

 现代化学专著系列·典藏版 21

离子液体与绿色化学

张锁江 徐春明 吕兴梅 周清 等 编著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

现代化学专著系列·典藏版 21

离子液体与绿色化学

张锁江 徐春明 吕兴梅 周清 等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

离子液体是国际绿色化学的前沿和热点。本书以离子液体和绿色化学的前沿科学研究为主线,系统介绍离子液体在绿色化学方面的最新研究成果和进展,包括离子液体的结构与性质关系以及离子液体在催化与分离、有机合成与材料制备、资源与环境领域中的应用。本书是由国内从事离子液体研究的高等院校、科研院所的专家共同撰写完成的,重点反映2000年以后该领域的最新进展和我国化学家在此方面的贡献,选择性地对其中具有重要意义的方面进行系统探讨,是一部全面介绍离子液体在绿色化学方面最新研究的专著。

本书可供化学、化工、材料、能源、环境等领域的高科技研究人员及相关专业高等院校的师生参考,也可供各级管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社,2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第013428号

责任编辑:朱丽 张秀兰/责任校对:朱光光

责任印制:张伟/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2017年1月第一次印刷 印张:43 彩插:4

字数:842 000

定价:7980.00元(全45册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《离子液体与绿色化学》撰稿人

- 第 1 章** 1.1 张兆富 韩布兴 (中国科学院化学研究所)
1.2 包伟良 (浙江大学)
1.3 徐春明 孟祥海 (中国石油大学)
1.4 张锁江 吕兴梅 周 清 (中国科学院过程工程研究所)
- 第 2 章** 2.1 董 坤 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
2.2 刘晓敏 周国辉 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
2.3 周 清 吕兴梅 张锁江 徐琰 (中国科学院过程工程研究所)
2.4 彭昌军 刘洪来 (华东理工大学)
2.5 吴卫泽 (北京化工大学)
2.6 赵锁奇 孙学文 浮东宝 (中国石油大学)
2.7 张建玲 (中国科学院化学研究所)
2.8 吴国忠 (中国科学院上海应用物理研究所)
- 第 3 章** 3.1 何良年 王金泉 窦晓勇 (南开大学)
3.2 孙 剑 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
3.3 刘植昌 张 睿 刘 鹰 (中国石油大学)
3.4 李雪辉 (华南理工大学)
3.5 余 江 (北京化工大学)
3.6 郭 晨 江洋洋 (中国科学院过程工程研究所)
3.7 陈 继 李德谦 (中国科学院长春应用化学研究所)
- 第 4 章** 4.1 王 磊 田志坚 (中国科学院大连化学物理研究所)
4.2 苗镇江 刘志敏 (中国科学院化学研究所)
4.3 韩丽君 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

4.4 陈人杰 吴 锋 (北京理工大学)

王兆翔 陈立泉 (中国科学院物理研究所)

4.5 岳贵宽 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

4.6 王保国 (清华大学)

4.7 吴林波 (浙江大学)

第5章 5.1 曹 妍 李会泉 (中国科学院过程工程研究所)

张 军 (中国科学院化学研究所)

5.2 王 慧 李增喜 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

5.3 董海峰 张香平 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

5.4 于英豪 吕兴梅 周 清 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

序 一

当今人类社会面临着巨大的挑战，能源短缺和温室效应严重阻碍了可持续发展。如何在保持经济增长的同时，开发新能源并降低能源消耗，而且使环境不断改善，无疑是绿色过程技术发展的方向和使命。离子液体作为一类新型介质为绿色过程工程技术的突破提供了创新的源头，为解决能源和环境问题带来了新的机遇。

2007年9月，由中国科学技术协会主办，中国科学院过程工程研究所、中国石油大学(北京)、浙江大学、化学工业出版社共同承办的第143次青年科学家论坛——“离子液体与绿色化学”在北京召开，近百名离子液体研究领域的青年学者及专家与会，针对当前离子液体研究领域的新发展、新突破以及离子液体研究及未来工业应用过程中遇到的瓶颈问题进行了深入的探讨。基于此，经多方参会人员努力，形成了《离子液体与绿色化学》。

全书涉及离子液体的分子模拟、物理化学性质及其在能源、资源、环境等多方面的应用。相信该书的出版不仅会对促进我国离子液体的理论和技术创新产生重要影响，也有助于其他领域学者专家了解并共同致力于离子液体科学技术的发展。更希望该书的出版，可以促进我国离子液体的大规模产业化应用，为国家节能减排和可持续发展作出贡献。

何鸣元

2008年12月5日

序 二

It is refreshing to see the field of Ionic Liquids placed into the context of Green Chemistry once again. With over 15 000 Ionic Liquid publications in the past decade, we have seen tremendous positive and negative hype regarding the 'greenness' of Ionic Liquids. Often this has come from a misunderstanding of the relationship between Ionic Liquids and Green Chemistry.

