

离子液体在水、乙醇及其混合物中的电导率测定

王方惠 李春喜* 孟洪 王子镐
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 用电导率仪测定了 298.15 K 条件下多种离子液体, 即 1-乙基-3-甲基咪唑溴 ([Emim]Br)、1-丁基-3-甲基咪唑溴 ([Bmim]Br)、1-丁基-3-甲基咪唑氯 ([Bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐 ([Bmim][BF₄])、1-甲基-3-甲基咪唑磷酸二甲酯 ([Mmim][DMP])、1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯 ([Emim][DEP])、1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯 ([Bmim][DBP]) 以及醋酸钾 (KAc) 在水、乙醇及其混合溶剂中的电导率数据。结果表明, 纯室温离子液体的电导率顺序为: [Bmim][BF₄] > [Mmim][DMP] > [Emim][DEP] > [Bmim][DBP], 该顺序与离子液体的黏度成反比。离子液体在水中的电导率的次序大致为 [Emim]Br > [Bmim]Cl ≅ [Bmim]Br > [Bmim][BF₄] > [Mmim][DMP] > [Emim][DEP] > [Bmim][DBP]。离子液体在水中的电导率高于在乙醇中的电导率, 且电导率随浓度的增加均先升高后降低。与醋酸钾相比, 溶剂变化对离子液体电导率的影响要小得多。离子液体 [Mmim][DMP] 和 [Emim][DEP] 能显著提高乙醇水溶液中乙醇的相对挥发度, 且盐析作用 [Mmim][DMP] > [Emim][DEP], 这与在混合溶剂中电导率的大小次序是一致的。

关键词: 离子液体; 电导率; 水; 乙醇

中图分类号: TQ150

引言

离子液体是完全由离子组成的液体, 又称低温 (< 100 °C) 熔盐, 具有导电性高、不挥发、不易燃、热稳定性好并且对许多无机盐和有机物具有良好溶解能力等特性。不仅可以作为绿色溶剂及环境友好催化剂, 广泛应用于各种有机催化反应体系, 而且在分离方面也具有诱人的发展前景, 例如利用离子液体的盐效应进行共沸体系的加盐萃取精馏^[1], 利用离子液体做萃取剂等^[2-3]。离子液体对汽液平衡盐效应的影响程度^[4]以及用于电化学过程的潜力都与其“离子”特性有关。“离子”性质的大小与离子液体的自电离度、在溶剂中的电离度以及离子的溶剂化能力密切相关。而溶液的离子程度可通过溶液的电导性质来反映。因此, 测定含离子液体溶液的电导率性质具有重要的理论意义和实际价值。

本文首先合成了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴 ([Emim]Br)、1-丁基-3-甲基咪唑溴 ([Bmim]Br)、1-丁基-3-甲基咪唑氯 ([Bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪

唑氟硼酸盐 ([Bmim][BF₄])、1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐 ([Mmim][DMP])、1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐 ([Emim][DEP]) 以及 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐 ([Bmim][DBP]), 并对上述离子液体在乙醇、水以及乙醇-水混合溶剂中的电导率进行了测定, 考察了离子液体种类、浓度以及溶剂性质对电导率的影响规律。最后, 对离子液体-乙醇水溶液的电导率和离子液体对乙醇-水二元体系汽液平衡的“盐效应”影响的相互关系作了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: N-甲基咪唑、氯丁烷、溴代正丁烷、溴乙烷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、NaBF₄、丙酮、无水乙醇、无水乙醚、乙酸乙酯, 均为分析纯, 市售。

仪器: NDJ-1 旋转黏度计 (上海地学仪器研究所); R-201 型旋转蒸发仪、DF-101 型恒温加热磁力搅拌器、SHZ-D() 循环水式真空泵 (巩义市英峪予华仪器厂); EC215 数字电导率仪 (北京哈纳科仪科技有限公司)。

1.2 离子液体的制备

烷基咪唑卤代盐的制备通过 N-甲基咪唑与卤

收稿日期: 2006-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (20376004)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: licx@mail.buct.edu.cn

代烷一步合成, $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 则通过 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 与氟硼酸钠在丙酮溶剂中的复分解反应制得, 具体参考文献[5]。烷基咪唑磷酸酯类离子液体的制备参考文献[6]。

1.3 电导率测定

电导率测定采用 Hanna 公司生产的 EC215 数字电导率仪, 四环铂金玻璃抗腐蚀电极, 内含温度传感器和自动温度补偿, 所有测定结果自动校正到 298.15 K 下的数据。

