

室温离子液体混合物的相平衡研究进展^{*}

张虎成 王键吉^{**} 轩小鹏 赵 扬 卓克垒

(河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007)

摘 要 室温离子液体混合物的相平衡数据是设计和优化涉及离子液体的化学反应与分离工程的重要基础。本文综述了近年来室温离子液体混合物,特别是室温离子液体+有机物体系的气-液平衡、液-液平衡和固-液平衡的研究进展,总结了这些混合物相行为的基本热力学规律以及对萃取分离工程的指导作用。

关键词 离子液体 相平衡 热力学 混合物

中图分类号: O642.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2006)05-0670-10

Progress in Phase Equilibrium Studies of Mixtures Containing Ionic Liquid

Zhang Hucheng Wang Jianji^{**} Xuan Xiaopeng Zhao Yang Zhuo Kelei

(School of Chemistry & Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract The data of phase equilibria for mixtures containing room temperature ionic liquid is important basis for the design and optimization of chemical reactions and separation processes involving ionic liquids. In this paper, the recent progress in the studies of vapor-liquid, liquid-liquid and liquid-solid equilibria is reviewed for ionic liquid + organic molecular solvent systems. The basic thermodynamic regularity for phase behavior of such mixtures and its applications in extraction and separation processes are highlighted.

Key words ionic liquids; phase equilibrium; thermodynamics; mixtures

1 引 言

室温离子液体是指完全由离子组成并在 100 以下呈液态的有机盐。与传统的分子液态物质相比,离子液体具有下列独特的、不可比拟的优点:(1)不挥发、不可燃、毒性小、可循环利用;(2)熔点低、液程宽、热容高;(3)化学稳定性好、热稳定性高、电导率高、电化学窗口宽;(4)对无机物和有机物具有较强的选择溶解能力,且易与其它物质分离;(5)通过对阴、阳离子的合理设计,可以在较大的范围内调控离子液体的物理化学性能,以满足不同的应用。因此,室温离子液体是一类比较理想的绿色可设计溶剂,已受到产业界和学术界的高度重视,并在化学反应、催化合成、电化学、选择性分离、生物质转化、生命科学、功能材料等领域展示了广阔的应用前景,成

为多学科交叉的、最活跃的前沿课题之一^[1-4]。

在构成离子液体的阴、阳离子中,研究较多的是含氮、硫、磷的阳离子,如烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基铈离子、*N*-烷基吡啶离子和 1,3-二烷基咪唑阳离子等。相比之下,常见阴离子的种类更多,主要包括卤素离子、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{AsF}_6]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 和 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 等。在上述离子液体中,基于 1,3-二烷基咪唑阳离子的离子液体是近年来研究的热点。这类离子液体的化学结构如图 1 所示,当 R_1 为甲基时,通常将其表示为 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$,其中 n 是 R_2 烷基链上碳原子的数目。

化学热力学作为许多领域中不可缺少的重要工具,形成了一整套行之有效的处理体系物理化学性质的理论和方法。基于丰富的科学及工程方面的基础物理化学数据,化学热力学能够计算体系的热力

收稿: 2005 年 12 月, 收修改稿: 2006 年 2 月

^{*} 国家自然科学基金 (No. 20273019, 20573034) 和河南省高校新世纪优秀人才支持计划项目资助

^{**} 通讯联系人 e-mail: jwang@henannu.edu.cn

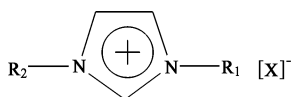


图 1 咪唑类离子液体的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of 1,3-dialkylimidazolium salt

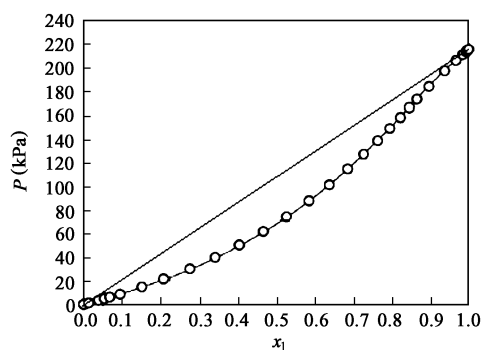
学函数,建立体系的热力学模型,在广泛的组成范围内解释和预测体系的热力学特性,进而获得具有高度普遍性、完备性、可靠性和实用性的热力学规律,在指导科学研究和生产实践过程中发挥着不可替代的作用。可以期望,根据化学热力学原理研究离子液体及其混合物的物理和化学性质,将能够阐明离子液体的阳离子结构、取代基类型、阴离子种类与其热力学性质之间的联系,明确离子液体用于溶剂和软材料设计的化学原理,并为离子液体的开发、应用和绿色化工过程奠定实验和理论基础。例如,当离子液体用于化学反应或分离过程时,首先需要考虑的基本问题是反应物、产物和待分离物在离子液体中的溶解度以及体系的相行为。因此,系统测定可靠的相平衡数据,阐明体系的热力学性质,就成为迫切需要解决的基本问题。鉴于此,本文综述了近年来咪唑类离子液体 + 有机物体系的气-液平衡、液-液平衡和固-液平衡的研究进展,总结了这些混合物相行为的基本热力学规律以及对萃取分离过程的指导作用。

