

分类号: _____

密级: _____

学校代码: 10414

学号: 2011160008



江西师范大学

硕士研究生学位论文

氨基酸类和羧酸类离子液体的合成、
表征及其在 CO₂ 吸收中的应用

**Synthesis, Characterization, and CO₂ Capture
of Amino Acid and Carboxylic Acid Ionic Liquids**

程 征

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健、陈祥树

学科专业: 化学工程

研究方向: 离子液体的合成

二〇一四年四月

摘要

离子液体作为一种绿色溶剂，开始备受工业界和学术界的关注，且研究文献也越来越多。其中，物理性质的测定为研究离子液体的工业应用打下基础。

本论文主要合成了两类离子液体，包括五种胆碱氨基酸类离子液体：胆碱甘氨酸[Ch][Gly]，胆碱 L-丙氨酸[Ch][L-Ala]，胆碱 β -丙氨酸[Ch][β -Ala]，胆碱丝氨酸[Ch][Ser]，胆碱脯氨酸[Ch][Pro]，以及四种季磷羧酸类离子液体：四丁基磷甲酸[P₄₄₄₄][For]，四丁基磷乙酸[P₄₄₄₄][Ace]，四丁基磷丙酸[P₄₄₄₄][Prop]，四丁基磷丁酸[P₄₄₄₄][Buty]。文中的两类离子液体都采用两步法合成，并且利用红外光谱（FTIR）、核磁共振(¹H NMR)等对所合成的产物进行表征，确定离子液体的结构与理论结构一致。

文中首先测定离子液体的粘度、密度、电导率、折射率和热分解温度等基本物性。实验表明：离子液体的密度、粘度和折射率随温度的升高而降低，离子液体电导率则是随着温度的升高而不断增大。理论拟合结果与实验结果相吻合，另外，随温度 298.15 K 增加到 353.15 K，热膨胀系数没有明显变化。

将两类离子液体分别应用于酸性气体吸收方面，对 CO₂ 的吸收及其机理进行研究。浓度为 30% 的胆碱氨基酸溶液用于 CO₂ 吸收时，对 CO₂ 有较高的吸收量。季磷羧酸离子液体吸收 CO₂ 的速率快，10 min 内达到平衡。通过研究压力和温度对 CO₂ 吸收的影响，结果显示，压力越大，吸收量越多，吸收效果最好的四丁基磷丁酸[P₄₄₄₄][Buty]可到达 0.68 mol/mol，而温度越高吸收量越少，另外其重复吸收效果良好。

关键词：离子液体；合成；胆碱氨基酸；季磷羧酸；物理性质；CO₂ 吸收

Abstract

Nowadays the knowledge of thermodynamic properties for ionic liquids has been paramount for the design of many chemical processes. The physical properties lays the foundation for the industrial application of ionic liquids.

In this paper, eleven kinds of functionalized ionic liquids are synthesized including five cholinium-based AAILs ([Ch][AA]), cholinium glycinate ([Ch][Gly]), cholinium L-alaninate ([Ch][L-Ala]), cholinium β -alaninate ([Ch][β -Ala]), cholinium proline ([Ch][Pro]), and cholinium serinate ([Ch][Ser]); and four phosphonium-based carboxylic acid ionic liquids, tributylphosphonium formic acid ([P₄₄₄₄][For]), tributylphosphonium acetic acid ([P₄₄₄₄][Ace]), tributylphosphonium propionic acid ([P₄₄₄₄][Prop]), tributylphosphonium butyric acid ([P₄₄₄₄][Buty]). The structures of the products are farther characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectra (¹H NMR).

Physico-chemical properties such as density, viscosity, refractive index, and conductivity were measured and correlated with the empirical equations in a wide temperature range. The thermal expansion coefficient values were also calculated from the acquired experimental density values. From the experimental data, it was found that the density, viscosity, and refractive index decreased while conductivity increased with the increase of temperature. The correlation results were proposed to be in good agreement with the experimental data, and optimal fitting parameters were presented. In addition, the coefficient of thermal expansion was considered to be independent of temperature in the range of (298.15 to 353.15) K.

These ionic liquids are applied to the capture of acid gases, and the CO₂ sorption behavior as well as the absorption mechanism was investigated. 30% water is mixed into cholinium-based AAILs, it was found that CO₂ has an optimistic solubility in cholinium-based AAILs. The phosphonium-based carboxylic acid ionic liquids has low viscosity, CO₂ has an optimistic solubility in them. The absorption of CO₂ was almost complete within 10 min, the effects of operating pressure and temperature on CO₂ absorption were discussed. From the experimental data, it was found that the CO₂ absorption capacity increased with the increase of operating pressure, the CO₂ loads for [P₄₄₄₄][Buty] were 0.68 molar ratio. With the increasing temperature, the molar ratio CO₂ to IL was decreasing. Furthermore, the three absorption recycles

demonstrat the good capacity of phosphonium-based carboxylic acid ionic liquids.

Key Words: ionic liquids; synthesized; cholinium-based AAILs; tributylphosphonium acetic acid; physico-chemical properties; CO₂ sorption.

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 离子液体的概述.....	1
1.2 离子液体的分类和合成.....	3
1.3 离子液体的表征.....	5
1.3.1 离子液体的结构表征.....	5
1.3.2 离子液体的物性表征.....	6
1.4 离子液体的应用.....	8
1.4.1 离子液体在 CO ₂ 吸收中的应用	8
1.4.2 离子液体的其他应用.....	8
1.5 本论文研究目的和研究内容.....	9
参考文献.....	10
第 2 章 胆碱离子液体的合成、表征及其吸收 CO₂ 的性能	15
2.1 胆碱氨基酸离子液体的合成.....	16
2.1.1 实验试剂及材料.....	16
2.1.2 胆碱氨基酸离子液体的制备.....	17
2.2 胆碱氨基酸离子液体的结构表征.....	18
2.3 胆碱氨基酸离子液体的性质测定.....	20
2.3.1 胆碱氨基酸离子液体的性质表征.....	20
2.3.2 胆碱氨基酸离子液体的性质讨论.....	21
2.4 CO ₂ 吸收性能的研究.....	28
2.4.1 实验装置与实验方法.....	28
2.4.2 实验原理.....	30
2.4.3 吸收 CO ₂ 过程的基础研究.....	31
2.5 本章小结.....	33
参考文献.....	34
第 3 章 季磷羧酸离子液体的合成表征及其吸收 CO₂ 的性能	37
3.1 季磷羧酸离子液体的合成.....	38

3.1.1 实验材料.....	38
3.1.2 季磷羧酸离子液体的制备.....	39
3.2 季磷羧酸离子液体的结构表征.....	40
3.3 季磷羧酸离子液体的性质测定.....	41
3.3.1 季磷羧酸离子液体的性质表征.....	42
3.3.2 季磷羧酸离子液体的性质讨论.....	42
3.4 CO ₂ 吸收性能的研究.....	50
3.4.1 时间对 CO ₂ 吸收的影响.....	50
3.4.2 压力对 CO ₂ 吸收的影响.....	51
3.4.3 温度对 CO ₂ 吸收的影响.....	52
3.4.4 季磷羧酸离子液体对 CO ₂ 的重复吸收.....	53
3.4.5 吸收机理研究.....	54
3.5 本章小结.....	56
参考文献.....	57
第4章 结论与展望	59
个人简历.....	60
在读期间公开发表论文（著）及科研情况.....	61
致 谢.....	62

第 1 章 绪论

1.1 离子液体的概述

化学及其相关工业的发展,在很大程度上改善了人类的生活。到 19 世纪,人们开始大量制备有机液体,许多是通过人工合成,并且多数是非极性或者弱极性溶剂,在反应过程中或后处理时,它们可用于溶解有机物^[1]。但工业上经常使用的有机溶剂如苯、甲苯、二氯甲烷、醇、酮、醚、乙腈等,大多数容易挥发,且对环境有污染。同时,有机溶剂还容易燃烧,常常给人民财产造成危害^[2]。这些污染造成的负面影响,使研究者意识到,需要寻找一种非挥发、不易燃烧的液体,来替代现有的有机溶剂。离子液体的出现在解决环境污染的问题上,开辟了一条新的途径,它作为一种新的绿色溶剂,使传统的有机溶剂有被替代的可能^[3]。

1、离子液体的定义

离子液体(Ionic Liquid,简称 IL),通常也称室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquid,简称 RTIL),是指完全由阴阳离子组成,在室温或接近室温(低于 100 °C)下呈液态的熔盐体系^[4]。一般把熔点在 100 °C 以下的低温熔盐称为离子液体。它的阳离子一般为有机物,而阴离子既可以为有机物,也可以为无机物。它与传统的熔盐(Molten Salt)不同,熔盐应当指在高温下呈液体状态的无机盐,而离子液体是在室温条件下就为液体,熔点高低就是这两者的主要区别。和一些传统的有机溶剂相比,离子液体有很多优点,有其独特的性质^[2]:

(1) 组成离子液体的阴阳离子之间存在库仑力,因此在较高温度下,蒸汽压几乎为零,不易挥发;

(2) 其阴阳离子具有可调性,通过调节阴阳离子的大小和结构,可以找出适合各种需要的阴阳离子组合;

(3) 很多离子液体的热稳定性好,溶解能力强,并且不可燃;

(4) 离子液体全部由离子组成,具有相对较好的导电性和较宽的电化学窗口^[2]。

离子液体的这些独特的性质,使它在化工过程中,替代易挥发易燃烧的有机溶剂成为可能,同时还能作为环境友好的反应和分离介质。在近些年的研究和生产中,随着绿色化学的兴起,有关离子液体的研究快速发展,有些离子液体的应用,开始进入中试和工业化阶段,这已经成为绿色化学化工的热点研究领域。

2、离子液体的发展历程和研究现状

第一个离子液体是 1914 年 Walden 等报道的,由浓硝酸和乙胺制得的硝酸乙基胺 ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), 熔点为 $12\text{ }^\circ\text{C}$ ^[5], 但由于硝酸乙基胺容易爆炸, 当时并没有受到关注^[6]。1948 年, 美国 F. H. Hurley 和 T. P. Wier 报道了 N-烷基吡啶卤盐— AlCl_3 型 ($[\text{Rpy}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$) 离子液体, 用于电镀领域, 被称为第一代离子液体, 即氯铝酸盐离子液体。1982 年, J. S. Wilkes 等制备了电化学稳定性更好的氯铝酸二烷基咪唑卤盐 ($[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$)。以此同时, K. R. Seddon 和 C. L. Hussey 等把氯铝酸离子液体, 当作一类非水极性溶剂开始用于化学研究, 离子液体逐渐被大家认识。在此后的几十年中, 氯铝酸盐离子液体主要应用于电化学方面, 该类离子液体易水解, 对水和空气不稳定, 是其应用中无法回避的缺点, 极大地限制了其应用范围^[7-11]。

