

一种水溶性离子液体作为吸收工质的热工特性研究*

皇甫立霞¹, 吴晓虹¹, 郭开华¹, 丁楠²

(1. 中山大学工学院, 广东 广州 510275;
2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 在能源及制冷技术领域, 高性能的吸收式能量转换系统的开发有待在循环介质方面寻求突破。离子液体因具有“零”蒸汽压、呈液态的温度区间大、稳定、不易燃、室温下可流动等特性, 有可能成为优于目前常规的金属盐类(如 LiBr 等)吸收剂, 并与水构成新一代性能优良的吸收工质对。文中采用水溶性离子液体 [BMIM] BF₄ 和 [BMIM]₂SO₄ 作为研究对象, 对它们的热稳定性、流动性、水溶液蒸汽压等进行了实验测试和分析, 初步研究了这两类离子液体热工特性, 为进一步研究用离子液体作为吸收工质的吸收式热泵和制冷循环提供基础。

关键词: 离子液体; 吸收式循环; 热泵; 制冷; 工质

中图分类号: O621.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 06-0039-04

The Heat Characteristics Research of a Water-soluble Ionic Liquid as Absorption Workers

HUANGFU Lixia¹, WU Xiaohong¹, GUO Kaihua¹, DING Nan²

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Currently in the field of energy and refrigeration, the developing of high-performance absorb energy transfer systems may find an breakthrough in the field of circulate medium. As ionic liquid has the characteristics of “non-detectable” vapor pressure, wide liquid temperature range, stable, non-flammable, fluidness in room temperature, it may become absorbefacient better than metal salts (for example: LiBr). Combined with water, it may be the new generation of assimilated working pairs that have excellent competences. Water-soluble ionic liquid [BMIM] BF₄ and [BMIM]₂SO₄ as the research objects were chosen to test and analyse their thermal stability, fluidness and vapor pressure of their aqueous solutions by experiments. Based on the thermal properties of these two kinds of ionic liquid, the foundation was built for further research of heat pump and circulate refrigeration, which used ionic liquid as the absorption workers.

Key words: ionic liquid; absorption cycle; heat pump; refrigeration; workers

热泵或制冷技术在现代节能技术中有重要的应用。目前利用物质相变的吸热效应实现吸收式热泵或制冷循环应用较广泛的工质对有氨-水和溴化锂-水, 因为这两种常用工质对各有不同的适用范围

和应用的局限性, 所以在高性能吸收式能量转换系统的开发过程中, 人们期待在循环介质方面寻求突破。离子液体因具有“零”蒸汽压、呈液态的温度区间大、稳定、不易燃、室温下可流动等特

* 收稿日期: 2010-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51076169); 广东省自然科学基金重点资助项目(9251027501000001); 广东省教育厅液化天然气低温技术重点实验室资助项目(39000-3211101)

作者简介: 皇甫立霞(1960年生), 女, 副教授; E-mail: huangpulixia99@126.com

性^[1-7], 满足吸收式循环工质的基本要求, 合适的离子液体可能会成为较理想的吸收式循环工质。2006 年 Shiflett 等^[8]首次提出采用离子液体和水作为吸收式循环工质的设想, 并给出乙基咪唑型离子液体 [EMIM] BF₄ 和水为工质的吸收式制冷循环应用方式。近年来国内外学者也对不同离子液体/水二元体系相平衡进行了研究^[9-12]。

制冷剂与吸收剂混合溶液的热稳定性及饱和压力等数据是吸收式制冷循环很重要的参数, 根据这些参数可以估计制冷工质对的制冷效果如何。因此在一定温度范围内, 测定离子液体制冷剂与水混合溶液的饱和蒸汽压对离子液体能否作为一种吸收剂参与制冷循环中有着很重要的意义。本文选取丁基咪唑型离子液体 [BMIM] BF₄ 和 [BMIM]₂SO₄ 作为实验研究对象, 对其热稳定性、液态温度范围、离子液体蒸汽压等进行初步测试, 为后续用离子液体作为工质的吸收式循环研究打下一定的基础。

1 实验

1.1 试剂与仪器

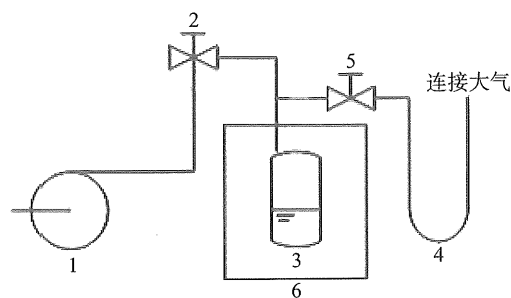
实验采用的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM] BF₄) 和 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸盐 ([BMIM]₂SO₄) 均由中国科学院兰州化学物理研究所制备。