2 离子液体 + 有机物体系的气-液平衡

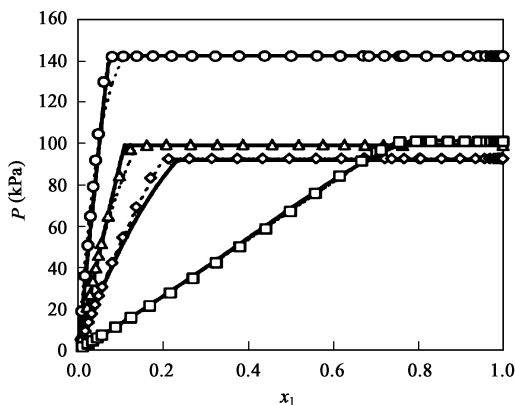
2.1 气-液平衡相图

利用离子液体 + 有机物体系的气-液平衡数据,可以计算有机物在离子液体中的活度系数,分析组分结构和混合物的组成对离子液体-有机物相互作用的影响,定量表征有机物的挥发性以及气态有机物在离子液体中的溶解度,建立含离子液体混合物的热力学模型,指导分离操作中溶剂的选择和优化。鉴于这些原因,人们已比较系统地研究了一些离子液体 + 有机物体系的气-液平衡。所研究的体系包括:低沸点的有机物(如环己烷、环己烯、低级脂肪醇、丙酮、苯、甲苯等)与离子液体([C₄mim][BF₄], [C₆mim][Cl], [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N]以及 [C₄mim][(CF₃SO₂)₂N]等)构成的二元混合物;蒸汽压较低的有机物(如壬醛、4-甲基苯甲醛、2-壬酮、4-苯基-2-丁酮等)与离子液体构成的二元体系^[5];以及含有离子液体的三元混合物^[6](如 2-丙醇 + 水 + [C₄mim][(CF₃SO₂)₂N], 丙酮 + 水 +

[C₂mim][(CF₃SO₂)₂N], 2-丙醇 + 丙酮 + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N])。从总体上看,离子液体 + 有机物的气-液平衡一般均表现出非理想混合物的行为。作为示例,图 2 表示了对 Raoult 定律产生负偏差的丙酮 + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N]混合物的蒸气压-组成(*p*-*x*)图。

图 2 丙酮(1) + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N](2)混合物在 353.15 K 的蒸气压-组成图^[6]Fig. 2 Vapor pressure-composition curve for acetone (1) + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N] (2) mixtures at 353.15 K^[6]

根据烷烃 + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N]混合物的 *p*-*x* 图^[7](见图 3),可以看到烷烃在[C₂mim][(CF₃SO₂)₂N]离子液体中的溶解度具有如下顺序:己烷 < 环己烷 < 环己烯 < 苯,即烷烃的不饱和程度愈高,在离子液体中的溶解度就愈大。显然这是由于不饱和烃与离子液体之间具有较强静电相互作用的缘故。相比之下,苯的不饱和程度最高,因而苯与离子液体之间的静电作用最强,导致了苯在该离子液体中具有最大

图 3 353.15 K, 烷烃(1) + [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N](2)混合物的 *p*-*x* 图: 己烷, 环己烷, 环己烯, 苯^[7]Fig. 3 Vapor-liquid equilibrium curve for mixtures of [C₂mim][(CF₃SO₂)₂N] (2) + alkane (1) hexane, cyclohexane, cyclohexene, benzene^[7]

的混溶区域。因此,可利用 $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, 通过液-液萃取操作,实现苯与其它烷烃的选择性分离。

2.2 有机物在离子液体中的活度系数

在一定温度和压力下,若有机物在离子液体中的浓度为 x_1 ,当气液两相达平衡时,体系的蒸气压(即有机物的蒸气压)为 p_1 ,有机物在纯态时的蒸气压为 p_1^* ,依据 Raoult 定律:

$$p_1 = \gamma_1 x_1 p_1^* \quad (1)$$

即可得到有机物在离子液体中的活度系数 γ_1 。若 $\gamma_1 > 1$,体系对 Raoult 定律差生正偏差,反之,则产生负偏差。利用非电解质溶液的热力学模型(如 Wilson, UNIQUAC 或 NRTL 方程),可由低浓度一端的活度系数求得整个浓度范围内的活度系数,从而利用上式在整个组成范围内很好地模拟离子液体 + 有机物的二元和三元体系的气液平衡行为^[5,6]。

混合物中有机物的活度系数与体系的组成有关,但是基于 Henry 定律获得的无限稀释活度系数(γ_1^∞)却是一个与体系组成无关且能反映溶质-溶剂相互作用规律的物理量。比其它可实验测定的无限稀释时的物理量具有更广阔的应用范围,利用可以分析溶质在溶液中的溶剂化状况,确定稀溶液的平衡组成,预测混合物的互溶性,验证和发展现代溶液理论,是化学工程中精馏设计和优化的重要依据,已被广泛地用于指导萃取、蒸馏、化学分离、环境治理等诸多领域的实践活动。

在一定温度和压力下, Henry 常数可以表示为:

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{p_1}{x_1} = p_1^* \gamma_1^\infty \quad (2)$$

即在较低的溶质蒸气压条件下,溶液中溶质的溶解度与其蒸气压之间存在着线性关系,可由压力趋于零条件下的直线斜率获得 γ_1^∞ 或 k_1 。实际上, k_1 和 γ_1^∞ 是低蒸气压下溶质溶解度的直接反映,它们的数值愈小,溶质的溶解度就愈大。因此,利用 γ_1^∞ 或 k_1 可以比较有机物与离子液体的混溶程度。

在 298 K, 水在下述离子液体中的 k_1 和 γ_1^∞ 值分别具有如下顺序:

$$\begin{aligned} k_1([\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4], 0.055) &< \\ k_1([\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6], 0.17) &< \\ k_1([\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6], 0.20) &< \\ \gamma_1^\infty([\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4], 1.76) &< \\ \gamma_1^\infty([\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6], 5.36) &< \\ \gamma_1^\infty([\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6], 6.51) &< \end{aligned}$$

显然,水在 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ 中的溶解度要比在 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中大近 4 倍,并且随着咪唑环上烷基链的增长,水的溶解度逐渐降低。虽然水在这些离子液体中的 k_1 和 γ_1^∞ 值较小,但却与它在醇和醛中的数值相近,这进一步支持了离子液体与短链醇极性相似的结论。