1992 年, 经过各方面的研究, Wilkes 及其课题组发现了 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ($[\text{emim}][\text{BF}_4]$) 离子液体^[12], 且对水和空气比较稳定, 它标志着第二代离子液体的诞生。此后, 六氟磷酸阴离子 (PF_6^-)、三氟甲基磺酸阴离子 (TfO^-)、三氟甲基硫酸阴离子 (Tf_2N^-)、二氰胺阴离子 ($(\text{CN})_2\text{N}^-$)、和乙酸阴离子 (CH_3COO^-) 等先后出现, 使离子液体的数量急剧增大, 应用领域也开始向各个方向扩展。2000 年前后, 各类阳离子, 如季铵类、吡咯啉类、吡啶类和季磷类等相继被报道出来^[13]。此后, 离子液体种类迅速发展, 不断有新的离子液体出现, 这为离子液体的基础合成和大规模的推广应用奠定了基础^[14], 据此离子液体的研究热潮在全球范围内形成。

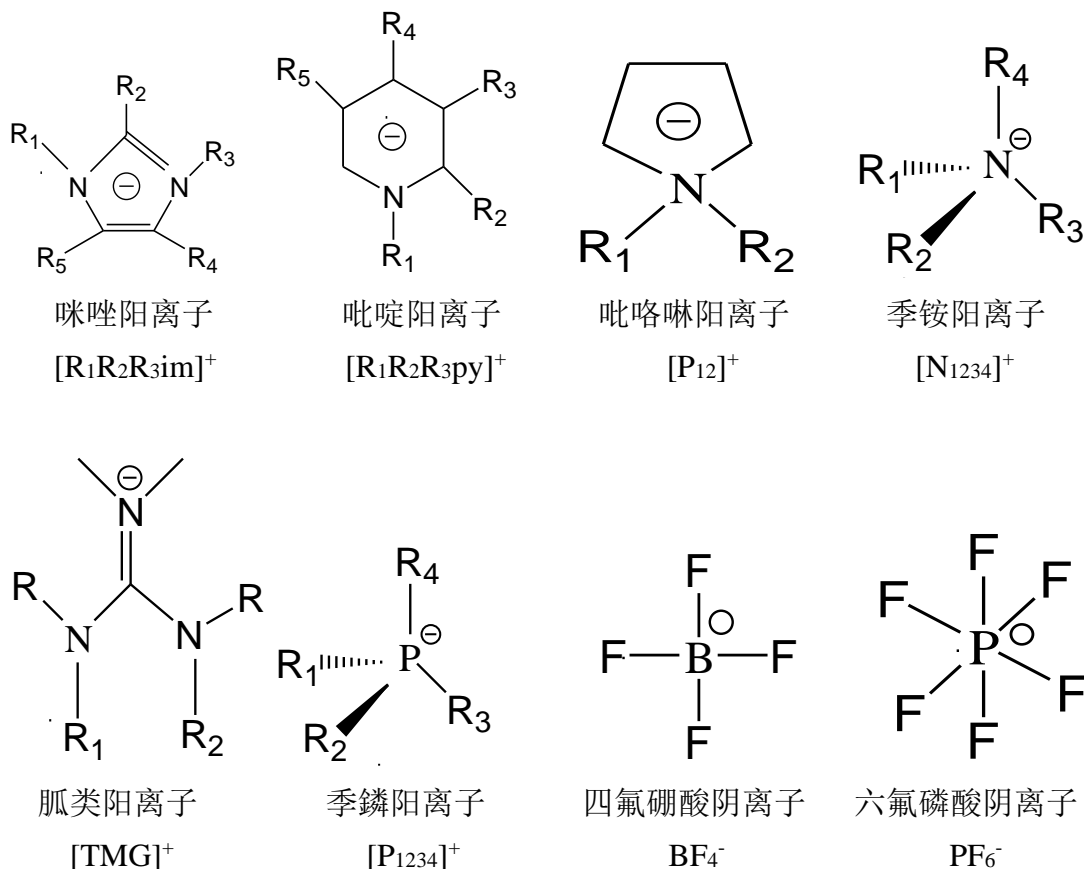
2002 年, Bates 等报道了可以用于吸收 CO_2 的新型离子液体——1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑氟硼酸盐 ($[\text{NH}_2\text{p-bim}][\text{BF}_4]$)^[15], 成为第三代离子液体, 即功能化离子液体。功能化离子液体被称为“设计者的溶剂” (Designer Solvent), 根据某一要求, 经过设计在离子液体的阳离子或者阴离子引入特殊官能团, 制备出具有特定功能的离子液体, 这些离子液体既具有离子液体的性质, 又具有官能团的性质。目前, 常见的功能化离子液体有, 酸性离子液体^[21]、碱性离子液体^[16]、氨基酸离子液体^[17]、手性离子液体^[18]、聚合物离子液体^[19]和配位离子液体^[20]等。

21 世纪后, 离子液体的研究开始有了突破性发展, 包括: 离子液体数据库的建立^[22]; 分子模拟、量子化学计算以及定量结构-性质相关 (QSPR) 等方法^[23]开始先后应用到离子液体各个研究领域, 离子液体的基础研究正逐步变得系统和成熟。在应用研究方面, 虽然多数离子液体的制备处于实验室合成阶段, 但是也从最初少数几个领域逐渐渗透到化学学科的各个分支, 并与纳米材料^[24]、超临界流体等新兴学科结合^[25], 很大程度上拓宽了离子液体的应用范围。目前, 在此基础上, 已有多项离子液体的研究进入了中试或工业化阶段, 2003 年, 德国 BASF 公司实现了世界上第一次离子液体的大规模工业应用^[26], 基于离子液体的脱酸工

艺技术。第一届离子液体国际学术会议也于 2005 年 6 月在奥地利顺利举行。离子液体的研究符合当代对科技和生态协调发展的要求，在不久的将来，离子液体必将得到更大规模的工业应用和发展。

1.2 离子液体的分类和合成

离子液体由阴阳离子构成的，通过对他们进行排列组合可以构成不同的离子液体。根据离子液体阴、阳离子的种类进行分类。目前，常见的阳离子包括：咪唑类、季铵盐类、吡啶类、吡咯啉类、吡咯类、季磷盐类、噻唑类、噻唑啉类、三氮唑类、苯并三氮唑类、胍盐类、铊类等，其中咪唑类离子液体最为常用，由于其性质稳定且易于合成。常见的阴离子包括：组成比例可调的氯铝酸类以及组成比例固定的卤素类、BF₄⁻、PF₆⁻、TA⁻(CF₃COO⁻)、NO₃⁻、EtSO₄⁻、Tf₂N⁻((CF₃SO₂)₂N⁻)、NfO⁻(C₄F₉SO₃⁻)、HB⁻(C₃F₇COO⁻)、TfO⁻((CF₃SO₂)₃C⁻)、BeTi⁻((C₂F₅SO₂)N⁻)、Tf₃C⁻((CF₃SO₂)₃C⁻)、MeSO₄⁻等等。常用阴阳离子的结构及其缩写见图 1-1，在以下本文的叙述中，常见的离子液体都用缩写表示。



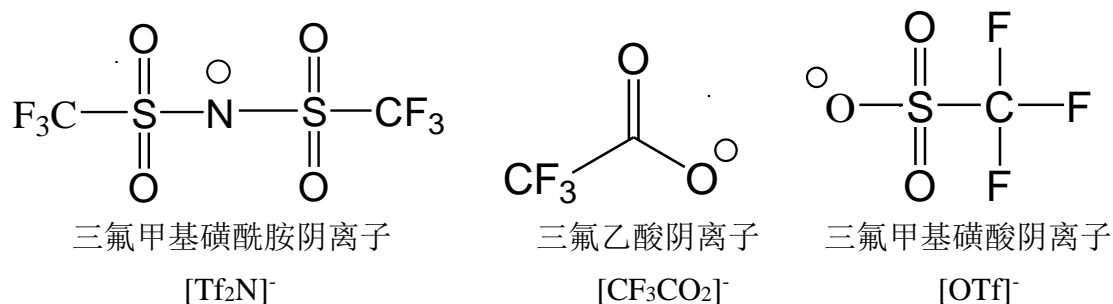


图 1-1 组成离子液体的常见阴阳离子结构

室温离子液体种类繁多，其合成方法取决于目标离子液体的结构和组成，通过改变阳离子和阴离子的不同组合，可以设计出各种离子液体。因此其合成方法也有很多不同，但就已经研究的常规离子液体的合成特点来看，可以大致地归纳为一步合成法和两步合成法。以最具代表的二烷基咪唑类和烷基吡啶类的离子液体合成为例。

(1) 一步合成法

一步合成法主要指通过碱性叔胺与酸中和反应或季铵(磷)化反应一步生成离子液体，也可以利用叔胺为亲核试剂与酯类物质(羧酸酯、硫酸酯或磷酸酯等)发生亲核反应。但也有通过甲醛、伯胺、乙二醛和四氟硼酸或六氟磷酸水溶液直接合成，但是不利于工业化。其合成路线如图 1-2 所示。

一步合成咪唑基离子液体

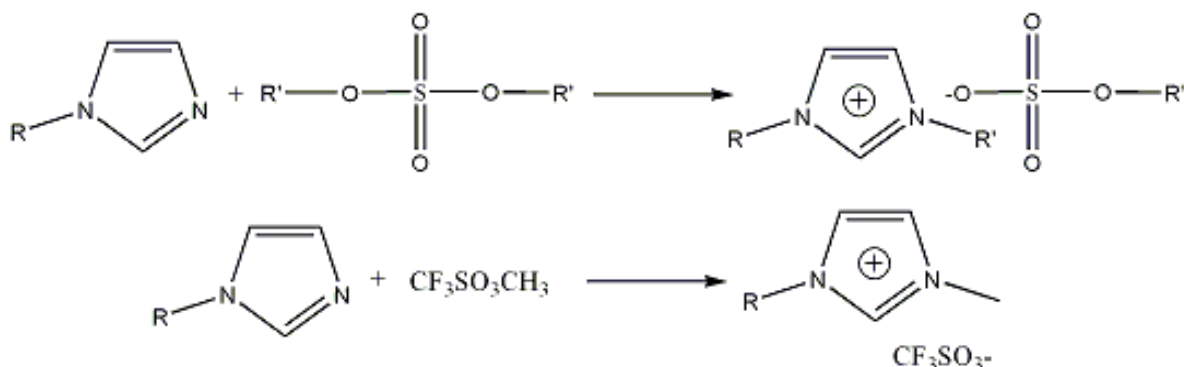


图 1-2 一步法合成离子液体的路线

(2) 两步合成法

两步法合成路线如图 1-3。第一步为卤代烃 RX 和叔胺通过季铵化反应得到卤化季铵盐，即含目标阳离子的离子液体；第二步利用离子交换法和络合法等将目标阴离子取代卤素离子，离子交换法包括沉淀反应、形成两相和非水相析出等。

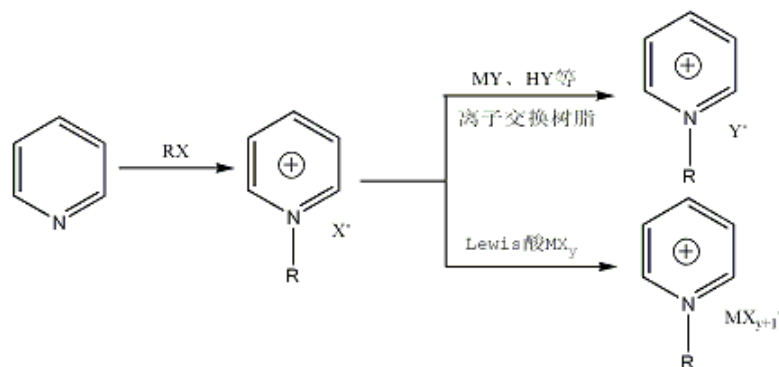


图 1-3 两步法合成离子液体的路线

功能化离子液体的合成，与传统的离子液体的合成方法类似，只是选取带有特定官能团的原料，按照以上相似方法制备。有时，为了在合成过程中保护某些特殊官能团，其过程稍才显复杂。2003 年 Seddon 等^[27]报道了甲基咪唑与三氟乙酸乙酯一步反应生成 3-甲基-1-乙基咪唑三氟乙酸盐离子液体，产率高达 100 %。

