

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 5/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780047112.0

[43] 公开日 2009 年 11 月 4 日

[11] 公开号 CN 101573426A

[22] 申请日 2007.12.19

[21] 申请号 200780047112.0

[30] 优先权

[32] 2006.12.22 [33] US [31] 11/615,394

[86] 国际申请 PCT/US2007/025952 2007.12.19

[87] 国际公布 WO2008/082561 英 2008.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.19

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·B·施夫莱特 A·约科泽基

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 范 赤

权利要求书 10 页 说明书 25 页

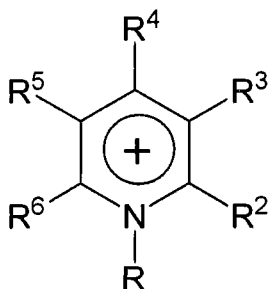
[54] 发明名称

氨和离子液体的混合物

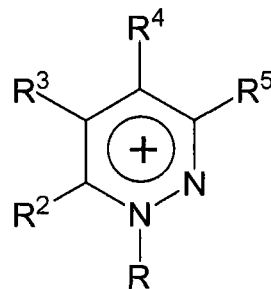
[57] 摘要

提供了氨和离子液体的混合物，所述混合物适于用作吸收循环中的吸收式制冷流体以及氨储备液。

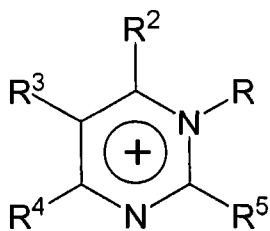
1. 包含氨和至少一种离子液体的组合物，其中在约 -40 至约 130°C 温度范围和约 1 至约 110 巴压力下，所述组合物包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 的氨。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述至少一种离子液体具有阳离子和阴离子，所述阳离子选自：



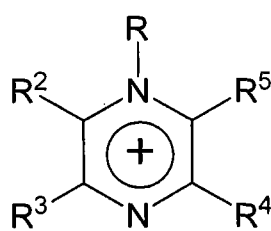
吡啶鎓



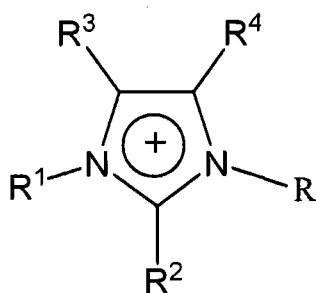
哒嗪鎓



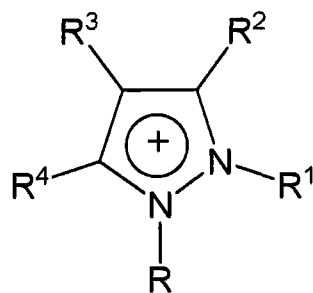
嘧啶鎓



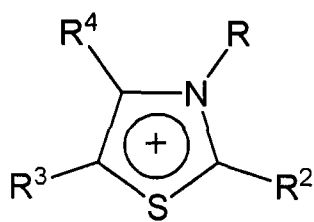
吡嗪鎓



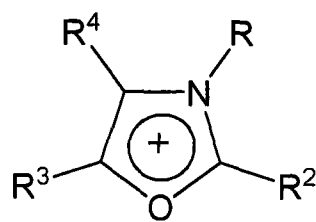
咪唑鎓



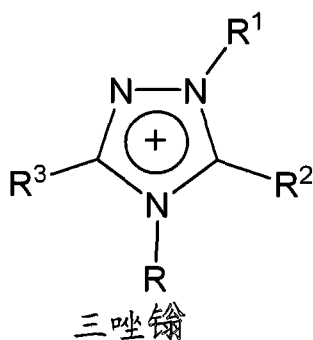
吡唑鎓



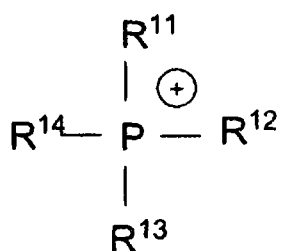
噻唑鎓



噁唑鎓

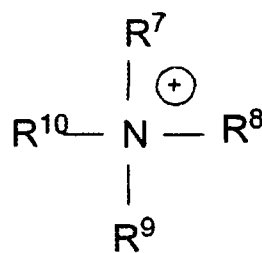


三唑鎓



磷

和



铵

其中 R、R¹、R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 独立地选自：

- (i) 氢
- (ii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (iii) 包含一至三个杂原子且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，所述杂原子选自 O、N 和 S；

- (iv) C_6 至 C_{20} 未取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C_3 至 C_{25} 未取代的杂芳基, 所述杂原子独立地选自 O、N 和 S; 以及
- (v) C_6 至 C_{25} 取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C_3 至 C_{25} 取代的杂芳基, 所述杂原子独立地选自 O、N 和 S; 并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基, 所述取代基独立地选自:

- (1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,
- (2) OH,
- (3) NH_2 , 和
- (4) SH;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自 R 和卤素;

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 独立地选自 R, 前提条件是 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 不是氢; 以及

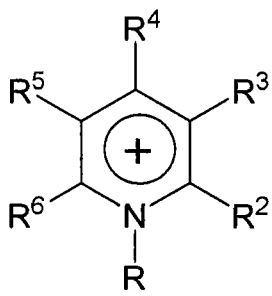
其中, 任选地, R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少两个能够合在一起形成环或二环烷基或烯基;

并且

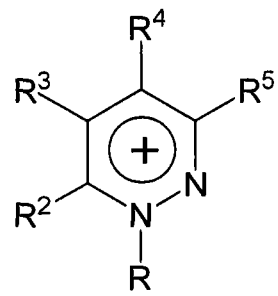
所述阴离子选自 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和氟化阴离子。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中 R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少一个包含一个或多个氟。
4. 权利要求 2 的组合物, 其中所述至少一种离子液体包含氟化阴离子, 并且所述氟化阴离子选自 $[BF_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[BF_3C_2F_5]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[HCCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$

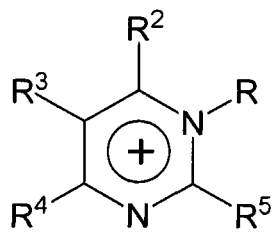
- 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 和 F^- 。
5. 权利要求 2 的组合物，其中所述阳离子包括咪唑鎓，并且所述阴离子选自 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{CF}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCC1FCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 。
 6. 权利要求 5 的组合物，其中阳离子为 1-丁基-3-甲基咪唑鎓。
 7. 权利要求 5 的组合物，其中阳离子为 1-乙基-3-甲基咪唑鎓。
 8. 权利要求 7 的组合物，其中所述阴离子选自 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 。
 9. 权利要求 5 的组合物，其中所述阳离子包括 1,3-二甲基咪唑鎓。
 10. 权利要求 2 的组合物，其中所述阴离子为 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 。
 11. 权利要求 10 的组合物，其中所述阳离子为 N,N-二甲基乙醇铵。
 12. 权利要求 1 的组合物，其中所述组合物包含约 5 摩尔% 至 95 摩尔% 的氨。
 13. 权利要求 1 的组合物，其中所述离子液体在 25℃ 下具有小于 100cp 的粘度。
 14. 吸收循环，所述循环包括包含氨和至少一种离子液体的组合物，其中在约 -40 至约 130℃ 温度范围和约 1 至约 110 巴压力下，所述组合物包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 的氨。
 15. 权利要求 14 的吸收循环，其中所述至少一种离子液体具有阳离子和阴离子，所述阳离子选自：