At the very beginnings of the field, the Ionic Liquid community met at a NATO Advanced Research Workshop in Crete (April 12~16, 2000) to discuss the research agenda for the field. The workshop, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, had 12 major outcomes, but the one relevant here was:

Combined with green chemistry, a new paradigm in thinking about synthesis in general, IL provide an opportunity for science/engineering/business to work together from the beginning of the fields' development.ⁱ

Nonetheless, because of technological advances in the field (well over 1500 patent applications have been filed in the past decade), the tenets of Green Chemistry are often lost or overlooked in favor of commercial success. It is incumbent upon those in the field developing new technology to remember that long term sustainability for our society will rest upon our development of new sustainable technologies. Thus while we should not let Green Chemistry *define* the field of Ionic Liquids, we should always ensure that Green Chemistry does *guide* the field of Ionic Liquids.



Robin Rogers is Robert Ramsay Chair of Chemistry and director of the Center for Green Manufacturing at The University of Alabama (USA). He is also Chair in Green Chemistry and the director of the Queen's University Ionic Liquid Laboratories at the Queen's University of Belfast (UK).

ⁱ *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry-Vol 92, Rogers R D; Seddon K R; Volkov S (Eds); Kluwer: Dordrecht, 2003; 553 pp.

前 言

离子液体是国际绿色化学的前沿和热点。近十年来,离子液体的基础和应用研究取得了突飞猛进的发展,展示了其重要的科学价值和巨大的应用潜力,为解决能源、资源、环境等重大战略性问题提供了新机遇。然而,离子液体作为一类崭新的物质体系,迄今为止,人们对其认识还十分有限,单一技术或局部创新面临技术、经济、环境等多项挑战,如何通过学科交叉和技术集成,实现对离子液体的共性科学规律和关键技术的新突破,成为当前学术界、工业界和管理部门共同关注的问题。在这样一种形势下,在中国科学技术协会以及化学工业出版社、中国科学院过程工程研究所、中国石油大学(北京)、浙江大学等单位领导的大力支持下,“离子液体与绿色化学”青年科学家论坛于2007年9月在北京召开。这次论坛对促进我国离子液体的理论和技术创新、相互之间的交流和合作尤其是视野拓展和联合攻关产生了极为重要的作用。

本书是在此次论坛的基础上,对离子液体的最新发展按照研究领域进行了划分与整合后的成果。由于离子液体发展历史较短而应用领域又极其广泛,涉及众多交叉学科,因此本书由国内不同领域离子液体方面的专家共同撰写,这样充分地体现了离子液体研究领域的活跃性和宽泛性,也展现了不同的学术思想和创新理念。从不同侧面完整地反映现今离子液体发展的前沿,准确地把握离子液体研究中的关键性问题和未来发展趋势,以便更好地促进离子液体在我国的进一步开发应用及探索。

本书系统介绍了国内外离子液体领域在基础和应用研究方面的发展现状及发展趋势。贯穿离子液体与绿色化学于全书,详细介绍离子液体的分子模拟、物理化学性质及其在能源、资源、环境等方面的应用研究现状。作为专著,本书侧重于分析离子液体的研究方法及发展趋势,并收集了国内外该领域的最新进展,使读者能及时了解和把握离子液体的科学前沿。全书共分为5章,第1章介绍离子液体与绿色化学的发展历史及其在新的产业革命中的机遇与挑战;第2章介绍离子液体的结构与性质关系,包括离子液体的量化计算、分子模拟、纯物质及混合物的物性测定及一些重要性质的预测方法等;第3章介绍离子液体在催化与分离中的应用,特别是催化机理和分离原理的阐述;第4章主要介绍离子液体在有机合成与材料制备中的应用,包括离子液体在其中的不同作用,介质和模板剂等;第5章介绍离子液体在资源与环境中的应用,包括离子液体的毒性和环境影响等。本书是全面介绍离子液体在绿色化学中的最新进展的一部专著,涵盖离子液体研究所涉及的理

