

1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐水溶液 蒸汽压和凝固特性研究

周 岚 郭开华[†] 陈 莹 赵天宇 皇甫立霞 吴明军 黄 标

中山大学 工学院, 广州 510006

收稿日期: 2017-05-20; 接收日期: 2017-09-20

【摘要】 1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐([HOEtMIM][Cl])是一种亲水性极强的离子液体,与水可以组成吸收式制冷工质对,具有良好的工业应用前景.在制冷工程应用中,离子液体水溶液的低温特性研究非常重要,包括低温段的水溶液蒸汽压数据和凝固特性,而[HOEtMIM][Cl]的相关研究缺乏.本文对水的质量分数分别为 17.10%、24.29%、38.03%、49.89%、69.94%,温度范围(278.15 K~408.15 K)的[HOEtMIM][Cl]水溶液的汽液相平衡进行了测定;并对水的质量分数范围为 1.3%~90.0%,温度范围为 150 K~360 K 的离子液体水溶液的凝固特性进行了测定,揭示其在低温应用时可能出现的固化问题.获得的蒸汽压及凝固特性数据对该离子液体水溶液应用于制冷系统设计具有重要意义.

关键词: 离子液体,水溶液,低温,蒸汽压,凝固特性

PACS: 6400.6470

1 引 言

离子液体是一种由离子组成的具有低熔点,在室温一般呈液态的盐.离子液体的蒸汽压极低,泄露到大气中的可能非常小,与挥发性的有机化合物形成了鲜明的对比^[1].在应用方面,离子液体可用于工业气体吸收、分离和吸收式热泵及制冷系统的工质等^[2-4].特别是由亲水性离子液体形成的水溶液体系,可以作为以水或 CO₂ 为制冷剂的吸收工质对,在能源工程方面具有良好的应用前景.在制冷工程应用中,特别是对于较低温度环境,离子液体水溶液的低温特性的研究尤为重要.在离子液体水溶液热力学特性方面,往往多集中在常温条件下. Ren 等^[4]对离子液体[EMIM][DMP]与水的二元体系的蒸汽压进行研究,发现具有吸收式制冷工质对的重要特征. Passos^[5]对多种咪唑类离子液体与水形成的

二元体系的蒸汽压进行测定.关婷婷等^[6]对离子液体[BMIM]BF₄+H₂O 二元体系的汽液相平衡特性进行较大温度和压力范围的测定.粟航^[7]对 中低温下的[APMIm]Br 水溶液的蒸汽压进行了测定. Guo^[8]等对几种亲水性离子液体水溶液的汽液相平衡数据进行了研究.孙立等^[9]对离子液体[EMIM][Ac]、[HMIM][Cl]水溶液的比热和密度进行了测定. Letcher 等^[10]对[BM³Py][TOS]+H₂O 二元体系的固液相平衡进行了研究. Doman'ska 和 Krolikowska 等分别测量了多种离子液体分别与水组成的二元体系混合物的固液相平衡曲线,并评估了不同离子液体与水形成的制冷工质对的应用前景^[11-13].

本文对一种亲水性极强的离子液体 1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐([HOEtMIM][Cl])水溶液体系的蒸汽压数据和凝固特性进行测试. [HOEtMIM][Cl]水溶液的凝固形态复杂,是一种结晶和非结晶

* 国家自然科学基金项目(批准号:51076169);广东省自然科学基金重点项目(批准号:9251027501000001)资助的课题.

[†] guokaih@mail.sysu.edu.cn

体的固态混合物,有关的研究和数据非常缺乏.然而在制冷循环中,离子液体水溶液在低温下的凝固问题对于防止管道堵塞是必须考虑的,其数据对于制冷系统设计具有重要指导作用.对于[HOEtMIM][Cl]水溶液的汽液相平衡特性,有研究者^[14]对其进行过测试,然而数据点都是在室温以上测得(温度范围 300.73 K~406.45 K).因此对[HOEtMIM][Cl]水溶液在低温下的汽液相平衡数据测定很有必要.本文对[HOEtMIM][Cl]水溶液含低温段(278.15 K~298.15 K)的汽液相平衡特性进行了测定,并将 308.15 K~408.15 K 温度段的相平衡数据与文献^[14]的数据进行了对比.