对于四种室温离子液体 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Mmim}][\text{DMP}]$ 、 $[\text{Emim}][\text{DEP}]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{DBP}]$, 分别测定了其水溶液和乙醇溶液在全浓度范围内的电导率数据。测定时, 分别以固定量的纯溶剂或纯离子液体开始, 然后通过逐步增加另一组分质量的方法获得全浓度范围内的电导率曲线。对于室温下为固体的三种离子液体 $[\text{Emim}]\text{Br}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 以及无机盐 KAc , 分别测定了其水溶液以及乙醇溶液在质量摩尔浓度 10 mol/kg 范围内的电导率数据。

2 结果与讨论

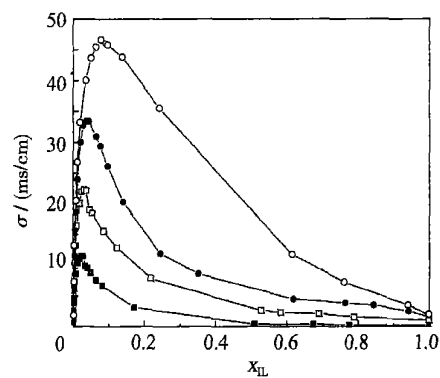
2.1 离子液体在不同溶剂中电导率的变化规律

四种室温离子液体 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Mmim}][\text{DMP}]$ 、 $[\text{Emim}][\text{DEP}]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{DBP}]$ 的水溶液和乙醇溶液在全浓度范围内的电导率数据如图 1 所示。

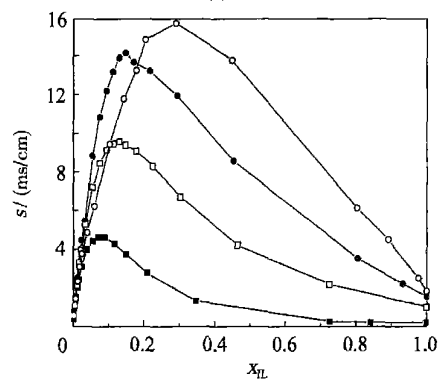
由图 1 可见, 不论在水还是乙醇溶剂中, 溶液的电导率均先随离子液体浓度的增加而升高, 在某浓度下达到极大值后又逐渐降低。水和乙醇溶剂的电导率极低, 但其介电常数较高, 从而为离子液体的电离提供了良好的环境。在低浓度区域, 液体的黏度很低, 离子液体的电离度也较高, 因此离子浓度和电导率均随离子液体浓度的增加而升高。而在高浓度区域, 随着溶质浓度的增加, 离子液体的电离度降低, 溶液的黏度增大, 离子的迁移速度降低, 电导率逐渐减小, 直至降低到纯离子液体的电导率为止。纯离子液体的高黏度和离子高度缔合^[6]是其电导率低的主要原因。

在 298.15 K 时纯离子液体的电导率大小次序为 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4] > [\text{Mmim}][\text{DMP}] > [\text{Emim}][\text{DEP}] \gg [\text{Bmim}][\text{DBP}]$ 。这与上述离子液体的黏度大小成反比, 另一方面, 也与阴离子的体积和质量变化趋势有关, 即 $[\text{BF}_4]^- < [\text{DMP}]^- < [\text{DEP}]^- < [\text{DBP}]^-$,

因为离子直径和质量越大, 其迁移速度越慢, 电导率越低。可见, 离子液体的黏度高和离子尺寸大是导致其电导率不高的主要原因。对于相同浓度的离子液体水溶液和乙醇溶液, 其电导率也与该次序基本符合。



(a) 水溶液



(b) 乙醇溶液

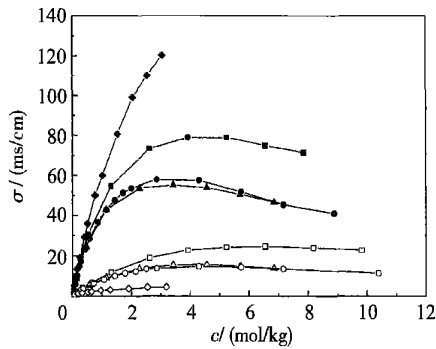
— $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$; — $[\text{Mmim}][\text{DMP}]$; — $[\text{Emim}][\text{DEP}]$;
— $[\text{Bmim}][\text{DBP}]$

图 1 298.15 K 下离子液体水或乙醇溶液的电导率与浓度(摩尔分数 x_{IL})的关系

Fig. 1 Plots of conductivity vs. concentration for aqueous (a) or ethanol (b) solutions of ionic liquids at 298.15 K