实验采用的主要仪器设备有 STA 同步热分析仪 (409 PC, Netzsch, 德国); 低温 DSC 差示扫描量热仪 (204 HP, Netzsch, 德国); IR 红外分析仪 (Tensor 37, Bruker, 美国); DHG 电热恒温鼓风干燥箱 (9076A, 广东环凯微生物技术有限公司); 2XZ 旋片式真空泵 (0.5 型, 极限真空度为 6×10^{-2} Pa, 临海市精工真空设备厂); CP225D 和 CP4202S 精密电子天平 (精确度为 0.01 mg, Sartorius, 德国)。

1.2 测试方法

1.2.1 离子液体热工特性的测定 实验用 STA、DSC 等仪器对离子液体进行热分析测定, 以确定离子液体的熔沸点、热稳定性和使用范围; 用 IR 对经 200 °C 加热 3 h 后的离子液体进行红外分析测定, 确定其化学稳定性。

1.2.2 离子液体及其水溶液的蒸汽压测定 实验用自制的蒸汽压测试装置对 [BMIM] BF₄、[BMIM]₂SO₄ 及它们水溶液体系蒸汽压进行测定。测定方法是在努森隙透法基础上进行了一些修改, 使其更符合离子液体蒸汽压的测定要求。实验的自制实验装置如图 1 所示。



1- 真空泵 2、5- 阀 3- 容器 4-U 型压力计 6- 鼓风烘箱

图 1 蒸汽压测量装置图

Fig. 1 Vapor pressure measurement apparatus

2 结果与讨论

2.1 离子液体的热稳定性

图 2 和图 3 分别示出 [BMIM] BF₄ 和 [BMIM]₂SO₄ 的 DTA-TG 谱图。

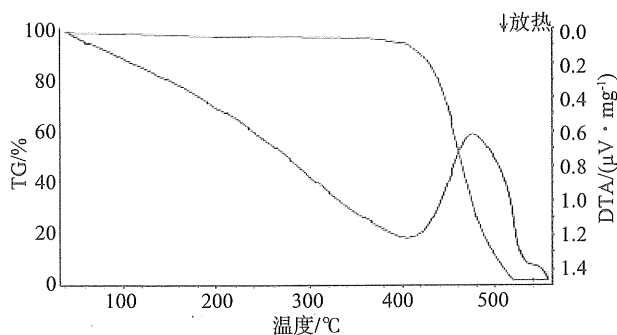


图 2 [BMIM] BF₄ 的 DTA-TG 曲线

Fig. 2 The DTA-TG curves of [BMIM] BF₄

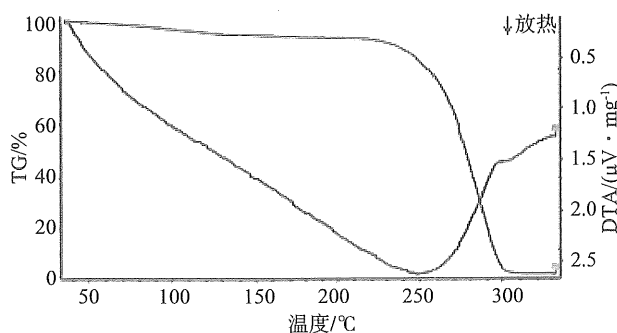


图 3 [BMIM]₂SO₄ 的 DTA-TG 曲线

Fig. 3 The DTA-TG curves of [BMIM]₂SO₄

由图 2 可知, [BMIM] BF₄ 于 433.6 °C 时出现失重现象, 达到 458.6 °C 时分解速率最高, 到 505.9 °C 时, 失重 97.85%。失重之前的曲线非常平稳, 几乎没失重现象出现, 说明 [BMIM] BF₄

的蒸汽压很低。于 474.7 °C 出现一个大的吸热峰，这是 [BMIM] BF₄ 的沸点。

由图 3 可知，[BMIM]₂SO₄ 于 262.5 °C 时出现失重现象，达到 286.6 °C 时分解速率最高，到 297.1 °C 时，失重 96.83%。但 [BMIM]₂SO₄ 的 TG 曲线在 110 ~ 262.5 °C 这个范围内，质量仍有下降现象（110 °C 时，失重 7.82%；262.5 °C 时，失重 10.51%），可能是因为 [BMIM]₂SO₄ 在 110 °C 前后便开始出现化学键的断裂，小分子挥发逸出，使质量有所下降。于 304.6 °C 出现一个吸热峰，由于此时物质已大部分分解，此吸热峰很小，这是 [BMIM]₂SO₄ 的沸点。