2 实 验

2.1 实验材料

离子液体:1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐([HOEtMIM][Cl]),纯度大于 99%,由兰州化学物理研究所合成.测试前对离子液体进行真空蒸馏处理 10 小时.离子液体初始含水率采用微量水分测量仪(海诺 SFY-3A 型)在氮气氛围中测定,为 800 ± 100 ppm.去离子水:实验室自制,电导率 $< 1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

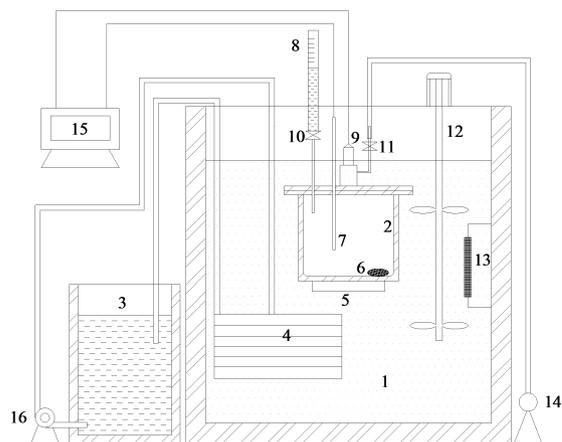
2.2 实验系统和方法

2.2.1 蒸汽压测试

水溶液蒸汽压相平衡实验系统参见图 1.工作环境为油浴,温度通过 RTS-40 制冷恒温槽及 HTS-300 恒温油槽控制,均自湖州晶觅实验设备有限公司购得.其中 RTS-40 制冷恒温槽工作温度范围:233.15~368.15 K;波动小于 $0.01 \text{ K} \cdot 30 \text{ min}^{-1}$;均匀度小于 0.01 K. HTS-300 恒温油槽工作温度范围:363.15~573.15 K;波动小于 $0.01 \text{ K} \cdot 30 \text{ min}^{-1}$;均匀度小于 0.01 K.用于测量的压力传感器 PMP4311(量程 0~300 kPa,不确定度 $\pm 0.1\%$,工作温度 238.15 K~448.15 K),经 Mensor6100(量程 0~200 kPa,精度 $\pm 0.01\%$)修正.热电偶 TTSS-116U-18(采用精度为 5 mK 的标准铂电阻进行标定,温度不确定度为 ± 10 mK).该实验系统的所有测量仪器都经过温度及压力修正.

2.2.2 凝固特性测试

离子液体水溶液可在低温或室温以上形成固体,而且由于离子液体是一种大分子有机物,其凝固体可以是结晶和非晶体的固态混合物.离子液体水



1-油浴;2-反应釜;3-低温恒温水浴;4-换热器;5-磁力搅拌器;6-磁子;7-热电偶;8-量液管和进水口;9-压力传感器;10,11-阀门;12-油浴搅拌器;13-加热丝;14-真空泵;15-数据采集系统;16-水泵;蒸汽压相平衡测试的具体过程参见文献^[7].与文献^[7]不同之处在于本文的实验从 278.15 K 开始至 408.15 K,以 10 K 为温度间隔,升温测量.

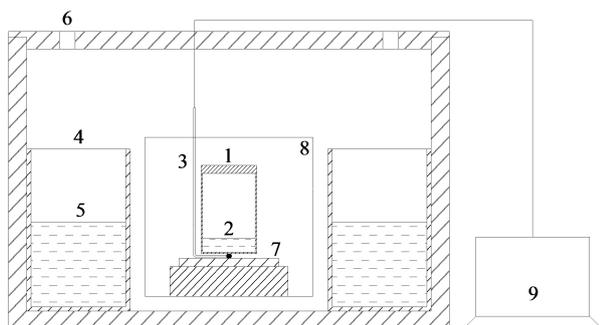
图 1 蒸汽压相平衡测试系统

溶液的凝固特性可通过其融化过程来测定.整个融化过程的测试主要采用自制的可视化低温测试系统和恒温水浴测试,同时采用低温 DSC(型号为 Netzsch DSC204HP/1/G Phoenix,工作温度为 123.15 K~873.15 K)进行复核测试,测试温度范围为 150 K~360 K.自制的可视化低温测试系统图参见图 2.采用保温材料制作箱体,玻璃反应釜为微型圆柱形反应釜,反应釜直径为 10.0 mm,壁厚为 1.0 mm,体积为 2 mL,测试取样量为 150 mg 左右.利用液氮相变吸热来降低可视化低温测试系统中的温度,通过加液口 6 加入液氮,维持低温环境,最低温度可至 133 K,透过视窗 8 可以观察到离子液体水溶液在低温环境下的固液相转变过程,通过热电偶 3 读取温度,热电偶 3 布置在玻璃反应釜底部中间区域,紧贴壁面.由于金属导热性能良好,将玻璃反应釜置于一块铜片上,可使得温度分布更加均匀,铜片置于保温材料上.

