

乙基甲基咪唑磷酸二乙酯+水/乙醇/甲醇二元溶液黏度的测定与关联

赵健华¹, 晏双华², 赵宗昌^{2*}

(1. 大连理工大学化工机械学院, 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁, 大连, 116024)

摘要: 离子液体是一种新型绿色溶剂, 具有极低的蒸汽压, 不易燃, 液程宽, 并具有良好的热稳定性, 对水和许多有机溶剂具有良好的溶解性。这些性质使得离子液体成为反应过程、分离过程的新型溶剂, 萃取剂或夹带剂。离子液体及其溶液的黏度对其在反应器和分离器中的流动、传热与传质过程有着重要的影响, 是重要的基础物性数据之一。作者前期工作表明, 离子液体乙基甲基咪唑磷酸二乙酯[EMIM][DEP] 与水、乙醇构成的二元体系均表现出对拉乌尔定律显著的负偏差, 有可能成为吸收制冷和吸收热泵新型工质溶液。本文采用一步法制备了离子液体乙基甲基咪唑磷酸二乙酯[EMIM][DEP], 并对分离纯化后的样品[EMIM][DEP]进行核磁共振波谱分析, 谱图数据与[EMIM][DEP]结构式相吻合。液相色谱分析其纯度为 97.01%。采用品式黏度计对离子液体[EMIM][DEP]及其与水, 乙醇和甲醇所构成的 3 个二元溶液体系的黏度分别进行了测量。分析研究了溶液的温度、离子液体的浓度对溶液黏度的影响规律。实验结果发现, 常温下, 离子液体[EMIM][DEP]的黏度为 270 mPa·s, 是同温度下水的黏度的 300 倍。但随着溶液温度的升高和其它非离子液体组分(水、乙醇、甲醇)含量的增加, 溶液黏度迅速降低。在此基础上, 采用 Arrhenius 方程对离子液体[EMIM][DEP]与水、乙醇和甲醇所构成的 3 个二元体系的黏度实验数据进行了关联, 并获得了相应的模型参数。黏度的实验值与计算值吻合较好, 其平均相对误差分别为 1.84%、4.60%和 3.44%。

关键词: 离子液体; 二元溶液; 黏度; Arrhenius 方程; 数据关联

中图分类号: O621.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2011)04-403-406

1 引言

离子液体是一类由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的室温熔融盐。极低的蒸汽压使其几乎不挥发, 不易燃, 宽液程并具有良好的热稳定性, 对很多有机溶剂具有良好的溶解性。这些性质使得离子液体成为反应、分离过程的新型绿色溶剂, 萃取剂和夹带剂^[1]。

离子液体及其溶液的黏度对反应器, 萃取器以及精馏塔内的流动、传热、传质以及化学反应过程都有着重要的影响。在常温下, 纯离子液体的黏度较常规溶剂的黏度高出 1~2 个数量级。例如在 20℃时, [BMIM][BF₄] 的黏度为 112 mPa·s^[2]。离子液体的黏度与其阴、阳离子的结构有关。Huddleston 等人^[3]通过对[C_nMIM][PF₄]这一系列离子液体在 25℃下黏度的研究发现, 当其烷基碳链长度分别为 4、6、8 时, 其黏度大小也从 450 mPa·s 增加至 682 mPa·s。Bônhote 等人^[4]发现对于[C_nMIM][Tf₂N]系列的离子液体, 当 *n* 从 1 单调递增至 4, 其黏度是先增加后减小。

如此高的黏度不利于离子液体的流动、传热和传质。离子液体和大多数常见的物质一样, 随着温度的升高其黏度迅速下降。在实际化工过程中离子液体并非单独使用, 而是与其它许多黏度较低的溶剂混合成为溶液或乳液使用, 其操作温度也并不非常温, 这使得离子液体溶液或乳液的黏度大为降低。因此, 获得离子液体及其