图 4 表示出具有不同碳原子数的醇、芳烃和烷烃在 $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 和 $[\text{C}_2\text{mmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 离子液体中的无限稀释活度系数^[8]。从图可以看出,强极性的醇具有最小的 γ_1^∞ 值,说明醇在离子液体中的溶解度很大甚至可以完全互溶;非极性的、可极化的芳烃具有较高的 γ_1^∞ 值,在离子液体中表现出了较小的溶解度。相比之下,具有弱极化能力的饱和烃具有最大的 γ_1^∞ 值,因而这些烷烃在离子液体中的溶解度很小甚至几乎不溶。由于烷基链的增长导致有机物的非极性增强,所以 γ_1^∞ 值总是随着有机物分子烷基链的增长而增大。须指出的是,离子液体咪唑环 C2 原子上的氢原子被甲基取代后,对有机物的 γ_1^∞ 值几乎没有影响。

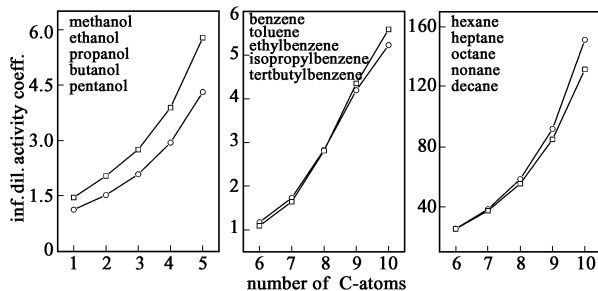


图 4 脂肪醇、芳烃和烷烃在 $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ () 和 $[\text{C}_2\text{mmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ () 中的极限活度系数^[8]

Fig. 4 Limiting activity coefficients of organic compounds in $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ () and $[\text{C}_2\text{mmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ()^[8]

2.3 离子液体对有机物的选择性分离

在一定温度和压力下,稀溶液中的溶质 i 在两相中分配达到平衡时,若它在 相和 相中的浓度分别为 x_i 和 x_i' ,则分配系数可表示为:

$$K_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{x_i}{x_i'} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{c_i}{c_i'} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i'} \quad (3)$$

式中 x_i 和 γ_i 分别表示溶质 i 的摩尔分数和活度系数。据此所测定的 K_i 数据不仅可以用来指导液-液萃取分离,而且还可以表征溶质的疏水性或亲水性^[9]。

298 K 时,水在辛醇中的溶解度较大,其摩尔分

数可达到 0.275,而辛醇在水中达到饱和时,其摩尔分数仅为 7.5×10^{-5} 。咪唑类离子液体在辛醇-水体系中的分配系数数据表明^[10]:

(1) 当阳离子为 $[C_4mim]^+$ 、阴离子为 BF_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 时,离子液体具有较低的 K 值 (~ 0.0033),说明这些离子液体都具有很强的亲水性,能与水完全互溶;而阴离子为 PF_6^- 的离子液体的 $K=0.022$,阴离子为 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 的离子液体的 $K=0.11-0.62$,表现出了一定程度的疏水性。

(2) K 值随着阳离子咪唑环上烷基链的增长而增大,这与离子液体在醇中的溶解度随咪唑环上烷基链的增长而增大是一致的。

(3) 用甲基取代咪唑环上的 C2 氢原子,对 K 值没有明显的影响。

(4) 对 $[C_4mim][(CF_3SO_2)_2N]$ 离子液体研究发现, K 值随着水相中离子液体含量的增加而线性增加。然而对含其它阴离子的离子液体,尚未观察到 K 值的浓度依赖性。

若在离子液体中溶有溶质 i 和 j ,且假定 相为气相, 相为离子液体相。当溶质 i 和 j 的分压趋于零时,则气相中溶质的活度系数之间符合 $\gamma_i^\infty = \gamma_j^\infty = 1$,由此可以得到这两种溶质在离子液体中分配系数的比值为

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \frac{\gamma_j^\infty}{\gamma_i^\infty} \quad (4)$$

S_{ij} 称为选择比,是离子液体对混合物中 i 组分选择性分离能力的量度。根据离子液体对有机物的选择比,可以为物质的选择性分离设计适当的介质。例如,在 298 K,正己烷和苯在不同离子液体中的选择比具有如下顺序^[11]: $S_{ij}([C_8mim][Cl], 8.7) < S_{ij}([C_4mim][(CF_3SO_2)_2N], 16.7) < S_{ij}([C_2mim][(CF_3SO_2)_2N], 24.2) < S_{ij}([C_4mim][NC_2H_5OSO_3], 41.4)$,表明利用 $[C_4mim][NC_2H_5OSO_3]$ 离子液体可以很好地实现正己烷和苯的分离。

2.4 过量热力学函数

过量摩尔热力学函数是实际混合摩尔热力学函数与理想混合摩尔热力学函数的差值,它反映了实际混合物与理想行为的偏差。在无限稀释情况下,混合体系的过量摩尔 Gibbs 自由能可以表示为:

$$G_n^E = \sum_{i=1}^n x_i RT \ln \gamma_i \quad (5)$$

由此可以获得体系中有机的偏摩尔过量 Gibbs 自由能为:

$$G_1^E = RT \ln \gamma_1 \quad (6)$$

在不同温度下,有机物在离子液体中的 γ_1 与温度 T 之间符合如下关系:

$$\ln \gamma_1 = a + \frac{b}{T} \quad (7)$$

依据上述关系和 Gibbs-Helmholtz 方程,即可获得无限稀释溶液中有机的过量偏摩尔焓 H_1^E ,进而得到无限稀释条件下有机物的过量偏摩尔焓 S_1^E 和过量偏摩尔恒压热容 $C_{p,1}^E$:

$$H_1^E = R \left[\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial (1/T)} \right]_p \quad (8)$$

$$S_1^E = -R \left[\ln \gamma_1 + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right) \right]_p \quad (9)$$

$$C_{p,1}^E = \left[\frac{\partial H_1^E}{\partial T} \right]_p \quad (10)$$

由 γ_1 及其温度关系所得到的这些过量热力学函数的结果均与量热实验结果较好地吻合^[12]。若能进一步测得 γ_1 与压力的函数关系,还能得到有机物在离子液体中的过量偏摩尔体积和过量偏摩尔内能。这些过量热力学函数的数据,为认识离子液体的化学结构与混合物性质之间的关系提供了热力学基础。