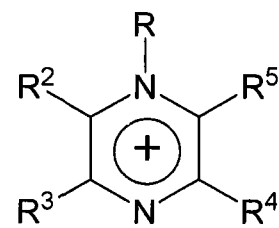
吡啶鎓



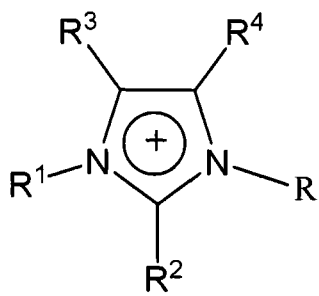
哒嗪鎓



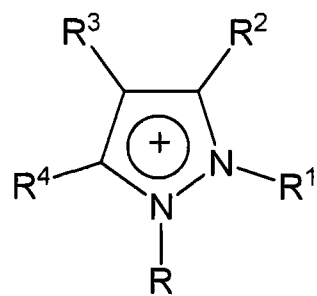
嘧啶鎓



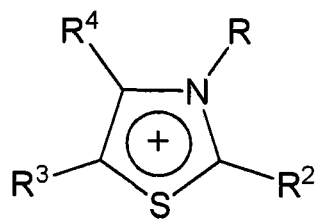
吡嗪鎓



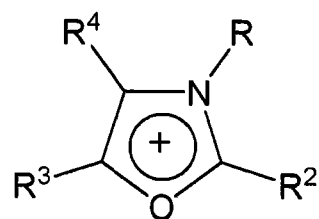
咪唑鎓



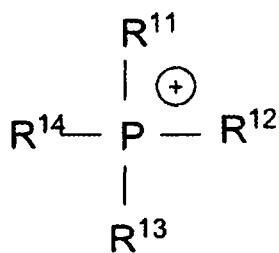
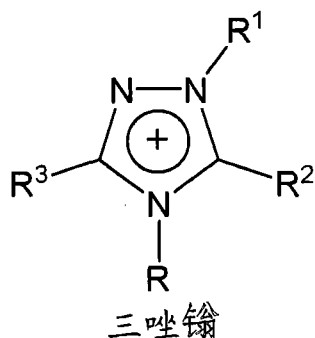
吡唑鎓



噻唑鎓

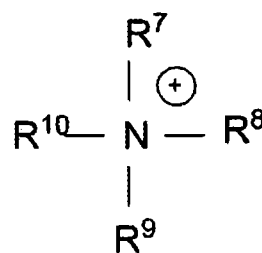


噁唑鎓



磷

和



铵

其中 R、R¹、R⁷、R⁸、R⁹和 R¹⁰独立地选自：

- (i) 氢
- (ii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (iii) 包含一至三个杂原子且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，所述杂原子选自 O、N 和 S；
- (iv) C₆ 至 C₂₀ 未取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C₃ 至 C₂₅ 未取代的杂芳基，所述杂原子独立地选自 O、N 和 S；以及
- (v) C₆ 至 C₂₅ 取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C₃ 至 C₂₅ 取代的杂芳基，所述杂原子独立地选自 O、N 和 S；并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基，所述取代基独立地选自：

- (1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，
- (2) OH，
- (3) NH₂， 和
- (4) SH；

R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地选自 R 和卤素；

R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 独立地选自 R， 前提条件是 R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 不是氢； 以及

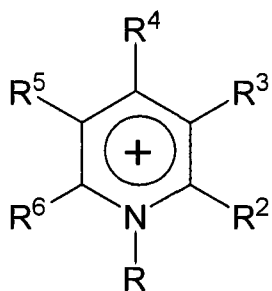
其中， 任选地， R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 中的至少两个能够合在一起形成环或二环烷基或烯基；

并且

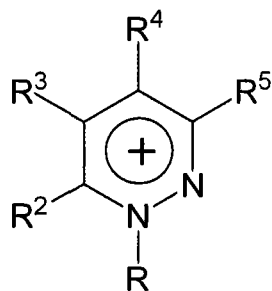
所述阴离子选自 [CH₃CO₂]⁻、[HSO₄]⁻、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[AlCl₄]⁻、[CO₃]²⁻、[HCO₃]⁻、[NO₂]⁻、[NO₃]⁻、[SO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[HPO₄]²⁻、[H₂PO₄]⁻、[HSO₃]⁻、[CuCl₂]⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻ 和氟化阴离子。

16. 权利要求 15 的吸收循环，所述循环包括具有出口的吸收器侧和具有出口的发生器侧，其中所述吸收器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 70% 的离子液体浓度；并且所述发生器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 80% 的离子液体浓度。
17. 权利要求 16 的吸收循环，其中所述吸收器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 80% 的离子液体浓度；并且所述发生器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 90% 的离子液体浓度。
18. 权利要求 17 的吸收循环，其中所述离子液体包含咪唑鎓阳离子。
19. 权利要求 16 的吸收循环，其中所述离子液体包含 N,N-二甲基乙醇铵阳离子。
20. 一种储存氨的方法，所述方法包括使氨吸收在离子液体中，以提供在约 -40 至约 130℃ 温度范围和约 1 至约 110 巴压力下，包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 氨的组合物。

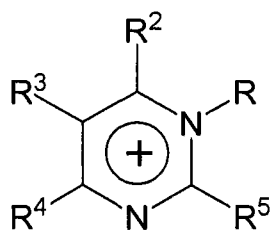
21. 权利要求 20 的方法，其中所述组合物包含约 10 摩尔% 至 95 摩尔% 的氨。
22. 权利要求 20 的方法，其中所述离子液体具有阳离子和阴离子，所述阳离子选自：



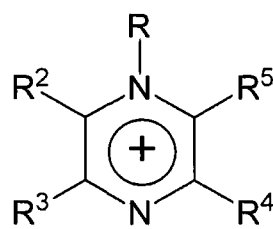
吡啶鎓



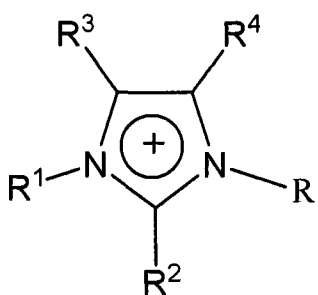
咪嗪鎓



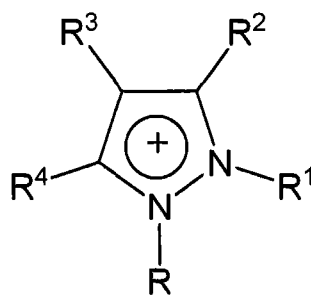
嘧啶鎓



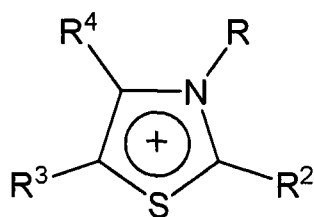
吡嗪鎓



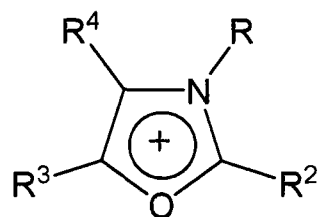
咪唑鎓



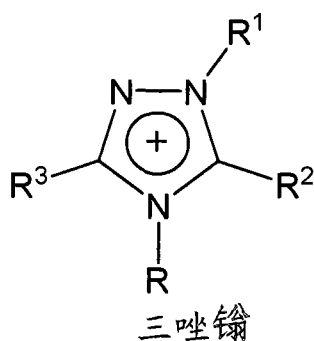
吡唑鎓



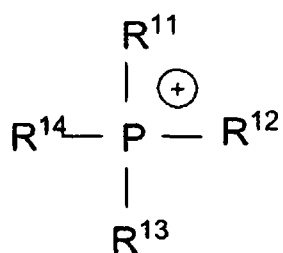
噻唑鎓



噁唑鎓

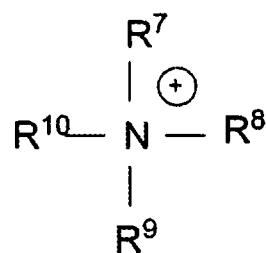


三唑鎓



磷

和



铵

其中 R、R¹、R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 独立地选自：

- (i) 氢
- (ii) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (iii) 包含一至三个杂原子且任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，所述杂原子选自 O、N 和 S；

- (iv) C_6 至 C_{20} 未取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C_3 至 C_{25} 未取代的杂芳基, 所述杂原子独立地选自 O、N 和 S; 以及
- (v) C_6 至 C_{25} 取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C_3 至 C_{25} 取代的杂芳基, 所述杂原子独立地选自 O、N 和 S; 并且其中所述取代的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基, 所述取代基独立地选自:

- (4) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 和 SH 的基团取代的 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 或 C_3 至 C_{25} 直链、支链或环状烷烃或烯烃,
- (5) OH,
- (6) NH_2 , 和
- (7) SH;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自 R 和卤素;

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 独立地选自 R, 前提条件是 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 不是氢; 以及

其中, 任选地, R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少两个能够合在一起形成环或二环烷基或烯基; 并且

