文章编号:0253-4339(2016) 05-0045-05 doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2016.05.045

新型吸收制冷工质对 CO₂ - [emim] [Tf₂ N] 超额吉布斯自由能的预测

何丽娟 朱超群 梁晶晶

(内蒙古科技大学能源与环境学院 包头 014010)

摘 要 针对氨系、水系、氟利昂系等传统吸收式制冷工质对的缺陷,提出以[emim][Tf₂N]为吸收剂的二元混合体系 CO₂-[emim][Tf₂N]作为新型吸收制冷工质对。通过将 PR 状态方程和 NRTL 活度系数模型结合为一体,并以立方型方程和超额自由 能模型结合得到的 WS 混合规则为纽带,建立 *G^E-EOS* 热力学模型,得到高温高压下二元混合体系的超额吉布斯自由能,计算结 果表明:当温度为 453.15 K,压力为 13.374 MPa,CO₂ 液相摩尔分数为 0.392 时,CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额吉布斯 自由能存在最大值。

关键词 CO₂-[emim][Tf₂N];状态方程;混合法则;超额吉布斯自由能
 中图分类号:TB61⁺2; TB61⁺1
 文献标识码: A

Prediction of Excess Gibbs Free Energy for a New Working Pair CO_2 -[emim][Tf₂N] in Absorption Refrigeration

He Lijuan Zhu Chaoqun Liang Jingjing

(Institute of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, 014010, China)

Abstract In view of the defects of traditional working pairs such as ammonia system, water system and Freon system, a new working pair, CO_2 -[emim][Tf₂N]], was proposed for the absorption refrigeration cycle. PR equation of state, NRTL model, and WS mixing rule which was obtained from cubic equation and the excess free energy model were utilized to develop G^E -EOS thermodynamic model in the paper. The excess Gibbs free energy of binary mixture solution under high pressure and high temperature were obtained with the model. The results showed that the excess Gibbs free energy of the binary mixture solution had maximum when temperature is 453.15 K, pressure is 13.374 MPa and CO_2 mole fraction in the liquid phase is 0.392.

Keywords CO₂-[emim][Tf₂N]; equation of state; mixing rule; excess Gibbs free energy

吸收制冷循环因其可有效利用低品位能源而备 受关注^[1-2]。以往研究表明^[3-5],合适的吸收制冷工 质对吸收制冷循环性能的影响较大,其中溴化锂吸收 制冷工质易腐蚀、易结晶,不能制取0℃以下的冷量; 氨可燃有毒,氨水吸收制冷循环需精馏设备;CFC等 氟利昂对臭氧层造成破坏^[6],因此寻找新型环保的 吸收制冷工质对成为关键问题。

CO₂ 作为一种具有单位容积制冷量高、良好的传 热、节流特性等优点^[7]的安全环保制冷剂,在19 世纪 末至 20 世纪 30 年代便得到了广泛的应用,但其研究 还限于压缩式制冷,关于 CO₂ 吸收式制冷的研究甚 少。随着学术界对 CO₂ 吸收制冷系统的进一步研 究,离子液体作为 CO₂ 吸收剂的出现解决了吸收制

收稿日期:2015年9月21日

冷工质的弊端。离子液体在室温下呈液体状态,具有 环境友好、无毒性、几乎无蒸气压,较高的化学稳定性 和热稳定性等优点^[8-9]。

Blanchard L A 等^[10] 于 1999 年最先报道了 CO₂ 在高压下可溶于离子液体,得出了 8 MPa 下 CO₂ 溶 解在[bmim][PF₆]中的摩尔分数为 0.6。Scovazzo P 等^[11]在 2004 年研究了 CO₂ 在不同阴离子[Tf₂N]⁻、 [CF₃SO₃]⁻、[Cl]⁻和[dca]⁻的离子液体中的溶解 性,发现 CO₂ 溶解性顺序为:[Tf₂N]⁻>[dca]⁻> [CF₃SO₃]⁻>[Cl]⁻,结果表明[emim][Tf₂N]对 CO₂ 气体具有很好的吸收能力,且其溶解性最高为 0.10 mol/L。2007 年 Jacquemin J 等^[12]研究了 CO₂ 在相同