3 离子液体 + 有机物体系的液-液平衡

3.1 液-液平衡相图

近年来,关于离子液体混合物液-液相平衡的研究主要包括:离子液体(如 $[C_4mim][PF_6]$ 、 $[C_4mim][BF_4]$ 、 $[C_2mim][(CF_3SO_2)_2N]$ 、 $[C_4mim][CF_3SO_3]$ 等) + 水、脂肪醇、多元醇、醚、芳香烃、烷烃、烯烃、氯代烃等二元混合物^[13,14];以及离子液体(如 $[C_2mim][(CF_3SO_2)_2N]$ 和 $[C_8mim][PF_6]$) + 水 + 醇,离子液体 + 水 + 无机盐,离子液体(如 $[C_8mim][Cl]$) + 乙醇 + 叔戊基乙基醚,离子液体(如 $[C_4mim][BF_4]$) + 水 + 非离子表面活性剂,离子液体(如 $[C_2mim][PF_6]$ 和 $[C_4mim][I_3]$) + 苯 + 烷烃等三元混合物^[15-17]。除咪唑类离子液体之外,其它类型的离子液体 + 有机物体系的液-液平衡相图也有报道^[18,19]。

离子液体 + 脂肪醇的液-液平衡体系属于典型的具有最高临界溶解温度(UCST)的部分互溶双液系,并且在部分互溶区域内,脂肪醇相中仅含少量的离子液体,而离子液体相则含有较多的脂肪醇^[20](图 5)。离子液体和脂肪醇的结构及混合物的组成对体系相行为的影响主要表现在以下几个方面^[20-22]。

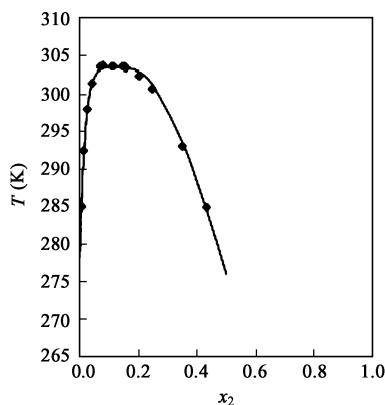


图 5 乙醇 (1) + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ (2) 混合物的液-液平衡相图^[20]

Fig. 5 Liquid-liquid equilibrium diagram for ethanol (1) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ (2) mixtures^[20]

(1) 对伯醇或仲醇与咪唑类离子液体构成的二元混合物,其 UCST 通常随着脂肪醇烷基链的增长而升高。表明脂肪醇的疏水性愈强,混合物的 UCST 就愈高,相应地脂肪醇在离子液体中的溶解度就愈小。这是由于脂肪醇烷基链的增长削弱了醇分子与离子液体之间的氢键、偶极和库仑相互作用的缘故。

(2) 脂肪醇烷基链的变化程度几乎不影响液-液平衡体系的 UCST,也不影响离子液体在脂肪醇中的溶解度,但是却能显著地影响脂肪醇在离子液体中的溶解度。在 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 分别与正丁醇、2-丁醇、异丁醇和叔丁醇构成的二元混合物的部分互溶区域内,富离子液体相的相转变温度随脂肪醇烷基链支化程度的提高而降低,说明在一定温度下,支链醇在离子液体中的溶解度大于直链醇,叔丁醇的溶解度最大。Kamlet-Taft 的参数是化合物作为氢键接受体能力的一种量度。丁醇的参数具有如下顺序: 0.45(正丁醇) ~ 0.45(异丁醇) < 0.51(2-丁醇) < 0.57(叔丁醇)。因此,这种支化效应可以认为是作为较强氢键给予体的咪唑阳离子与碱性较强的支链醇发生更加有效的氢键相互作用的结果。

(3) 随着 1-烷基-3-甲基咪唑阳离子上烷基链的增长,离子液体与脂肪醇构成的二元混合物的 UCST 显著降低,即离子液体与脂肪醇的互溶程度显著增强,这种现象可能是由于咪唑阳离子与脂肪醇的烷基链之间 van der Waals 相互作用增强的缘故。

(4) 若阳离子咪唑环上的 C2 氢原子被甲基取代,则引起离子液体与脂肪醇互溶程度的显著变化。当离子液体 $[\text{C}_3\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 阳离子咪唑环上的 C2 氢原子被甲基取代后,混合物的 UCST 明显提

高。咪唑环上的 C2 氢原子比其它氢原子具有更强的酸性,因而它与醇羟基之间的氢键作用最强。该氢原子被甲基取代后,破坏了这种氢键作用,从而导致离子液体-脂肪醇之间相互溶解度的显著降低。这说明醇羟基与咪唑环上酸性氢原子之间的氢键作用对混合物的相行为起着重要的作用。

(5) 就相同的咪唑阳离子而言,阴离子性质的变化对离子液体-脂肪醇体系的相行为也有很大的影响。实验结果表明,室温下 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 与短链醇可形成完全互溶的体系;正十二烷醇是能与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 形成部分互溶双液系的烷基链最短的脂肪醇,而该脂肪醇却能与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ 完全互溶; $[\text{C}_4\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 均可与正丁醇形成部分互溶双液系,并且它们的 UCST 依次升高。综合这些实验事实可以认为,阴离子与脂肪醇之间的亲和力具有如下顺序: $[\text{N}(\text{CN})_2]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^-$ 。显然,阴离子与脂肪醇之间的氢键作用也是决定两者互溶性和 UCST 值的重要因素,增强阴离子的接受氢键能力,有利于两者互溶性的增强和 UCST 的降低。虽然改变阴离子是调节离子液体-脂肪醇互溶性的最容易的方法之一,但是,当咪唑阳离子与脂肪醇之间的 van der Waals 作用增强时,可以削弱阴离子与脂肪醇之间的氢键效应。因此,当醇分子的烷基链增长时,阴离子对体系混溶性的影响减弱。