当融化温度在 290 K 以下时主要采用可视化低温测试系统进行测试.通过可视化低温测试系统能够直观地观测到[HOEtMIM][Cl]+水二元体系的凝固和升温融化过程,并通过缓慢的升温过程,升温速率控制在 0.2 K/min,观测到其形成的固态混合物的融化的起始和结束过程,同时通过热电偶测得相应的温度.实验中通过观察发现,在离子液体水溶

液形成固态混合物后,缓慢升温,直到出现明显融化,维持温度恒定且略高于该初始融化温度 24 小时,24 小时后离子液体水溶液的混合物仍然处于固液共存状态.这是由于该离子液体水溶液凝固形成一种结晶和非晶体组成的固态混合物,因此其融化不是在一个固定温度完成,而是有一个温度范围,即存在融化起始温度和融化终了温度.在加热过程中,非晶体无固定的熔点,但是混合物中的晶体存在确定的熔点,温度一旦达到熔点,在低温可视化实验台中可以观察到液体出现(在 DSC 谱图上则会出现明显的变化),该熔点即为体系的融化起始温度(T_m).随着晶体继续融化,二元体系的混合物处于固液共存状态,同时部分非晶体也在不断的溶解中,当非晶体与晶体的融化产物互相溶解完全时,在低温可视化实验台中可以观察到二元体系完全变成液体,该完全液化点即为体系的融化终了温度(T_f).当融化温度在 290 K 以上时,将玻璃反应釜置于恒温水浴中(RTS-40 制冷恒温槽)进行观察测定.

具体测定步骤如下:通过向可视化低温测试系统中加入液氮,形成低温的环境并维持,待反应釜中的[HOEtMIM][Cl]+水二元体系凝固,继续维持低温一段时间后,缓慢升温,并通过温度摄动法,观察得到反应釜中首次出现明显融化时的融化起始温度 T_m ,重复 3 次以上,取平均值.通过控制加入液氮的量维持可视化低温测试系统中的温度在 T_m 左右较长时间(1.5 小时以上),缓慢升温,观察得到反应釜中固体接近完全消失时的融化终了温度 T_f 并记录,用温度摄动法重复 3 次以上,取平均值.采用恒温水浴对 290 K 以上的融化过程进行观测时,其步骤同采用可视化低温测试系统时类似.



1-玻璃反应釜;2-离子液体水溶液;3-热电偶;4-金属液氮容器;5-液氮;6-加液口;7-铜片;8-视窗;9-数据采集系统

图 2 可视化低温测试系统

采用低温差示扫描量热仪(DSC)测定固液相变温度时,要通过特定的升温过程图谱分析来确定.首先要在低温下使测试坩埚中的样品凝固,由于该离子液体存在较大粘度,且具有很强的亲水性,在 DSC 坩埚中形成固态晶体需要较大的过冷度.具体测定方法如下:采用精密电子天平 CP225D(精度为 0.1 mg),称取配制好的溶液样品约 10 mg,置于专用的铝坩埚中并将其封口,然后将样品坩埚置于 DSC 中,通氮气,保证测试氛围为氮气氛围,控制压力为 1 bar 左右;采用液氮迅速降温至接近玻璃化温度(T_g).温度不可低于 T_g ,否则水溶液会形成玻璃体,难以再形成晶体.维持温度略高于 T_g ,待溶液有结晶形成并完全凝固,采用 5 K/min 的升温速率,得到相应 DSC 谱图.如果坩埚中样品没有形成有结晶固体,则 DSC 图谱上不会出现明显的融化峰.通过对 DSC 谱图进行分析,确定凝固样品的 T_m 和 T_f .每个样品重复测量三次,取后对应温度的平均值.

由于离子液体水溶液凝固形成的是结晶和非结晶复合体,通过 DSC 谱图识别确定其融化起始点 T_m 和融化终了点 T_f 比较复杂.图 3 给出几种不同水浓度样品的典型 DSC 谱图.对于离子液体含量较多的样品,其 DSC 典型谱图如图 3(a),虽然图谱曲线随温度上升得比较缓慢,但仍可明显看出起始温度特征点 T_{onset} ,可按常规方法取为融化起始点 T_m .由于凝固体中存在非晶体,无固定的熔点,非结晶和晶体的固体混合物完全融化时的温度 T_f 可参考图谱曲线的峰值点 T_{peak} 或终止点 T_{end} 来选取.结合可视化低温系统得观测数据,当样品中水含量较低时($w_1 < 58\%$)时,由于非晶体含量相对较高,取 T_{end} 作为其融化终了温度 T_f ,当水含量在 $58\% \leq w_1 < 90\%$ 间,非晶体含量相对较少,则 T_{peak} 作为融化终了温度 T_f .当体系中水的含量非常高($w_1 \geq 90\%$)时,样品中非晶体含量极少,DSC 典型谱图如图 3(b),其图谱曲线与单纯晶体近似(图 3(b)中同时给出纯水(冰)融化的 DSC 谱图作对比).此时很难从 DSC 谱图上定义融化终了温度,因此只取融化起始点 T_m 作为融化点温度数据.