所述阴离子选自 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和氟化阴离子。

氨和离子液体的混合物

技术领域

本发明涉及用作吸收式制冷流体和氨储备液的氨和离子液体的混合物。

背景技术

吸收式制冷循环是已有 100 多年历史的技术。虽然蒸汽压缩循环在空调和制冷应用中占据主导，但是熟知的制冷剂-吸收剂体系 ($\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ 和 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) 仍用于某些应用中，尤其是用于工业应用或大规模水冷体系领域中。近年来，使用 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系回收余热得到越来越多的关注 (Erickson DC 等人, “Heat-activated dual-function absorption cycle”, ASHRAE Trans., 2004, 第 110 页)。使用 LiBr 和 NH_3 作为制冷剂的固有缺点包括, LiBr 的腐蚀性以及 NH_3 的毒性和易燃性。在 1950 年后期, 一些先驱工作提出用于吸收式循环的新型制冷剂-吸收剂对, 使用氟代烷烃制冷剂和有机吸收剂 (Eiseman BJ, “A comparison fluoroalkane absorption 制冷剂 s”, ASHRAE J., 1959 年, 1, 第 45 页; Mastrangelo SVR., “Solubility of some chlorofluorohydrocarbons in tetraethylene glycol ether”, ASHRAE J., 1959 年, 1, 第 64 页)。即使在当前, 此研究仍一直活跃, 尤其是在学术机构中。使用氟化烃作为制冷剂的一个缺点是, 由于它们的使用而造成的对环境的潜在不利影响。需要新型制冷剂-吸收剂体系。

室温离子液体 (RTIL) 是一类新型的溶剂和熔盐, 其熔点小于约 100 $^{\circ}\text{C}$ 。由于与一般挥发性有机化合物 (VOC) 相比, 它们的蒸汽压可以忽略, 因此它们常被称为 (环境友好的) “绿色溶剂”。在过去几年里, 对纯 RTIL 以及它们与各种化学制品的混合物的热力学性质和输运性质进行了全球性的研究。作为一种具有不可测蒸汽压的新型溶剂, 室温离子液体被认为是可与多种制冷剂相联合的吸收剂。例如, Shiflett 等人的 US

2006/0197053 A1 公开, 在吸收式循环中, 使用离子液体作为吸收剂, 与作为制冷剂剂的氟化烃相联合。虽然提及了若干其它制冷剂, 包括氨的可能性, 但是没有公开使可能性实现的实例或数据。对于溶剂相行为的认识, 对于确定在这些应用中以及在新型应用诸如吸收式制冷或加热中使用离子液体的吸引力是高度重要的。

另一个需求是储备和运输挥发性物质的介质, 例如, 氨通常储存在高压钢瓶中; 或以氢氧化铵形式储存在水中。然而, 在其中不允许存在水(在室温下具有显著蒸汽压的介质)的应用中, 氢氧化铵不是适于储存氨的介质。常规的吸附剂诸如表面改性的活性炭和离子交换沸石已被用于储存氨。然而, 氨储存容量不是非常高, 例如, 对于 Cu 形式的 Y-沸石, 存储容量为约 5 毫摩尔氨每克 (Ind. Eng. Chem. Res., 2004 年, 43, 第 7484 至 7491 页)。

已发现, 碱土金属卤化物以及它们的水合物形式 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 CaBr_2 和 SrBr_2 具有更高的容量, 其容量为大约 25 至 40 毫摩尔每克 (即 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 26 毫摩尔每克)。碱土金属卤化物的一个问题在于, 吸附需要加热来将氨从表面上完全移除, 以使固体再生。例如, MgCl_2 - CaCl_2 在 298K 和 80kPa 下吸附约 46 毫摩尔氨每克固体; 而进一步升高压力, 结果吸附的氨不再增加。释压并且排出被吸附物, 随后进行第二次吸附测定, 显示可吸附的氨更少了。例如, 在相同温度 (298K) 和压力 (80kPa) 下, 第二次吸附测定结果为 14 毫摩尔氨每克固体。这说明, 吸收过程是不可逆的, 即使在排空 1 小时以移除所有来自第一次吸附实验的氨之后。需要能可逆储存显著量氨并且还自身具有非常低或无蒸汽压的介质。

发明概述

本发明的一个方面是包含氨和至少一种离子液体的组合物, 其中在约 -40 至约 130°C 温度范围和约 1 至约 110 巴压力下, 所述组合物包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 的氨。

本发明的另一方面是可用于加热或冷却的包含本发明组合物的吸收循环。

本发明的另一个方面是储存氨的方法，所述方法包括使氨吸收在离子液体中，以提供在约-40 至约 130℃温度范围和约 1 至约 110 巴压力下，包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 氨的组合物。

附图说明

图 1 示出了简单吸收式制冷循环的示意图。

图 2 示出了用于制备本发明组合物的样本夹持器的示意图。

图 3 示出了 $\text{NH}_3/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 混合物的 PTx 相平衡。

发明详述

本文引用的所有专利和专利申请均据此以引用方式并入。本文中，所有商标均规定用大写字母。

在此公开中，使用大量术语，其定义提供于下文中。

“烷烃”是具有通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 结构的饱和烃，并且可以是直链、支链或环状的。

“烯烃”是包含一个或多个碳-碳双键的不饱和烃，并且可以是直链、支链或环状的。烯烃需要最少两个碳。环状化合物需要最少三个碳。

“芳烃”是苯以及化学行为类似苯的化合物。

“氟化离子液体”是在阳离子或阴离子上具有至少一个氟的离子液体。“氟化阳离子”或“氟化阴离子”是分别包含至少一个氟的阳离子或阴离子。

“卤素”为溴、碘、氯或氟。

“杂芳基”基团是具有杂原子的烷基。

“杂原子”是在烷基、烯基、环状或芳族化合物的结构中不同于碳或氢的原子。

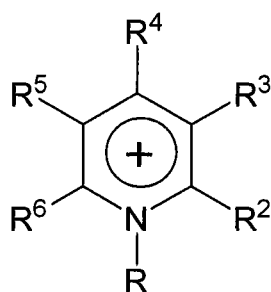
“离子液体”是在等于或低于约 100℃下为液体的有机盐，其更具体地描述于“Science”(2003) 302:792-793 中。

当涉及烷烃、烯烃、烷氧基、氟代烷氧基、全氟烷氧基、氟代烷基、全氟烷基、芳基或杂芳基时，“任选被至少一个基团取代，所述基团选自”

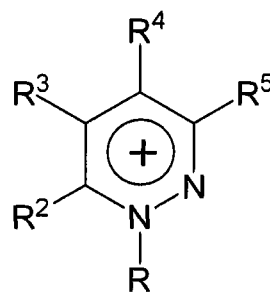
是指所述碳链上的一个或多个氢可独立地被所述组的一个或多个基团取代。
例如, 取代的 C_2H_5 可以是但不限于 CF_2CF_3 、 CH_2CH_2OH 或 CF_2CF_2I 。

离子液体可以合成, 或市购自若干公司, 诸如 Merck KGaA (Darmstadt, Germany) 或 BASF (Mount Olive, NJ)。可用于本发明组合物中的若干离子液体的合成公开于 Shiflett 等人的 US 2006/0197053 A1 中。

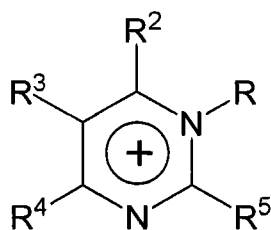
在本发明的一个实施方案中, 离子液体具有本文定义为 A 组阳离子的阳离子和本文定义为 A 组阴离子的阴离子, 所述阳离子选自:



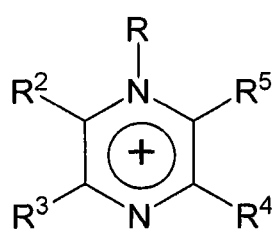
吡啶鎓



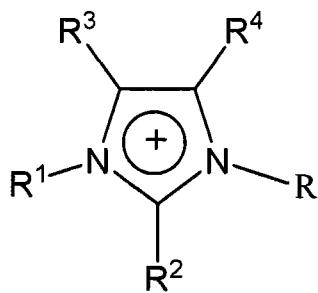
哒嗪鎓



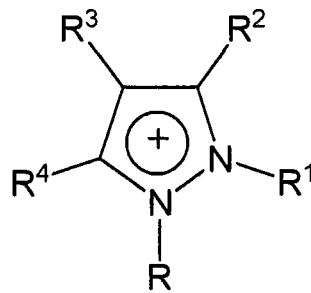
嘧啶鎓



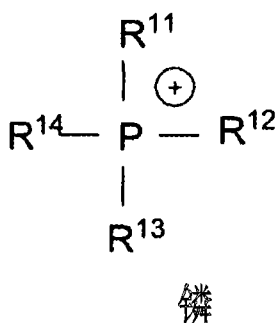
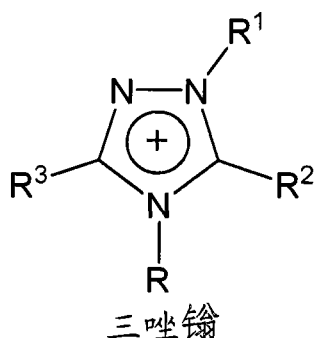
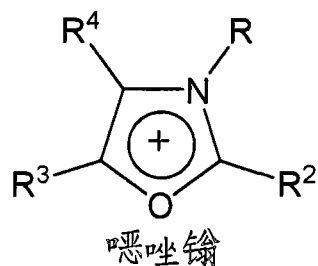
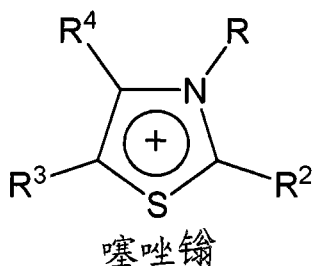
吡嗪鎓



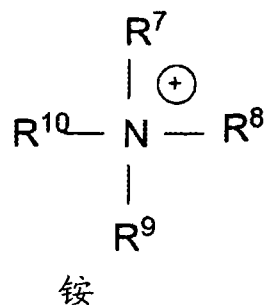
咪唑鎓



吡唑鎓



和



其中 R、R¹、R⁷、R⁸、R⁹和 R¹⁰独立地选自：

- (i) 氢
- (ii) 任选地被至少一个选自 C1、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃；
- (iii) 包含一至三个杂原子且任选地被至少一个选自 C1、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅、或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，所述杂原子选自 O、N 和 S；
- (iv) C₆ 至 C₂₀ 未取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C₃ 至 C₂₅ 未取代的杂芳基，所述杂原子独立地选自 O、N 和 S；以及
- (v) C₆ 至 C₂₅ 取代的芳基、或具有一至三个杂原子的 C₃ 至 C₂₅ 取代的杂芳基，所述杂原子独立地选自 O、N 和 S；并且其中所述取代

的芳基或取代的杂芳基具有一至三个取代基，所述取代基独立地选自：

- (1) 任选地被至少一个选自 Cl、Br、F、I、OH、NH₂ 和 SH 的基团取代的 -CH₃、-C₂H₅ 或 C₃ 至 C₂₅ 直链、支链或环状烷烃或烯烃，
- (2) OH，
- (3) NH₂，和
- (4) SH；

R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地选自 R 和卤素；

R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 独立地选自 R，前提条件是 R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 不是氢；以及

其中，任选地，R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 中至少两个能够合在一起形成环或二环烷基或烯基；

所述阴离子选自 [CH₃CO₂]⁻、[HSO₄]⁻、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[AlCl₄]⁻、[CO₃]²⁻、[HCO₃]⁻、[NO₂]⁻、[NO₃]⁻、[SO₄]²⁻、[PO₄]³⁻、[HPO₄]²⁻、[H₂PO₄]⁻、[HSO₃]⁻、[CuCl₂]⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻ 和氟化阴离子。

在另一个实施方案中，可用于本文的离子液体包含氟化阳离子，其中至少一个选自 R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 的基团包含一个或多个氟。这些物质包含氟化阳离子，其中 R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的一个或多个可以是氟；并且其中，R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 中的一个或多个可以是包含一个或多个氟化碳原子的烷基、烯基或芳基；包括全氟化烷基、烯基和芳基。

优选用于本发明组合物中的本文定义为 B 组阴离子的氟化阴离子选自：[BF₄]⁻、[BF₃CF₃]⁻、[BF₃C₂F₅]⁻、[PF₆]⁻、[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻、[CF₃OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻；和 F⁻。

在另一个实施方案中，可用于本发明中的离子液体包含如上定义的 A 组阳离子和如上定义的 B 组阴离子。

在另一个实施方案中，可用于本发明中的离子液体包含如上定义的 A 组阳离子，其中至少一个选自 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的基团包含一个或多个氟；和选自如上定义的 A 组阴离子的阴离子。在一个优选的实施方案中，可用于本发明中的离子液体基本上由如上定义的 A 组阳离子，其中至少一个选自 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的基团包含一个或多个氟；和选自如上定义的 A 组阴离子的阴离子组成。

在另一个实施方案中，可用于本发明中的离子液体包含如上定义的 A 组阳离子，其中至少一个选自 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 的基团包含一个或多个氟；和包含如上定义的 B 组阴离子的阴离子。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含咪唑𬀓作为阳离子，和选自如上定义的 B 组阴离子和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 的阴离子。在一个优选的实施方案中，可用于本发明的离子液体基本上由咪唑𬀓作为阳离子，和选自如上定义的 B 组阴离子和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 的阴离子组成。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含 1-丁基-3-甲基咪唑𬀓作为阳离子，和选自如上定义的 B 组阴离子和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 的阴离子。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含 1-乙基-3-甲基咪唑𬀓作为阳离子，和选自如上定义的 B 组阴离子和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 的阴离子。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含 1-乙基-3-甲基咪唑𬀓作为阳离子，和 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 或 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 作为阴离子。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含 1,3-二甲基咪唑𬀓作为阳离子，和选自如上定义的 B 组阴离子和 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 的阴离子。

在另一个实施方案中，优选可用于本发明的离子液体包含如上定义的 A 组阳离子；并且阴离子为 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 。此组中更优选的离子液体是其中阳离子

为铵阳离子的那些。在一个优选的实施方案中，可用于本发明的离子液体基本上包含铵阳离子；并且阴离子为 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 。尤其优选的离子液体是其中阳离子为N,N-二甲基乙醇铵的那些。

离子液体的混合物还可用于和氨混合，以用于吸收式制冷循环中，供储存氨。

可用于表征本发明所用离子液体的方法是，使用毛细管粘度计（堪农-曼玲式（Cannon-Manning）半微量型粘度计），在温度范围内（283.15 至 373.15K），测定粘度，如 ASTM 方法 D445-88 “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids and the Calculation of Dynamic Viscosity” 中所公开的。如由 ASTM 方法 D445-88 所测定的，在 25℃ 下，可用于本发明中的离子液体优选具有小于 100 厘泊（cp）的粘度。离子液体粘度越低，使组合物移动通过吸收循环所需的抽吸功率（pumping power）越低。抽吸功率降低，使吸收循环的总效率增加。如实施例所述，性能系数计算值（COP）没有将抽吸功率要求作为因数计入。表 A 列出了可用于本发明的若干离子流体的粘度。

表 A

25℃ 下离子流体的粘度（cp）

名称	cp
1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐	351
1-乙基-3-甲基咪唑鎓双（五氟乙基磺酰基）亚氨基化物	85
3-甲基-1-丙基咪唑鎓双（三氟甲基磺酰基）亚氨基化物	60
1-己基-3-甲基咪唑鎓三（五氟乙基）三氟磷酸盐	92
1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓三（三氟甲基磺酰基）甲基化物	636
1-乙基-3-甲基咪唑鎓双（三氟甲基磺酰基）亚氨基化物	31
1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐	93
1-丁基-3-甲基咪唑鎓1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐	267
1-丁基-3-甲基咪唑鎓1,1,2-三氟-2-（全氟乙氧基）乙磺酸盐	311
1-丁基-3-甲基咪唑鎓1,1,2-三氟-2-（三氟甲氧基）乙磺酸盐	217