溶液在不同温度和组成下的黏度和密度数据, 分析温度和组成对离子液体溶液或乳液黏度的影响, 对于正确设计反应器、萃取器以及精馏塔等传热、传质设备是非常必要的。

本文作者曾对离子液体二元溶液[EMIM][DEP] + H₂O/ C₂H₅OH 的蒸汽压进行测量, 并采用 NRTL 方程对其进行关联^[5]。结果表明, [EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH 体系均表现出对拉乌尔定律显著的负偏差, 有可能成为吸收制冷和吸收热泵新型工质溶液。本文在此基础上进一步对离子液体二元溶液[EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH/ CH₃OH 的黏度随温度和组成的变化进行了研究。

2 实验方法

2.1 实验样品

本文采用实验室制备的离子液体[EMIM][DEP], 对分离纯化后的样品[EMIM][DEP]进行核磁共振波谱分析, 谱图数据与[EMIM][DEP]结构式吻合。H¹NMR 谱图杂质峰强度很小。杂质主要是剩余反应物 N-甲基咪唑。采用液相色谱 Agilent 1100 HPLC 对产品进行纯度分析, 样品中[EMIM][DEP]纯度为 97.01%。利用卡尔·费歇尔法(瑞士万通卡尔费休水分仪 870)测得离子液体中水含量低于 0.024%。

实验中水为去离子水, 乙醇和甲醇均为分析纯。

收稿日期: 2010-10-18; 修回日期: 2011-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50876014); 大连理工大学大学生创新性实验计划(国家级)资助项目

作者简介: 赵健华(1989—), 女, 本科生。

联系人: 赵宗昌(1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: zczhao55@163.com.

2.2 实验仪器

实验用仪器包括: 品式黏度计 ($\phi 1.5\text{ mm}$); 电子天平 1 台; 恒温水浴系统 1 套; 触点温度计 1 支; 搅拌机 1 台; 精密温度计 1 支 (最小刻度 0.1°C)。

本文采用称重法配制离子液体溶液, 采用品式黏度计测量其黏度, 每个点测量 3 次取平均值。

为了校验实验的可靠性, 本文中用品氏黏度计测定了二甘醇在不同温度下的粘度, 并且将实验值与文献值^[6]进行了对比, 结果如表 1 所示, 其平均相对误差为 1.65%。

3 实验结果及其关联

3.1 实验结果

本文测定了离子液体[EMIM][DEP]及其分别与 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 组成的二元溶液在不同浓度下从 25°C 至 50°C 的黏度, 其结果如表 2 至表 4 所示。

表 1 二甘醇的黏度的实验值和文献值
Table 1 Experimental and literature viscosity data of Diethylene glycol.

黏度 (η) viscosity / ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)			
温度 temperature $^\circ\text{C}$	实验值 experimental data	文献值 literature data	相对误差 relative error
35.05	17.580	17.910	1.88%
40.15	14.563	14.669	0.73%
44.85	12.130	12.454	2.67%
50.00	10.029	10.161	1.31%

表 2 [EMIM][DEP](1)+ H_2O (2)在不同温度下的黏度
Table 2 Viscosities for [EMIM][DEP](1)+ H_2O (2) at different temperatures.

T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
$x_1=1.000$		$x_1=0.405$	
298.05	272.01	298.65	82.79
303.35	211.18	303.6	61.78
308.35	158.75	308.45	48.71
323.15	76.19	322.95	25.11
$x_1=0.782$		$x_1=0.210$	
298.65	233.64	298.85	27.56
303.15	176.18	303.15	22.32
308.25	130.45	308.10	17.44
312.85	102.16	313.05	14.55
318.18	79.25	318.12	12.05
323.05	64.62	323.12	10.29
$x_1=0.550$			
298.35	148.29		
303.27	108.7		
308.45	82.12		
313.45	65.44		
318.17	51.20		
323.25	42.39		

表 3 [EMIM][DEP](1)+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)在不同温度下的黏度
Table 3 Viscosities for [EMIM][DEP](1)+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) at different temperatures.