1.3 离子液体的表征

1.3.1 离子液体的结构表征

为了检测合成的离子液体是否为目标产物，并测定其纯度，必须对离子液体的结构进行表征。

检测离子液体化学结构的方式主要为¹H NMR和¹³C NMR，傅立叶红外光谱（FTIR）、紫外可见光谱（UV）和元素分析（EA）等方法为辅助方式，证明核磁共振的结果。由于离子液体的沸点很高，所以不适用于气相色谱等传统的检测方法。

离子液体中的少量杂质对其性质会有明显的影响，因此要测定其纯度，对其进行纯化。离子液体的纯度主要通过标定其中的杂质含量来注明，而离子液体中除了含有有机溶剂和水之外，最主要的杂质是卤素离子^[28]。少量有机溶剂和水，会影响离子液体的粘度，密度等物化性质^[29]。水是普遍存在于离子液体中的一种杂质，许多卤化物也容易吸收空气中的水分，因此在检测和使用离子液体前必须彻底除水。先用卡尔费休（Karl-Fisher）水份测定仪来检测其水含量，再使用 P₂O₅ 等物质于 80 °C 真空烘箱中干燥除水。卤素离子（Cl⁻或者 Br⁻）对离子液体纯度的纯度有很大影响，甚至影响许多化学反应，因此卤素离子的含量需用标准 AgNO₃ 溶液（0.1 M）进行滴定。在合成过程中，采用延长反应时间或者使用离子交换树脂等方法可降低产物中的卤素含量。

1.3.2 离子液体的物性表征

离子液体的各种性质由组成离子液体的阴阳离子决定, 阴阳离子上取代基团的不同使离子液体的性质也不同, 因此若要改变离子液体的性质, 从而得到特殊的性质和功能, 可以通过改变阴阳离子或阴阳离子上取代基的结构来实现。

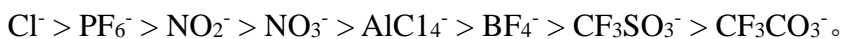
离子液体应用于工业生产时, 其熔点、粘度、电导率以及热稳定性等是重要的物化参数^[30]。目前就工业化来说, 离子液体还是一种新的物质, 许多基本物化数据还相当匮乏。科研工作者将离子液体的结构与物性参数联系起来, 研究结构与物化性质的关系, 掌握规律建立模型, 用于设计具有基本物性数据的离子液体的模型, 最终应用于离子液体的其他领域。

1、熔点

熔点是物质从固态到液态的转变温度, 是热分析的物性测定数据之一, 也是评价离子液体的一个重要参数。离子液体的阴阳离子结构和相互作用决定离子液体的熔点。有机阳离子的大小和形状对熔点大小起决定性作用, 一般而言, 阳离子体积较大、对称性较差的离子液体, 熔点较低。

咪唑盐型离子液体符合上述规律, 1, 3—二烷基咪唑型离子液体的熔点随取代基大小变化而呈现规律性变化。如 $[C_n\text{mim}]\text{BF}_4$ 、 $[C_n\text{mim}]\text{PF}_6$ 和 $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ 等, 随着碳链数 n 值增加, 离子液体的熔点先降低后增加^[31]。当 n 值较小, 为 1~8 时, 离子液体更容易生成玻璃态, 熔点偏大, 这是因为阳离子对称性较高, 熔点较高; 当 n 值增加至 8~10 时, 离子液体的熔点逐渐降低, 因为阳离子的对称性减小, 熔点低; 当 n 值继续增大时, 离子之间的主要影响因素是范德华力, 从而使熔点增加^[32]。另外咪唑环 2 位上引入取代基比没有取代基时熔点高, 而 4 号位上引入取代基则对熔点影响很小^[33,34]。取代基上如果存在氟原子, 熔点也有少许增加^[35]。

在阳离子相同时, 阴离子是影响离子液体熔点的重要因素。其体积是决定熔点的关键, 体积越大熔点越高, 配位能力越弱, 则熔点越低。常见几种阴离子的熔点变化顺序如下:



2、热稳定性

离子液体具有良好的热稳定性和很低的蒸汽压, 这是它优于传统有机溶剂的两个重要物理性质。许多离子液体都有很好的热稳定性和化学稳定性, 且在很宽的范围内为液体, 大多数离子液体的热分解温度在 300 °C 以上^[35-38]。离子液体的热稳定性主要取决于杂原子-碳原子间作用力和杂原子-氢键之间作用力的共同影响, 因此阴阳离子的结构在很大程度上影响离子液体的热稳定性^[39]。目前报道的离子液体中, 热稳定性主要由阴离子决定, 顺序为 $[\text{PF}_6]^- > [\text{NT}_2]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{X}]^-$ 。阳离子尺寸大小对热稳定性的影响较小, 其中咪唑类阳离子的离子液体热稳定性

最好, 大多数的季铵盐和季磷盐的稳定性较差^[40], 甚至一些四烷基铵盐离子液体在 80 °C 下就会分解。一般来说, 含有特征官能团的功能化离子液体, 热稳定性比常规离子液体要差。

3、粘度

粘度是液体流动性的重要衡量指标, 是 CO₂ 在离子液体中传质的重要影响因素, 也是离子液体应用过程中的一个不利因素, 粘度比水大, 与油相似, 和传统的有机溶剂比, 离子液体的粘度要高出 1-3 个数量级^[41]。因此, 研究粘度的影响因素, 最大限度的减小粘度, 对研究离子液体的实际应用可行性大小有着重大意义。离子液体的高粘度主要是由阴、阳离子的结构及相互作用决定。

离子液体的粘度随阳离子烷基侧链的加长而增大, 阳离子取代基的个数的增加同样也会增大粘度。这是由于烷基链越长、取代基越多的离子液体, 阴阳离子间的范德华力就越大, 从而导致离子液体的粘度越大^[42]。阴离子对离子液体的粘度也有影响。在阳离子相同的情况下, 粘度随阴离子的体积增大而增大, 阴离子的体积和摩尔质量越大, 离子液体的粘度也会升高, 另外具有平面结构阴离子的离子液体粘度都较低。与阳离子类似, 当阴离子中含有羰基、羟基或醚类等官能团时, 离子液体的粘度会增大, 这主要是官能团与周围离子之间发生氢键作用的缘故。

温度是影响离子液体粘度的主要外在因素, 随着温度升高, 离子液体粘度减小, 温度与粘度关系一般服从 Vogel-Tammann-Fulchers 方程而不符合阿仑尼乌斯方程^[43]。在合成过程中, 如果含有残存的卤素和水等杂质, 也会影响其粘度^[44]。卤素原子易和氢原子形成氢键作用, 因此含有卤素杂质的离子液体的粘度明显比纯离子液体的高。而当水或者有机溶剂作为杂质存在于离子液体中时, 离子液体的粘度就会降低。

4、密度

离子液体的密度是受杂质(包括水以及卤素)影响较小的物理性质, 目前已经测定的离子液体密度大多都超过了水的密度。密度大小主要由阴、阳离子决定, 阴离子对密度的影响更加显著, 通常阴离子体积越大, 离子液体的密度越大^[45]。在阴离子相同时, 阳离子的烷基取代基碳链越多, 离子液体的密度越小。温度对密度有一定的影响, 但是没有粘度那么明显, 从实验中发现, 当温度升高时, 密度减小, 这是由于温度升高, 离子液体的体积膨胀, 导致密度减小。

5、电导率

随着离子液体的应用越来越广泛, 其在电化学方面的应用, 也逐渐被发掘, 因此离子液体的导电性是电化学应用的基础^[46]。离子液体的电导率与其粘度、相对分子质量和密度等有关, 其中受粘度的影响最大, 粘度越大, 导电性越差, 电导率越小。相反, 电导率随密度的增加而增大。

1.4 离子液体的应用

1.4.1 离子液体在 CO₂ 吸收中的应用

CO₂是导致“温室效应”的最主要气体,近年来,随着人类工业化进程的进步,大气中的 CO₂ 含量增加,使得全球气候变暖,人类环境正在发生一些重大变化。2005 年《京都议定书》的签订^[47],说明 CO₂ 的控制治理在世界各国受到越来越广泛的关注。离子液体的低蒸汽压和对 CO₂ 的良好溶解性,使离子液体在 CO₂ 吸附方面的应用受到更多关注。

最早研究 CO₂ 在离子液体中吸收的是美国的 Brennecke 教授及其课题组,他们于 1999 年在 Nature 上报了 CO₂ 在[bmim][PF₆]中吸收的结果^[48],得到较高的溶解度。从 2004 年开始,大量有关 CO₂ 在离子液体中溶解的文献开始相继报道。Brennecke^[49]后期的研究发现,CO₂ 在离子液体中的溶解量主要受阴离子的影响,在阴离子相同时,CO₂ 溶解度与阳离子的碳链长有关,阳离子烷基链的取代基越多,溶解度增大,其中含-CF₃ 基团越多的离子液体,溶解度越大^[50]。

根据传统的有机醇胺吸收 CO₂ 原理,离子液体的研究者尝试将氨基(-NH₂)官能团引入到离子液体中^[51],氨基既可以引入到阳离子,也可以引入到阴离子,这类离子液体是功能离子液体,称为含氨基离子液体。实验表明,这类离子液体对 CO₂ 的吸收过程是可逆的,经过处理,在一定温度、真空干燥一定时间之后 CO₂ 就可以脱吸出来,重复吸收实验显示,吸收性能变化不大。

张锁江课题组^[39]于 2006 年报道了,利用氨基酸负离子作为阴离子合成离子液体。该类离子液体由于粘度太大,便将其负载于二氧化硅表面进行 CO₂ 吸收实验,此方法克服了粘度太大的传质阻碍,使吸收速率加快,而且重复吸收效果很好。张志炳、吴有庭课题组^[51]2006 年报道合成了四烷基铵作为阳离子,氨基酸作为阴离子的离子液体,该类离子液体粘度相对很低,用于 CO₂ 吸收时,吸收性能很高,因此引起广泛关注。

自此以来,文献上也开始报道了其他种类吸收效果好的离子液体,如以咪唑衍生物为阳离子的羧酸盐离子液体^[52],这类离子液体是强碱弱酸盐,具有弱碱性,其对酸性气体的吸收应用正在引起关注。目前,本课题组已经在他人的基础上,合成了更多种阳离子结构的羧酸离子液体,并尝试用作酸性气体的吸收剂。

1.4.2 离子液体的其他应用

离子液体除了在 CO₂ 吸收方面有很好的应用外,其他领域的应用也非常广泛。近几年,在材料合成中,离子液体的应用也得到了迅速的发展。其优势在于,离子液体的蒸汽压非常低,作为反应介质时,可使反应在常压下进行,减少了不