论、实验、计算等各个方面的内容和知识，为全面了解离子液体的性质和应用提供了更多层次的关注。本书对促进我国离子液体的理论和技术创新、各领域之间的相互交流与合作将产生极为重要的影响。

本书的出版是众多专家学者共同努力的结晶，在此谨向他们表示感谢，本书的出版也得到了国家科学技术学术著作出版基金的资助，在此一并表示衷心的感谢。本书内容涵盖离子液体研究的不同领域，各部分内容相对独立，对于交叉部分，考虑到各部分的完整性会有一些必要的重复，敬请读者谅解。由于离子液体是一门新兴的多学科交叉渗透的领域，涉及知识面广，而我们的知识和经历都十分有限，有些观点和结论尚待商讨，错误、纰漏之处难以避免，敬请广大读者批评指正。

作 者

2008 年 12 月

目 录

序一

序二

前言

第 1 章 离子液体与绿色化学展望	1
1.1 离子液体性质及其在绿色化学中的应用	1
1.1.1 离子液体的性质研究	1
1.1.2 离子液体在绿色化学中的应用	6
1.1.3 展望	9
参考文献	9
1.2 手性离子液体的合成及其在有机反应中的应用	16
1.2.1 手性离子液体的合成	16
1.2.2 手性离子液体的应用研究	39
1.2.3 结论	48
参考文献	52
1.3 离子液体及其在石油化工中的应用	55
1.3.1 离子液体在轻质油品脱硫中的应用	56
1.3.2 离子液体在低碳烯烃齐聚中的应用	60
1.3.3 离子液体在轻烃异构化中的应用	62
1.3.4 离子液体在碳四烷基化中的应用	64
1.3.5 离子液体在芳香烃烷基化中的应用	66
1.3.6 离子液体在芳香烃酰基化中的应用	68
1.3.7 离子液体在环己酮肟 Beckmann 重排反应中的应用	69
1.3.8 结论及展望	71
参考文献	71
1.4 离子液体的过程工程基础	75
1.4.1 离子液体的多尺度结构	76
1.4.2 离子液体的单元反应器及其强化技术	77
1.4.3 离子液体的生命周期分析	78
1.4.4 基于离子液体的前瞻性重大战略技术	81
参考文献	82

第 2 章 离子液体的结构与性质关系	85
2.1 离子液体的结构和量子化学研究	85
2.1.1 研究现状	85
2.1.2 发展方向	92
2.1.3 结论	93
参考文献	93
2.2 离子液体的分子动力学模拟	95
2.2.1 分子力学力场	96
2.2.2 纯离子液体的分子模拟	108
2.2.3 离子液体混合体系的分子模拟	117
2.2.4 发展方向及展望	118
参考文献	119
2.3 离子液体的挥发性研究	124
2.3.1 离子液体的挥发性及其挥发机理	125
2.3.2 离子液体的气液相平衡研究	128
2.3.3 结论与展望	130
参考文献	131
2.4 离子液体及其相平衡的关联与预测模型	133
2.4.1 研究现状及进展	133
2.4.2 研究方法及相关科学问题	145
2.4.3 研究前沿	148
2.4.4 发展方向及展望	152
参考文献	153
2.5 离子液体与超临界 CO ₂ 体系的热力学研究	156
2.5.1 CO ₂ 和离子液体的相行为	156
2.5.2 高压 CO ₂ 对离子液体性质的影响	162
2.5.3 离子液体、CO ₂ 和有机溶剂 (或水) 体系的相行为	165
2.5.4 离子液体、CO ₂ 和其他气体的相图	173
2.5.5 离子液体/CO ₂ 相行为对其中化学反应的影响	173
2.5.6 离子液体/超临界 CO ₂ 体系的应用研究	176
2.5.7 结论	180
参考文献	181
2.6 离子液体与超临界流体萃取体系的相平衡研究	185
2.6.1 超临界流体-离子液体二元系的高压相行为	186
2.6.2 超临界流体-离子液体二元系高压相行为的模型化研究	191