除上述具有 UCST 的液-液平衡体系外,具有最低临界溶解温度(LCST)的液-液平衡体系也有报道。图 6 所示的 $[\text{C}_m\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}] + \text{CHCl}_3$ 体系就是一例^[23],其中 m 为咪唑阳离子上烷基链的平均链长(4 $\leq m \leq 5$)。该相图包含一个 LCST_2 ,以及由 LCST_1 和 UCST 构成的封闭溶度曲线,这些临界溶解温度之间具有如下顺序: $\text{LCST}_1 < \text{UCST} < \text{LCST}_2$ 。这类相图的显著特点是,当温度变化时可以观察到两种独特的相分离现象。当温度降至足够低时,体系可以重新恢复到均相状态。尤其是当热力学条件改变时,混合物的 LCST_2 和 UCST 可以重合在一起,形成漏斗形状的相图。图 6 表明 m 从 4.34 变化到 4.30 时,即可诱导产生 LCST_2 和 UCST 的重合,导致体系的部分互溶区域增大。

3.2 液-液相分离的热力学解释

发生相分离的本质在于同种组分之间比不同组分之间具有更强的引力相互作用,而这样的相互作

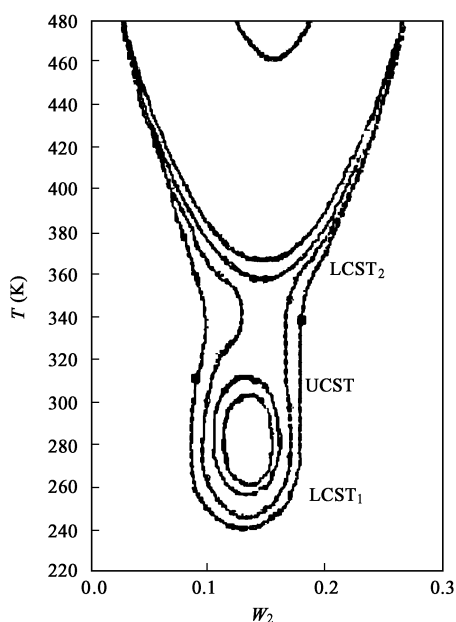


图 6 CHCl_3 (1) + $[\text{C}_m\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (2) 体系的相图^[23]

Fig. 6 Phase diagram for mixtures CHCl_3 (1) + $[\text{C}_m\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (2)^[23]

用可以通过某组分的相互作用焓 $H_{1-1} = (\partial H_1^E / \partial x_1)$ 和相互作用熵 $S_{1-1} = (\partial S_1^E / \partial x_1)$ 作出定性解释。依据热力学扩散稳定条件 $(\partial G_1 / \partial x_1) = 0$, 若 $S_{1-1} > 0$, $H_{1-1} > 0$, 此时熵相互作用为吸引相互作用, 是导致高温相分离的重要因素, 而焓相互作用为斥力相互作用, 它将导致体系具有很好的低温混溶性, 使体系具有 LCST; 相反, 若 $S_{1-1} < 0$, $H_{1-1} < 0$, 体系具有 UCST。这些热力学函数已被很好地用来预测体系组成的变化对相分离的影响^[24]。

在部分互溶体系中, 平衡体系的相行为是体系的焓和熵对 Gibbs 能贡献达到平衡的结果。当体系的过量 Gibbs 能 (G^E) 大于其临界 Gibbs 能 (G_c) 时, 即可引起相分离。由图 7 所示的体系过量性质随温度的变化曲线可见^[23]: 虽然过量焓 (H^E) 和过量熵 (S^E) 有着大体相同的变化趋势, 但 H^E 的符号在随温度变化过程中经历了两次变化。相应地, G^E 随温度的变化也经历了两种特定的区域。当 G^E 大于 G_c 时, 体系呈现两相; 而当 G^E 小于 G_c 时, 体系为一相。由此可以解释体系形成 LCST 的两种不同的机理。在较低的温度范围内, S^E 随温度的升高而增加, 表明 LCST₁ 主要取决于体系中较强相互作用的形成与破坏。就 $[\text{C}_m\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}] + \text{CHCl}_3$ 混合物而言, 则主要是由于两组分之间氢键和偶极相

互作用的结果。在较高的温度范围内, S^E 随温度的升高而减小, 这是由于混合物中离子对有机分子的电致收缩而引起熵减小的原因, 并导致了高温下的 LCST₂。

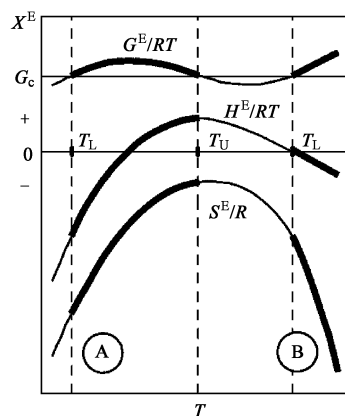


图 7 $[\text{C}_m\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}] + \text{CHCl}_3$ 混合物相分离的热力学解释^[23]

Fig. 7 Schematic thermodynamic requirements for the occurrence of the phase diagram^[23]

由于离子液体的摩尔体积远大于脂肪醇的摩尔体积, 离子液体 + 脂肪醇部分互溶体系的相图通常很不对称 (如图 4 所示)。这一现象常见于聚合物与有机溶剂形成的双液体系, 因此对离子液体 + 脂肪醇二元混合物的相图, 可以采用 Flory-Huggins 似晶格模型理论作定量的热力学描述。该理论把混合物的体积划分成众多链节, 每一链节近似等于低分子量组分 1 的分子体积, 而具有较大体积的组分 2 则可看作是由 r 个链节构成。由此, 该理论得到体系的混合 Gibbs 能为^[22, 25]:

$$G_m = RT[x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2 + (T, p) x_1 x_2] \quad (11)$$

x_i 为组分 i 的摩尔分数, (T, p) 表示不同分子间链段-链段的相互作用参数。组分 i 的链节分数 ϕ_i 由下式计算得到

$$\phi_1 = \frac{x_1}{rx_2 + x_1}, \quad \phi_2 = \frac{rx_2}{rx_2 + x_1} \quad (12)$$

r 为组分 2 和组分 1 占据的链节数目的比值, 可以近似看作两种纯组分摩尔体积的比值, 即 $r = V_2/V_1$ 。对每摩尔链节而言, 其摩尔 Gibbs 能为:

$$G_m^* = \frac{G_m}{\phi_2 + \phi_1} = RT \left[\frac{\phi_2}{r} \ln a_2 + \phi_1 \ln a_1 + (T, p) \phi_1 \phi_2 \right] \quad (13)$$

