6)$$

对于初始分析,假定 m_2 、 T 、 p 和 V_E 没有误差,误差只存在于 n_1^g ,则有

$$x_1 = F(n_1^g) \quad (7)$$

$$\delta^2 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1^g}\right)^2 (\delta n_1^g)^2 \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1^g}\right)^2 (\delta n_1^g)^2 = \left(\frac{m_2/M_2}{(n_1^g - n_1^v + m_2/M_2)^2}\right)^2 (\delta n_1^g)^2 \quad (9)$$

同理,可以得到

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)^2 (\delta m_2)^2 = \left(\frac{f_1' m_2/\rho/M_2 - (n_1^g - n_1^v)/M_2}{(n_1^g - n_1^v + m_2/M_2)^2}\right)^2 (\delta m_2)^2 \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)^2 (\delta T)^2 = \left(\frac{-f_1' m_2/M_2}{(n_1^g - n_1^v + m_2/M_2)^2}\right)^2 (\delta T)^2 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)^2 (\delta p)^2 = \left(\frac{-f_1' m_2/M_2}{(n_1^g - n_1^v + m_2/M_2)^2}\right)^2 (\delta p)^2 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial V_E}\right)^2 (\delta V_E)^2 = \left(\frac{-f_1^* m_2 / M_2}{(n_1^g - n_1^v + m_2 / M_2)^2}\right)^2 (\delta V_E)^2 \quad (13)$$

所以合成不确定度为

$$\delta = \left(\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1^g}\right)^2 (\delta n_1^g)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)^2 (\delta m_2)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)^2 (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)^2 (\delta p)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial V_E}\right)^2 (\delta V_E)^2\right)^{1/2} \quad (14)$$

每个数据点的不确定度的值列在表 3 中。平均合成不确定度为 0.010, 最大合成不确定度为 0.018, 说明实验数据有很好的精度, 实验数据可靠。

1.4 溶解度实验数据的拟合

对于气体和离子液体体系, 由于离子液体的蒸汽压忽略不计, 活度系数可以表示为^[12]

$$\gamma_1 = \frac{p \Phi_1}{x_1 p_1^s} = \frac{p^{\text{exp}} \left[\frac{(B_1 - v_1^l)(p - p_1^s)}{RT} \right]}{x_1 p_1^s} \quad (15)$$

式(15)中, B_1 , v_1^l 和 p_1^s 能从 REFPROP^[15] 程序中查到。对于含离子液体的二元体系, 用 NRTL 活度系数模型关联较好^[10]。该模型的二元形式为

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (17)$$

其中

$$\begin{cases} G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \\ G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \end{cases} \quad (18)$$

$$\begin{cases} \tau_{12} = \tau_{12}^{(0)} + \tau_{12}^{(1)}/T \\ \tau_{21} = \tau_{21}^{(0)} + \tau_{21}^{(1)}/T \end{cases} \quad (19)$$

2 结果与讨论

2.1 实验装置的可靠性检验

为验证装置的可靠性, 测定 298.15 K 下 R32 (二氟甲烷) 在 [Bmim]PF₆ 溶解度, 实验值与文献值^[16] 比较如表 2。

x_1^{exp} 和 x_1^{lit} 分别表示 R32 在 [Bmim]PF₆ 中溶解度的实验值和文献值。从表 2 中可以看出, 平均相对偏差是 3.4%, 最大相对偏差是 5.2%, 这表明该实验装置可以用来测定 NH₃ 在 [Dmim]DMP 中的溶解度。

表 2 298.15 K R32 在 [Bmim]PF₆ 中溶解度与文献值比较

Table 2 Comparison of measured solubilities for the R32/[Bmim]PF₆ system at 298.15 K with the literature values

p/MPa	x_1^{exp}	x_1^{lit}	$ x_1^{\text{exp}} - x_1^{\text{lit}} /x_1^{\text{lit}}/\%$
0.064	0.053	0.0545	2.8
0.127	0.095	0.0999	4.9
0.210	0.161	0.1599	0.7
0.304	0.216	0.2278	5.2

2.2 氨在 [Dmim]DMP 中溶解度数据的测定

利用等温合成法测定 293.15 ~ 333.15 K, 0.053 ~ 0.665 MPa 条件下, NH₃ 在 [Dmim]DMP 中的溶解度。相应的实验数据列在表 3 中。