必要的能源损耗；离子液体对许多物质都有较好的溶解性，为纳米材料的合成提供良好的反应介质；离子液体优良的电化学性和微波吸收能力，使其在电化学沉积金属纳米材料^[53]，和利用微波技术合成纳米材料^[54]等方面表现出极大的优势。

离子液体具有较高的导电率、较宽的电化学窗口、极低的蒸汽压，同时对于在水溶液和有机电解质体系难溶的有机或无机化合物都有很好的溶解性，这些优势使其在电化学领域得到广泛的应用^[55]，可以作为优良的电解质和溶剂。离子液体在很宽温度范围内呈液态，并且不易挥发，可调的酸碱性、极性和配位能力，对无机或者有机物都有很好的溶解性，使离子液体在催化和有机合成领域的应用快速发展，逐渐取代传统的有毒和易挥发的有机溶剂^[56-58]。

离子液体的另一个重要应用，是应用于分离过程中^[59]。由于离子液体的不易挥发性，使其在萃取分离时，对于萃取液，只需采取蒸馏而不需要精馏就可得到产物分离^[60]，而得到的萃取剂可以循环利用，因此能大大简化工艺并降低操作成本^[61]。

虽然关于离子液体的研究引起关注的时间并不长，但离子液体的这些优良特点，使得离子液体迅速成为研究工作者最感兴趣的课题之一，而离子液体的可设计性在很多程度上拓宽了离子液体的应用领域。

1.5 本论文研究目的和研究内容

综上所述，离子液体的很多研究领域都有待于进一步开发，但是合成新型的离子液体是应用的基础。基于应用的根本，从各种应用出发，尝试合成出新的离子液体，通过对其物化性质进行测定，决定其应用的领域，并且在物化性质中找出可能存在的更多应用。其在CO₂吸收方面的应用是本研究的一个出发点，因此需要先对其在CO₂吸收上的效果进行讨论和分析。本课题的一个目标是获取新型、高效的离子液体，作为可供工业使用的CO₂吸收剂。要达到这个目标，离子液体就必须具备少污染、低粘度和高吸收容量的特点。针对这些目标，并在前人工作的基础上，具体进行以下几方面的工作。

挑选环境友好型，可生物降解的原料，通过分析结构与物理化学性质的关系，选择可与CO₂发生化学反应的官能团，结合粘度的影响因素和功能基团的特色，选择合适的阴阳离子，用于合成离子液体，设计合成步骤；测定合成的离子液体的物化性质，选择出粘度较低、合成过程较简单的离子液体；分析离子液体的纯度，总结合成过程经验。

设计一套适应不同压力和温度条件下，测定气体在液相中溶解度的实验装置；测定在不同温度和压力下，气体在低粘度离子液体中的吸收性能，分析吸收量和吸收速率。对于粘度较大的离子液体，与溶剂如水等混合，测定其吸收性能。

参考文献

- [1] 张星辰等. 离子液体——从理论基础到研究进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 邓友权. 离子液体——性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [3] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体——从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [5] Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg) 1914, 1800, 405–422.
- [6] Jonathan, G. H.; Ann, E. V.; Willer, M. R. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation[J]. Green. Chem. 2001, 3(4), 156-164.
- [7] Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; et al. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt[J]. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97(11), 3264-3265.
- [8] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; et al, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquid for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis[J]. Inorg. Chem. 1982, 21(3), 1263-1264.
- [9] Hussey, C. L. Room temperature haloaluminate ionic liquids-novel solvents for transition metal solution chemistry[J]. Pure&Appl. Chem. 1988, 60(12), 1763-1772.
- [10] Tait, S.; Osteryoung, R. A. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity[J]. Inorg. Chem. 1984, 23, 4352-4360.
- [11] Wilkes, J. S. A. short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents[J]. Green Chem. 2002, 4 (2), 73-80.
- [12] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. Chem. Commun. 1992, 11, 965-967.
- [13] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族[J], 化学进展, 2003,

- 15 (6), 471-476.
- [14] Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124(6), 926-927.
- [15] Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. Modeling ionic liquids using a systematic allatom force field[J]. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(6), 2038-2047.
- [16] Mehnert, C. P.; Dispenziere, N. C.; Cook, R. A. Preparation of C₉-aldehyde via aldol condensation reactions in ionic liquid media[J]. *Chem. Comm.* 2002, 1610-1611.
- [17] Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2398-2399.
- [18] Jocelyne, L.; Guillaume, D.; Isabelle, A.; et al. Synthesis and properties of thiazoling based ionic liquids derived from the chiral pool[J]. *Chem. Comm.* 2002, 200-201.
- [19] Tang, J.; Sun, W.; Tang, H.; et al. Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s[J]. *Macromolecules.* 2005, 38(6), 2037-2039.
- [20] Liu, Z. P.; Huang, S. P.; Wang, W. C. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(34), 12978-12989.
- [21] Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation[J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2006, 35(4), 1475-1517.
- [22] Hanke, C. G.; Price, S. L.; RLynden-Bell, M. Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts[J]. *Mol. Phys.* 2001, 99(10), 801-809.
- [23] Trohalaki, S.; Pachter, R.; Drake, G. W.; et al. Quantitative structure-property relationships for melting points and densities of ionic liquids[J]. *Energy & Fuels.* 2005, 19, 279-284.
- [24] Seddon, K. R.; Carmichael, A. J.; Earle, M. J. Process for preparing ambient temperature ionic liquids[P]. USA: WO2001040146 A1, 2001.
- [25] 赵永升, 张春平, 赵继红等. 离子液体的定量结构-性质/活性研究[J]. *化学进展*, 2012, 24 (7), 1236-1244.
- [26] Pierre, B.; Ana-Paula, D.; Kuppaswamy, K.; et al. Highly conductive ambient temperature molten salts[J]. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168-1178.
- [27] John, D. H.; Matthew, R.; Richard, P. S. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions[J]. *Green. Chem.* 2002, 4(5), 407-413.
- [28] Douglas, M. F.; Walid, H. A.; Jeffery, W. G. Flammability, thermal stability, and

- phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts[J]. *GreenChem*, 2003, 5(6), 724-727.
- [29] Ngo, H. L.; Le-Compte, K.; Hargens, L.; et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids[J]. *Thermochim. Acta*. 2000, 357, 97-102.
- [30] Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; et al. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids[J]. *J. Chem. Thermo*. 2005, 37, 559-568.
- [31] Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N. K.; et al. Highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. *Inorg. Chem*. 1996, 35, 1168-1178.
- [32] Nishida, T.; Tashiro, Y.; Yamamoto, M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte[J]. *J. Fluorine Chem*. 2003, 120, 135-141.
- [33] 乐长高. 离子液体及其在有机合成反应中的应用[M], 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [34] Zhi, Y. G.; Joan, F. B. Volume Expansivities and Isothermal compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-based Ionic liquids[J]. *Chem. Eng. Data*. 2002, 47(2), 399-345.
- [35] Okoturo, O. O.; Vander-Noot, T. J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids[J]. *J Electroanal. Chem*. 2004, 568, 167-181.
- [36] Seddon, K. R.; Torres, M.; Stark, A. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids[J]. *Pure. Appl. Chem*. 2000, 72(12), 2275-2287.
- [37] 李淑彩. 离子液体数据库及机构性质的关系研究[D]. 开封: 河南大学, 2007.
- [38] Cong, M. W.; Hui, M. L.; Hao, R. L. et al. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO₂ capture by the substituent on the anion[J]. *Chem. Eur. J*. 2012, 18, 2153-2160.
- [39] Cong, M. W.; Yan, G.; Xiang, Z.; Guo, K. C.; et al. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chem. Commun*. 2012, 48, 6526-6528.
- [40] Congmin, W.; Xiao, Y. L.; Xiang, Z. et al. The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids[J]. *RSC Adv*. 2013, 3, 15518-15527
- [41] 寇元, 何玲. 离子液体与绿色化学: 为了今天还是为了未来[J]. *化学进展*, 2008, 20(1), 5-9.
- [42] Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. Non-Haloaluminate

- Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry[J]. *Chem. Phys. Chem.* 2004, 5(8), 1106-1120.
- [43] Du-Pont, J.; De-Souza, R. F.; Suarez, P. A. Ionic Liquid (molten salt) phase organometallic catalysis[J]. *Chem. Rev.* 2002, 102(10), 3667-3692.
- [44] Sheldon, R. Catalytic reactions in ionic liquids[J]. *Chem. Commun.* 2001, 23, 2399-2407.
- [45] Wong, D. S. H.; Chen, J. P.; Chang, J. M.; Chou, C. H. Phase equilibrium of water and ionic liquids [emim][PF₆] and [bmim] [J]. *Fluid Phase Equilibria.* 2002, 194-197, 1089-1095.
- [46] Kuan, H.; Jian, F. L.; You, T. W.; Xing, B. H.; Zhi, B. Z. Absorption of SO₂ in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids[J]. *Chem. Eng. J.* 2013, 215-216, 36-44.
- [47] Chakrabarti, M. H.; Mjalli, F. S.; Ainashef, I. M.; Hashim, M. A.; et al. Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries[J]. *Renew. Suste. Energy. Rev.* 2013, 30, 254-270.
- [48] Lei, Z. G.; Dai, C. N.; Chen, B. H. Gas solubility in ionic liquids[J]. *Chem. Rev.* 2014, 114(2), 1289-1326.
- [49] Shu, H. R.; Yu, C. H.; Shi, D. T.; Xiu, M. C.; Wei, Z. W. What are functional ionic liquids for the absorption of acidic gases? [J] *J. Phys. Chem. B.* 2013, 117(8), 2482-2486.
- [50] Cong, M. W.; Xiao, Y. L.; De, E. J.; Hao, R. L.; Sheng, D. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4918-4922.
- [51] Shi, D. T.; Yu, C. H.; Wei, Z. W.; Shu, H. R.; Kun, P. Physical properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/ N-methyl-2-pyrrolidone mixtures and the solubility of CO₂ in the system at elevated pressures[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2012, 57, 756-763.
- [52] Yi, Z.; Ping, Y.; Yun, B. L. Absorption of CO₂ amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: properties Henry's law constants and mechanisms[J]. *Chem. Eng. J.* 2013, 214, 355-363.
- [53] Lewandowski, A.; Waligora, L.; Galinski, M. Electrochemical behavior of cobaltocene in ionic liquids[J]. *J. Solution Chem.* 2013, 42, 251-62.
- [54] Wadia, C.; Albertus, P.; Srinivasan, V. Resource constraints on the battery energy storage potential for grid and transportation applications[J]. *J. Power Sources,*

- 2011, 196, 1593–8.
- [55] Lloyd, D.; Vainikka, T.; Kontturi, K.; The development of an all copper hybrid redox flow battery using deep eutectic solvents[J]. *Electrochim. Acta.* 2013, 100, 18-23.
- [56] Hoogerstraete, T. V.; Brooks, N. R.; Norberg, B.; Wouters, J.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; et al. Crystal structures of low-melting ionic transition-metal complexes with N-alkylimidazole ligands[J]. *Cryst. Eng. Commun.* 2012, 14, 4902– 4911.
- [57] Yamagata, M.; Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids[J]. *Electrochim. Acta.* 2007, 52, 3317–22.
- [58] Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte[J]. *J. Am Chem. Soc.* 2006, 128, 7732-3.
- [59] Gao, J.; Liu, J.; Liu, W.; Li, B.; Xin, Y.; Yin, Y.; et al. Proton exchange membrane fuel cell working at elevated temperature with ionic liquid as electrolyte[J]. *Int. J. Electrochem Sci.* 2011, 6, 6115–22.
- [60] Carriazo, D.; Gutierrez, M. C.; Pico, F.; Rojo, J. M.; Fierro, J. L. G.; Ferrer, M. L.; et al. Phosphate-functionalized carbon monoliths from deep eutectic solvents and their use as monolithic electrodes in supercapacitors[J]. *Chem. Sus. Chem.* 2012, 5, 1405–9.
- [61] Wishart, J. F. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy Environ. Sci.* 2009, 2, 956–61.

