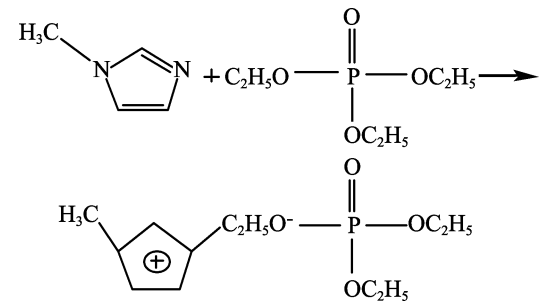


作者简介: 赵宗昌* (1955-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zczhao55@163.com.



产物结构用核磁共振波谱仪分析,其实验值: 1. 121 (t, 3H), 1. 121 (t, 3H), 1. 373 (t, 3H), 3. 754 (s, 3H), 3. 807 (m, 2H), 3. 807 (m, 2H), 4. 095 (q, 2H), 7. 306 (s, 2H), 7. 373 (s, 2H), 8. 598 (s, 1H). 谱图数据与[EMIM][DEP]结构式吻合.¹H NMR 谱图杂质峰强度很小,积分得到[EMIM][DEP]纯度为 98%. 合成产物[EMIM][DEP]经液相色谱分析其纯度为 97.06%. 液相色谱仪型号 Agilent 1100 HPLC; 检测波长为 230 nm; 色谱柱型号 Waters Symmetry C8 4. 6×150 mm, 5 μm; 流动相为 H₂O(辛烷磺酸钠含量 0. 02 mol/L, 含醋酸 0. 2%)/CH₃OH, 经 30 min 后其含量比由 90/10 变为 45/55. 两种分析方法得到的离子液体的纯度相近. 利用卡尔·费休法(瑞士万通卡尔费休水分仪 870)测得离子液体中水含量低于 0. 24%.

1.3 蒸气压的测定

[EMIM][DEP]+H₂O、[EMIM][DEP]+C₂H₅OH 二元体系蒸气压的测量采用文献[2]的泡点法,装置如图 1 所示. U 形水银压差计的最小刻度为 133. 3 Pa. 混合物达到平衡时的温度由水银温度计测量,其最小刻度为 0. 1 ℃. 冷凝管的冷却水用冷冻水,温度不超过 5 ℃,以保证冷凝管内蒸气及时充分冷凝. 文献[7]对部分离子液体的蒸

气压进行了讨论. 证明离子液体在 200~300 ℃、真空下具有挥发性. 本文各个实验点的温度均不超过 150 ℃. 文献研究的离子液体中以乙基甲基咪唑三氟甲基硫酸盐([C₂mim][NTf₂])蒸发速率最大,为 0. 12 g/h,远小于本实验中水、乙醇的蒸发速率(水、乙醇的最小冷凝速率分别为 60. 0、48. 5 g/h(按 20 滴/min 计算)). 因此,可以忽略离子液体对蒸气压的影响. 在类似的研究中[4]研究者也忽略了离子液体的蒸气压. 所以本实验中可认为气相只有水(乙醇)蒸气,实际测得体系的压力即为水(乙醇)的分压.

实验前首先对装置进行检漏,保证装置处于气密性良好的情况. 将配制好的一定浓度的混合液注入烧瓶中,加入少量沸石. 用真空泵将系统的压力抽到指定的真空度. 开启加热套给体系加热,待到溶液均匀产生大量气泡,温度稳定 20 min 不变,则认为气液两相达到平衡,记下此时的温度和压力. 旋转真空考克向系统放入少量空气,测量在另一个压力和温度下体系的气液平衡数据. 考虑到体系达到气液两相平衡时,冷凝管将会有一部分回流的水(乙醇)滞留,在实际计算溶液的浓度时需减去该部分水(乙醇)的量.

2 实验结果及讨论

2.1 实验数据

实验测得[EMIM][DEP]+H₂O、[EMIM][DEP]+C₂H₅OH 二元体系在不同组成下的蒸气压,具体数据见表 1、2.

2.2 NRTL 模型

当体系达到气液平衡时,应满足气液相平衡原理:

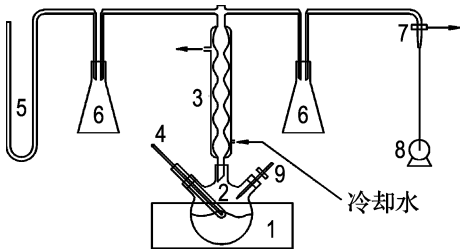
$$p_i^s x_i \gamma_i = p y_i \hat{\phi}_i \tag{1}$$

式中: p_i^s 、 γ_i 、 x_i 分别为组分*i*的饱和蒸气压、组分*i*在液相中的活度系数和摩尔分数; p 、 y_i 、 $\hat{\phi}_i$ 分别为气相总压、组分*i*在气相的摩尔分数和逸度系数.