— 45 —

阴离子[Tf_2N]⁻,不同阳离子[C_4mim]⁺、[C_2mim]⁺ 和[N4111]⁺的离子液体中的溶解性,发现 CO₂在3 种离子液体中的溶解性相似,表明 CO₂在离子液体 中的溶解性主要受阴离子控制,阳离子对其影响较 小。2013年王卫^[13]利用 UNIFAC 模型对离子液体 二氧化碳体系进行了研究,分析预测了温度 297.90 ~298.20 K,压力 0.05~2 MPa 范围内,CO₂在 [emim][Tf_2N]中的溶解度,并将 CO₂在离子液体中 的溶解度文献值与 UNIFAC 模型预测值作对比,发现 UNIFAC 模型预测值和实验值平均相对偏差不大,说 明 UNIFAC 模型能较好反映 CO₂在离子液体[emim] [Tf_2N]中的溶解度及相平衡状况,在允许的范围内, 误差值较小,但其研究的实验条件仅限于低温低压。

本文选用对 CO₂ 溶解度较大的[emim][Tf₂N]作 为吸收剂,即选取 CO₂ 和离子液体[emim][Tf₂N]作 为吸收制冷工质。以此为研究对象,依据 Schilderman A M 等^[14]提供的实验数据,运用 WS 混合法则、 PR 状态方程和 NRTL 活度系数模型,建立相关相平 衡模型,得到了高温高压下 CO₂-[emim][Tf₂N]二元 混合体系的超额吉布斯自由能,有利于进一步研究和 发展 CO₂-[emim][Tf₂N]吸收制冷系统。

1 建立模型

相平衡的计算有两种方法,即状态方程法和活度 系数法。

本文通过 PR 状态方程和 NRTL 活度系数模型结 合为一体,并以立方型方程和超额自由能模型结合得 到的 WS 混合规则为纽带,建立具有预测功能的 G^{E} -EOS 热力学模型,来关联 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混 合体系的气液相平衡实验数据,并通过 VB 语言进行 编程,计算 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额 吉布斯自由能。

1.1 PR 状态方程

PR 状态方程如式(1)所示:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$$
(1)

式中,
$$b = 0.077\,796\,\frac{RT_c}{p_c}$$
 (2)

$$a = a_c \alpha \tag{3}$$

$$a_{\rm c} = 0.457\ 235\ \frac{(RT_{\rm c})^2}{P_{\rm c}}$$
 (4)

温度函数 α :

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})$$
(5)
将式(4)、式(5)代人式(3),得到:

$$a = (0.457 \ 235 R^2 T_{ci}^2 / p_{ci})$$

$$\begin{bmatrix} 1 + (0.37646 + 1.54226\omega_i - 0.26992w_i) (6) \\ (1 - T_{r_i}^{0.5}) \end{bmatrix}^2$$

1.2 NRTL 活度系数模型

NRTL 方程中的超额吉布斯自由能 G^E 建立在 Scott 的双流体理论基础上,即假设在二元混合物中 有两种微元,一种以分子 1 为中心,另一种以分子 2 为中心,整个混合物等价于这两种微元所组合成的虚 拟混合物。

二元混合体系 G^E表达式为:

$$\frac{G^{\rm E}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \tag{7}$$

其中,
$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$$
 (8)

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$$
 (9)

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \tag{10}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \tag{11}$$

则活度系数表达式为:

$$\ln \gamma_{1} = x_{2}^{2} \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^{2}}{(x_{1} + x_{2} G_{21})^{2}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_{2} + x_{1} G_{12})^{2}} \right]$$
(12)

$$\ln\gamma_{2} = x_{1}^{2} \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^{2}}{\left(x_{2} + x_{1} G_{12}\right)^{2}} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{\left(x_{1} + x_{2} G_{21}\right)^{2}} \right]$$
(13)