3 结果与讨论

3.1 水溶液蒸汽压相平衡

本文中水作为组分 1,离子液体作为组分 2.水

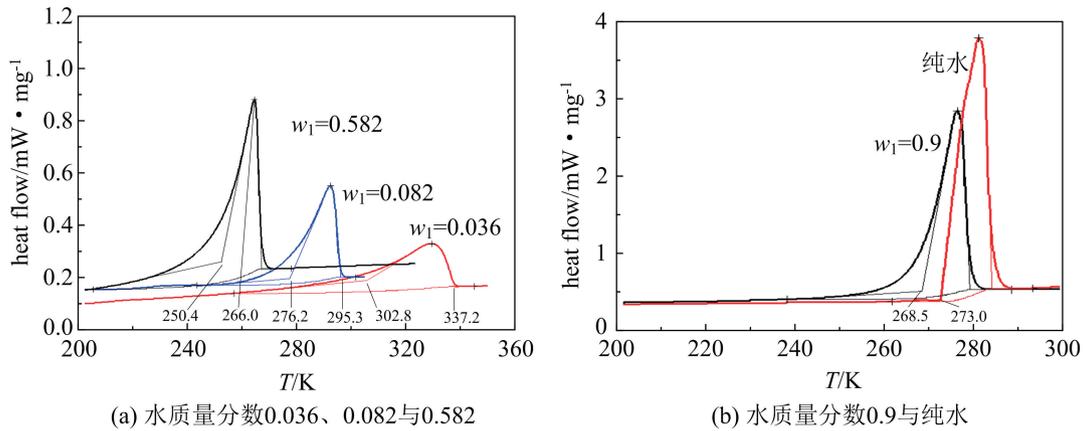


图 3 不同浓度的 DSC 谱图上融化起始温度与融化终了温度选取示意图

溶液中离子液体质量分数的确定采用称重法,溶液样品中水的质量分数 w_1 为 $69.94 \pm 0.01\%$ 、 $49.89 \pm 0.01\%$ 、 $38.03 \pm 0.01\%$ 、 $24.29 \pm 0.01\%$ 、 $17.10 \pm 0.01\%$, 对应离子液体占离子液体水溶液中的摩尔分数 x_2 为 $4.54 \pm 0.01\%$ 、 $10.01 \pm 0.01\%$ 、 $15.29 \pm 0.01\%$ 、 $25.67 \pm 0.01\%$ 、 $34.94 \pm 0.02\%$, 共测量 5 个组分; 温度 T 在 278 K~408 K 范围内, 以 10 K 为间隔, 共测量 14 个温度点. 总共得到 70 个数据点的汽液相平衡数据, 列于表 1.

水在二元体系中的活度系数 γ_1 按式(1)确定

$$\gamma_1 = \frac{p}{x_1 p_{s1}} \left[\frac{\varphi_1(T, p)}{\varphi_1(T, p_{s1})} \right] \exp \left[-\frac{\nu_1}{RT} (p - p_{s1}) \right] \quad (1)$$

式中 T 为温度, 单位为 K; p_{exp} 和 p_{cal} 分别为实验测得和计算获得的压力, 单位为 kPa; x_1 为水的质量分数; p_{s1} 和 ν_1 分别为水的饱和蒸汽压和液态摩尔容积, 单位为 L/mol, 可从 NIST 数据库^[15] 查得; φ_1 为水的气相逸度系数. 逸度系数的比值按式(2)计算

$$\frac{\varphi_1(T, p)}{\varphi_1(T, p_{s1})} = \exp \left[\frac{B - \nu_1}{RT} (p - p_{s1}) \right] \quad (2)$$

式中, B 为二阶维里系数, B 值依据文献^[16] 计算得到.

在低温条件下, 亲水性离子液体水溶液体系中离子液体分子间存在很强的缔合惰化效应^[8], 因此采用文献^[8] 考虑了缔合惰化因子的活度系数模型计算水的活度系数.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12} x_2^2}{\left[x_2 + \frac{A_{12}}{A_{21}} (1 - x_2) \right]^2} - \ln(1 - \beta x_2) \quad (3)$$

式中, A_{12} 和 A_{21} 分别表示离子液体与水分子的相互

作用系数, 可通过实验数据拟合得到; β 为离子液体分子缔合惰化因子, 采用文献^[8] 提出的经验公式计算:

$$\beta = 0.98 \exp \left[-0.33 \left(\frac{T - 273.15}{T_d - T} \right)^3 \right] \quad (4)$$

式中, T_d 为离子液体的分解温度, 560.15 K.

分子相互作用系数 A_{12} 和 A_{21} 是温度函数, 由经验关系式(5)表示.

$$A_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T + \frac{c_{ij}}{T} + d_{ij} T^2 \quad (5)$$

式中经验系数 a_{ij} 、 b_{ij} 、 c_{ij} 和 d_{ij} 通过实验数据拟合获得, 具体数值见表 2.