T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
$x_1=0.811$		$x_1=0.388$	
298.45	180.98	298.35	25.4
303.32	131.15	303.25	20.78
307.65	102.43	307.94	17.66
313.50	81.01	313.55	15.18
318.25	63.8	317.85	13.21
322.75	52.52	323.35	11.67
$x_1=0.587$		$x_1=0.197$	
298.35	71.12	298.40	7.03
303.35	55.29	303.70	6.02
308.65	44.04	308.35	5.35
313.20	37.59	313.35	4.87
318.20	31.38	318.25	4.40
323.25	26.35	323.25	4.01

表 4 [EMIM][DEP](1)+ CH_3OH (2)在不同温度下的黏度
Table 4 Viscosities for [EMIM][DEP](1)+ CH_3OH (2) at different temperatures.

T/K	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	T/K	$H/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
$x_1=0.782$		$x_1=0.382$	
298.35	162.70	298.20	22.97
303.20	120.73	303.44	18.72
308.15	89.74	307.85	15.83
313.20	73.57	313.40	14.07
318.15	58.67	318.45	12.07
323.40	48.34	323.25	10.85
$x_1=0.643$		$x_1=0.202$	
298.40	79.78	298.55	5.47
302.95	61.60	303.55	4.79
308.35	48.34	308.05	4.19
313.15	40.68	313.10	3.94
318.35	33.32	317.95	3.54
323.20	28.36	323.15	3.31

从实验结果看出, 纯离子液体的黏度很大, [EMIM][DEP]在 25°C 时粘度为 $272.01\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 约为同温度下水的黏度的 301 倍。这是因为离子液体的黏度主要取决于其形成氢键的能力和离子液体间范德华作用力大小。对于本文的咪唑型离子液体, 咪唑环中的 N 原子电负性很强, 造成共用电子对强烈偏向 N 原子一边, 而 H 原子核外只有 1 个电子, 其电子云向 N 原子偏移的结果, 使得它几乎要呈质子状态。这个半径很小、无内层电子的带部分正电荷的氢原子, 使附近另 1 个含 N 原子的分子中含有孤电子对并带部分负电荷的 N 原子有可能充分靠近它, 从而产生静电吸引作用, 即形成了氢键, 所以离子液体的黏度很大。另外, 相对于一般的溶剂, 离子液体的相对分子质量比较大, 因此其分子间作用力即范德华力比较大, 这也是造成其黏度较大的原因之一。和其它大部分有机溶剂一样, 随着温度的升高, 其黏度也逐渐减小。当温度为 50.15°C 时, 其黏度降至 $76.19\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

相对于离子液体来说,水和乙醇的黏度很低。在 1 atm, 25℃时水和乙醇的黏度分别为 0.8973 mPa·s 和 1.0960 mPa·s。因此随着水/乙醇在溶液中含量的逐渐增加, 其溶液的黏度也随着迅速降低。

3.2 实验数据关联

Chen^[6]等使用四参数的 Arrhenius 拟合了甘油-水混合物在不同温度下的黏度, 计算结果与实验值吻合良好。Geng^[7]使用 Arrhenius 方程拟合了 [C₄MIM][PF₆]+DMF 组成的溶液的黏度随温度的关系, 其计算值与实验值吻合良好。

本文采用 Arrhenius 方程来关联离子液体 [EMIM][DEP] + H₂O / C₂H₅OH / CH₃OH 黏度与温度的关系。Arrhenius 方程如式 (1) 所示。

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp(E_a / RT) \quad (1)$$

式中, η 为溶液的黏度, η_{∞} 为极限温度下的黏度, E_a 为活化能, η 和 η_{∞} 与溶液的组成有关, 本文采用如下关系式进行拟合:

$$E_a = \sum_{i=1}^5 A_i x_i^{i-1} \quad (2)$$

$$\eta_{\infty} = \sum_{i=1}^5 B_i x_i^{i-1} \quad (3)$$

式中 A_i , B_i 均为拟合参数, x_i 为溶液中离子液体 [EMIM][DEP] 的摩尔分数。

将含离子液体的溶液在不同组成、不同温度下的黏度运用式 (1) 至式 (3) 进行关联, 得到的关联参数如表 5 和表 6 所示。

表 5 式 (2) 中的拟合参数
Table.5 Fitting parameters in the Eq. (2).