式(12)和式(13)即为 NRTL 方程。其中, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ 。参数 α_{12} 与温度及溶液组成无关, 只取决于溶液的类型, 是溶液的特征函数。Renon H 等^[15] 根据 似化学理论将 α_{12} 值定在 0.2 ~ 0.47 范围之间。根据 溶液类型, 本文取 $\alpha_{12} = 0.3$ 。

1.3 WS 混合规则

一般化 Wong-Sandler 混合规则如式(14)和式(15)所示,

$$\frac{a_{\rm m}}{RT} = Q \frac{D}{1 - D} \tag{14}$$

$$b_{\rm m} = \frac{Q}{1 - D} \tag{15}$$

式中,
$$Q = \sum_{i} \sum_{j} x_i x_j (b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT})$$
 (16)

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \sqrt{(b_i - \frac{a_i}{RT})(b_j - \frac{a_j}{RT})} (1 - k_{ij})$$
(17)

$$D = \sum_{i=1}^{2} x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G^{\rm E}}{C^* RT}$$
(18)

— 46 —

 $C^* = [\ln(\sqrt{2} - 1)]/\sqrt{2} = -0.623225$ (19) 2 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系超 额吉布斯自由能的计算

本文关联的实验数据来自于 Schilderman A M 等^[14]利用 Cailletet 实验设备测定的 CO₂ 和离子液体 [emim][Tf₂N]二元混合体系的相平衡数据,其压力 变化范围为 0~15 MPa,温度变化范围为 313.15~453.15 K,二氧化碳液相摩尔分数变化范围为 12.3%~59.3%。

式(20)是实验数据回归得到的 CO_2 在离子液体 $[emim][Tf_2N]中的液相摩尔分数与温度和压力的经 验关联式:$

 $x = (4.47 - 0.01p - 0.04T + 1.02 \times 10^{-4}T^2 - 8.522 \times 10^{-8}T^3)/(1 - 2.08p + 0.23p^2 - 0.01p^3 + 0.005T + 1.905 \times 10^{-5}T^2)$ (20) 式中:T为CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系温 度,K;p为CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系压力, MPa,x为CO₂在离子液体[emim][Tf₂N]中的液相摩 尔分数。适用于CO₂和离子液体[emim][Tf₂N]二元 混合体系的温度、压力分别在313.15 ~ 453.15 K、 0.639 ~ 14.770 MPa 内变化。

超额吉布斯自由能 G^E根据 NRTL 模型与 WS 混 合规则关联得到式(7):

$$\frac{G^{\rm E}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

Shiflett M B 等^[16]利用化工软件 Aspen plus 得到 了 NRTL 模型的拟合参数 τ_{ii} 、 τ_{ii} , 拟合曲线为:

 $\tau_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T$ (21) 其中,系数见表1。

表 1 拟合曲线对应系数 Tab. 1 Corresponding coefficient of fitting curve

参数	А	В	
$ au_{12}$	-7.947 382	8 268.868	
$ au_{21}$	0.681 307 5	334.8457	

利用 PR 状态方程、WS 混合法则及 NRTL 活度 系数模型得到 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的 超额吉布斯自由能的计算结果如图 1~图 4 所示。

图 1、图 2 分别表示 CO₂ 在离子液体[emim] [Tf₂N]中的液相摩尔分数为定值时,CO₂-[emim] [Tf₂N]二元混合体系的超额吉布斯自由能随压力和 随温度变化曲线。计算结果表明,当 CO₂ 液相摩尔 分数为定值时,CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的 超额吉布斯自由能随压力的增加而增加,随温度的增 加而增加。



图 1 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系超额吉布斯 自由能随压力变化曲线

Fig. 1 Curve of excess Gibbs free energy of CO₂-[emim]