表 1 [HOEtMIM][Cl] 水溶液蒸汽压数据

T/K	$\gamma_{1, exp}$	p_{exp}/kPa	p_{cal}/kPa	RD
$x_2 = 4.54 \pm 0.01\%$				
278.19	0.987	0.82 ± 0.02	0.83	-0.004
287.97	0.944	1.52 ± 0.02	1.59	-0.043
297.84	0.950	2.82 ± 0.02	2.89	-0.024
308.10	1.000	5.37 ± 0.02	5.14	0.043
318.09	0.979	8.93 ± 0.02	8.74	0.021
328.09	0.963	14.45 ± 0.02	14.29	0.011
338.07	0.949	22.60 ± 0.02	22.93	-0.015
348.09	0.947	34.79 ± 0.02	35.53	-0.021
358.20	0.948	52.40 ± 0.02	53.63	-0.023
368.24	0.949	76.82 ± 0.02	78.92	-0.027
378.23	0.951	109.85 ± 0.02	113.65	-0.035
388.35	0.950	154.15 ± 0.02	159.20	-0.033
398.39	0.953	212.26 ± 0.30	218.16	-0.028

408.34	0.954	285.83±0.30	293.61	-0.027
$x_2 = 10.01 \pm 0.01\%$				
278.31	0.867	0.69±0.02	0.72	-0.047
288.13	0.825	1.27±0.02	1.33	-0.048
297.95	0.782	2.20±0.02	2.36	-0.070
308.15	0.758	3.84±0.02	4.14	-0.079
318.12	0.779	6.71±0.02	7.01	-0.044
328.17	0.802	11.37±0.02	11.47	-0.009
338.20	0.825	18.60±0.02	18.53	0.004
348.18	0.840	29.16±0.02	29.00	0.005
358.18	0.853	44.35±0.02	44.26	0.002
368.16	0.861	65.38±0.02	65.86	-0.007
378.25	0.868	94.37±0.02	95.74	-0.015
388.33	0.872	132.97±0.02	134.97	-0.015
398.33	0.876	182.96±0.02	185.32	-0.013
408.35	0.878	247.17±0.30	248.54	-0.006
$x_2 = 15.29 \pm 0.01\%$				
278.25	0.859	0.64±0.02	0.61	0.042
288.13	0.742	1.07±0.02	1.09	-0.017
298.02	0.709	1.89±0.02	1.89	-0.004
308.10	0.685	3.25±0.02	3.29	-0.010
318.08	0.694	5.62±0.02	5.53	0.014
327.88	0.713	9.38±0.02	9.07	0.033
338.04	0.734	15.46±0.02	14.72	0.048
348.13	0.751	24.45±0.02	23.20	0.051
358.19	0.764	37.36±0.02	35.74	0.044
368.22	0.774	55.38±0.02	53.69	0.030
378.33	0.781	80.00±0.02	78.75	0.016
388.44	0.787	113.06±0.02	111.77	0.011
398.31	0.791	155.07±0.02	154.00	0.007
408.29	0.796	209.69±0.30	206.39	0.016
$x_2 = 25.67 \pm 0.01\%$				
278.11	0.775	0.50±0.02	0.44	0.116
288.18	0.626	0.80±0.02	0.75	0.054
297.88	0.616	1.43±0.02	1.27	0.108
308.06	0.537	2.23±0.02	2.17	0.028
318.03	0.522	3.70±0.02	3.62	0.020

327.77	0.510	5.85±0.02	5.92	-0.012
338.08	0.538	9.94±0.02	9.64	0.031
348.11	0.559	15.93±0.02	15.31	0.039
358.09	0.578	24.64±0.02	23.83	0.033
368.25	0.592	37.05±0.02	36.26	0.021
378.50	0.598	53.87±0.02	53.87	0.000
388.34	0.614	76.75±0.02	77.29	-0.007
398.21	0.621	105.90±0.02	107.30	-0.013
408.48	0.628	145.15±0.02	144.26	0.006
$x_2 = 34.94 \pm 0.02\%$				
278.22	0.528	0.30±0.02	0.34	-0.133
288.20	0.472	0.53±0.02	0.57	-0.081
298.13	0.430	0.89±0.02	0.95	-0.071
308.06	0.420	1.53±0.02	1.60	-0.046
318.08	0.394	2.45±0.02	2.65	-0.083
327.88	0.408	4.12±0.02	4.31	-0.047
338.11	0.426	6.90±0.02	7.01	-0.017
348.16	0.444	11.08±0.02	11.15	-0.007
358.25	0.462	17.34±0.02	17.42	-0.005
368.32	0.478	26.23±0.02	26.64	-0.016
378.56	0.489	38.53±0.02	39.81	-0.033
388.34	0.504	54.99±0.02	57.45	-0.045
398.44	0.513	76.80±0.02	80.16	-0.044
408.49	0.521	104.95±0.02	108.18	-0.031
MRD				0.032

RD:相对偏差;MRD:平均相对偏差.