2.6.3	超临界流体-离子液体-有机物三元系的高压相平衡及模型化研究	203
2.6.4	结论及展望	215
	参考文献	216
2.7	离子液体微乳液的性质及其应用研究	222
2.7.1	研究现状及进展	222
2.7.2	研究类型	223
2.7.3	研究内容	228
2.7.4	发展方向及展望	234
	参考文献	234
2.8	离子液体在固体表面的相变研究	236
2.8.1	离子液体的结晶及相行为	237
2.8.2	云母表面离子液体的固液共存现象	238
2.8.3	石墨表面诱导离子液体形成稳定固体层	239
2.8.4	离子液体在碳纳米管空腔内转变成高熔点晶体	242
2.8.5	离子液体在纳米材料表面的熔点变化	244
	参考文献	245
第 3 章	离子液体在催化与分离中的应用	249
3.1	离子液体与二氧化碳的化学转化利用	249
3.1.1	研究现状及进展	249
3.1.2	离子液体催化二氧化碳的功能化转化	253
3.1.3	发展方向及展望	269
	参考文献	271
3.2	CO ₂ 的离子液体吸收及工业应用研究	275
3.2.1	CO ₂ 主要的吸收固定方法	275
3.2.2	离子液体吸收 CO ₂	277
3.2.3	基于离子液体的 CO ₂ 固定转化在工业上的应用	284
3.2.4	展望	289
	参考文献	290
3.3	离子液体烷基化反应新过程	294
3.3.1	烷基化技术的现状及研究进展	294
3.3.2	复合离子液体烷基化	303
3.3.3	发展方向及展望	323
	参考文献	323
3.4	碱性离子液体分子设计、碱性表征及其应用	325
3.4.1	碱性离子液体的起源、定义与分类	326

3.4.2	碱性离子液体的研究进展	327
3.4.3	碱性离子液体的分子设计与碱性表征	335
3.4.4	总结与展望	339
	参考文献	339
3.5	离子液体湿法催化酸性气体的应用研究	343
3.5.1	研究现状及进展	343
3.5.2	功能化离子液体气体反应催化平台	349
3.5.3	高温湿法催化氧化煤气脱硫的研究	356
3.5.4	发展方向及展望	358
	参考文献	359
3.6	离子液体在药物萃取分离中的应用研究	361
3.6.1	研究现状及进展	361
3.6.2	关键科学问题	376
3.6.3	发展方向	378
3.6.4	结论及展望	381
	参考文献	381
3.7	离子液体在稀土及相关金属分离中的应用	385
3.7.1	研究现状及进展	385
3.7.2	咪唑离子液体/萃取剂的萃取体系	386
3.7.3	功能性离子液体	398
3.7.4	离子液体的固定及应用	399
3.7.5	利用离子液体制备生物吸附剂及应用	404
3.7.6	应用离子液体制备稀土氟化物	405
3.7.7	发展方向及展望	406
	参考文献	407
第 4 章	离子液体在有机合成与材料制备中的应用	410
4.1	离子热合成磷酸铝分子筛及其性能研究	410
4.1.1	研究现状及进展	410
4.1.2	常规加热法合成磷酸铝分子筛	411
4.1.3	微波加热法合成磷酸铝分子筛	419
4.1.4	离子热合成杂原子磷酸铝分子筛及其性能研究	422
4.1.5	结论及展望	435
	参考文献	436
4.2	离子液体中纳米材料的合成研究	439
4.2.1	研究现状及进展	439

4.2.2 发展方向及展望	460
参考文献	461
4.3 离子液体在无机材料制备中的研究进展	464
4.3.1 离子液体在金属-有机化合物合成中的应用	465
4.3.2 离子热合成金属草酸磷酸盐化合物	468
4.3.3 离子液体在合成无机金属簇中的应用	468
4.3.4 离子液体在形成金属配合物中的应用	468
4.3.5 离子液体在其他无机化合物合成中的应用	469
4.3.6 发展方向及展望	470
参考文献	471
4.4 离子液体的电化学应用	473
4.4.1 离子液体在二次电池中的应用	474
4.4.2 离子液体在电化学电容器中的应用	495
4.4.3 离子液体在燃料电池中的应用	505
参考文献	514
4.5 离子液体中的金属电沉积研究	524
4.5.1 研究现状及进展	524
4.5.2 关键科学问题	533
4.5.3 发展方向和建议	535
4.5.4 结论与展望	537
参考文献	538
4.6 离子液体支撑液膜制备与应用	544
4.6.1 离子液体支撑液膜基本概念	544
4.6.2 典型的膜材料制备方法	547
4.6.3 典型的分离过程应用研究	549
4.6.4 离子液体支撑液膜材料设计	559
4.6.5 发展方向及展望	564
参考文献	565
4.7 固载化离子液体及其应用	569
4.7.1 离子液体负载化方法	569
4.7.2 负载化离子液体在催化反应中的应用	579
4.7.3 负载化离子液体在分离过程中的应用	582
4.7.4 负载化离子液体用作聚电解质	591
4.7.5 发展方向及展望	592
参考文献	593