第 2 章 胆碱离子液体的合成、表征及其吸收 CO₂ 的性能

胆碱氨基酸 ([Ch][AA]) 离子液体的设计、合成与表征是本课题首先要解决的问题, 本文选择胆碱作为阳离子, 由于其阳离子具有不对称结构, 使得这类离子液体具有相对较好的理化性质^[1]。

在已有研究中, 部分离子液体呈现出生物降解性差、生物相容性低^[2]的特点, 少数离子液体的碳链越长, 毒性也越大^[3,4], 如咪唑和哌啶类离子液体。且制备这些离子液体的原料是石油, 其为不可再生资源。解决这些问题的最佳方法是, 寻找可再生能源来制备无毒和环保的离子液体, 此目标也符合绿色化学的原则^[5,6]。为此氨基酸和胆碱开始进入研究者的视线。氨基酸是自然界中丰富的生物材料, 它无毒、可降解、生物相容性很高, 是制备离子液体的优质原料^[8-11]。2005 年, Fukumoto 课题组^[7]首次报道了 20 种氨基酸离子液体的合成, 此后这类离子液体被广泛研究^[12]。胆碱是人体中微量的基本营养物, 其阳离子中含有羟基^[13], 具有良好的生物降解性和低毒特性^[14], 于是胆碱类离子液体也开始引起关注。2010 年 Calvino-Casilda 团队最早报道并成功合成了胆碱氨基酸类离子液体^[15], 并以其为催化剂用于 Knoevenagel 反应中^[16,17]。这一发现引起更多人的关注, 许多人开始研究其在各领域的应用, 但是温度和阴离子结构对 [Ch][AA] 物化性质的影响还没有系统的研究。为了找出性质与结构之间的关系, 本实验室设计合成了五种 [Ch][AA] 离子液体, 如图 2-1 所示。这些离子液体在室温下都是液体, 对于胆碱氨基酸类的研究起了重要的作用。

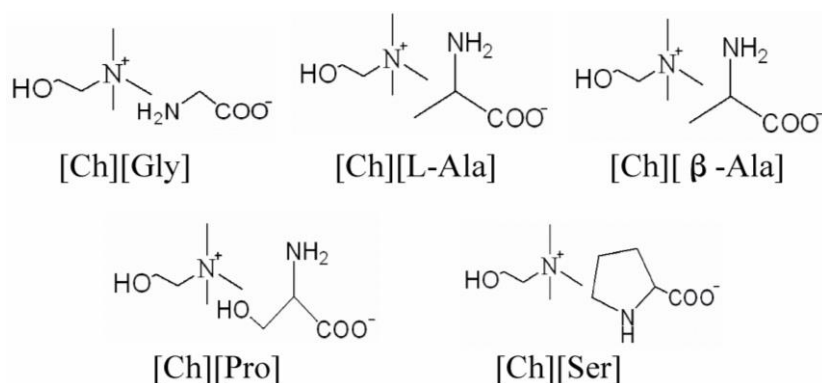


图 2-1 胆碱氨基酸离子液体的结构

2.1 胆碱氨基酸离子液体的合成

本实验合成胆碱氨基酸离子液体主要通过两个步骤：1、胆碱溶液的合成及纯化；2、胆碱氨基酸离子液体的合成与性质测定。

2.1.1 实验试剂及材料

本实验所用的原材料及试剂列于表 2-1。

表 2-1 实验原材料及试剂的来源和纯度

原料/试剂	纯度等级	生产厂家
氧化银	AR	上海邦成化工有限公司
氯化胆碱	AR	国药集团化学试剂有限公司
甘氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
L-丙氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
β -丙氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
L-丝氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
L-脯氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
无水乙醇	AR	天津福晨化学试剂厂
蒸馏水		实验室自制去离子水
硝酸银	AR	上海申博化工有限公司
硝酸	AR	上海申博化工有限公司
铬酸钾	AR	汕头市光华化学厂

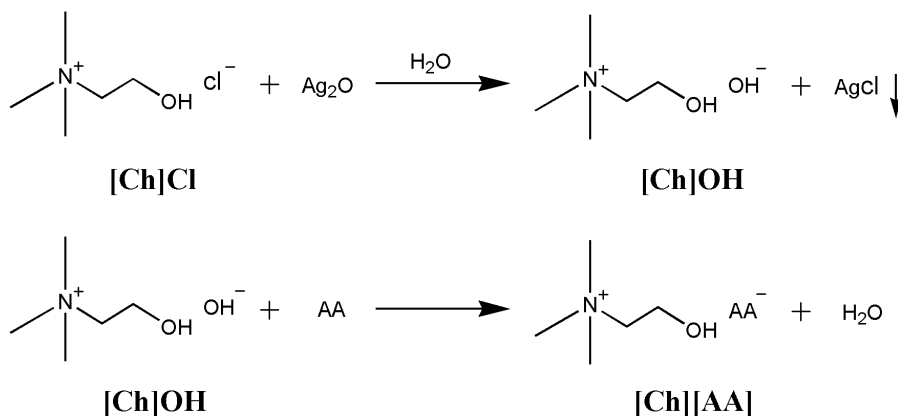
实验过程中所用仪器设备见表 2-2。

表 2-2 实验仪器设备型号及来源

仪器及名称	型号	生产厂家
台式冷冻离心机	H2050R	长沙湘仪离心机仪器有限公司
真空烘箱	VOS-301SD	Tokyo Rikakikai Co.,Ltd
电子天平	JA5003	上海良平仪器有限公司
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣生化仪器厂
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市英峪予华仪器厂
超级恒温水浴	SYC-15	南京桑力电子设备厂
恒温磁力搅拌器	85-2	金坛市江南仪器厂

2.1.2 胆碱氨基酸离子液体的制备

本实验以胆碱([Ch])作为阳离子,选取甘氨酸([Gly]), L-丙氨酸([L-Ala]), β-丙氨酸([β-Ala]), 丝氨酸([Ser])和脯氨酸([Pro])作为阴离子,合成采用两步法,如图 2-2 所示。



AA = Glycine, L-Alanine, β-Alanine, Serine, and Proline

图 2-2 胆碱氨基酸离子液体的合成路线

1、胆碱溶液的制备

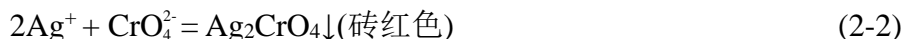
胆碱溶液的制备采用氧化银法^[18,19]。

称取 6.98 g (0.05 mol) 氯化胆碱,溶于 100 mL 蒸馏水中。称取 2.90 g (0.025 mol) 氧化银,先将其置于研钵中研磨,再用镍匙将研磨过的氧化银捣成粉末状。室温、避光、磁力搅拌的条件下,将氧化银粉末分批、逐次加入到氯化胆碱的水溶液中,反应 12 小时。离心分离取出上层清液,弃去沉淀。化学反应式如下:



2、Mohr 法标定 Cl⁻的含量

Mohr 法的原理为:



先用稀硝酸将溶液调节至中性或弱酸性,AgCl 与 Ag₂CrO₄ 相比,AgCl 的溶解度更小,因此 AgCl 先析出。当 AgCl 沉淀完全后,AgNO₃ 会与 K₂CrO₄ 反应生成 Ag₂CrO₄ 沉淀,该沉淀具有明显的砖红色,用来指示终点。从滴定结果来看 Cl⁻含量低于 0.02 wt%。

3、胆碱氨基酸离子液体的制备

将胆碱分别与甘氨酸、L-丙氨酸、β-丙氨酸、丝氨酸和脯氨酸等进行酸碱中和反应,制备胆碱氨基酸离子液体。具体操作过程如下:

根据酸碱滴定测出的溶液中的 OH^- 的含量, 量取一定体积的胆碱溶液, 滴加入等摩尔氨基酸水溶液中, 室温搅拌 12 h。反应完之后, 在高真空下, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 旋转蒸发除去水分。加入乙醇, 多余的氨基酸沉淀出来, 过滤。置于含 P_2O_5 的真空干燥箱中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 48 h, 除去水分。得到五种离子液体的产率大于 80 % (以 $[\text{Ch}]\text{Cl}$ 为基础计算)。

2.2 胆碱氨基酸离子液体的结构表征

合成的五种 $[\text{Ch}][\text{AA}]$ 结构通过 $^1\text{H NMR}$ 、元素分析和 FT-IR 光谱进行表征, 用瑞士 Metrohm 756 KF 库仑计测定离子液体的水分少于 150 ppm。本文中的 $^1\text{H NMR}$ 检测使用的是瑞士 Bruker DPX-300 型核磁共振仪, 元素分析采用的是德国 Elementar Vario El III 元素分析仪, FT-IR 光谱分析使用的是美国 Thermo Nicolet 870 红外光谱仪。结果如下:

$[\text{Ch}][\text{Gly}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 2.95 (2H, s, CH_2NH_2), 3.09 (9H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 3.39–3.41 (2H, m, CH_2OH), 3.93–3.95 (2H, m, CH_2CH_2). 有机元素分析 (%), 计算值: C 47.191, N 15.730, H 10.112, 测量值: C 47.195, N 15.718, H 10.105. IR: $\bar{\nu} = 3394, 2917, 2851, 1587, 1484, 1391, 1090, 957, 869\text{ cm}^{-1}$. (收率 89 % 以 $[\text{Ch}]\text{Cl}$ 计算)。

$[\text{Ch}][\text{L-Ala}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 1.11 (3H, d, CH_3CH), 3.09 (9H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 3.23 (1H, q, CHNH_2), 3.39–3.42 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.94–3.95 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$). 有机元素分析 (%), 计算值: C 49.975, N 14.576, H 10.412, 测量值: C 49.913, N 14.603, H 10.457. IR: $\bar{\nu} = 3336, 2923, 2863, 1583, 1484, 1395, 1090, 957, 838\text{ cm}^{-1}$. (收率 89 % 以 $[\text{Ch}]\text{Cl}$ 计算)。

$[\text{Ch}][\beta\text{-Ala}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 2.31 (2H, d, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.86 (2H, d, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.09 (9H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 3.39–3.41 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.93–3.94 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$). 有机元素分析 (%), 计算值: C 49.975, N 14.576, H 10.412, 测量值: C 49.936, N 14.529, H 10.403. IR: $\bar{\nu} = 3342, 2917, 2855, 1592, 1483, 1395, 1090, 957, 868\text{ cm}^{-1}$. (收率 86 % 以 $[\text{Ch}]\text{Cl}$ 计算)。