在含离子液体的二元体系中,离子液体的饱和蒸气压很小,可以忽略不计. 在中低压下,气相的非理想型也可以忽略不计. 因此在本研究中,当体系达到气液平衡时,气相中只有水(乙醇). 式(1)可以化简为

$$p_i^s x_i \gamma_i = p \tag{2}$$

水的蒸气压可用安托因方程求得,本文中用到的水、乙醇的安托因参数如表 3 所示.



1 加热套; 2 三口烧瓶; 3 冷凝管; 4 温度计; 5 水银压差计; 6 缓冲罐; 7 真空考克; 8 真空泵; 9 取样口

图 1 二元体系蒸气压测量装置

Fig. 1 Experimental device for measuring vapor pressure for the binary solution

表 1 [EMIM][DEP](1)+H₂O(2)二元体系在不同温度下的蒸气压

Tab.1 The vapor pressure for the binary system containing [EMIM][DEP](1)+H₂O(2) at different temperatures

x_1	T/K	$p^{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p^{\text{cal}}/\text{kPa}$	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.098 7	318.47	3.86	3.76	0.439	0.427
	325.45	6.17	6.24	0.494	0.499
	330.75	8.53	8.82	0.530	0.548
	334.75	10.96	11.24	0.566	0.580
	339.05	14.08	14.38	0.599	0.611
	341.75	16.37	16.66	0.618	0.629
	345.05	19.47	19.80	0.637	0.648
	347.55	22.16	22.46	0.653	0.662
	349.65	24.66	24.89	0.666	0.672
	351.95	27.46	27.79	0.675	0.682
	353.85	30.18	30.36	0.687	0.690
	355.55	32.80	32.81	0.697	0.697
0.200 5	338.55	6.45	6.14	0.316	0.301
	343.75	9.03	8.50	0.353	0.332
	348.15	11.20	10.96	0.363	0.355
	352.85	14.64	14.14	0.391	0.377
	355.55	16.59	16.24	0.397	0.389
	358.35	19.31	18.66	0.414	0.400
	361.45	22.61	21.65	0.430	0.412
	363.95	25.20	24.31	0.436	0.420
0.299 7	365.65	27.36	26.25	0.444	0.426
	367.95	30.32	29.06	0.452	0.433
	352.70	6.51	7.04	0.200	0.216
	362.40	10.99	11.61	0.230	0.243
	366.95	13.87	14.45	0.245	0.255
	370.05	16.53	16.70	0.261	0.263
0.411 8	373.65	19.47	19.67	0.270	0.272
	376.95	22.64	22.79	0.279	0.281
	371.75	8.45	8.69	0.149	0.153
	377.05	11.01	11.39	0.161	0.167
	381.05	13.95	13.93	0.178	0.178
	384.35	16.40	16.37	0.187	0.187
	388.75	19.47	20.15	0.192	0.199
	392.95	23.60	24.30	0.204	0.210
	393.75	25.12	25.15	0.211	0.212
	396.25	27.20	27.92	0.212	0.217
0.529 8	399.15	30.18	31.33	0.215	0.223
	401.05	32.69	33.66	0.220	0.226
	389.35	12.11	11.09	0.146	0.134
	393.55	14.88	13.82	0.158	0.146
	397.65	17.55	16.82	0.164	0.157
	401.35	19.89	19.74	0.166	0.164
	405.15	23.06	22.90	0.171	0.170
	407.95	25.44	25.30	0.174	0.173
	411.05	28.05	27.97	0.176	0.175

表 2 [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2)二元体系在不同温度下的蒸气压

Tab.2 The vapor pressure for the binary system containing [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2) at different temperatures