二元体系 binary system	[EMIM][DEP] +H ₂ O	[EMIM][DEP] +C ₂ H ₅ OH	[EMIM][DEP] + CH ₃ OH
A_1	26362.48	11403.54	14755.56
A_2	38025.47	-14804.74	12782.38
A_3	-4174.82	35544.81	123265.12
A_4	-25095.05	163425.40	-209036
A_5	5803.76	-155862.26	106618

表 6 式 (3) 中的拟合参数
Table.6 Fitting parameters in the Eq. (3).

二元体系 binary system	[EMIM][DEP] + H ₂ O	[EMIM][DEP] +C ₂ H ₅ OH	[EMIM][DEP] + CH ₃ OH
B_1	1.09×10^{-4}	0.4540	112.58
B_2	-5.86×10^{-4}	-3.5660	-1171.08
B_3	12.88×10^{-4}	11.1277	4097.46
B_4	-13.13×10^{-4}	-15.3049	-5829.07
B_5	5.20×10^{-4}	7.5887	2901.47

通过关联计算发现离子液体 [EMIM][DEP]+H₂O / C₂H₅OH/CH₃OH 组成的 3 个二元体系的黏度的实验值与计算值的平均相对误差分别为 1.84%、4.60%、3.44%。图 1 至图 3 给出了运用式 (1) 至式 (3) 计算的黏度值

与实验值的比较, 从图中可以看出, 二者吻合良好。

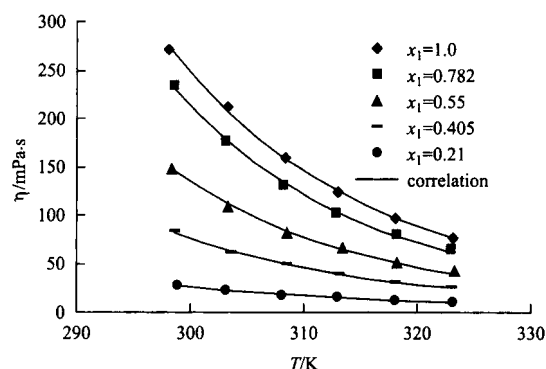


Fig.1 Experimental and correlated viscosities for binary system [EMIM][DEP](1)+H₂O(2) against temperature.
图1 [EMIM][DEP](1)+H₂O(2)黏度在不同温度下的计算值与实验值

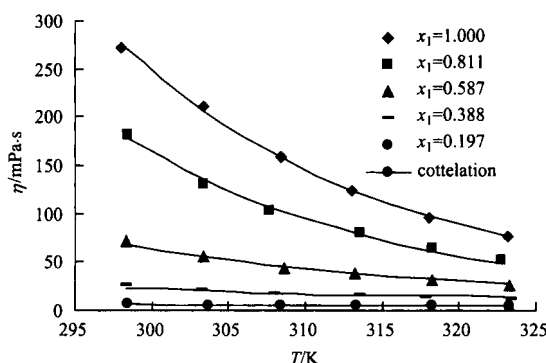


Fig.2 Experimental and correlated viscosities for binary system [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2) against temperature.
图2 [EMIM][DEP](1)+C₂H₅OH(2)黏度在不同温度下的计算值与实验值

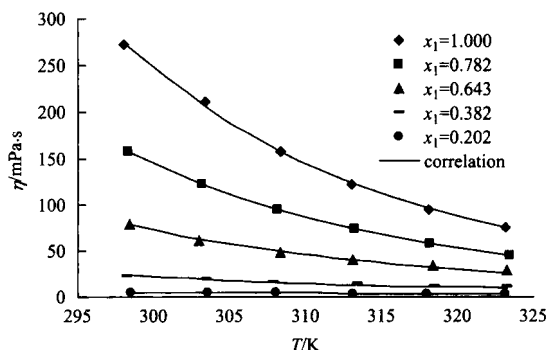


Fig.3 Experimental and correlated viscosities for binary system [EMIM][DEP](1)+CH₃OH(2) against temperature.
图3 [EMIM][DEP](1)+CH₃OH(2)黏度在不同温度下的计算值与实验值