对于室温下为固体的三种离子液体 $[\text{Emim}]\text{Br}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 以及无机盐 KAc , 其水溶液以及乙醇溶液在质量摩尔浓度 10 mol/kg 范围内的电导率数据如图 2 所示。

图 2 结果表明, 三种常温离子液体 $[\text{Emim}]\text{Br}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Br}$ 和 KAc 在水中的电导率均高于同浓度下在乙醇中的电导率。这主要是由于水的介电常数高于乙醇所致。而且, 与普通电解质 KAc 相比, 溶剂种类对离子液体电导率的影响要小得多。例如, 在任意浓度下, KAc 水溶液的电导率最高, 而其乙醇溶液的电导率却最低。在所考察的浓度范围内, 离子液体在水中的电导率是在乙醇中的 2~5



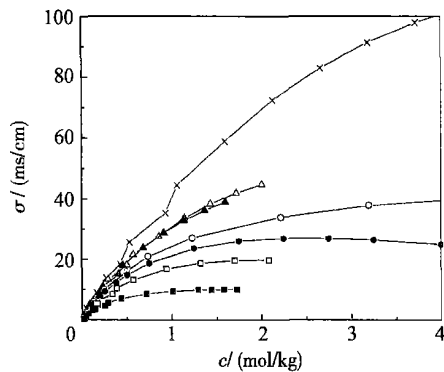
水溶剂：—[Emim]Br；—[Bmim]Cl；—[Bmim]Br；—KAc
乙醇溶剂：—[Emim]Br；—[Bmim]Cl；—[Bmim]Br；—KAc

图 2 在 298.15 K 下常温离子液体和 KAc 在水和乙醇溶剂中的电导率

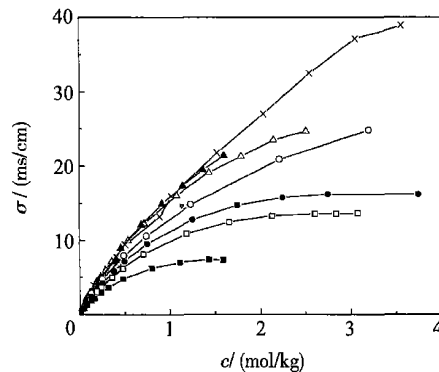
Fig. 2 Plots of conductivity vs. concentration for ambient temperature ionic liquids and KAc in water and ethanol solutions at 298.15 K

倍,但 KAc 水溶液的电导率却是乙醇溶液的 50 ~ 100 倍。这种差别很可能与离子的溶剂化能变化大小有关。对于简单电解质 KAc,离子的溶剂化能主要源于离子与溶剂分子之间的静电-偶极作用;而对于离子液体,由于离子的体积大且有有机基团,因此离子的溶剂化能同时取决于离子与溶剂分子之间的静电-偶极作用和色散作用。当离子液体的溶剂从水变为乙醇时,尽管离子-偶极静电作用能有所降低,但色散作用能却有所提高,因此,离子的溶剂化能变化较小。而离子溶剂化能的大小又决定着离子液体在溶剂中“离子对”的多寡,离子的迁移速度和电导率的大小。

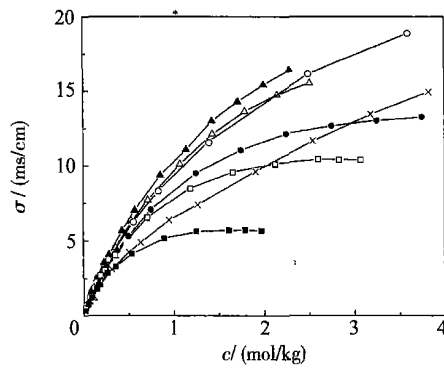
为了考察溶剂变化对离子液体电导率的影响,分别测定了不同浓度的离子液体在乙醇含量分别为 10%,50%,80%和 99.7%的乙醇-水混合溶剂中的电导率数据,结果如图 3 所示。



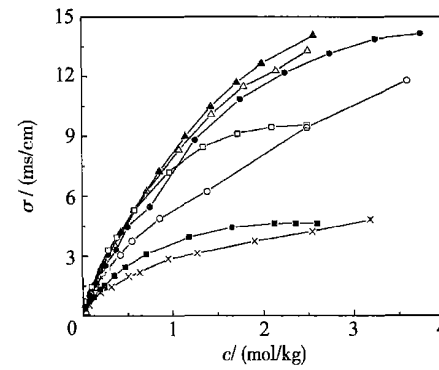
(a) 90% 水 - 10% 乙醇



(b) 50% 水 - 50% 乙醇



(c) 20% 水 - 80% 乙醇



(d) 无水乙醇

×—KAc；—[Bmim]Cl；—[Bmim]Br；—[Bmim][BF₄]；—[Mmim][DMP]；—[Emim][DEP]；—[Bmim][DBP]