十四烷基（三己基） ^磷 1, 1, 2, -三氟-2-（全氟乙氧基）乙磺酸盐	448
三丁基（十四烷基） ^磷 1, 1, 2, 3, 3, 3-六氟丙磺酸盐	774
1-丁基-3-甲基咪唑 ^鎓 四氟硼酸盐	122
1-丁基-3-甲基吡咯烷 ^鎓 双（三氟甲基磺酰基）亚氨基化物	80
1-丁基-3-甲基咪唑 ^鎓 双（三氟甲基磺酰基）亚氨基化物	47
1-丁基-3-甲基咪唑 ^鎓 1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸盐	146
1-丁基-3-甲基咪唑 ^鎓 二氟氨基化物	< 100
1-乙基-3-甲基咪唑 ^鎓 四氟硼酸盐	< 100
1-丁基-1-甲基吡咯烷 ^鎓 二氟氨基化物	< 100
1-乙基-3-甲基咪唑 ^鎓 硫氰酸盐	< 100
1-丁基-3-甲基咪唑 ^鎓 三氟基甲基化物	< 100
N-丁基-3-甲基吡啶 ^鎓 二氟氨基化物	< 100

通过将已称量的离子流体加入到可密封的容器中，随后施加真空，同时加热（如果需要的话），以移除任何残留的水，来制备包含氨和离子液体的组合物。称量所述容器皮重，然后加入氨气。将容器密封，不时搅拌使所述混合物平衡，以提供氨在离子液体中的溶液。

所述氨溶液可被用作无水氨的储存介质。充分加热氨-离子液体混合物，以驱使氨进入蒸汽相中，留下基本上无可测量蒸汽压的离子液体。可将所述氨-离子液体组合物加热至约 200℃，或约 150℃，或优选约 100℃或更低，以将氨从溶液中释放出来。

所述组合物还可用于供加热或冷却的吸收循环中。本发明的一个实施方案是吸收循环，所述循环包含含氨和至少一种离子液体的组合物，其中在约-40 至约 130℃温度范围和约 1 至约 110 巴压力下，所述组合物包含约 1 摩尔% 至约 99 摩尔% 的氨。简单吸收循环的示意图示于图 1 中。所述体系由冷凝器和蒸发器装置以及膨胀阀组成，类似于普通的蒸汽压缩循环，但是吸收器-发生器溶液循环代替了压缩机。所述循环可由吸收器、发生器、热交换器、调压装置和用于循环溶液的泵组成。

一个实施方案是吸收循环，其中离子液体包含如上定义的 A 组阳离子和如上定义的 A 组阴离子。

在另一个实施方案中，所述吸收循环包括具有出口的吸收器侧和具有出口的发生器侧，其中吸收器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 70% 的离子液体浓度；并且发生器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 80% 的离子液体浓度。在此实施方案中，优选的离子液体包含 N,N-二甲基乙醇铵阳离子。

在另一个实施方案中，在吸收循环中，吸收器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 80% 的离子液体浓度；并且发生器侧在出口具有按所述组合物的重量计大于约 90% 的离子液体浓度。在此实施方案中，优选的离子液体包含咪唑鎓阳离子。

离子液体和氨的起始体积将取决于用于吸收循环中的具体体系组件。

为了理解所述吸收循环并且为了评价循环性能，需要热力学性质表，诸如温度-压力-浓度 (TPX) 和焓-温度 (HT) 表。这些图表相当于蒸汽压缩循环分析中常见的 PH (压力-焓) 或 TS (温度-熵) 表。然而，这些图表的使用可能没有使用压缩机的蒸汽压缩那些直观，其中压缩过程理论上是单一的等熵过程，而吸收循环采用所谓发生器-吸收器溶液循环，并且涉及若干热力学过程。

使用状态方程 (EOS) 构建蒸汽压缩循环中的 PH 或 TS 图表，并且所述循环性能和所有热力学性质可根据 Shiflett 等人的 US 2006/0197053 A1 中描述的讨论和公式计算出来。对本发明若干组合物的这些计算结果列于表 9 (实施例 9) 中。熟知的制冷剂-吸收剂对 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 也被计算，并且供比较。就 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 而言，吸收剂 H_2O 在发生器出口处具有不可忽略的蒸汽压，并且在实际应用中，需要精馏器 (蒸馏) 装置来将制冷剂从吸收剂水中分离出来。由于精馏器而产生的蒸汽压效应和额外功率要求被忽略；因此，计算出的 COP 过高估计了本发明的性能比较。如 COP 值所指，若干组合物具有与常规氨-水吸收循环相类似的性能。

优选用于吸收循环和储存过程中的组合物具有约 5 摩尔% 至约 95 摩尔% 的氨；约 10 摩尔% 至约 95 摩尔% 的氨；以及约 25 摩尔% 至约 85 摩尔% 的氨。

实施例

一般方法和材料

高纯度无水氨（纯度 $\geq 99.999\%$ ，半导体级，CAS no. 2664-41-7）得自 MG Industries (Philadelphia, PA)。以下离子液体用于实施例中：1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐（[bmim][PF₆]，含量分析 $\geq 96\%$ ，CAS no. 174501-64-5）、氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎓（[hmim][Cl]，含量分析 $\geq 97\%$ ，CAS no. 171058-17-6）、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双（三氟甲基磺酰基）亚氨基化物（[emim][Tf₂N]，含量分析 $\geq 97\%$ ，CAS no. 174899-82-2）、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐（[bmim][BF₄]，含量分析 $\geq 97\%$ ，CAS no. 174501-65-6）、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐（[emim][CH₃COO]，含量分析 $\geq 90\%$ ，CAS no. 143314-17-4）、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐（[emim][EtOSO₃]，含量分析 $\geq 95\%$ ，CAS no. 343573-75-5）和 1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫氰酸盐（[emim][SCN]，含量分析 $\geq 95\%$ ，CAS no. 331717-63-6）。它们得自 Fluka (Buchs, Switzerland)，还由美国 Sigma-Aldrich 配销。乙酸 N,N-二甲基乙醇铵（还被称为乙酸盐，含量分析 $\geq 99\%$ ）得自 Bioniqs (York, England)。

除了乙酸 N,N-二甲基乙醇铵以外，通过将离子液体样本放置在硼硅酸盐玻璃管中，并且用隔膜泵（Pfeiffer, MVP055-3 型）施加真空约 3h，来将所有样本干燥和脱气。然后在约 4×10^{-7} kPa 的压力下使样本干燥，同时在约 348K 的温度下将离子液体加热和搅拌 48h。

不可商购获得的阴离子（1,1,2,2-四氟乙磺酸钾、1,1,2-三氟-2-(全氟乙氧基)乙磺酸钾、1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸钾和 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸钠）和离子液体（1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-丁基-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐、1-己基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、-十六烷基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-十八烷基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-丙基-3-(1,1,2,2-TFES)咪唑鎓 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑

鎓1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓1,1,2-三氟-2-(全氟乙氧基)乙磺酸盐、十四烷基(三正丙基)磷1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸盐、十四烷基(三正己基)磷1,1,2-三氟-2-(全氟乙氧基)乙磺酸盐、十四烷基(三正己基)磷1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓1,1,2,2-四氟-2-(五氟乙氧基)磺酸盐、和四丁基磷1,1,2-三氟-2-(全氟乙氧基)乙磺酸盐)的合成描述于 Shiflett 等人的 US 2006/0197053 A1 中。

以下方法用于确定氨和离子液体的混合物是否可溶。如图 2 所示,构建六个静止相平衡室。使用 SWAGelok 配件、两个 SWAGelok 球形阀(SS-426S4)、不锈钢管和压力换能器(Dwyer Instruments, 型号 682-5),构成每个室。通过测定完全填满所述室所需的甲醇质量,计算每个室的内部体积。已知填充温度下甲醇的密度,计算所述体积。每个室的内部体积(V_T)在约 13.4 至 $15.3 \pm 0.1 \text{ cm}^3$ 范围内。如图 2 所示,使用每个室的下半部(部分 A)制备 NH_3 /离子液体混合物。按质量(0.5 至 2g)装填离子液体,并且在位于氮气吹扫过的手套箱中的分辨率为 0.1mg 的分析天平上称量。使用配备有适合通过开启的球形阀(阀 1)的不锈钢针头(Popper & Son, Inc., 7937 型, $18 \times 152.4 \text{ mm}$ 吸液针头)的注射器,来将离子液体填充到所示室中。关闭所述球形阀,并且将所示室从手套箱中移出。将所述室与隔膜泵连接,以移除残留的氮气,并且再次称量以获得初始离子液体质量。