4 结论

(1) 常温下纯离子液体 [EMIM][DEP] 的黏度很大, 约为同温度水的 300 倍。随着温度的升高, 其黏度随之迅速降低。随着水/乙醇/甲醇逐渐加入到离子液体中, 溶液黏度亦随之降低。

(2) 离子液体溶液 [EMIM][DEP]+H₂O/C₂H₅OH/CH₃OH 的黏度与温度及组成的关系符合 Arrhenius 方程。

References:

- 1 Zhang Suojian, Xu Chunming, Lu Xingmei, et al. *Ionic Liquid and Green Chemical*. Beijing: Science Press, 2009.
- 2 Deng Youquan. *Ionic Liquid: Property, Preparation and Application*. Beijing: SINOPEC Press, 2006.
- 3 Huddleston J G, Visser A, Reichert E, et al. Characterization and comparison of hydrophobic and hydrophilic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem*, 2001, 3:156-164.
- 4 Bónhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg Chem*, 1996, 35:1168-1178.
- 5 Zhao Zongchang, Yan Shuanghua, Zhang Xiaodong, et al. Measurement and correlation of vapor pressure for binary systems: [EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH as working pairs. *Journal of Dalian University of Technology*, 2010, 50(5):638-642.
- 6 Chen Yenming, Pearlstein A J. Viscosity-temperature correlation for glycerol-water. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26:1670-1672.
- 7 Geng Yanfang, Wang Tengfang, Yu Dahong, et al. Densities and viscosities of the ionic liquid [C₄mim][PF₆]+N,N-dimethylformamide binary mixtures at 293.15 K to 318.15 K. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(2):256-262.

中文参考文献

- 1 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 周清, 等. *离子液体与绿色化学*[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- 2 邓有全. *离子液体-性质、制备与应用*[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- 5 赵宗昌, 晏双华, 张晓冬, 等. 乙基甲基咪唑磷酸二乙酯+水/乙醇工质对蒸汽压的测定与关联[J]. *大连理工大学学报*, 2010, 50(5):638-642.

Measurement and correlation of viscosity for binary solution: [EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH/CH₃OH

Zhao Jianhua¹, Yan Shuanghua² and Zhao Zongchang^{2*}

(1. School of Chemical Machinery, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, Liaoning, China)

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

Abstract: Ionic liquid is a new kind of green solvent. It has many advantages, such as negligible vapor pressure, non-flammability, wide liquid state range, thermal stability and good solubility to water and many kinds of organic solvent. These unique properties make ILs a new reaction or extract solvent in many reaction and separation processes. The viscosity of ionic liquid and their solution has important influence to the fluid flow, heat and mass transfer process in the reactor or separator and is one of important basic physical property. The binary solutions consisted of ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate [EMIM][DEP] and water or ethanol exhibited obvious negative deviation from Raoult's Law in our previous study, so it was possible that they would be a new working fluid of absorption refrigeration and heat pump. In present research [EMIM][DEP] was synthesized via one-step method, the sample was purified and characterized by means of ¹HNMR. The structure of the sample was agreement with the chart of ¹HNMR. The purity of the sample was 97.01% by liquid chromatography. The viscosity of [EMIM][DEP] and three binary solution containing ionic [EMIM][DEP], [EMIM][DEP] + H₂O/C₂H₅OH/CH₃OH were measured at different concentration and temperature by capillary viscosimeter. The effects of temperature and ILs concentration on the viscosity of solution were analyzed. The experimental results indicated that the viscosity of [EMIM][DEP] was 270 mPa·s and about 300 time of that of water at room temperature, but it will decrease with the increase of temperature and concentration of non ionic liquids components. Experimental viscosity data for these binary solution were correlated by Arrhenius equation and the corresponding model parameters were obtained. The average relative deviation between experimental data and correlated ones were 1.84%, 4.60%, 3.44% respectively.

Keywords: ionic liquids, binary solution, viscosity, arrhenius equation, correlation

(Received: 2010-10-18; Revised: 2011-02-16)