图 3 在 298.15 K 下离子液体和 KAc 在不同组成的水-乙醇混合溶剂中的电导率

Fig. 3 Plots of conductivity vs. concentration for ionic liquids in different water-ethanol mixtures at 298.15 K

图 3 的结果表明,离子液体电导率随溶剂组成的变化规律取决于离子液体的本性。例如,由简单阴离子组成的离子液体 [Bmim]Cl 和 [Bmim]Br,其

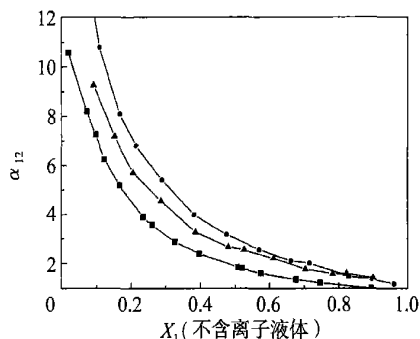
电导率大小相当,在乙醇-水的全组成范围内均最高,且普遍大于同浓度下磷酸酯类离子液体的电导率。而对于磷酸酯类离子液体的电导率,在乙醇-水

的全组成范围内均服从 $[Mmim][DMP] > [Emim][DEP] > [Bmim][DBP]$, 这与其阴阳离子均依次增大有关。与醋酸钾相比, 离子液体在水含量较低的乙醇溶液中仍然具有较高的电导率, 表现其离子特性; 而 KAc 的电导率急剧下降, 直至在无乙醇中低于所有离子液体的电导率, 说明这时 KAc 主要以分子或中性离子对的形式存在。

2.2 离子液体对乙醇-水体系汽液平衡的影响与电导率的关系

加盐萃取精馏是化工过程广泛采用的一种特殊精馏技术, 主要用于分离共沸或相对挥发度较低的液体混合物。对于乙醇水溶液的分离, 一般采用 KAc 或 $CaCl_2$ 为盐析剂并以甘油或乙二醇为萃取剂。其中, 盐析剂离子的优先溶剂化以及多元醇萃取剂对水的特殊亲和力使得乙醇的相对挥发度提高, 共沸现象消失, 从而提高了乙醇与水的分离效果。而水溶性离子液体同时兼具盐析剂和萃取剂的双重作用, 可望用于共沸体系的特殊精馏过程。因此, 研究离子液体对汽液平衡的影响具有重要的意义。

赵瑾等人^[4, 7-8]测定了几种离子液体对乙醇和水蒸汽压的影响, 以及对乙醇水溶液中乙醇相对挥发度的影响, 图 4 为离子液体的质量分数为 20% 时, $[Mmim][DMP]$ 和 $[Emim][DEP]$ 对乙醇相对挥发度的影响。由图可见, 这两种离子液体对乙醇相对挥发度的影响程度为 $[Mmim][DMP] > [Emim][DEP]$, 这与乙醇水溶液中离子液体的电导率的大小次序一致。因此, 在混合溶剂中, 离子液体的电导



— $[Mmim][DMP]$; - - $[Emim][DEP]$; — 不含离子液体

图 4 含质量分数为 20% 离子液体 $[Mmim][DMP]$ 或 $[Emim][DEP]$ 的乙醇-水溶液中乙醇的相对挥发度

12

Fig. 4 Relative volatility of ethanol to water α_{12} for ethanol-water systems containing about 20% of $[Mmim][DMP]$ or $[Emim][DEP]$

率的相对大小可以反映离子液体的电离程度及其盐效应的发挥程度。

3 结论

(1) 离子液体在水及乙醇溶剂中的电导率随浓度的变化趋势相似, 即先随浓度的增加而升高, 达到极值后又逐渐降低。溶剂变化对离子液体电导率的影响比对一般无机盐电导率的影响要小得多。

(2) 纯离子液体的电导率较低, 这与其黏度高、阴阳离子体积大和离子的迁移速度慢有关。

(3) 离子液体能显著降低水和乙醇的蒸汽压, 但程度和趋势不同。磷酸酯类离子液体能够显著提高乙醇对水的相对挥发度, 其影响程度次序为 $[Mmim][DMP] > [Emim][DEP]$, 与离子液体在混合溶剂中的电导率次序一致。