离子液体的热稳定性分别受杂原子-碳原子之间作用力和杂原子-氢键之间作用力的限制，因此与组成的阳离子和阴离子的结构和性质密切相关。

2.2 离子液体的熔点

图 4 中曲线 I 和 II 分别是 [BMIM] BF₄ 和 [BMIM]₂SO₄ 的 DSC 分析曲线。

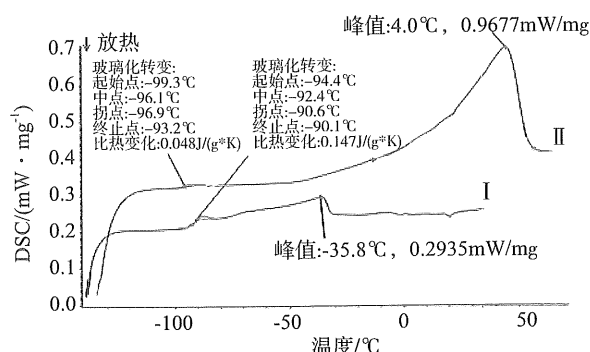


图 4 [BMIM] BF₄、[BMIM]₂SO₄ 的 DSC 曲线
Fig. 4 The DSC curves of [BMIM] BF₄ & [BMIM]₂SO₄

由图 4 可知，[BMIM] BF₄ 于 -94.4 °C 时出现玻璃化转变现象，达到 -92.4 °C 时玻璃化转变速率最高，到 -90.1 °C 时，完成玻璃化转变。于 -35.8 °C 时出现一个较大的吸热峰，这是 [BMIM] BF₄ 的熔点；[BMIM]₂SO₄ 于 -99.3 °C 时出现玻璃化转变现象，达到 -96.1 °C 时玻璃化转变速率最高，到 -93.1 °C 时，完成玻璃化转变。于 44.0 °C 时出现一个大的吸热峰，这是 [BMIM]₂SO₄ 的熔点。由以上数据我们也可发现 [BMIM] BF₄ 的热稳定性比 [BMIM]₂SO₄ 好。

2.3 红外光谱分析

图 5 是离子液体 [BMIM] BF₄ 红外谱图。曲线 I 是 [BMIM] BF₄ 在常压下经 200 °C 加热 3 h

后的红外谱图，曲线 II 为纯的 [BMIM] BF₄ 红外谱图。在 2 960, 2 930 和 2 850 cm⁻¹ 处有烷基上 C—H 键的伸缩振动吸收峰；1 458 cm⁻¹ 处有烷基上 C—H 键的弯曲振动吸收峰；1 570 和 1 168 cm⁻¹ 处对应咪唑环上 C—N 键的伸缩振动和咪唑环 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰。这些特征峰都是由 BMIM 阳离子产生的。由图 5 我们可知，I、II 两条曲线的吸收峰均能很好的对应。说明在 200 °C 的较长时间加热条件下是不会引起 [BMIM] BF₄ 的分解。

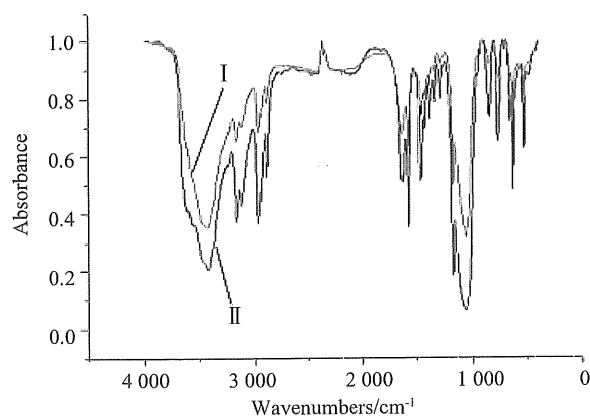


图 5 [BMIM] BF₄ 及经 200 °C 加热 3 h 后的 [BMIM] BF₄ 红外光谱对照图
Fig. 5 Comparing plan of [BMIM] BF₄ & [BMIM] BF₄ heated by 200 °C after 3 h