从高压气体钢瓶中,按质量(0.02 至 0.8g)装载 NH_3 气。使用两级式气体调节器(Matheson Gas Products),将 NH_3 气压力调节至约 500kPa。在填充 NH_3 气前,将气体调节器和室之间的样本管抽空。将所述室放置在分析天平上,并且缓慢加入气体,直至获得所需质量的 NH_3 。对于需要大于 0.1g NH_3 的样本,将所述室在干冰中冷却,并且使 NH_3 气冷凝在所述室中。为获得加入到所述室中的最终 NH_3 质量,将样本阀(阀 1)关闭,并且使所述室与气体钢瓶分离,并且在分析天平上称量。使包括压力换能器的所述室上半部(部分 B)经由 Swagelok 配件与所述下半部(部分 A)连接。使用隔膜泵,经由阀 2 将部分 B 的内部体积抽空。将阀 2 关闭且密封,并且打开阀 1。将六个样本室放置在槽罐中,并且用外部控温槽,通过浸没在所述槽罐中的铜盘管循环水浴(VWR International, 1160S 型)或油浴(Tamson

Instruments TV4000LT 热油浴) 来调节温度。将初始温度设置在约 283K。在浸没到所述槽罐中之前, 剧烈摇晃样本室, 以辅助混合。调节槽罐中的水量或油量, 使得整个室位于流体下, 包括压力换能器底部 2cm 在内。在所述槽罐中, 将所述室来回摇动, 以增强混合。每小时记录压力, 直至测得压力无变化。为确保样本达到平衡并且完全混合, 即刻将所述室从槽罐中取出并且再次剧烈摇晃。将所述室放回到槽罐中, 并且将过程重复, 直至测得压力无变化。在所有情况下, 所述室在 4 至 8 小时内达到平衡。在约 298K、323K 和 348K 的更高温度下, 重复所述过程。对于 [bmim] [PF₆] 和 [bmim] [BF₄] 实施例, 额外在 355K 下进行测量, 并且对于 [emim] [EtOSO₃]、[emim] [SCN]、和乙酸 N,N-二甲基乙醇铵, 在 373K 下进行测量。

相对于 Paroscientific 760-6K 型压力换能器 (量程: 0 至 41.5MPa, 序列号 62724), 校准 Dwyer 压力换能器。此仪器是 NIST 认证的次级压标, 追溯精度为总标度 (FS) 的 0.008%。而且, 由于压力换能器被浸没在水浴或油浴中的事实, 还鉴于温度影响, 对压力校准进行校正。使用标准铂阻温度计 (SPRT 5699 型, Hart Scientific, 量程: 73 至 933K) 和读数器 (Blackstack 1560 型, 具有 SPRT 2560 模块), 校正 Fluke 温度计。Blackstack 仪器和 SPRT 也是认证的次级温标, NIST 追溯精度为 $\pm 0.005\text{K}$ 。温度和压力的偏差为 $\pm 0.1\text{K}$ 以及总标度的 $\pm 0.13\%$ (0-7MPa)。基于所制得进料的组成和样本容器的体积计算液相 NH₃ 的摩尔份数, 并且详细的方法描述于以下段落中。

如果在容器 (体积 V_T) 中, 用一摩尔 NH₃ (M_1) 和一摩尔 RTIL (M_2) 制备 NH₃ + RTIL 的混合物, 则使用以下原理, 以确定给定体系温度和压力 (即平衡 T 和 P) 下, NH₃ 在液相中的摩尔份数 (x_1)。

本发明的方法基于以下 N-组分体系的液体摩尔体积公式:

$$\bar{V}_L = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (V_1^0 + V_2^0) (1 - m_{ij}) x_i x_j, \quad m_{ii} = 0 \text{ 并且 } m_{ij} = m_{ji}. \quad (1)$$

这与具有二元相互作用参数的普遍化立方型 EOS 中体积参数 (b) 的混合规则具有相同的形式。在二元体系 (N=2) 情况下,

$$\overline{V}_L = V_1^0 x_1 + V_2^0 x_2 - m_{12} (V_1^0 + V_2^0) x_1 x_2, \quad (2)$$

$$\text{其中 } x_1 = \frac{M_{L1}}{M_{L1} + M_2}, \text{ 并且 } x_2 = 1 - x_1, \quad (3)$$

(M_{L1} 为 NH_3 在液相中的摩尔数)

此处应当指出, 当 $m_{12} = 0$ (或 $m_v = 0$) 时; 即当超额体积为零时, 公式 1 和 2 是精确的。

液体物理体积 V_L 由下式给出:

$$V_L = (M_{L1} + M_2) \overline{V}_L. \quad (4)$$

另外, 当气相为纯 NH_3 时, 提供质量平衡公式:

$$M_1 = D_g (V_T - V_L) + M_{L1}. \quad (5)$$

使用公式 2 和 3, 将公式 4 嵌入到公式 5 中, 然后将公式重新整理, 我们可得出以下 M_{L1} 的二次方程:

$$AM_{L1}^2 + BM_{L1} + C = 0, \quad (6)$$

并且解是:

$$M_{L1} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (7)$$

其中 A、B 和 C 由下式给出:

$$A \equiv 1 - D_g V_1^0 \quad (8)$$

$$B \equiv D_g \{V_T - M_2 (V_1^0 + V_2^0) (1 - m_{12})\} + M_2 - M_1 \quad (9)$$

$$C \equiv D_g M_2 (V_T - M_2 V_2^0) - M_1 M_2, \quad (10)$$

同时给出以下注解,

D_g = 在体系 T 和 P 下 NH_3 的气态摩尔密度 (mol/cc),

V_1^0 = 在体系 T 下 NH_3 的饱和液体摩尔体积 (cc/mol),

V_2^0 = 在体系 T 下 RTIL 的饱和液体摩尔体积 (cc/mol)

m_{12} = 混合体积的二元交互作用参数。

用精确的状态方程诸如 REFPROP (NIST 参考文献) 中的那些, 计算 D_g 和 V_1^0 , 同时 V_2^0 得自 RTIL 的液体密度和分子量。液体密度 (ρ_2) 已用线性 T 函数与实验数据相拟合。

$$\rho_2 = a_0 + a_1 T \quad (11)$$

然后, 通过在 m_{12} 中设定适当的值, 公式 7 的解给出公式 3 中的 x_1 。虽然对本发明目的而言, 关于 x_1 的信息是足够的, 但是显示以下关系是有益的。还可计算液体体积 (公式 4) 以及液体 (摩尔) 质量因子 α :

$$\alpha = \frac{M_{L1} + M_2}{M_1 + M_2} \quad (12)$$

而且, 基于公式 2, 超额摩尔体积 $\bar{V}^E$ 由 $\bar{V}^E = -m_{12}(V_1^0 + V_2^0)x_1x_2$ 给出。当在 50/50 摩尔%混合物中, 超额摩尔体积为总摩尔体积的 10% 时, m_{12} 将为 ± 0.2 。另外, 如果我们采用 $m_{12} = 0$ 而不是 $m_{12} = \pm 0.2$, 则在最高 T 和最高 x_1 下, x_1 中的最大误差为约 0.3 摩尔%, 并且典型误差等于或小于 0.1 摩尔%。在本发明研究中, 根据 298K 下对 NH_3 (约 47 至 50 摩尔%) 和 [emim][Tf₂N] 混合物的超额摩尔体积测定, $\bar{V}^E = -15 \pm 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 我们估计 m_{12} 为 0.2。

实施例 1

氨在 [bmim] [PF₆] 中的实验溶解度 (TPx) 数据总结于表 1 中。

表 1

NH ₃ (1) + [bmim] [PF ₆] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.4	0.138	37.1 ± 1.4
283.4	0.194	47.1 ± 1.0
283.4	0.259	58.4 ± 0.5
283.4	0.517	86.2 ± 0.4
298.0	0.174	35.1 ± 3.0
298.0	0.272	43.5 ± 1.7
298.0	0.362	55.7 ± 1.1
298.0	0.609	74.0 ± 0.6
298.0	0.796	85.4 ± 0.4
324.6	0.274	29.2 ± 2.5
324.6	0.423	38.9 ± 1.5
324.6	0.583	49.2 ± 1.0
324.6	1.083	68.1 ± 0.6
324.6	1.567	82.8 ± 0.4
347.2	0.345	25.3 ± 2.1
347.2	0.546	33.4 ± 1.3
347.2	0.772	43.1 ± 0.9
347.2	1.492	61.7 ± 0.5
347.2	2.385	79.1 ± 0.4
355.8	0.371	23.9 ± 2.0
355.8	0.585	31.8 ± 1.3
355.8	0.835	41.1 ± 0.9
355.8	1.623	59.6 ± 0.5
355.8	2.700	77.3 ± 0.4
298.6	0.184	34.4 ± 2.9
298.6	0.275	43.4 ± 1.7
298.6	0.372	55.4 ± 1.1