由活度系数模型计算得到的[HOEtMIM][Cl]离子液体水溶蒸汽压结果也列入表 1,与实验测得的数据相比较的相对误差(RD)的计算式为

$$RD = \frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}}{p_{\text{exp}}} \quad (6)$$

平均相对误差(MRD)的计算式为:

$$MRD = \frac{1}{n} \sum_n \frac{|p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}|}{p_{\text{exp}}} \quad (7)$$

表 2 相互作用系数 A_{ij} 的拟合结果

	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}
$i=1, j=2$	-27.336	0.0374	4 156.271	0
$i=2, j=1$	-1 445.840	3.9711	170 295.3	-0.003 61

图 4 给出不同溶液组分的蒸汽压实验数据和计

算结果的比较.可以看到,同一温度下的离子液体水溶液的蒸汽压随离子液体浓度的增大而减小,同时由表 1 可知,水的活度系数小于 1,且离子液体浓度越大,水的活度系数越小,这表明该水溶液体系对拉乌尔定律呈现很强的负偏移,说明该离子液体的亲水性很强,该离子液体水溶液作为制冷循环工质有较好的前景.模型计算的结果与实验值符合得很好,其平均相对误差为 3.2%.

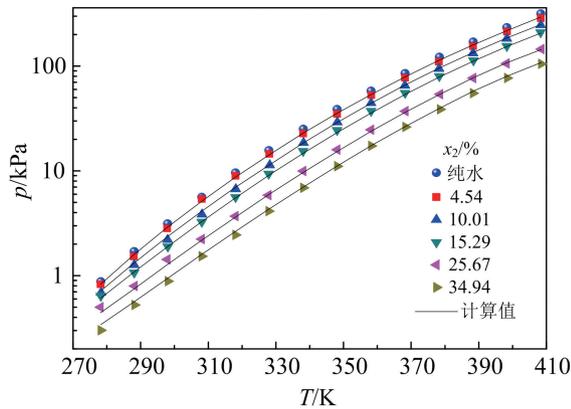


图 4 [HOEtMIM][Cl]水溶液蒸汽压实验值与计算值的比较

图 5 给出不同溶液组分的[HOEtMIM][Cl]离子液体水溶液的蒸汽压实验数据和文献[14]的数据的比较.可以看到两者的实验测量结果能够较好的相互印证.本文测试的实验温度范围比较文献[14]有显著的扩展,特别是低温部分(278.15 K~298.15 K)的数据.

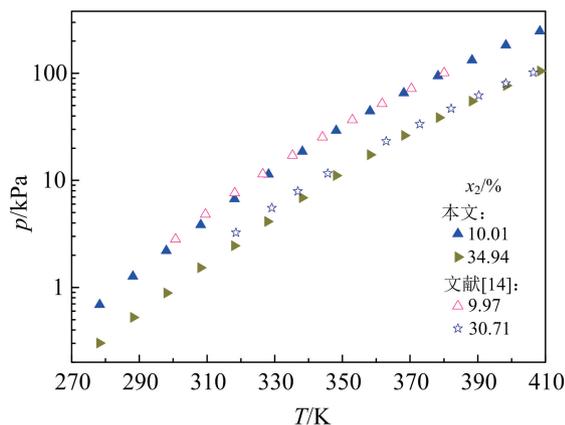


图 5 [HOEtMIM][Cl]水溶液蒸汽压实验值与文献[14]实验值的比较

3.2 凝固体融化温度

对水的质量分数范围为 1.3%~90.0%的[HOEtMIM][Cl]离子液体水溶液的凝固形成的晶体和非晶体混合物的融化过程分别采用可视化低温

测试系统、恒温水浴和低温 DSC 测试系统进行了测定,获得了不同浓度的离子液体水溶液样品对应的融化起始温度 T_m 和融化终了温度 T_f ,同时也一并给出溶液体系的玻璃化温度 T_g ,结果列于表 3.表中温度的上标(OBS)表示采用可视化低温测试系统/恒温水浴获得的结果,上标(DSC)表示采用 DSC 测量获得的结果.未获测试数据的在表中以“—”表示.