$[\text{Ch}][\text{Ser}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 3.09 (9H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 3.31 (1H, dd, CHNH_2), 3.40–3.42 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.63–3.69 (2H, m, CHCH_2OH), 3.93–3.97 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$). 有机元素分析 (%), 计算值: C 46.154, N 13.462, H 9.616, 测量值: C 46.137, N 13.452, H 9.675. IR: $\bar{\nu} = 3392, 2918, 2855, 1592, 1482, 1399, 1087, 957, 868\text{ cm}^{-1}$. (收率 82 % 以 $[\text{Ch}]\text{Cl}$ 计算)。

[Ch][Pro]. ¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ: 1.77–1.82 (3H, m, CH₂CH₂CH), 2.17 (1H, m, CH₂CH₂CH), 2.47 (1H, m, CH₂NH), 2.99 (1H, m, CH₂NH), 3.09 (9H, s, (CH₃)₃N), 3.19 (1H, m, CHNH), 3.39–3.42 (2H, m, CH₂CH₂OH), 3.94–3.96 (2H, m, CH₂CH₂N). 有机元素分析 (%), 计算值: calculated: C 55.046, N 12.844, H 10.092, 测量值: C 55.179, N 12.808, H 10.116. IR: $\bar{\nu}$ = 3329, 3023, 2959, 2871, 1591, 1483, 1380, 1091, 957, 868 cm⁻¹. (收率74% 以[Ch]Cl计算)。

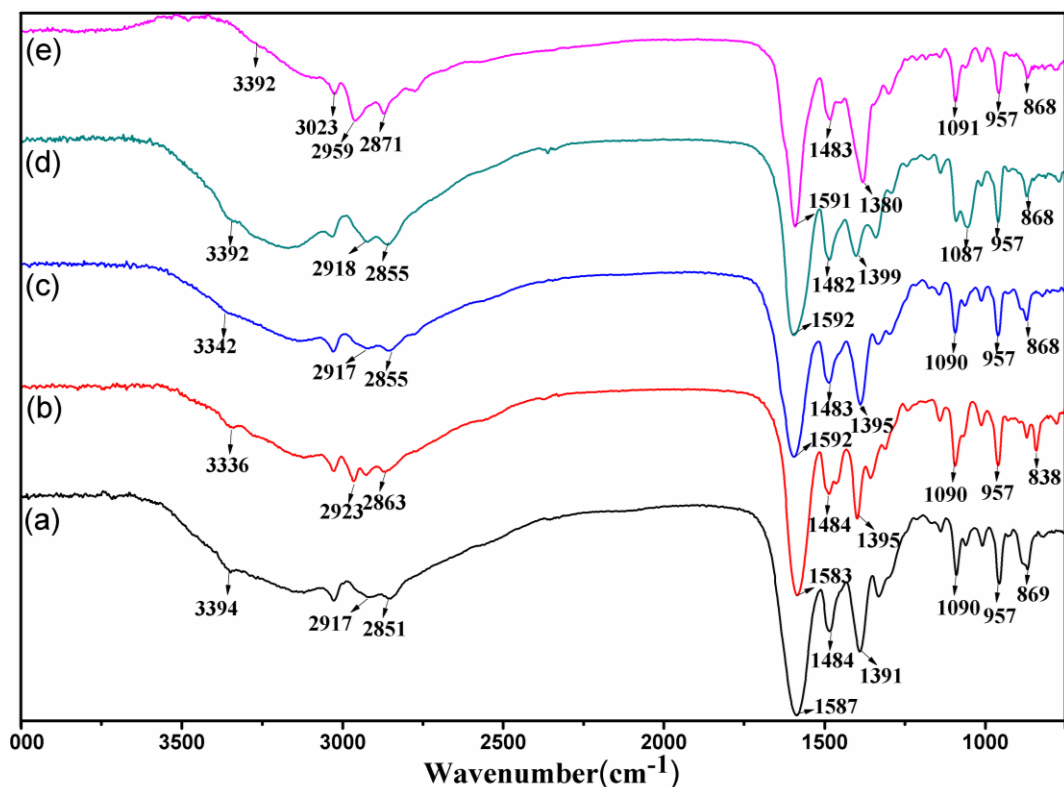


图2-3 胆碱氨基酸离子液体FT-IR光谱图:

(a) [Ch][Gly], (b) [Ch][L-Ala], (c) [Ch][β-Ala], (d) [Ch][Ser], (e) [Ch][Pro]

胆碱氨基酸离子液体如图 2-4 所示。室温下都为透明液体，颜色是无色或浅黄色，这种颜色的差异是由于有微量的杂质生成，但是这种微量的杂质不影响离子液体的性质及其核磁谱图。

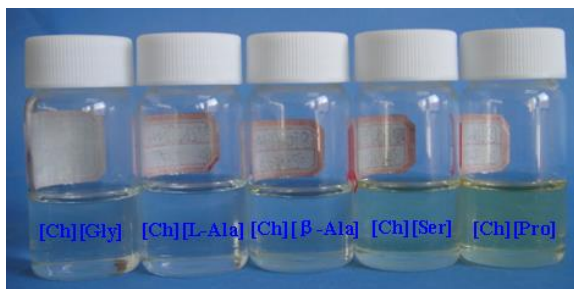


图 2-4 本文合成的五种胆碱氨基酸离子液体

从左至右: [Ch][Gly], [Ch][L-Ala], [Ch][β-Ala], [Ch][Ser], [Ch][Pro]

2.3 胆碱氨基酸离子液体的性质测定

离子液体的热分解温度、玻璃转化温度、密度、粘度、电导、折射率等物理性质是进行其他研究的基础，因此需要对这些性质进行测定，并对其中一些性质随温度变化的影响进行研究。

2.3.1 胆碱氨基酸离子液体的性质表征

利用密度仪、粘度仪、电导仪、折射仪和热分析等仪器对胆碱氨基酸离子液体的性质进行了表征。实验中使用的检测仪器设备见表2-3。

表 2-3 实验仪器设备型号及来源

仪器及名称	型号	产地
密度分析仪	Anton paar DMA 4500	奥地利
热分析仪	Perkin-Elmer TG/DTA	美国
	Netzsch DSC 200F3	德国
粘度仪	Brookfield DV II+ Pro	美国
电导仪	DDJS-308A	上海
折射仪	Rudolph J357	美国
水分测定仪	Karl Fischer Metrohm 756 KF	瑞士

胆碱氨基酸离子液体在检测之前先置于80 °C真空干燥箱中，烘48小时。所有仪器使用前要用超纯水进行清洗和校正。密度和粘度分别通过 Anton Paar DMA 4500 型密度仪和Brookfield DV II+ Pro型粘度仪进行测量，从298.15 K到353.15 K每5 K测定一个数值，温度误差控制在0.05 K之内。该密度仪的精度为 10^{-5} g/cm^3 ，并且在每次测量之前用干燥空气进行校正。粘度仪达到温度平衡的时间约30 min。折射率通过Rudolph J357折射仪进行测量，从293.15 K到343.15 K每5 K测一个数值，测量精度为 10^{-4} mPa s ，温度精度为0.05 K。折射仪在使用之前，用已知折射率的有机溶剂（如乙醇）进行校准^[20]。电导率通过DDJS-308A型电导仪进行测量，它带一个DJS-1C型电极。在测量时，离子液体和电极放置在特制的密闭玻璃管中，玻璃管浸入精度为0.05 K的恒温水浴槽中。

[Ch][AA]与[Ch]Cl的热稳定性通过Perkin-Elmer Diamod TG/DTA热重分析仪进行测定。样品置于铝坩埚中，在 N_2 氛围保护下，以 10 °C/min 的升温速度进行准确测量。分解温度 (T_d) 是指质量损失的起始温度，准确位置是分解前的基线与质量损失后切线的交叉点。离子液体的玻璃转变温度(T_g)用Netzsch DSC 200F3型热分析仪测定，升温速率 10 °C/min ，氮气作保护气，冷却至 -80 °C 。

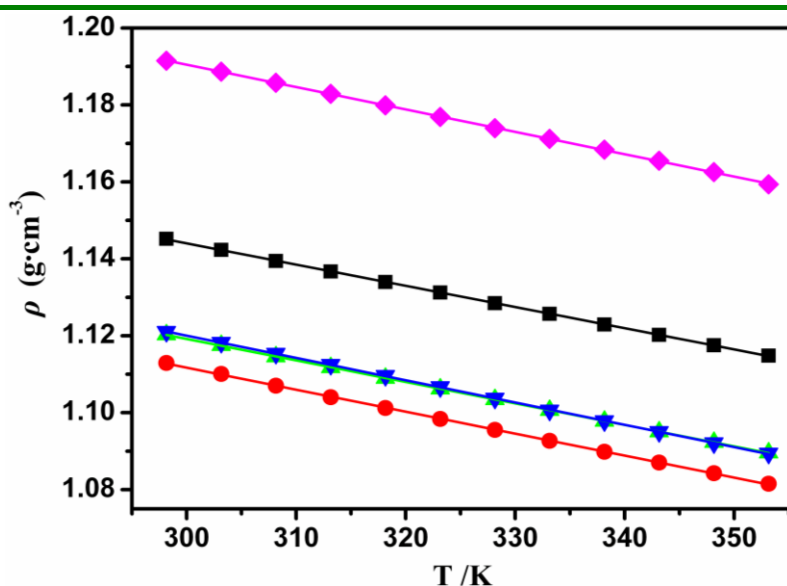
2.3.2 胆碱氨基酸离子液体的性质讨论

1、密度

表2-4是五种[Ch][AA]的密度数值，常压下从298.15 K到353.15 K每5 K测一个值，密度随温度变化如图2-4所示。随着温度增加，密度减小，离子液体的密度大小顺序如下： $[\text{Ch}][\text{L-Ala}] < [\text{Ch}][\beta\text{-Ala}] \approx [\text{Ch}][\text{Pro}] < [\text{Ch}][\text{Gly}] < [\text{Ch}][\text{Ser}]$ 。从测定结果看出，密度随温度增加而减小，而阴离子分子量增加密度增加的规律在这些离子液体中体现的不明显。 $[\text{Ch}][\text{Gly}]$ 和 $[\text{Ch}][\text{Ser}]$ 的分子量小，但是由于它们之间存在氢键作用力，密度反而更大。这与Muhammad^[21]和Gardas^[22]课题组研究的咪唑氨基酸类离子液体结果类似。

表 2-4 不同温度下[Ch][AA]离子液体的密度

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$				
	[Ch][Gly]	[Ch][L-Ala]	[Ch][β -Ala]	[Ch][Pro]	[Ch][Ser]
298.15	1.14520	1.11294	1.12029	1.12104	1.19151
303.15	1.14231	1.11007	1.11751	1.11821	1.18865
308.15	1.13943	1.10701	1.11455	1.11535	1.18579
313.15	1.13670	1.10404	1.11177	1.11249	1.18290
318.15	1.13397	1.10121	1.10898	1.10961	1.17992
323.15	1.13122	1.09837	1.10620	1.10669	1.17687
328.15	1.12846	1.09554	1.10343	1.10368	1.17397
333.15	1.12570	1.09269	1.10063	1.10061	1.17120
338.15	1.12293	1.08985	1.09783	1.09781	1.16838
343.15	1.12022	1.08704	1.09504	1.09503	1.16550
348.15	1.11753	1.08427	1.09232	1.09212	1.16254
353.15	1.11483	1.08151	1.08960	1.08939	1.15937