298.6	0.635	73.7 ± 0.6
298.6	0.822	85.3 ± 0.4

实施例 2

氨在[bmim][PF₆]中的实验溶解度(TPx)数据总结于表2中。

表 2

NH ₃ (1) + [bmim][BF ₄] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.2	0.091	20.1 ± 16.5
282.2	0.134	30.3 ± 6.8
282.2	0.187	40.4 ± 3.4
282.2	0.290	58.2 ± 1.4
282.2	0.396	70.9 ± 0.8
282.2	0.497	84.4 ± 0.4
298.4	0.128	17.3 ± 14.2
298.4	0.196	26.6 ± 6.0
298.4	0.272	36.7 ± 3.1
298.4	0.437	54.8 ± 1.3
298.4	0.613	68.3 ± 0.8
298.4	0.818	83.3 ± 0.4
323.6	0.196	12.2 ± 10.1
323.6	0.308	19.9 ± 4.5
323.6	0.432	29.2 ± 2.5
323.6	0.713	47.3 ± 1.2
323.6	1.049	62.2 ± 0.7
323.6	1.535	80.5 ± 0.4
347.5	0.257	8.0 ± 6.6
347.5	0.409	14.0 ± 3.2
347.5	0.582	21.9 ± 1.9
347.5	0.977	39.1 ± 1.0
347.5	1.493	54.2 ± 0.7
347.5	2.375	75.9 ± 0.4
355.1	0.275	6.8 ± 5.6
355.1	0.445	11.7 ± 2.7
355.1	0.629	19.5 ± 1.7
355.1	1.058	36.4 ± 1.0
355.1	1.626	51.6 ± 0.6
355.1	2.570	74.9 ± 0.4
298.6	0.127	17.4 ± 14.3

298.6	0.196	26.7 ± 6.0
298.6	0.271	36.7 ± 3.1
298.6	0.437	54.8 ± 1.3
298.6	0.616	68.3 ± 0.8
298.6	0.807	83.4 ± 0.4

实施例 3

氨在[emim][Tf₂N]中的实验溶解度(TPx)数据总结于表3中。

表 3

NH ₃ (1) + [emim][Tf ₂ N] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.3	0.114	22.0 ± 18.1
283.3	0.222	50.4 ± 4.3
283.3	0.330	63.4 ± 2.3
283.3	0.479	81.1 ± 1.0
283.3	0.606	93.1 ± 0.5
283.3	0.618	94.8 ± 0.4
299.4	0.136	17.1 ± 14.2
299.4	0.287	43.0 ± 3.6
299.4	0.434	56.8 ± 2.1
299.4	0.698	76.8 ± 1.0
299.4	0.969	92.1 ± 0.5
299.4	0.994	94.3 ± 0.4
323.4	0.171	8.9 ± 7.5
323.4	0.379	30.5 ± 2.6
323.4	0.582	44.4 ± 1.6
323.4	1.019	67.3 ± 0.9
323.4	1.711	88.8 ± 0.5
323.4	1.840	92.6 ± 0.4
347.6	0.196	4.5 ± 4.1
347.6	0.457	19.8 ± 1.7
347.6	0.709	32.3 ± 1.2
347.6	1.285	55.8 ± 0.8
347.6	2.488	81.8 ± 0.5
347.6	2.860	88.6 ± 0.4
298.4	0.145	13.7 ± 11.4
298.4	0.288	42.7 ± 3.6
298.4	0.427	57.3 ± 2.1
298.4	0.683	77.2 ± 1.0

298.4	0.940	92.2 ± 0.5
298.4	0.958	94.4 ± 0.4

实施例 4

氨在 [hmim] [Cl] 中的实验溶解度 (TPx) 数据总结于表 4 中。

表 4

NH ₃ (1) + [hmim] [Cl] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.1	0.044	9.5 ± 8.2
283.1	0.094	25.4 ± 3.5
283.1	0.151	36.3 ± 1.9
283.1	0.252	56.2 ± 1.0
283.1	0.415	74.5 ± 0.5
283.1	0.511	83.7 ± 0.4
297.8	0.059	8.6 ± 7.3
297.8	0.133	23.1 ± 3.2
297.8	0.216	33.7 ± 1.8
297.8	0.377	53.7 ± 1.0
297.8	0.647	72.8 ± 0.5
297.8	0.816	82.8 ± 0.4
324.3	0.103	6.0 ± 5.1
324.3	0.198	19.4 ± 2.7
324.3	0.327	29.4 ± 1.6
324.3	0.633	47.9 ± 0.9
324.3	1.186	68.1 ± 0.5
324.3	1.600	79.9 ± 0.4
347.9	0.102	6.5 ± 5.5
347.9	0.246	17.2 ± 2.4
347.9	0.436	25.3 ± 1.3
347.9	0.883	41.9 ± 0.8
347.9	1.727	62.4 ± 0.5
347.9	2.490	75.6 ± 0.4
298.1	0.053	9.0 ± 7.7
298.1	0.111	24.6 ± 3.4
298.1	0.190	34.9 ± 1.8
298.1	0.373	53.6 ± 1.0
298.1	0.649	72.8 ± 0.5
298.1	0.819	82.8 ± 0.4

实施例 5

氨在[emim][CH₃COO]中的实验溶解度(TPx)数据总结于表5中。

表 5

NH ₃ (1) + [emim][CH ₃ COO] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.5	0.321	62.4 ± 1.2
282.5	0.435	74.9 ± 0.8
282.5	0.488	80.2 ± 0.4
282.5	0.525	83.4 ± 0.4
282.5	0.535	84.7 ± 0.4
282.5	0.550	87.7 ± 0.4
298.3	0.470	59.9 ± 2.0
298.3	0.667	73.0 ± 1.2
298.3	0.765	78.8 ± 0.8
298.3	0.820	82.5 ± 0.8
298.3	0.850	83.9 ± 0.8
298.3	0.898	87.1 ± 0.4
324.5	0.792	53.8 ± 4.0
324.5	1.178	68.3 ± 3.2
324.5	1.420	75.0 ± 2.4
324.5	1.568	79.5 ± 1.6
324.5	1.633	81.4 ± 1.6
324.5	1.774	85.2 ± 1.2
348.5	1.098	47.3 ± 6.8
348.5	1.710	62.0 ± 6.0
348.5	2.134	69.4 ± 5.2
348.5	2.423	75.1 ± 4.0
348.5	2.569	77.3 ± 3.6
348.5	2.891	81.9 ± 2.8
298.2	0.463	60.1 ± 2.0
298.2	0.662	73.1 ± 1.2
298.2	0.759	78.9 ± 0.8
298.2	0.818	82.5 ± 0.8
298.2	0.845	83.9 ± 0.8
298.2	0.896	87.1 ± 0.4

实施例 6

氨在[emim][EtOSO₃]中的实验溶解度(TPx)数据总结于表6。

表 6

NH ₃ (1) + [emim][EtOSO ₃] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.7	0.287	53.6 ± 0.9
282.7	0.427	70.7 ± 0.6
282.7	0.517	80.5 ± 0.3
282.7	0.544	83.9 ± 0.2
282.7	0.586	87.5 ± 0.1
297.6	0.418	51.8 ± 1.4
297.6	0.651	69.4 ± 0.9
297.6	0.802	79.8 ± 0.5
297.6	0.855	83.3 ± 0.4
297.6	0.916	87.1 ± 0.2
322.3	0.706	47.7 ± 2.6
322.3	1.166	66.1 ± 1.9
322.3	1.510	77.8 ± 1.2
322.3	1.641	81.8 ± 0.9
322.3	1.771	86.2 ± 0.5
347.5	1.051	42.4 ± 4.4
347.5	1.819	61.3 ± 3.8
347.5	2.500	74.4 ± 2.6
347.5	2.790	79.0 ± 2.1
347.5	3.091	84.4 ± 1.3
372.3	2.461	56.2 ± 6.2
372.3	3.593	69.7 ± 5.1
372.3	4.118	74.7 ± 4.5
372.3	4.777	81.2 ± 3.2
298.1	0.421	51.8 ± 1.4
298.1	0.653	69.4 ± 0.9
298.1	0.812	79.8 ± 0.5
298.1	0.869	83.3 ± 0.4
298.1	0.933	87.1 ± 0.2