x_1	T/K	$p^{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p^{\text{cal}}/\text{kPa}$	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
0.099 6	314.05	10.53	10.64	0.624	0.630
	317.25	13.07	13.14	0.658	0.662
	320.25	15.73	15.83	0.683	0.687
	322.75	18.40	18.35	0.708	0.706
	325.05	21.12	20.92	0.728	0.721
	327.10	23.20	23.42	0.726	0.733
	329.05	26.26	26.01	0.751	0.743
	330.85	29.09	28.58	0.766	0.752
	332.60	31.62	31.26	0.769	0.760
	334.25	34.53	33.96	0.780	0.767
	335.65	37.06	36.38	0.787	0.773
	337.05	39.65	38.94	0.792	0.778
0.202 7	338.65	42.26	42.03	0.788	0.783
	333.95	16.88	17.82	0.437	0.461
	336.50	19.52	20.56	0.451	0.475
	338.30	21.65	22.69	0.463	0.485
	340.15	24.26	25.04	0.479	0.494
	341.80	26.56	27.29	0.489	0.502
	343.85	29.38	30.28	0.496	0.511
	345.25	31.73	32.45	0.505	0.517
0.280 2	324.75	6.03	5.90	0.264	0.258
	329.45	8.40	8.02	0.295	0.282
	334.15	11.20	10.72	0.318	0.304
	337.35	13.63	12.98	0.336	0.320
	341.15	16.88	16.18	0.354	0.339
	343.65	19.47	18.60	0.367	0.351
0.400 2	345.95	22.10	21.06	0.379	0.361
	338.65	5.92	6.01	0.166	0.168
	342.95	8.00	7.95	0.186	0.185
	349.05	11.49	11.66	0.208	0.211
	353.65	14.61	15.07	0.221	0.228
	356.35	17.04	17.23	0.232	0.235
	359.15	19.52	19.53	0.239	0.239
	362.25	22.16	22.10	0.241	0.241

表 3 水和乙醇的安托因常数

Tab.3 Constants of Antoine equation for H₂O, C₂H₅OH

	A	B	C
H ₂ O	16.288 4	3 816.40	-46.13
乙醇	16.896 7	3 803.98	-41.68

注： $\ln(p^s/\text{kPa}) = A - \frac{B}{C+T}$

对于含离子液体溶液性质的研究,目前有的学者引入电解质理论,例如谭志诚等采用 Pitzer 理论对含离子液体的溶液性质进行了描述^[8,9]. 但是离子液体又不同于一般的电解质,在含离子液体的溶液中,离子半径很大而且不对称,导致分子间的范德华力与普通有机分子接近. 因此在研究含离子液体的混合体系时,常用到一些非电解质溶液热力学模型. 其中 NRTL 模型已经在很多文献中被很好地用来描述含离子液体溶液的热力学性质^[10~12].

本研究中采用 NRTL 模型计算液相活度系数. 对于二元体系, NRTL 活度系数模型可以表示如下:

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

(3)

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

(4)

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}); G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

(5)

$$\tau_{12} = \Delta g_1 / RT; \tau_{21} = \Delta g_2 / RT$$

(6)

式中: Δg_1 、 Δg_2 为能量参数,在温度变化较小的情况下,可以将其当做常数进行计算. 本实验的温度范围比较宽,因此不能忽略温度对其的影响,将其与温度的关系表示如下:

$$\Delta g_i = a_i + b_i T + c_i T^2; i = 1, 2$$

(7)

本文利用式(7)对表 1、2 的气液平衡数据进行拟合,目标函数如下:

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{cal}}}{\gamma_i^{\text{exp}}} \right)^2$$

(8)

得到相应的 NRTL 模型参数列于表 4.

表 4 NRTL 模型参数

Tab. 4 Model parameters for NRTL equations

工质	<i>i</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	<i>ARD(p)/%</i>
[EMIM][DEP](1)+H ₂ O(2)	1	−98 081.30	474.974 5	−0.634 8	0.474 2	2.72
	2	−435 012.00	1 991.886 0	−2.252 2		
[EMIM][DEP](1)+C ₂ H ₅ OH(2)	1	−177 062.09	969.258 5	−1.394 5	0.396 3	2.36
	2	−1 371 772.55	8 835.769 3	−14.235 5		

注: $ARD(p) = \left(\sum_{j=1}^N \frac{|p_j^{\text{exp}} - p_j^{\text{cal}}|}{p_j^{\text{exp}}} \right) / N$

将模型参数代入 NRTL 模型中,根据式(2)计算实验条件下各个实验点的气液平衡数据,其值见表 1 和 2. 并对计算压力与实验压力进行了比较,二者的平均相对误差分别为 2.72%、2.36%. 同时从表 1、2 中的活度系数可以看出,该体系中水(乙醇)的活度系数均小于 1. 说明两组混合物在气液相平衡特性上表现为对 Raoult 定律的负偏差.

本文利用拟合得到的 NRTL 模型参数,分别预测了 [EMIM][DEP]+H₂O、[EMIM][DEP]+C₂H₅OH 两个体系在 373.15 K 下的蒸气压,如图 2 所示. 图中 p^* 为对应的纯溶剂的饱和蒸气压. 从图中可以看到本文研究的两个体系都对 Raoult 定律呈负偏差,并且 [EMIM][DEP]+H₂O 体系的非理想性比 [EMIM][DEP]+C₂H₅OH 体系的要大.