依据临界条件:

$$\frac{\partial^2 \left(\frac{G_m}{RT} \right)}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^3 \left(\frac{G_m}{RT} \right)}{\partial x_2^3} = 0 \quad (14)$$

我们可以得到:

$$x_{2,c} = \frac{1}{1+r^{3/2}}, \quad 2,c = \frac{1}{1+r^{1/2}}, \quad c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1+r^{1/2}} \right)^2 \quad (15)$$

可见,当 $r=1$ 时,相分离的临界组成为 0.5,呈对称的液-液平衡相图。但由于离子液体与脂肪醇在摩尔体积上的差别,导致它们液-液平衡相图的不对称。上述结论可以较好地预测体系的 LCST 和 UCST 相对应的临界组成。然而,由于离子液体 + 脂肪醇是一类具有特殊相互作用的混合物,因而该模型不能在全部组成范围内描述离子液体 + 脂肪醇双液体系。下述最简单的能量相互作用参数的表示式,可以对常见液-液平衡作出一般的描述:

$$(T, p) = d_0(p) + \frac{d_1(p)}{T} - d_2 \ln T \quad (16)$$

式中 d_0 是与体系的过量熵有关的参数, d_1 和 d_2 是与体系过量焓有关的参数。由于 (T, p) 是对体系 G^E 的量度,因此当 (T, p) 大于 c 时,体系即可发生相分离。

4 离子液体 + 脂肪醇体系的固-液平衡

对 $[C_4mim][Cl]$ + 脂肪醇(醇的碳原子数为 2—12)体系的固-液平衡研究表明^[26]:

(1) 当脂肪醇烷基链上的碳原子数小于 8 时, $[C_4mim][Cl]$ 在醇中的溶解度随醇分子量的增加呈逐渐减小的趋势;若进一步增长脂肪醇的烷基链,对离子液体的溶解度无显著影响。

(2) 与其它脂肪醇相比较, $[C_4mim][Cl]$ 在正丁醇中的溶解度最大(如图 8 所示),这可能是由于正丁醇和阳离子咪唑环上的正丁基具有相同的碳原子数,两者能够在溶液中进行很好的堆积效应的缘故。

(3) 在丁醇的异构体中, $[C_4mim][Cl]$ 的溶解度有如下顺序:正丁醇 > 2-丁醇 > 叔丁醇,这与液-液平衡研究所得到的结果不同,显然是由于固态离子液体在结构上的复杂性所致。

(4) $[C_4mim][Cl]$ 在乙醇、正丁醇、2-丁醇和叔丁醇中的溶解度较理想溶解度高,而在其它醇中较理想溶解度低。

(5) $[C_4mim][Cl]$ 与叔丁醇、正癸醇或正十二烷

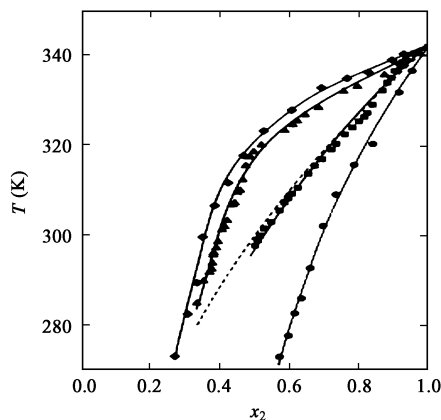


图 8 脂肪醇(1) + $[C_4mim][Cl]$ (2) 体系的固-液平衡相图: 乙醇, 正丁醇, 正己醇, 正辛醇^[26]

Fig. 8 Solid-liquid equilibrium diagram for $[C_4mim][Cl]$ (2) + alcohol (1) mixtures: ethanol, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol^[26]

醇可以形成具有低共熔点的二元体系(如图 9 所示),并且低共熔温度与组成主要取决于混合物中脂肪醇的熔点。

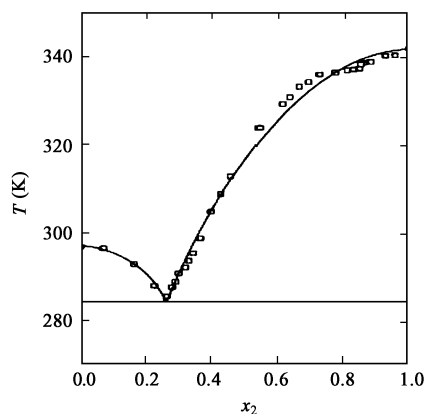


图 9 正十二烷醇(1) + $[C_4mim][Cl]$ (2) 体系的固-液平衡相图^[26]

Fig. 9 Solid-liquid equilibrium diagram for 1-dodecanol (1) + $[C_4mim][Cl]$ (2) mixture^[26]

依据 DSC 研究结果^[27], 固态 $[C_4mim][Cl]$ 具有比较简单的晶相结构,除了在 341.95 K 和 197.35 K 分别出现与熔点和玻璃化转变温度有关的吸热峰外,在 ~315 K 还能观察到一个很小的峰,表示离子液体的固-固相转变。正是这一小的固-固相转变导致了上述 $[C_4mim][Cl]$ + 脂肪醇体系(图 8)的液相线上出现折点。然而,随着阳离子咪唑环上取代烷基链的增长,固态离子液体的结构也随之变得比较复杂,从而引起离子液体 + 脂肪醇体系固-液相行为