表 3 NH₃ 在 [Dmim]DMP 中溶解度

Table 3 The solubility of NH₃ in [Dmim]DMP

T/K	p/MPa	x_1	δ	T/K	p/MPa	x_1	δ
293.15	0.053	0.141	0.007	313.15	0.407	0.403	0.009
293.15	0.196	0.374	0.010	313.14	0.528	0.483	0.008
293.13	0.329	0.523	0.008	313.13	0.623	0.528	0.008
293.14	0.444	0.627	0.006	323.15	0.102	0.097	0.006
293.15	0.517	0.686	0.005	323.15	0.202	0.172	0.009
293.16	0.607	0.752	0.003	323.15	0.300	0.236	0.011
303.17	0.099	0.164	0.009	323.15	0.397	0.293	0.011
303.15	0.244	0.348	0.011	323.15	0.486	0.340	0.011
303.15	0.333	0.423	0.011	323.15	0.597	0.400	0.011
303.15	0.454	0.524	0.009	333.15	0.099	0.070	0.007
303.15	0.541	0.589	0.008	333.15	0.201	0.138	0.012
303.14	0.665	0.660	0.006	333.15	0.322	0.212	0.016
313.15	0.081	0.109	0.006	333.15	0.415	0.258	0.017
313.15	0.186	0.222	0.009	333.15	0.510	0.309	0.018
313.15	0.303	0.326	0.010	333.15	0.608	0.346	0.018

式(18)和(19)中的参数 α 、 $\tau_{12}^{(0)}$ 、 $\tau_{12}^{(1)}$ 、 $\tau_{21}^{(0)}$ 和 $\tau_{21}^{(1)}$ 用最小二乘法回归实验数据得到。这些参数列在表 4 中。

表 4 NRTL 活度系数模型参数

Table 4 Parameters of the NRTL model used in this work

α	$\tau_{12}^{(0)}$	$\tau_{12}^{(1)}/\text{K}$	$\tau_{21}^{(0)}$	$\tau_{21}^{(1)}/\text{K}$	$\Delta p/\text{MPa}$
0.521	9.196	28.76	2.018	-865.0	0.010

表 4 中 Δp 表示用 NRTL 活度系数模型算出压

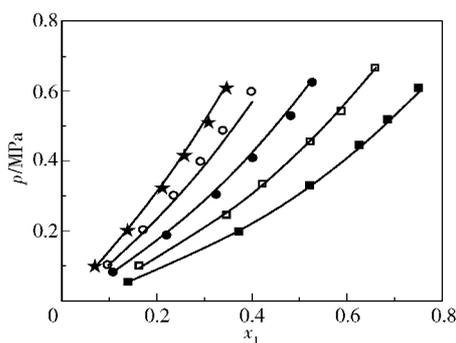
力的计算值和实验值的平均偏差。

$$\Delta p = \sum_{i=1}^N |p_i^{\text{cal}} - p_i^{\text{exp}}| / N \quad (20)$$

其中, p_i^{cal} 和 p_i^{exp} 分别表示压力的计算值和实验值, N 表示实验数据点数。

用 NRTL 活度系数模型计算出来 $p-x_1$ 和实验值比较如图 2, 压力的计算值和实验值的相对偏差 $(p^{\text{cal}} - p^{\text{exp}}) / p^{\text{cal}}$ 如图 3。图 3 中绝大部分相对偏差值在 $\pm 5.0\%$ 之内(文献 [10] 的相对偏差在 $\pm 10.0\%$ 之内), 平均相对偏差为 2.8%, 最大相对偏差为 6.2%, 表明模型适用。

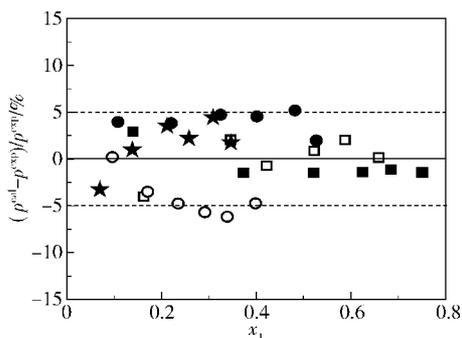
从图 2 中可以看出, 在相同温度下, 随着压力的升高, NH_3 在 [Dmim] DMP 的溶解度单调递增。在相同的压力下, 随着温度的升高, NH_3 在 [Dmim] DMP 的溶解度单调递减。



■ 293.15 K; □ 303.15 K; ● 313.15 K; ○ 323.15 K; ★ 333.15 K; 实线为计算结果

图 2 等温 $p-x_1$ 的实验值和计算值比较图

Fig. 2 Isothermal $p-x_1$ diagram for NH_3 -[Dmim] DMP



■ 293.15 K; □ 303.15 K; ● 313.15 K; ○ 323.15 K; ★ 333.15 K

图 3 压力的计算值和实验值相对偏差值

Fig. 3 Relative deviation $(p^{\text{cal}} - p^{\text{exp}}) / p^{\text{exp}}$ between the experimental and calculated pressures