2.4 离子液体水溶液的蒸汽压

本实验采用自制的蒸汽压测试装置，在高真空/负压系统里，对 [BMIM] BF₄ 及其不同浓度水溶液在不同温度下的蒸汽压进行了测试，其结果如图 6 所示。

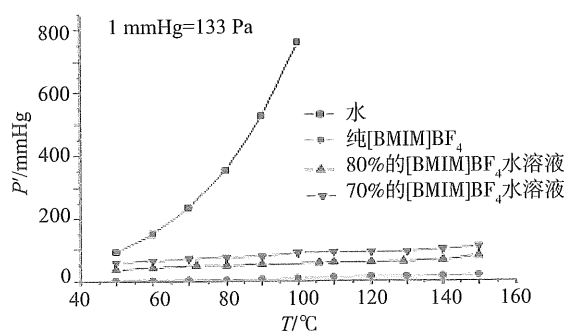


图 6 水、纯 [BMIM] BF₄、不同浓度 [BMIM] BF₄ 水溶液蒸汽压实验曲线
Fig. 6 Experimental curves of water, pure [BMIM] BF₄ & [BMIM] BF₄ in different different concentrations

由图 6 可见,与水相比,纯 [BMIM] BF₄ 离子液体的蒸汽压相当小,且随温度变化幅度远比水的增幅小得多,在 50.0 ~ 150.0 °C 内,蒸汽压由 0.2 kPa 上升到 2.4 kPa。两种浓度的 [BMIM] BF₄ 水溶液蒸汽压较水的蒸汽压小,且随温度变化的蒸汽压增幅也远没水的增幅大。 $\varphi = 80\%$ 的 [BMIM] BF₄ 水溶液,在 50.0 ~ 150.0 °C 内,蒸汽压由 0.8 kPa 上升到 10.6 kPa; $\varphi = 70\%$ 的 [BMIM] BF₄ 水溶液,在 50.0 ~ 150.0 °C 内,蒸汽压由 3.7 kPa 上升到 14.6 kPa。由于离子液体内部存在相当大的库仑作用力,一价的异电荷离子之间的相互作用能最大可达 100 kJ/mol,这是水的 10 倍。因此,离子液体即使在较高的温度和真空度下也会保持相当低的蒸汽压力,因此对蒸汽不会产生污染。

3 结 论

1) 离子液体 [BMIM] BF₄ 的液态温度范围为 -35.8 ~ 474.7 °C,在 -90.1 ~ 433.6 °C 可保持化学稳定,其分解温度 433.6 ~ 505.9 °C。[BMIM]₂SO₄ 的液态温度范围为 44.0 ~ 304.6 °C,在 -93.2 ~ 262.5 °C 可保持化学稳定,其分解温度 262.5 ~ 297.1 °C。[BMIM] BF₄ 的热稳定性好于 [BMIM]₂SO₄。

2) 离子液体 [BMIM] BF₄ 的水溶液具有一定的蒸汽压,70% 的 [BMIM] BF₄ 水溶液已有较明显的蒸汽压,作为吸收式循环的工质对可能获得较好的性能。对此还应做更全面和更精确的测试研究。

参考文献:

[1] BONHOTE P, DIAS A, PAPAGEORGIOU N, et al. Hy-

drophobic highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(5):1168 - 1178.

- [2] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:10 - 16.
- [3] 张锁江, 孙宁, 吕兴梅, 等. 离子液体的周期性变化规律即导向图[J]. *中国科学: B 辑(化学)*, 2006, 36(1): 23 - 35.
- [4] 寇元, 何玲. 离子液体与绿色化学: 为了今天还是为了未来[J]. *化学进展*, 2008, 20(1): 5 - 10.
- [5] PENNLINE H W, LUEBKE D R, JONES K L, et al. Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification based power generation point sources [J]. *Fuel Pro Tech*, 2008, 89(2): 897.
- [6] JOHNSON K E. What's an ionic liquids [J]. *The Electro Chem Soc*, 2007(1): 38 - 41.
- [7] 王晓丹, 吴文远, 涂赣峰, 等. 酸性离子液体 [BMIM] HSO₄ 的合成及其物化性能[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(6): 70 - 72.
- [8] SHIFLETT M, YOKOZEKI A. US Patent: PCT/US2006/047629 [P]. 2006.
- [9] YOKOZEKI A, MARK B S. Vapor-liquid equilibria of ammonia + ionic liquid mixtures [J]. *Applied Energy*, 2008, 29(7): 1258.
- [10] 田涛, 郑丹星. 室温离子液体 [EMIM] BF₄ 及其水溶液体系的比热容测定[J]. *北京化工大学学报*, 2008, 35(3): 27 - 30.
- [11] 孙立, 郭开华, 皇甫立霞. 离子液体 [BMIM] BF₄ 水溶性比热容及热工特性分析[J]. *低温物理学报*, 2011, 33(5): 381 - 385.
- [12] 王建召, 郑丹星. 以 TFE - [BMIM] Br₂ 为工质对的吸收式制冷循环性能分析[J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(11): 1813 - 1816.