的多样性。 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 在 200—400 K 温度范围内的 DSC 热谱数据表明:该离子液体的熔点为 369.78 K;在 369.78—310.15 K 之间为介晶塑化相 γ_1 ,这里所指的介晶塑化相是一介于高度有序的晶相 β_1 和其液相之间的长程无序的相态;在 310.15—283.21 K 和 283.21—270.61 K 之间分别为晶相 β_1 和 γ_1 。若进一步降低温度,在 270.61—200 K 的温度范围内,还可以观察到两种 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 的晶相。但由于研究 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ +脂肪醇体系的固-液相平衡通常是在 273 K 之上进行的,所以这两种固-固相转变不能在相图中观察到。因此可以期望,在 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ +脂肪醇体系相图的液相线上有两个与固-固相转变相关的折点,如图 10 所示。

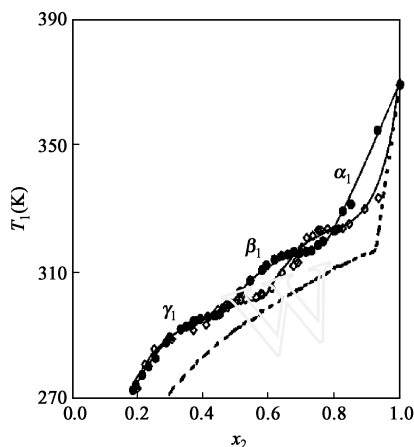


图 10 脂肪醇(1)+ $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ (2)混合物的固-液平衡相图:正己醇、正辛醇^[27]

Fig. 10 The solid-liquid equilibrium diagram for mixtures of $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ with 1-hexanol (○) and 1-octanol (●)^[27]

分析 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 在脂肪醇(碳原子数为 2—12)中的溶解度数据表明^[27]:

(1) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 在脂肪醇中的溶解度随醇分子量的增加呈减小的趋势;

(2) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 与伯、仲、叔醇的固-液平衡曲线在形状上大体相同,其溶解度的差别主要与离子液体的相态有关。高温下, $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 的 β_1 相在脂肪醇中的溶解度顺序为:叔丁醇>2-丁醇>正丁醇;而低温下, $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 的 γ_1 相在脂肪醇中的溶解度顺序为:2-丁醇>正丁醇>叔丁醇;

(3) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 与叔丁醇、正癸醇或正十二烷醇也可以形成具有低共熔点的二元体系;

(4) 在辛醇中,当离子液体含量较高时,阳离子咪唑环上的烷基链长对离子液体的溶解度有如下影

响: $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cl}] < [\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ 。达固-液平衡时,离子液体的溶解度与其熔点和熔化焓有关,因而 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 比 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cl}]$ 具有较高溶解度的主要原因是:固-固相转变焓降低了 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 的熔化焓,导致了它的溶解度升高;

(5) 在固-液平衡相图中, $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 的固-固相转变温度与纯离子液体的相转变温度不同,这可能是由于具有咪唑环和较长烷基链的离子液体在溶剂的作用下,形成了比纯离子液体更多的介晶塑化相,导致了参与固-液相平衡的中间相态数增加的缘故。

固体 2 在液体中的溶解度可以使用下述一般方程来表述:

$$-\ln x_2 = \frac{f H_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{f,2}} \right) - \frac{f C_{p2}}{R} \left[\ln \frac{T_2}{T_{f,2}} + \frac{T_{f,2}}{T_2} - 1 \right] + \ln \gamma_2 \quad (17)$$

式中 x_2 为溶质的摩尔分数, γ_2 为活度系数, $f H_2$ 为熔化焓, $f C_{p2}$ 为熔化温度下固态和液态溶质的热容差, $T_{f,1}$ 为溶质的熔点, T_1 为饱和溶液的平衡温度。该方程适用于具有低共熔混合物的体系。利用实验测定溶质的活度系数,依据 Wilson, UNIQUAC 或 NRTL 热力学模型,同样可以对离子液体在固-液平衡时的组成和温度之间的关系进行定量的描述^[28,29]。

5 含离子液体的三元体系的相平衡

$[\text{PF}_6]^-$ 不是良好的氢键接受体,它与咪唑阳离子构成的离子液体呈现疏水特性,因此该类离子液体在水和乙醇中具有较低的溶解度。实验数据表明:在 298 K,水与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 均形成部分互溶体系,水在这些离子液体中的溶解度分别为 1.2wt %、0.92wt %、0.47wt %,说明随咪唑环上烷基链的增长,水的溶解度逐渐降低。在相同温度下,虽然 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 能与乙醇完全互溶,但 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 仍与乙醇形成部分互溶体系。因此, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ +水+乙醇三元体系是具有两个液对的不完全互溶体系,而 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ (或 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$)+水+乙醇三元体系是具有一个液对的不完全互溶体系。

图 11 表示了 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ +水+乙醇三组份体系的相图^[30]。由相平衡数据可见:纯水和纯乙醇在 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中的溶解度分别为 1.2wt %和

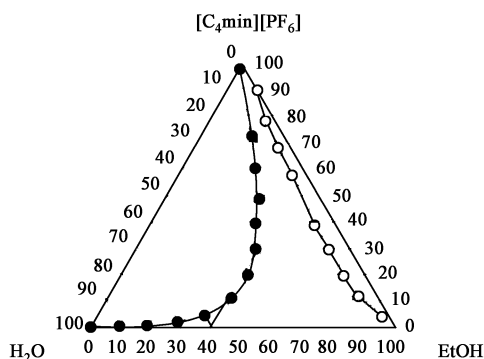


图 11 298 K 时 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 水 + 乙醇三元混合物的相图^[30]

Fig. 11 Triangular phase diagram for ternary mixtures of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + water + ethanol^[30]

10.1 wt %, 两者与离子液体的部分互溶行为导致在三元相图上出现了 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + H_2O 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 乙醇两个液对的两相平衡区, 在这两条双结点曲线之间则为三组分完全互溶区。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 虽然不能与纯水和纯乙醇完全互溶, 但却能与含 50—90 wt % 乙醇的水溶液完全互溶。在部分互溶的 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 乙醇中加入不能与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 互溶的水, 却能够使疏水的 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 完全溶解在水 + 乙醇的混合溶剂中。水与乙醇的这一协同效应, 可以通过混合溶剂中水的含量对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 乙醇体系的临界溶解温度的影响得到说明 (图 12)。由此可见, 随着水在乙醇中的加