本文为 NH_3 和 [Dmim] DMP 工质对的相关研究与开发提供了基础数据, 其能否成为新型替代工质对, 尚需进一步研究。

3 结论

(1) 利用等温合成法测定了 293.15 ~ 333.15 K, 0.053 ~ 0.665 MPa 条件下 NH_3 在 [Dmim] DMP 的溶解度数据。根据各测定量的不确定度, 计算出各实验点溶解度的不确定度, 平均不确定度为 0.010, 最大不确定度为 0.018, 实验数据有很高的精度, 实验数据可靠。

(2) 以 NRTL 活度系数模型关联实验数据, 获得模型参数, 比较拟合模型的计算值和实验值, 平均相对偏差为 2.8%, 最大相对偏差为 6.2%, 说明模型适用。

参考文献:

- [1] 申江, 张于峰, 李林, 等. 氨制冷技术研究进展[J]. 化工学报, 2008, 59(S2): 29-36.
Shen J, Zhang Y F, Li L, et al. Development of ammonia refrigerating technology[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2008, 59(S2): 29-36. (in Chinese)
- [2] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids green solvents for the future[J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(7): 1391-1398.
- [3] 蒋小川, 于春影, 冯婕, 等. 离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯的制备与应用[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(1): 5-7.
Jiang X C, Yu C Y, Feng J, et al. Synthesis and application of ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium dibutyl phosphate[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2006, 33(1): 5-7. (in Chinese)
- [4] Brenneke J F, Maginn E J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing[J]. AIChE Journal, 2001, 47(11): 2384-2389.
- [5] De Lucas A, Donate M, Rodríguez J F. Vapor pressures, densities, and viscosities of the (water + lithium bromide + sodium formate) system and (water + lithium bromide + potassium formate) system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003, 48: 18-22.
- [6] Yokozeki A, Shiflett M B. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 1605-1610.
- [7] Yokozeki A, Shiflett M B. Vapor-liquid equilibrium of ammonia + ionic liquid mixtures[J]. Applied Energy, 2007, 84: 1258-1273.
- [8] Li G H, Zhou Q, Zhang X P, et al. Solubilities of am-

- monia in basic imidazolium ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 297: 34–39.
- [9] He Z B, Zhao Z C, Zhang X D, et al. Thermodynamic properties of new heat pump working pairs: 1,3-Dimethylimidazolium dimethylphosphate and water, ethanol and methanol[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 298: 83–91.
- [10] Zhao J, Jiang X C, Li C X, et al. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 247: 190–198.
- [11] 杜晓杰. 丁醚及其复合吸收剂中 CO₂ 溶解度的测定与模型化[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Du X J. Measurement and modeling of CO₂ solubility in dibutyl ether and its complex absorbents[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010. (in Chinese)
- [12] Dong L, Zheng D X, Sun G M, et al. Vapor—Liquid Equilibrium Measurements of Difluoromethane + [Emim]OTf, Difluoromethane + [Bmim]OTf, Difluoroethane + [Emim]OTf and Difluoroethane + [Bmim]OTf Systems [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56: 3663–3668.
- [13] 齐云. 氨/水吸收式动力/制冷复合循环的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
Qi Y. An ammonia-water absorption power/cooling combined cycle[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003. (in Chinese)
- [14] 梁世强, 赵杰, 郭永献, 等. 离子液体 [mmim]DMP-甲醇溶液热物性实验研究[J]. *工程热物理论*, 2011, 32(3): 441–444.
Liang S Q, Zhao J, Guo Y X, et al. Experimental study on the thermal properties of ionic liquids [mmim]DMP-methanol solution[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2011, 32(3): 441–444. (in Chinese)
- [15] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. A computer program, REFPROP, Version 8.0[CP]. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2005.
- [16] Shiflett M B, Yokozeki A. Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids[J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(3): 1205–1219.

The measurement of ammonia solubility in the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ([Dmim]DMP)

SUN GuangMing ZHENG DanXing HUANG WeiJia DONG Li
(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The isothermal synthesis method has been used to obtain the solubility of ammonia (NH₃) in the ionic liquid, 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ([Dmim]DMP), at temperatures from 293.15 – 333.15 K, and in the pressure range 0.053 – 0.665 MPa. The uncertainty of each experimental datum was obtained from the uncertainty in the experimental parameters, and the average uncertainty was 0.010, the maximum uncertainty was 0.018. The experimental data were correlated by the NRTL activity coefficient model with an overall average absolute relative deviation (ARD) of 2.8% and a maximum ARD of 6.2%.

Key words: ammonia; ionic liquid; [Dmim]DMP; solubility; isothermal synthesis method