 $[\,Tf_2N\,]$ binary mixture system change with pressure



图 2 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系超额吉布斯自由能 随温度变化曲线

Fig. 2 Curve of excess Gibbs free energy of CO_2 -[emim] [Tf_2N] binary mixture system change with temperature

图 3、图 4 分别表示温度为定值时, CO₂-[emim] [Tf₂N]二元混合体系的超额吉布斯自由能随压力和 随 CO₂ 液相摩尔分数的变化曲线。由图可知, 当温 度一定时, CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额 吉布斯自由能随压力的增大先增加后减少, 随 CO₂ 液相摩尔分数的增大先增加后减少。





Fig. 3 Curve of excess Gibbs free energy of CO₂-[emim]

 $\left[\mbox{ Tf}_2 N \right]$ binary mixture system change with pressure

计算结果表明,CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额吉布斯自由能受温度和压力及 CO₂液相摩尔分数的耦合影响,在温度、压力和 CO₂液相摩尔分数的影响下,超额吉布斯自由能存在最大值。例如当温度为 453.15 K,压力为 13.374 MPa,CO₂液相摩尔分数为 0.392 时,二元混合体系超额吉布斯自由能存在最大值 1 727.888 J/mol,此条件可作为判定 CO₂-[emim][Tf₂N]吸收式制冷系统最优工况的条件之一。

3 结论

本文以 CO₂-[emim][Tf₂N]作为研究对象,利用 PR 状态方程、WS 混合法则及 NRTL 活度系数模型, 建立有预测功能的 *G^E-EOS* 热力学模型对相平衡实 验数据进行关联,计算得到,高温高压下,与二元混合 体系的压力、温度以及组分的摩尔分数耦合相关的超 额吉布斯自由能热力学性质参数,为二元混合体系相 平衡热力学性质的研究提供理论依据和基础数据支 持。研究表明:

 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额吉 布斯自由能受压力、温度以及 CO₂ 液相摩尔分数的 耦合影响。当 CO₂ 液相摩尔分数为定值时, CO₂-



图 4 CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系超额吉布斯自由能 随 CO,液相摩尔分数变化曲线

Fig. 4 Curve of excess Gibbs free energy of CO₂-[emim]

[Tf₂N] binary mixture system change with CO₂ mole fraction in the liquid phase

[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额吉布斯自由能随 压力的增加而增加,随温度的增加而增加。当温度一 定时,CO₂-[emim][Tf₂N]二元混合体系的超额吉布 斯自由能随压力的增大先增加后减少,随 CO₂ 液相 摩尔分数的增大先增加后减少。

2) 当温度为 453. 15 K, 压力为 13. 374 MPa, CO₂ 液相摩尔分数为 0. 392 时, CO₂-[emim][Tf₂N]二元混 合体系的超额吉布斯自由能存在最大值, 表明 CO₂-[emim][Tf,N]吸收式制冷系统可以进行优化设计。

符号说明

a——PR 方程参数

b——PR 方程参数

g——分子间相互作用能,J/mol

- G——吉布斯自由能,J/mol
- G_{ii}——NRTL 方程参数
- k——双元系的相互作用参数
- p——压力,kPa
- Q-----热量,J
- R──摩尔气体常数,(m³·Pa)/(kmol·K)
- T----热力学温度,K
- /----体积,m³

— 48 —

x;----液相中组分 i 的摩尔分数 y;-----气相中组分 i 的摩尔分数 α----温度函数 γ----活度系数 τ----NRTL 方程参数 Ω-----状态方程参数 上标 E---* -----分子结构特性 下标 ---正常沸点 b--c----临界性质 i,j----混合物中组分 m----混合物

本文受内蒙古自然科学基金(2015MS0547)项目资助。 (The project was supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2015MS0547).)