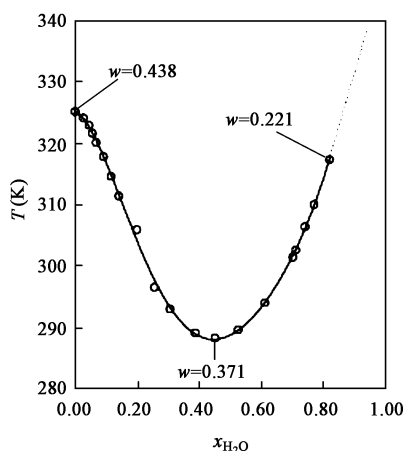


图 12 水的加入对 $w[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6] + (1-w)[x \text{ 水} + (1-x) \text{ 乙醇}]$ 体系 UCST 的影响 (w 为离子液体在混合物中的质量分数)^[31]

Fig. 12 Effect of the addition of water on the UCST of $w[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6] + (1-w)[x \text{ H}_2\text{O} + (1-x) \text{ EtOH}]$ mixtures^[31]

入, 混合物的临界溶解温度逐渐降低。当 $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.45$ 时, 混合溶剂对离子液体具有最大的溶解能力, 此时混合物的临界溶解温度 (288.4 K) 比 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 水双液系的临界溶解温度 ($\sim 415 \text{ K}$) 低近 127 K, 比 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 乙醇双液系的临界溶解温度 (324.9 K) 低约 37 K。此后若进一步增加水的含量, 体系的临界溶解温度呈逐渐上升的趋势^[31]。因此, 通过调节 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ + 水 + 乙醇三元体系中水和乙醇的摩尔比, 可以得到完全互溶、部分互溶和几乎完全不互溶的体系, 以满足实际应用的需要, 这一结果对分离萃取具有重要的指导作用。

6 展 望

离子液体混合物的相平衡规律是实现离子液体工业化的重要基础之一。目前, 人们已对部分离子液体混合物的气-液平衡、液-液平衡和固-液平衡进行了研究, 并阐明了一些离子液体的阳离子类型、烷基链长、 C_2 取代基团、阴离子的类型, 以及分子溶剂的结构和性质与混合物相行为之间的关系。但是, 这些知识远不能满足离子液体工业化的需要, 还有许多重要的科学问题有待研究和解决。为此, 尚需在对代表性体系进行大量实验测定的基础上, 在分子水平上系统研究离子液体与有机物之间的相互作用, 深入分析离子液体和有机物的化学结构以及它们之间的相互作用对体系相行为的影响规律, 并结合统计力学和计算机模拟等方法建立预测离子液体混合物相行为的热力学模型, 为离子液体的开发和工业应用奠定理论基础。可以预期, 对离子液体混合物相平衡的深入研究, 将会推动化学热力学和相关学科的发展, 并对离子液体在化学反应工程、材料科学、环境科学、分离工程等领域的应用起到重要的指导和促进作用。

参 考 文 献

- [1] Jain N, Kumar A, Chauhan S, et al. Tetrahedron, 2005, 61: 1015—1060
- [2] Buzzeeo M C, Evans R G, Compton R G. ChemPhysChem, 2004, 5: 1106—1120
- [3] Tzschacke C C, Markert C, Bannwarth W, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 3964—4000
- [4] Endres F. ChemPhysChem, 2002, 3: 144—154
- [5] Verevkin S P, Vasiltsova T V, Bich E, Heintz A, et al. Fluid Phase Equilib., 2004, 218: 165—175
- [6] Doker M, Gmehling J. Fluid Phase Equilib., 2005, 227: 255—266

- [7] Kato R, Krummen M, Gmehling J. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 224: 47—54
- [8] Heintz A, Kulikov D V, Verevkin S P. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, 47: 894—899
- [9] Domanska U, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9: 3033—3041
- [10] Ropel L, Belveze L S, Aki S N V K, et al. *Green Chem.*, 2005, 7: 83—90
- [11] Letcher T M, Marciniak A, Marciniak M, et al. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50: 1294—1298
- [12] Letcher T M, Soko B, Ranjugernath D. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48: 708—711
- [13] Domanska U, Marciniak A. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48: 451—456
- [14] Wagner M, Stanga O, Schroer W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 3943—3950
- [15] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 6632—6633
- [16] Gao H X, Li J C, Han B X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 2914—2916
- [17] Arce A, Rodryguez O, Soto A. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49: 514—517
- [18] Domanska U, Bogel-Lukasik R. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 12124—12132
- [19] Henderson W A, Passerini S. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 2881—2885
- [20] Crosthwaite J M, Aki S N V K, Maginn E J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 5113—5119
- [21] Crosthwaite J M, Aki S N V K, Maginn E J, et al. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 228/229: 303—309
- [22] Najdanovic-Visak V, Esperanca J M S S, Rebelo L P N, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 12797—12807
- [23] Lachwa J, Szydlowski J, Najdanovic-Visak V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6542—6543
- [24] Katayanag H, Nishikawa K, Shimozaki H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 19451—19457
- [25] Rebelo L P N, Najdanovic-Visak V, Visak Z P, et al. *Green Chem.*, 2004, 6: 369—381
- [26] Domanska U, Bogel-Lukasik E. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 218: 123—129
- [27] Domanska U, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 1858—1863
- [28] Domanska U, Mazurowska L. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 221: 73—82
- [29] Domanska U, Marciniak A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 2376—2382
- [30] Swatloski R P, Visser A E, Reicher W M, et al. *Green Chem.*, 2002, 4: 81—87
- [31] Najdanovic-Visak V, Esperanca J M S S, Rebelo L P N, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4: 1701—1703