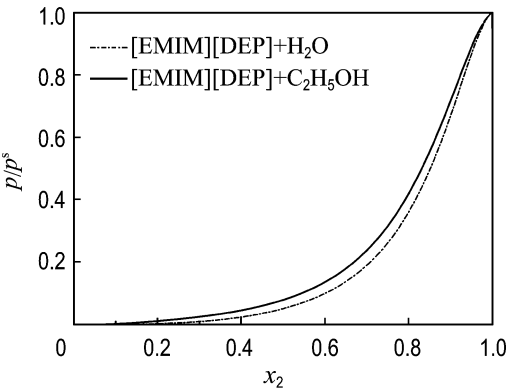


图 2 [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2)/[EMIM][DEP](1)+H₂O(2)体系在 373.15 K 下的蒸气压

Fig. 2 Vapor pressure for [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2)/[EMIM][DEP](1)+H₂O(2) at 373.15 K

3 结 论

(1) 采用泡点法测定了 [EMIM][DEP] + H₂O、[EMIM][DEP] + C₂H₅OH 两个二元体系在不同温度、不同浓度下的蒸气压数据, 实验数据显示这两个新型热泵工质对在气液相平衡特性上表现为对 Raoult 定律的负偏差。

(2) 使用 NRTL 方程对两个二元体系的 VLE 实验数据进行了拟合, 拟合值与实验值吻合良好, 蒸气压的平均相对误差分别是 2.72%、2.36%。充分表明 NRTL 方程可用于描述 [EMIM][DEP] + H₂O、[EMIM][DEP] + C₂H₅OH 的气液平衡性质。

参考文献:

- [1] 赵宗昌, 周方伟, 李淞平. TFE-E181 高温型第二类吸收式热泵热力过程分析[J]. 大连理工大学学报, 2004, 44(5):651-656
(ZHAO Zong-chang, ZHOU Fang-wei, LI Song-ping. Analysis of thermodynamic performance of double absorption heat transformer using TFE-E181 as working fluids [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2004, 44(5):651-656)
- [2] LEE Jong-won, KIM Ki-sub, LEE Huen. Vapor pressures and vapor-liquid equilibria of the 2,2,2-trifluoroethanol + quinoline system [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003, 48(2):314-316
- [3] KIM Ki-sub, SHIN Bae-kun. Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol [J]. *Fluid Phase*

- Equilibria*, 2004, 218(2):215-220
- [4] NEBIG S, BOLT R. Measurement of vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (H^E) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl) imide and prediction of these properties and γ^∞ using modified UNIFAC (Dortmund) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 258(2):168-178
- [5] LI Qun-sheng, XING Feng-ying. Isobaric vapor-liquid equilibrium for isopropanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(1):275-279
- [6] ZHOU Y H, ROBERTSON A J, HILLHOUSE J H. Phosphonium and imidazolium salts and methods of their preparation [P]. Patent WO2004/016631, 2004-02-26
- [7] EARLE M J, ESPERANCA J M, GILEA M A, *et al.* The distillation and volatility of ionic liquids [J]. *Nature*, 2006, 439(16):831-834
- [8] 谭志诚, 张志横, 孙立贤, 等. 室温离子液体的热化学研究 1. EMIES 溶解热和 Pitzer 参数 [J]. 化学学报, 2004, 62(21):2161-2164
- [9] 房大维, 孙迎春, 李吉广, 等. 离子液体 C₃MIBF₄ 和 C₅MIBF₄ 溶解焓的研究 [J]. 化学学报, 2008, 66(4):408-412
- [10] 史奇冰, 郑逢春, 李春喜, 等. 用 NRTL 方程计算含离子液体体系的汽液平衡 [J]. 化工学报, 2005, 56(5):751-756
- [11] ORCHILLES A V, MIGUEL P J, VERCHER E, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(3):915-920
- [12] ZHAO Jin, JIANG Xiao-chuan, LI Chun-xi. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 247(1-2):190-198

Measurement and correlation of vapor pressure for binary systems: [EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH as working pairs

ZHAO Zong-chang*, YAN Shuang-hua, ZHANG Xiao-dong, ZUO Gui-lan, HE Zong-bao, REN Jing

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Binary systems containing ionic liquids are new working pairs in absorption heat pumps. Ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate ([EMIM][DEP]), was synthesized. Vapor pressures for binary systems of [EMIM][DEP] + H₂O and [EMIM][DEP] + C₂H₅OH were measured at different concentrations and temperatures. The experimental data show a considerable negative deviation of vapor-liquid equilibrium from Raoult's law. The vapor pressure data are correlated by NRTL model. NRTL parameters are obtained. The average relative deviation between experimental data and correlated ones are 2.72%, 2.36% respectively.

Key words: new working pairs; ionic liquid; vapor pressure; NRTL model; correlation