参考文献

- [1] 卞宜峰,何国庚,蔡德华,等.吸收式制冷工质对的研究进展[J].制冷学报,2015,36(6):17-26.(BIAN Yifeng, HE Guogeng, CAI Dehua, et al. Research progress of absorption refrigeration working pairs[J]. Journal of Refrigeration, 2015, 36(6):17-26.)
- [2] 李连生. 制冷剂替代技术研究进展及发展趋势[J]. 制 冷学报, 2011, 32(6): 53-58. (LI Liansheng. Research progress on alternative refrigerants and their development trend[J]. Journal of Refrigeration, 2011, 32(6): 53-58.)
- [3] 陈伟. 离子液体吸收式制冷工质对基础物性与循环特性研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2014.
- [4] 王建召. 吸收式循环构型及含咪唑类离子液体工质对的研究[D]. 北京:北京化工大学,2009.
- [5] 陈曙辉,陈光明,郑飞.吸收式制冷工质的发展[J]. 制冷学报,1998,19(2):45-52. (CHEN Shuhui, CHEN Guangming, ZHENG Fei. Development of working pair in absorption refrigeration[J]. Journal of Refrigeration, 1998, 19(2):45-52.)
- [6] 杨琴,黄宇,罗二仓,等.以跨临界 CO₂-离子液体[bmim] PF₆为工质对的吸收式制冷循环性能分析[J].低温工程,2009(3):5-10.(YANG Qin, HUANG Yu, LUO Ercang, et al. Analysis on thermodynamic performance of absorption refrigeration cycle utilizing transition-critical CO₂-[bmim]PF₆ as working fluid [J]. Cryogenics, 2009 (3): 5-10.)
- [7] 张国庆,傅李鹏,吴忠杰,等.环境友好型跨临界 CO₂ 制冷工质的应用与研究进展[J].材料研究与应用, 2008,2(4):395-399. (ZHANG Guoqing, FU Lipeng,

WU Zhongjie, et al. Progress of research and applications of the environmental friendly transcritical CO_2 refrigerator [J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4): 395-399.)

- [8] 张慧,陆建刚, 嵇艳,等. 离子液分离/固定二氧化碳的研究进展[J]. 现代化工,2009,29(11):32-38.
 (ZHANG Hui, LU Jiangang, JI Yan, et al. Progress in CO₂ separation and fixation by ionic liquids [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(11):32-38.)
- [9] 王冠楠,肖峰,吕学铭,等. 离子液体吸收 CO₂ 的研究 进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(3): 61-69. (WANG Guannan, XIAO Feng, LYU Xueming, et al. Progress in CO₂ absorption by ionic liquids [J]. Chemical Industry Times, 2010, 24(3): 61-69.)
- Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂ [J]. Nature, 1999, 399(6731): 28-29.
- [11] Scovazzo P, Kieft J, Finan D A. Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆] anion supported ionic liquid membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238(1): 57-63.
- [12] Jacquemin J, Husson P, Majer V. Influence of the cation on the solubility of CO₂ and H₂ in ionic liquids based on the bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion[J]. Journal of Solution Chemistry, 2007, 36(8): 967-979.
- [13] 王卫. UNIFAC 模型用于离子液体-气体体系的研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [14] Schilderman A M, Raeissi S, Peters C J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 260(1): 19-22.
- [15] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. American Institute of Chemical Engineers, 1968, 14(1): 135-144.
- [16] Shiflett M B, Shiflett A D, Yokozeki A. Separation of tetrafluoroethylene and carbon dioxide using ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79 (3): 357-364.

通信作者简介

何丽娟,女,教授,硕士生导师,内蒙古科技大学能源与环境学院,13848723950, E-mail: zdlilyhe@163.com。研究方向:低品位热利用,热泵系统。

About the corresponding author

He Lijuan, female, professor, master tutor, Institute of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, + 86 13848723950, E-mail: zdlilyhe@163.com. Research fields: low grade heat utilization, heat pump system.