表 3 [HOEtMIM][Cl]水溶液凝固体融化温度的试验数据

ω_1	$T_m^{(OBS)}$ /K	$T_m^{(DSC)}$ /K	$T_f^{(OBS)}$ /K	$T_f^{(DSC)}$ /K	T_g /K
1.3±0.2%	340±2	340.1±0.5	355±2	357.1±0.5	165.6±0.5
3.6±0.2%	304±2	302.8±0.5	338±2	337.2±0.5	166.8±0.5
5.7±0.2%	297±2	298.2±0.5	323±3	321.0±0.5	168.6±0.5
8.2±0.3%	284±8	276.2±0.5	297±2	295.3±0.5	165.6±0.5
9.9±0.3%	277±12	265.0±0.5	293±2	292.1±0.5	164.7±0.5
15.5±0.4%	248±12	—	267±7	—	162.9±0.5
24.8±0.4%	—	—	—	—	160.8±0.5
29.7±0.4%	—	—	—	—	156.9±0.5
35.1±0.4%	—	183.3±0.5	—	230.9±0.5	160.7±0.5
39.9±0.4%	234±6	227.2±0.5	245±3	242.4±0.5	161.3±0.5
50.2±0.4%	251±8	243.0±0.5	258±2	259.1±0.5	161.6±0.5
58.2±0.3%	259±9	250.4±0.5	268±3	266.0±0.5	161.1±0.5
69.8±0.1%	264±7	257.6±0.5	270±2	268.7±0.5	161.8±0.5
80.0±0.1%	267±4	263.5±0.5	272±2	272.2±0.5	162.2±0.5
90.0±0.1%	271±3	268.5±0.5	274±2	—	—
100.00%	273±2	273.0±0.5	276±3	—	—

图 6 给出 [HOEtMIM][Cl]+水二元体系不同浓度样品结晶和非晶体混合物的融化温度测试结果.可以看出,在离子液体水溶液中水的质量分数 $\omega_1 > 15\%$ 时,[HOEtMIM][Cl]水溶液应用在常规的吸收式制冷循环中不会出现凝固问题,可以为[HOEtMIM][Cl]水溶液的实际应用提供参考.可视化低温测试系统/恒温水浴测定结果和低温 DSC 测定结果基本符合,特别是对于融化终了温度两者符合得较好.

对于质量分数为 20%~35%之间的水溶液样品,由于过冷的原因,在本实验的最低温度条件下,即使形成了玻璃体,也难有晶体形成.因此在这一区间未能获得可靠的实验数据.然而可以认为在水的质量分数范围为 20%~35%之间可以有一个温度

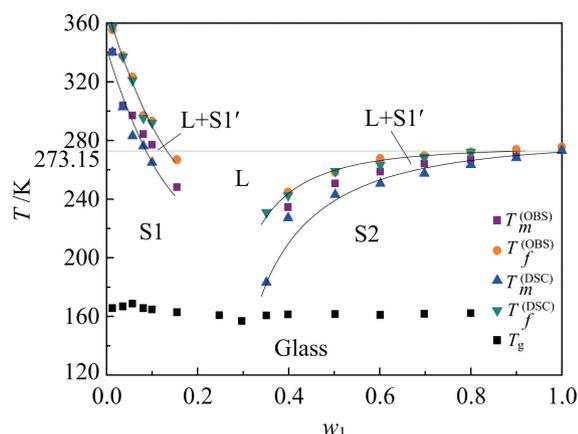


图6 [HOEtMIM][Cl]水溶液凝固体的融化起始和终了温度

最低的共融相变点.图中L表示该区域为液相,S表示该区域为固相,L+S表示该区域固液共存.

水溶液体系的融化起始温度 T_m 的可视化低温测试系统/恒温水浴测定结果与低温 DSC 测定结果相比偏大,且该偏差值随着温度降低而增大,该偏差的平均值为 6 K,最大达 12 K,因此融化起始温度测试数据有较大的不确定性.由于布置的热电偶测点与反应釜中实际混合物体系有接近 1.0 mm 的距离,而且在升温测试过程中很难确保完全热平衡,非平衡造成传热,使得热电偶的读数会高于混合物体系的实际温度,而且随着温度降低其差异会更大.同时由于对混合物中晶体的融点的观测判断难度也比较大,因此有较大的不确定性.对于融化终了温度的测试数据,观察体系由固液共存状态转变为完全液态现象非常明显,较容易判断,且体系绝大部分为液态,温度也相对高一些,因此可信度较高.对可视化低温测试系统/恒温水浴测定结果和低温 DSC 测定

结果进行比较,采用低温 DSC 测定可以获得较精确的融化温度,然而采用可视化低温测试系统/恒温水浴测定可以直观的观察融化特征,可以作为结晶和非晶体混合物融化特性研究的一种补充手段.

4 结 论

1)通过对[HOEtMIM][Cl]水溶液在温度范围为 278.15 K ~ 408.15 K,水的质量分数 w_1 为 17.10 ± 0.01%、24.29 ± 0.01%、38.03 ± 0.01%、49.89 ± 0.01%、69.94 ± 0.01% 的汽液相平衡特性进行测定,获得了[HOEtMIM][Cl]水溶液的汽液平衡特性及其活度系数数据,并采用考虑缔合惰化效应的活度系数模型对蒸汽压实验数据进行计算,实验测量数据和拟合结果符合较好.结果表明[HOEtMIM][Cl]亲水性非常强,其水溶液可作为良好的吸收式制冷工质对.