实施例 7

氨在[emim][SCN]中的实验溶解度(TPx)数据总结于表7中。

表 7

NH ₃ (1) + [emim] [SCN] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.2	0.244	45.1 ± 0.7
283.2	0.364	65.2 ± 0.5
283.2	0.447	73.1 ± 0.4
283.2	0.502	78.6 ± 0.2
283.2	0.547	81.9 ± 0.2
283.2	0.590	87.6 ± 0.1
298.1	0.307	44.4 ± 0.9
298.1	0.536	64.2 ± 0.7
298.1	0.672	72.3 ± 0.5
298.1	0.747	78.1 ± 0.4
298.1	0.815	81.5 ± 0.3
298.1	0.911	87.4 ± 0.1
322.6	0.535	41.6 ± 1.6
322.6	0.961	61.8 ± 1.4
322.6	1.241	70.4 ± 1.1
322.6	1.420	76.6 ± 0.8
322.6	1.562	80.4 ± 0.6
322.6	1.777	86.9 ± 0.3
348.0	0.840	37.8 ± 2.7
348.0	1.553	58.1 ± 2.6
348.0	2.045	67.3 ± 2.2
348.0	2.419	74.1 ± 1.7
348.0	2.711	78.4 ± 1.4
348.0	3.174	85.8 ± 0.8
372.8	1.149	34.0 ± 4.4
372.8	2.144	54.2 ± 4.1
372.8	2.958	63.3 ± 3.5
372.8	3.576	70.8 ± 3.2
372.8	4.120	75.4 ± 2.8
372.8	5.007	83.9 ± 1.7
298.1	0.314	44.3 ± 0.9
298.1	0.540	64.2 ± 0.7
298.1	0.666	72.4 ± 0.5
298.1	0.772	78.0 ± 0.4
298.1	0.831	81.5 ± 0.3
298.1	0.930	87.4 ± 0.1

实施例 8

氨在乙酸 N,N-二甲基乙醇铵 $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ $[\text{CH}_3\text{COO}]$ 中的实验溶解度 (TPx) 数据总结于表 8 中。

表 8

NH_3 (1) + $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ $[\text{CH}_3\text{COO}]$ (2)		
T / K	P / MPa	$100x_1$ / mol %
283.2	0.136	47.7 ± 3.7
283.2	0.198	62.0 ± 2.4
283.2	0.288	71.6 ± 1.8
283.2	0.316	76.8 ± 1.2
283.2	0.415	81.9 ± 0.8
283.2	0.491	86.5 ± 0.5
298.1	0.163	47.5 ± 3.8
298.1	0.278	61.6 ± 2.4
298.1	0.431	71.3 ± 1.8
298.1	0.500	76.5 ± 1.2
298.1	0.641	81.6 ± 0.8
298.1	0.769	86.4 ± 0.5
322.7	0.277	46.6 ± 4.2
322.7	0.463	60.9 ± 2.3
322.7	0.786	70.4 ± 1.7
322.7	0.980	75.7 ± 1.1
322.7	1.250	80.9 ± 0.7
322.7	1.521	86.0 ± 0.5
348.0	0.433	45.4 ± 4.7
348.0	0.693	60.0 ± 3.1
348.0	1.335	69.1 ± 2.0
348.0	1.680	74.5 ± 1.3
348.0	2.164	79.9 ± 1.0
348.0	2.689	85.3 ± 0.6
372.8	1.994	67.5 ± 2.2
372.8	2.529	73.1 ± 1.3
372.8	3.305	78.5 ± 0.7
372.8	4.249	84.4 ± 0.5
298.1	0.401	71.4 ± 2.0
298.1	0.496	76.5 ± 1.2
298.1	0.637	81.6 ± 0.8
298.1	0.791	86.4 ± 0.5

实施例 9

使用在 “Theoretical performances of various refrigerant-absorbent pairs in a vapor-absorption refrigeration cycle by the use of equations of state” (2005, Applied Energy, 80, 第 383 至 399 页) 中由 Yokozeki 研发的计算机编码, 展开对本发明组合物的吸收循环计算。循环计算中作出的详细假定描述于此参考文献以及 Shiflett 等人的 US 2006/0197053 A1 (具体地讲, 从第 0063 段至 0094 段) 中。采用本发明的 PTx 数据, 确定状态方程的适当二元交互作用参数。在表 9 中, 比较了本发明的循环性能结果以及熟知的氨-水体系性能结果。能效性还被称为性能系数 (COP), 更详细地说明于上述参考文献中。氨-RTIL COP 略低于氨-水体系的 COP。然而, 在此计算中, 将具有显著蒸汽压的水冷凝所需要的精馏器装置所需的额外能耗没有考虑进氨-水情形中。由于所述离子液体具有不可测的蒸汽压, 因此循环中无需精馏器。在实际应用中, 氨 + 离子液体对的循环性能可与使用氨和水的传统吸收循环的循环性能相竞争。附加的有益效果是, 由于吸收剂无需精馏器, 因此循环设备的成本降低了。

表 9 - 热力学吸收循环的比较^{a)}

实施例编号 - 体系 (1) / (2)	f	X _{gen} (质量%)	X _{abs} (质量%)	COP
1 - NH ₃ / [bmim] [PF ₆]	17.27	94.5	89.0	0.575
2 - NH ₃ / [hmim] [Cl]	14.26	93.9	87.3	0.525
3 - NH ₃ / [emim] [Tf ₂ N]	24.57	96.3	92.4	0.589
4 - NH ₃ / [bmim] [BF ₄]	12.98	95.7	88.3	0.557
5 - NH ₃ / [emim] [CH ₃ COO]	12.55	92.3	85.0	0.573
6 - NH ₃ / [emim] [EtOSO ₃]	17.55	95.2	89.8	0.485
7 - NH ₃ / [emim] [SCN]	12.42	92.7	85.3	0.557
8 - NH ₃ / [(CH ₃) ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH] [CH ₃ COO]	7.60	84.1	73.1	0.612

比较对照物 - NH ₃ /水	2.54	59.5	36.1	0.646
----------------------------	------	------	------	-------

* 循环条件: $T(\text{发生器})/T(\text{冷凝器})/T(\text{吸收器})/T(\text{蒸发器}) = 100/40/30/10^{\circ}\text{C}$; f : 质量流率比率 (=溶液/制冷剂); x_{gen} : 在发生器出口处吸收剂质量% (离子液体质量%); x_{abs} : 在吸收器出口处吸收剂质量% (离子液体质量%)。

实施例 10

此实施例示出, 离子液体能够根据压力可逆地可吸收大量氨。图 3 是吸收在离子液体 [emim] [Tf₂N] 中的氨摩尔百分数的图表。在 298K 下, 离子液体在 80kPa (0.08MPa) 下的吸收接近 10 摩尔%。这可转化成约 0.3 毫摩尔每克离子液体的存储容量, 这大大低于前面提及的 25 至 40 毫摩尔每克固体。然而, 如果温度降至 283K, 则 80kPa (0.08 巴) 下的存储容量增加至约 20 摩尔%, 即 0.6 毫摩尔每克离子液体。最重要的是, 如果压力增加, 则大量氨可被储存于离子液体中。例如, 在约 1MPa 压力下, 超过 90 摩尔% 的氨可储存在离子液体中, 即约 25 毫摩尔氨每克离子液体。这与最佳的固体吸附剂完全相当, 并且最重要的是, 吸收/解吸过程是完全可逆的, 不会损失离子液体储存额外氨的容量。而且, 具有较低分子量的其它离子液体诸如 [emim] [乙酸盐] 可达到甚至更大的浓度, 接近 50 毫摩尔氨每克离子液体。此外, 如果温度降至 283K, 接近 0.5MPa (或 5atm) 的压力可获得 25 至 50 毫摩尔氨每克离子液体的相同氨储存容量。最后, 此实施例仅是例证性的。温度和压力 (即低于 283K 的温度) 的其它组合, 在甚至更低的压力下, 诸如 80kPa, 可能达到 25 至 50 毫摩尔氨每克离子液体。