图2-5 [Ch][AA]离子液体的密度随温度变化: [Ch][Gly] (■), [Ch][L-Ala] (●), [Ch][β -Ala] (▲), [Ch][Pro] (▼), [Ch][Ser] (◆)

2、粘度

表2-5是五种[Ch][AA]粘度的实验值，常压下从298.15 K到353.15 K每5 K测一个值，密度随温度变化如图2-5所示，随着温度增加，粘度减小。从测定结果看出，阴离子结构越大，范德华力或氢键作用力越强，粘度越大。如[Ch][Gly]含有最简单的氨基酸阴离子，粘度最小。[Ch][Ser]氢键作用力很强，粘度最大，达到11543 mPa s。

表 2-5 不同温度下[Ch][AA]离子液体的粘度

T/K	η /(mPa s)				
	[Ch][Gly]	[Ch][L-Ala]	[Ch][β -Ala]	[Ch][Pro]	[Ch][Ser]
298.15	182.3	385.6	5092.1	10643.8	11543.7
303.15	119.9	234.9	3022.2	5437.3	6543.1
308.15	84.3	136.8	1820.4	2824.6	3793.3
313.15	50.2	89.0	1146.2	1515.3	2186.5
318.15	29.4	51.8	723.2	839.1	1306.0
323.15	19.9	31.5	470.7	463.5	811.5
328.15	14.3	21.5	322.4	307.0	522.9
333.15	10.4	14.0	220.7	163.7	346.6
338.15	7.2	10.0	155.9	114.0	237.7
343.15	5.5	7.4	112.0	70.1	167.5
348.15	4.3	5.7	79.3	46.3	120.1
353.15	3.5	4.4	56.7	33.7	90.2

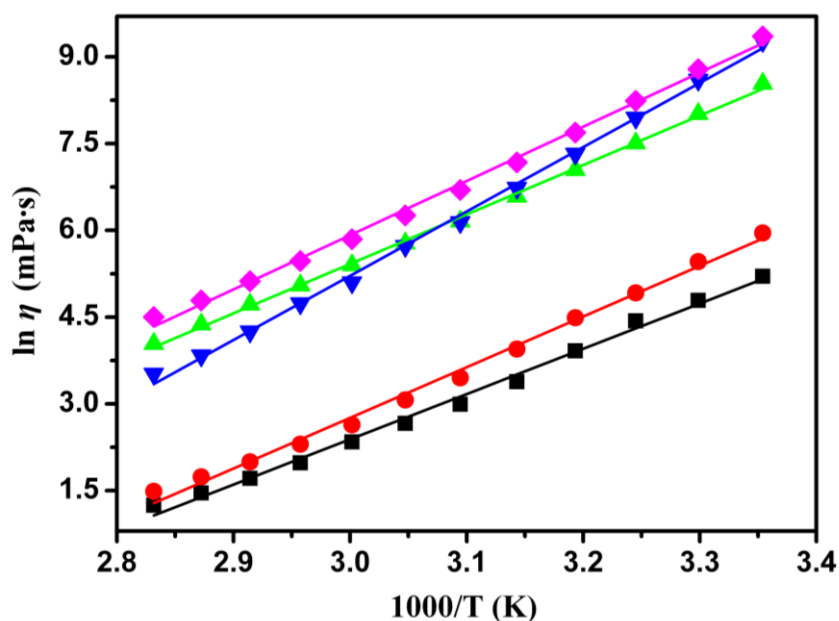


图 2-6 [Ch][AA]离子液体的粘度随温度变化: [Ch][Gly] (■), [Ch][L-Ala] (●), [Ch][β -Ala] (▲), [Ch][Pro] (▼), [Ch][Ser] (◆)。

3、折射率

表2-6是五种[Ch][AA]折射率的实验值，折射率随温度变化如图2-6所示，随着温度增加，折射率呈直线递减，在同温度下的大小顺序如下：[Ch][L-Ala] < [Ch][Gly] < [Ch][β-Ala] < [Ch][Pro] < [Ch][Ser]。结果表明，阴离子的结构影响离子液体的折射率。如[Ch][L-Ala]中[L-Ala]的体积小，因此折射率小^[23]。[Ch][Ser]中氢键作用力很强，折射率最大。这与Muhammad^[21]课题组研究的咪唑类离子液体类似。

表 2-6 不同温度下[Ch][AA]离子液体的折射率

T/K	n_D				
	[Ch][Gly]	[Ch][L-Ala]	[Ch][β-Ala]	[Ch][Pro]	[Ch][Ser]
293.15	1.5238	1.5146	1.5322	1.5419	1.5447
298.15	1.5224	1.5140	1.5313	1.5408	1.5429
303.15	1.5213	1.5127	1.5306	1.5402	1.5416
308.15	1.5204	1.5118	1.5294	1.5390	1.5408
313.15	1.5194	1.5105	1.5285	1.5379	1.5397
318.15	1.5182	1.5094	1.5277	1.5367	1.5388
323.15	1.5171	1.5084	1.5266	1.5355	1.5382
328.15	1.5158	1.5072	1.5260	1.5344	1.5366
333.15	1.5148	1.5060	1.5249	1.5329	1.5349
338.15	1.5137	1.5052	1.5238	1.5317	1.5341
343.15	1.5125	1.5041	1.5225	1.5306	1.5326

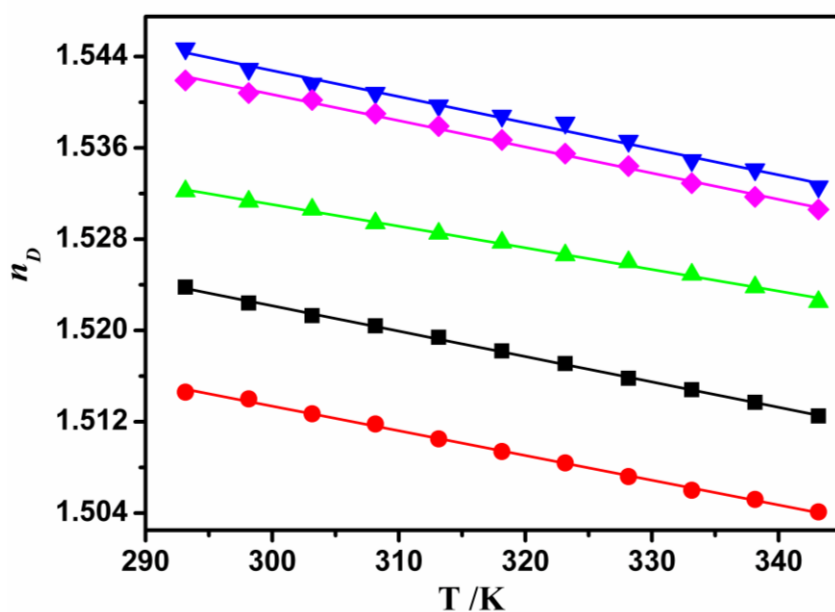


图 2-7 [Ch][AA]离子液体的折射率随温度变化: [Ch][Gly] (■), [Ch][L-Ala] (●), [Ch][β-Ala] (▲), [Ch][Pro] (▼), [Ch][Ser] (◆)。

4、电导率

在常压下测定五种离子液体的电导率，从298.15 K到353.15 K每5 K测一个值，得到的数据列于表2-7。电导率随温度变化如图2-7所示，随着温度增加，电导率增大。阴离子的体积增大电导率减小，这与粘度的结果相反^[24]。这表明范德华力增加，电子迁移越小，电导率越小。如303.15 K时，[Ch][Ser]的电导率比[Ch][Gly]小7倍，温度从303.15 K增加到343.15 K，[Ch][Gly]的电导率增加了10倍。

表 2-7 不同温度下[Ch][AA]离子液体的电导率

T/K	$\sigma/(\mu\text{s cm}^{-1})$				
	[Ch][Gly]	[Ch][L-Ala]	[Ch][β -Ala]	[Ch][Pro]	[Ch][Ser]
298.15	67.7	21.3	7.1	0.3	9.3
303.15	104.0	57.7	14.3	1.3	14.5
308.15	146.8	90.7	26.8	3.5	22.9
313.15	220.3	125.5	49.4	7.0	35.9
318.15	292.1	170.4	90.7	13.0	55.3
323.15	388.2	249.3	133.6	20.4	83.3
328.15	496.7	309.3	177.8	29.1	121.7
333.15	609.3	397.3	227.2	43.5	174.9
338.15	781.3	518.1	295.5	55.2	266.4
343.15	992.7	655.5	379.1	64.9	370.3
348.15	1218.7	822.3	496.2	77.9	495.4
353.15	1499.4	1006.3	615.4	94.1	688.1

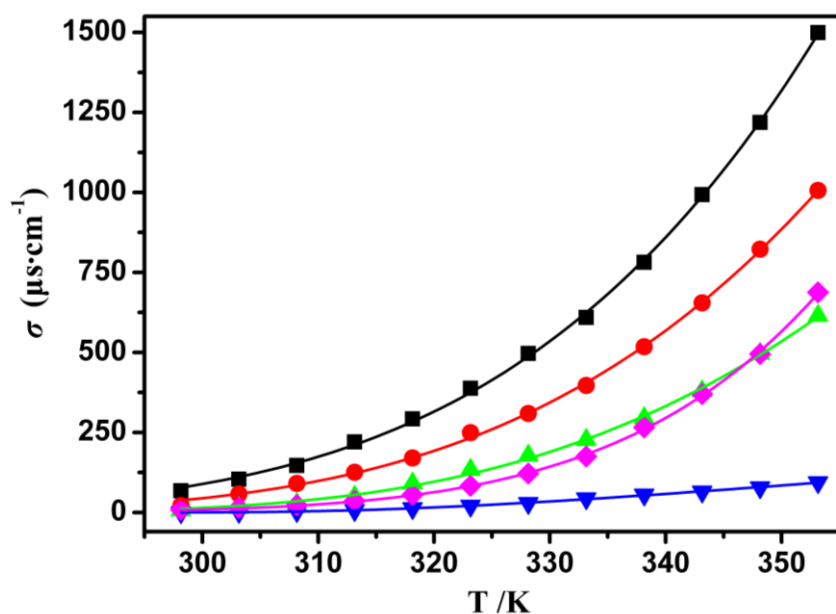


图 2-8 [Ch][AA]离子液体的电导率随温度变化: [Ch][Gly] (■), [Ch][L-Ala] (●), [Ch][β -Ala] (▲), [Ch][Pro] (▼), [Ch][Ser] (◆)。

根据以上实验结果，得到[Ch][AA]的物理性质随温度变化，分别拟合以下公式^[21,24-26]。

$$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = A_1 + A_2 T \quad (2-3)$$

$$\ln \eta / (\text{mPa} \cdot \text{s}) = A_3 + A_4 / T \quad (2-4)$$

$$n_D = A_5 + A_6 T \quad (2-5)$$

$$\sigma / (\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}) = A_7 \cdot \exp\left(\frac{-A_8}{T - A_9}\right) \quad (2-6)$$