第 5 章	离子液体在资源与环境中的应用	599
5.1	离子液体在纤维素科学研究中的新进展	599
5.1.1	纤维素在离子液体中的溶解	600
5.1.2	纤维素在离子液体中的再生	606
5.1.3	纤维素在离子液体中的均相衍生化	612
5.1.4	纤维素在离子液体中的水解	618
5.1.5	结论与展望	620
	参考文献	622
5.2	离子液体在聚合物再资源化中的应用	625
5.2.1	离子液体在聚合物降解中的应用进展	626
5.2.2	发展方向及展望	631
	参考文献	631
5.3	离子液体在大气污染控制中的应用	632
5.3.1	有毒有害气体污染现状及控制手段	632
5.3.2	离子液体在大气污染控制中的研究	633
5.3.3	石油化工炼厂气中混合 C ₄ 的吸收分离	638
	参考文献	642
5.4	离子液体的生物可降解性研究	644
5.4.1	生物降解的分类及机理	646
5.4.2	离子液体可生物降解性研究方法	650
5.4.3	发展方向及展望	662
	参考文献	663

第1章 离子液体与绿色化学展望

1.1 离子液体性质及其在绿色化学中的应用

离子液体也称为室温离子液体或低温熔融盐,通常是指熔点低于 100 °C 的有机盐。由于完全由离子组成,离子液体有许多不同于常规有机溶剂的性质,如熔点低、不挥发、液程范围宽、热稳定性好、溶解能力强、性质可调、不易燃烧、电化学窗口宽等。由于具有不挥发等特性,许多离子液体可以作为绿色溶剂。可以通过设计和改变阴阳离子的结构和组成来调节离子液体的性质,以达到特定的应用目的。

离子液体的性质是其应用的基础,因此研究离子液体的性质,无论是从研究还是从工业应用的角度上讲都是必要的。离子液体的性质及应用研究在文献中已经有大量报道^[1~6],在这里主要介绍我们最近在此方面的一些研究结果。

1.1.1 离子液体的性质研究

1. 离子液体在有机溶剂溶液中的微极性和聚集行为

在实际应用中,离子液体一般与其他物质共存,如反应物、催化剂、产物、萃取剂等。有研究表明,混合溶剂可以用于调节反应速率和选择性^[7,8]。因此,加深对离子液体的结构及其物理化学性质的了解是很有必要的。许多研究者开展了这方面的研究,如 Brennecke 等分别研究了咪唑基离子液体与水 and 醇的相行为^[9,10]; Seddon 等研究了水和有机溶剂对离子液体黏度、密度、核磁中氢原子位移的影响^[2];活度系数、气体溶解度等性质也已经有所研究^[11,12]。有人还研究了 [bmim][PF₆]/水、[bmim][PF₆]/乙醇、[bmim][PF₆]/乙醇/水体系中染料的显色行为,发现显色剂的行为有异常现象^[13~15]。

通过光谱方法对离子液体及其溶液的性质进行研究^[16~18],发现离子液体中存在着特殊的结构。另外,一些研究者通过计算模拟提供了纯离子液体体系结构方面的一些信息^[19,20]。有研究表明,当水在离子液体中浓度较低时,水分子彼此分散;而浓度较高时,水分子之间形成聚集体^[21,22]。有研究者发现短链离子液体在水和氯仿中能形成聚集体^[23,24]。与纯离子液体相比,对离子液体溶液的研究相对较少,其物理化学性质还需要进一步研究。

极性参数 π^* 可以用来衡量溶剂和溶质之间的相互作用,如色散力、诱导力、静电力。也就是说,它可以用来表征溶剂的偶极距和极化率^[25~28]。 π^* 与探针在溶剂