参 考 文 献

- [1] Zakariya R A, Zhao Jin, Li Chur-xi, *et al.* Determination of vapor pressures for binary and ternary mixtures containing ionic liquid 1-propyl-3-methylimidazolium bromide[J]. Chinese J of Chemical Engineering, 2005, 16(6): 791 - 795.
- [2] 张景涛, 朴香兰, 朱慎林. 离子液体及其在萃取中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2001, 12: 16 - 19.
- [3] Wu C T, Marsh K N, Deev A V, *et al.* Liquid-liquid equilibria of room temperature ionic liquids and butan-1-ol[J]. J Chem Eng Data, 2003, 48(3): 486 - 491.
- [4] Zhao Jin, Dong Cong-cong, Li Chur-xi, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 242(2): 147 - 153.
- [5] Rika H, Yasuhiko I. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 105: 221 - 227.
- [6] 蒋小川, 于春影, 李春喜, 等. 磷酸酯类离子液体的制备与应用[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(1): 5 - 7.
- [7] Zhao Jin, Li Chur-xi, Wang Z-hao. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 247: 190 - 198.
- [8] Zhao Jin, Li Chur-xi, Meng Hong, *et al.* Vapor pressure measurement for methanol-ethanol and ethanol-water mixture containing a phosphoric ionic liquid[J]. J Chem Eng Data, 2006, 51(5): 1755 - 1760.

Determination of conductivity of ionic liquids in water or ethanol and their mixtures

WANG Fang-hui LI Chun-xi MENG Hong WANG Zi-hao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Electrical conductivity data for ionic liquids (ILs) and potassium acetate in water, ethanol and mixtures thereof at 298.15 K were determined using a digital conductivity meter. The ionic liquids studied include 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide ([Emim]Br), 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide ([Bmim]Br), 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride ([Bmim]Cl), 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([Bmim][BF₄]), 1-methyl-3-methyl imidazolium dimethyl phosphate ([Mmim][DMP]), 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate ([Emim][DEP]) and 1-butyl-3-methyl imidazolium dibutyl phosphate ([Bmim][DBP]). The results show that the conductivity of ILs in water follows the order [Emim]Br > [Bmim]Cl ≅ [Bmim]Br > [Bmim][BF₄] > [Mmim][DMP] > [Emim][DEP] > [Bmim][DBP], which is inversely proportional to their viscosity. The conductivity initially increased and then decreased as the concentration of ILs increased. For a given ionic liquid, the conductivity in water is higher than that in ethanol. However, compared to potassium acetate, the variation in conductivity of ILs with change of solvent is much smaller. Furthermore, alkylimidazolium phosphate ILs can increase the volatility of ethanol relative to that of water in ethanol-water mixture. The salting-out effect of ILs in ethanol-water systems follows the order [Mmim][DMP] > [Emim][DEP], which is consistent with their relative conductivities in this solvent system.

Key words: ionic liquids; electrical conductivity; water; ethanol

(上接第 12 页)

Dodecylbenzene synthesis by the alkylation of benzene with 1-dodecene over mesoporous zeolites

LI Juan¹ YAN Shi-cheng² LI Jian-wei¹ CHEN Biao-hua¹ DENG Wei¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132000, China)

Abstract: The catalytic performance of MCM-22, phosphorus-doped MCM-22 (0.5 %P) and MCM-22 (1.5 %P) mesoporous zeolites in the alkylation of benzene with 1-dodecene was experimentally evaluated using a batch reactor under the following conditions: 50 - 70 °C, benzene/1-dodecene molar ratio 8 and atmospheric pressure. Combining these results with NH₃-TPD, XRD and BET data, the influence of the physicochemical properties of the zeolites on their catalytic performance was investigated. The results showed: (1) all three zeolites possess both weak and strong acid sites, and the amount of strong acid sites is sufficient to increase both the zeolite activity and the selectivity to 2-linear alkylbenzenes (2-LAB); (2) the selectivity to 2-LAB was enhanced by increasing P content in the zeolite, but large P content resulted in decreased conversion of 1-dodecene, and therefore intermediate P content is most effective; (3) MCM-22(0.5 %P) had the best catalytic performance in dodecylbenzene synthesis of the three zeolites investigated, with conversion of 1-dodecene reaching 34%, and selectivity of 2-LAB was above 60% under 70 °C.

Key words: benzene; 1-dodecene; zeolite; alkylation