2)对水的质量分数范围为 1.3% ~ 90.0%,温度范围为 150 K ~ 360 K 的[HOEtMIM][Cl] + 水二元体系的结晶和非晶体混合物的融化过程进行测定,获得了该离子液体水溶液体系的凝固特性数据.当体系中水的质量分数 $w_1 > 15%$ 时,[HOEtMIM][Cl]水溶液应用在常规的吸收式制冷循环中不会出现凝固问题.

3)获得的[HOEtMIM][Cl]水溶液体系汽液相平衡特性和低温凝固特性数据,对[HOEtMIM][Cl]水溶液作为循环工质的吸收式制冷系统的设计具有指导作用.

参 考 文 献

- [1] U. Domańska, E. Bogel - Łukasik, R. Bogel - Łukasik, *Chem.-Eur. J.*, **9** (2003), 3033.
- [2] J. Ren, L. B. Wu, B. G. Li, *Ind Eng Chem Res*, **52** (2013), 8565.
- [3] Y. Chen, K. Guo, Y. Bi, L. Zhou, *J Chem Thermodyn*, **107** (2017), 65.
- [4] J. Ren, Z. C. Zhao, X. D., *J Chem Thermodyn*, **43** (2011), 576.
- [5] H. Passos, I. Khan, F. Mutelet, et al, *Ind Eng Chem Res*, **53** (2014), 3737.
- [6] 关婷婷,孙立,皇甫立霞,郭开华,低温物理学报, **33** (2011), 194.
- [7] 栗航,郭开华,吴雅倩,皇甫立霞,化工学报, **64** (2013), 3888.
- [8] K. H. Guo, Y. Bi, L. Sun, H. Su, L. X. HungPu, *J Chem Eng Data*, **57** (2012), 2243.
- [9] 孙立,郭开华,皇甫立霞,低温物理学报, **33** (2011), 467.
- [10] T. M. Letcher, D. Ramjugernath, K. Tumba, M. Królikowski, U. Domańska, *Fluid Phase Equilib*, **294** (2010), 89.
- [11] U. Doman • ska, M. Kro • likowska, M. Arasimowicz, *J Chem Eng Data*, **55** (2009), 773.
- [12] M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, *Fluid Phase Equilib*, **354** (2013), 66.
- [13] M. Królikowska, *Fluid Phase Equilib*, **361** (2014), 273.
- [14] N. Nie, D. X. Zheng, L. Dong, Y. Li, *J Chem Eng Data*, **57** (2012), 3598.
- [15] NIST Chemistry Web Book. NIST Standard Reference Database

Number 69 [EB/OL].2016. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

[16] J. P. Prausnitz, T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, J. P. O'Connell, NJ:Prentice-Hall Inc., (1980).

Vapor Pressure and Freeze Properties of 1-(2-hydrpxylethyl)- 3-Methylimidazolium Chloride Aqueous Solution

ZHOU Lan GUO Kaihua CHEN Ying ZHAO Tianyu
HUANGFU Lixia WU Mingjun HUANG Biao

School of Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, Guangdong, China

Received date: 2017-05-20; accepted date: 2017-09-20

【Abstract】 1-(2-hydrpxylethyl)-3-methylimidazolium chloride ([HOEtMIM][Cl]) is a functional ionic liquid (IL) which has good absorption for water and its aqueous solution can be employed as working pair of absorption refrigeration cycle. Due to the lack of its property study under low temperature, it is important to study the vapor-liquid equilibrium(VLE) and the solid-liquid equilibrium(SLE) properties of its aqueous solutions for industrial promotion. The vapor pressures of the binary system was measured at 278.15 K~408.15 K and the mass fraction of water range is 17.10%~69.94%. An activity coefficient model with an idle factor for association of IL moles was applied and it can effectively correlate the experimental data with a mean relative deviation of 3.2%. The solid-liquid equilibrium of [HOEtMIM][Cl] aqueous solutions were measured at 150 K~360 K with the mass fraction of water range of 1.3%—90.0%. In this study, reliable experimental data on the vapor-liquid equilibrium and solid-liquid equilibrium of [HOEtMIM][Cl] aqueous solutions were obtained, respectively, which provides good references for the industrial application of this kind of aqueous solution.

Keywords: ionic liquid, aqueous solution, vapor pressure, freeze property

PACS: 6400,6470

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant NO. 51076169) and the Natural Science Science Foundation of Guangdong Province (Grant NO. 9251027501000001).