中的电子跃迁能有关, 可以通过探针最大吸收波长的位置计算得到。我们以 *N,N*-二甲基-4-硝基苯胺为探针测定了 π^* 随离子液体溶液浓度的变化 (图 1.1)^[29]。

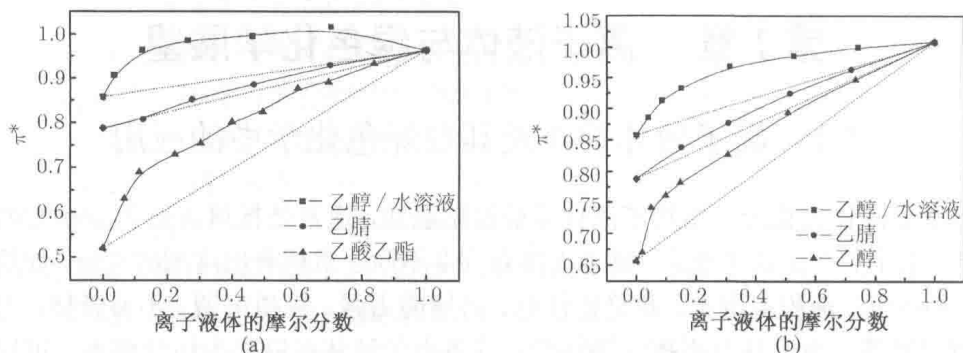


图 1.1 [bmim][PF₆](a)、[bmim][BF₄](b) 溶液中 π^* 随离子液体体积分数的变化
乙醇水溶液中, 水和乙醇的物质的量比为 4:6

如果溶液为理想溶液, 探针周围微观环境的组成与体相的组成相同, π^* 应与离子液体的体积比呈线性关系, 如图 1.1 中虚线所示。两种离子液体的乙腈溶液 π^* 曲线偏离直线较小, 其他几种溶液中偏离较大。这表明, 乙腈溶液中离子液体的聚集不明显, 其他溶液中离子液体有明显的聚集, 即使是在稀溶液中也是如此。

为了更清楚地了解在没有探针的情况下, 离子液体在溶液中的聚集, Li 等测定了离子液体摩尔电导率随浓度的变化^[29], 图 1.2 是 [bmim][PF₆] 在乙醇水溶液和乙酸乙酯中的摩尔电导率随浓度的变化。可以看出, [bmim][PF₆] 在乙醇水溶液中的摩尔电导率随浓度的增大而减小, 在 0.505 mol/L 处出现一个折点。这是由于随离子液体浓度增大, 离子之间的相互作用增强, 从而使离子运动速率降低, 导电能力降低。当浓度达到一定程度时, 离子液体聚集体开始形成。[bmim][PF₆] 在乙

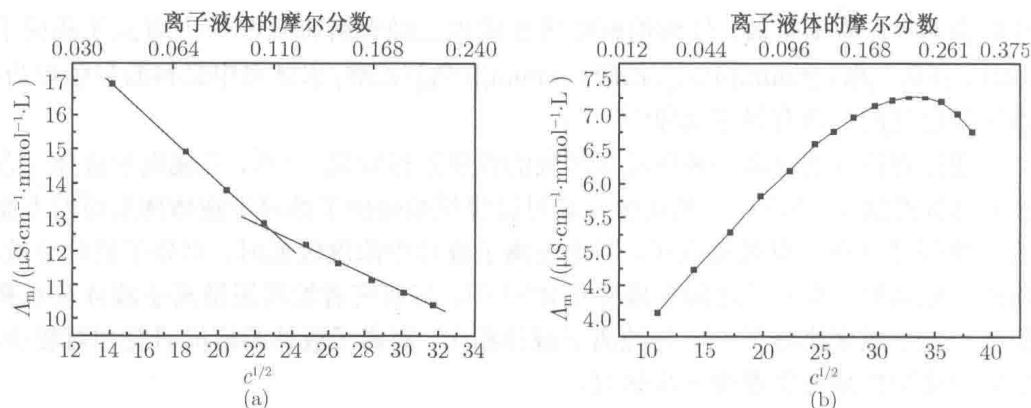


图 1.2 离子液体摩尔电导率随浓度的变化

(a) [bmim][PF₆]-乙醇水溶液, 水和乙醇的物质的量比为 4:6; (b) [bmim][PF₆]-乙酸乙酯溶液