其中 ρ ， η ， n_D ，和 σ 分别表示密度、粘度、折射率和电导率， A_1 ， A_2 ， A_3 ， A_4 ， A_5 ， A_6 ， A_7 ， A_8 和 A_9 是拟合系数， T 是开尔文温度。对拟合曲线进行回归，得到相关系数和标准偏差（SD），列于表2-8、2-9、2-10、2-11。SD的值通过以下公式计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2}{N}} \quad (2-7)$$

其中N是实验次数， Z_{exp} 和 Z_{cal} 是实验的实际值与理论值（用公式2-3,2-4,2-5和2-6计算）。

表 2-8 公式 2-3 的拟合值与标准偏差 (SDs)

ILs	A_1	$A_2 \cdot 10^4$	SD $\cdot 10^4$	R^2
[Ch][Gly]	1.30932	-5.51035	0.81345	0.99997
[Ch][L-Ala]	1.28311	-5.71371	1.27076	0.99993
[Ch][β -Ala]	1.28666	-5.58315	0.68802	0.99998
[Ch][Pro]	1.29387	-5.79448	1.05357	0.99995
[Ch][Ser]	1.36507	-5.81972	1.05781	0.99995

表 2-9 公式 2-4 的拟合值与标准偏差 (SDs)

ILs	A_3	$A_4 \cdot 10^3$	SD	R^2
[Ch][Gly]	-21.08588	7.8244	0.10557	0.99718
[Ch][L-Ala]	-23.51817	8.7588	0.11254	0.99744
[Ch][β -Ala]	-20.22579	8.5486	0.05449	0.99937
[Ch][Pro]	-28.12994	11.1150	0.09649	0.99883
[Ch][Ser]	-22.20434	9.3736	0.09479	0.99841

表 2-10 公式 2-5 的拟合值与标准偏差 (SDs)

ILs	A_5	$A_6 \cdot 10^4$	$SD \cdot 10^4$	R^2
[Ch][Gly]	1.58887	-2.2236	1.18535	0.99954
[Ch][L-Ala]	1.57834	-2.1654	1.54364	0.99917
[Ch][β -Ala]	1.58792	-1.8964	1.86705	0.99842
[Ch][Pro]	1.60963	-2.2982	2.50333	0.99806
[Ch][Ser]	1.61134	-2.2855	3.71334	0.99571

表 2-11 公式 2-6 的拟合值与标准偏差 (SDs)

ILs	A_7	A_8	A_9	R^2
[Ch][Gly]	$5.0909 \cdot 10^6$	1678.529	146.763	0.99959
[Ch][L-Ala]	$8.1431 \cdot 10^5$	1121.363	185.691	0.99941
[Ch][β -Ala]	$1.4459 \cdot 10^5$	716.418	222.067	0.99852
[Ch][Pro]	$8.0515 \cdot 10^2$	158.621	279.647	0.99869
[Ch][Ser]	$8.8265 \cdot 10^7$	2320.466	155.952	0.99959

表 2-12 [Ch][AA]离子液体随温度变化的热膨胀系数

T/K	$\alpha_p \cdot 10^4 / (K^{-1})$				
	[Ch][Gly]	[Ch][L-Ala]	[Ch][β -Ala]	[Ch][Pro]	[Ch][Ser]
298.15	4.81	5.13	4.98	5.17	4.88
303.15	4.82	5.15	4.99	5.18	4.90
308.15	4.83	5.16	5.01	5.19	4.91
313.15	4.85	5.17	5.02	5.21	4.92
318.15	4.86	5.19	5.03	5.22	4.93
323.15	4.87	5.20	5.05	5.24	4.94
328.15	4.88	5.21	5.06	5.25	4.96
333.15	4.89	5.23	5.07	5.26	4.97
338.15	4.90	5.24	5.08	5.28	4.98
343.15	4.92	5.26	5.10	5.29	4.99
348.15	4.93	5.27	5.11	5.31	5.01
353.15	4.94	5.28	5.12	5.32	5.02

从表2-8、2-9、2-10和2-11中看出, 拟合系数都大于0.99。粘度和电导率随温度变化关系, 分别拟合Arrhenius公式的对数公式和Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)公式。[AA]离子液体密度和折射率的拟合参数, 与 Mohanad 和 Yin^[27]课题组研究的胆碱羧酸离子液体的拟合值接近, 因为他们含有相同的[Ch]⁺阳离子。在公式2-6中, 离子液体的 A_9 数值较大, 说明温度对电导率的影响不大。如表8中所示, [Ch][Pro]离子液体的 A_9 数值最大, 但是测定的数值显示, 表4中[Ch][Pro]在

298.15 K到353.15 K之间电导率的变化不大。

密度随温度呈直线变化，因此密度与温度的关系可以用来计算热膨胀系数 (α_p) (表2-12)。热膨胀系数 (α_p)，也称为体积膨胀系数，在常压下随温度的变化关系通过公式6来计算：

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{A_2}{A_1 + A_2 T} \quad (2-8)$$

其中 α_p ， ρ 和 T 分别表示热膨胀系数，密度和温度， A_1 和 A_2 是公式1中的拟合系数。从表2-12中看出，在298.15 K到353.15 K之间热膨胀系数变化不大，平均标准偏差小于3%。[Ch][AA]离子液体的热膨胀系数不受温度影响，这与其他文献报道的咪唑、哌啶、季磷和季铵类离子液体类似^[28,29]。对于其中含有手性的三种离子液体 ([Ch][L-Ala]，[Ch][Ser]，和[Ch][Pro])，把他们溶于水中，测定的旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 数值列于表2-13中。这几种离子液体与相应氨基酸的旋光性不同，此现象与Allen等课题组报道的类似。

表 2-13 [Ch][AA]离子液体的热学性质和旋光性

Entry	ILs	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D^{20}$
1	[Ch][Gly]	-59	175	—
2	[Ch][β -Ala]	-59	189	—
3	[Ch][L-Ala]	-56	186	+1.50
4	[Ch][Pro]	-52	195	-44.63
5	[Ch][Ser]	-49	190	-2.63

5、热分析

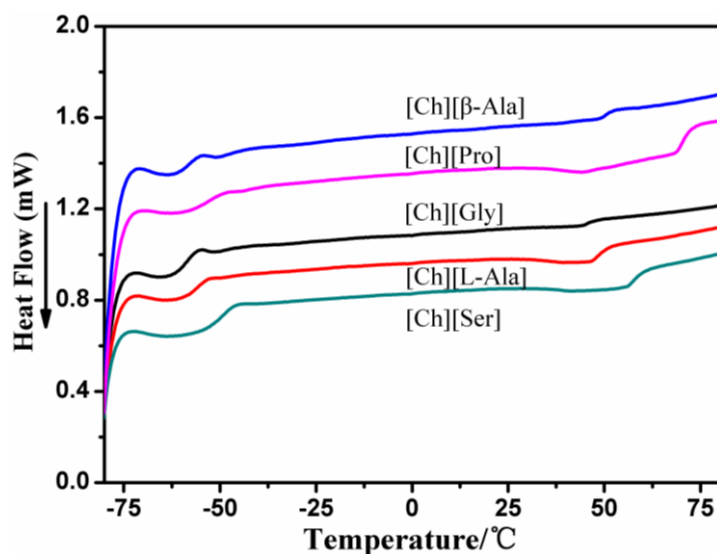


图2-9 [Ch][AA]离子液体的DSC分析谱图

图2-9是[Ch][AA]离子液体的差示扫描量热分析(DSC)图。在测量范围内,没有测到熔点,但是他们在室温下都是液体,测定的 T_g 值列于表2-13中,在-45到-60 °C。 T_g 与阴离子的结构有关,一般情况下,氨基酸离子的结构越大,玻璃转化温度越高。

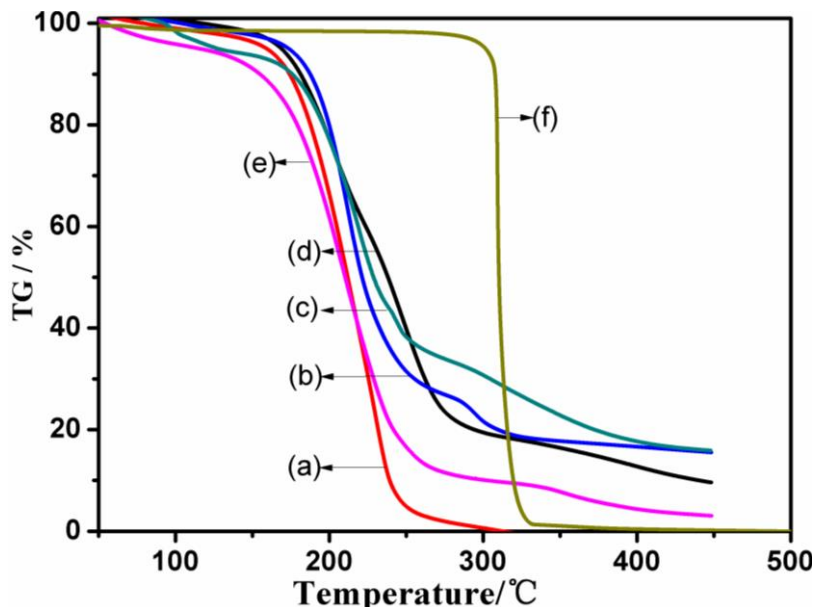


图2-10 [Ch][AA]离子液体的热重分析谱图: (a) [Ch][L-Ala], (b) [Ch][β-Ala], (c) [Ch][Ser], (d) [Ch][Gly], (e) [Ch][Pro], (f) [Ch]Cl。

图2-10是[Ch][AA]离子液体与[Ch]Cl的热综合分析(TG/DTA)图,从热分析看出,[Ch][Gly]与[Ch][L-Ala]是一步分解,[Ch][β-Ala],[Ch][Ser]与[Ch][Pro]是多步分解,其分解温度顺序是:[Ch][Gly] < [Ch][L-Ala] < [Ch][β-Ala] < [Ch][Ser] < [Ch][Pro],数值在160-200 °C之间,与其他文献报道的AAIL类似^[30]。[Ch][Gly]的分解温度最小,是由于它的阴离子结构最小,[Ch][Ser]与[Ch][Pro]由于他们分别含有羟基和吡咯烷基,导致分解温度较高。

2.4 CO₂吸收性能的研究

2.4.1 实验装置与实验方法

图2-11为离子液体吸收CO₂气体的装置,整个装置分为恒温水浴系统、进气吸收系统和数据采集系统三部分。通过压力传感器连接电脑,显示压力的变化,来测定CO₂在离子液体中的溶解度。

恒温水浴控温由在水浴锅中外加机械搅拌来实现,控温精度为±0.5 °C。气体贮藏室和吸收室均为铝合金圆柱,通过测定(详细方法见2.4.2),其体积分别为132.37±0.36 mL和49.46±0.14 mL。气体贮藏室和吸收室的压力由压力传感器

测定, 其型号为 WIDEPLUS-8 系列, 量程为 - 100-500 kPa, 精度 $\pm 0.1\%$, 工作温度 - 20-90 °C, 生产厂家为福州上润精密仪器有限公司。压力读数通过压力传感器与数显仪表(型号 WP-D821-200-1212-N-2P) 连接来显示。数显仪表为数字/光柱显示控制仪, 也为上润精密仪器有限公司生产, 与计算机相连之后, 通过软件实现数据自动采集。实验中使用的 CO₂ 气体来自华东特种气体有限公司, 纯度 99.99%。

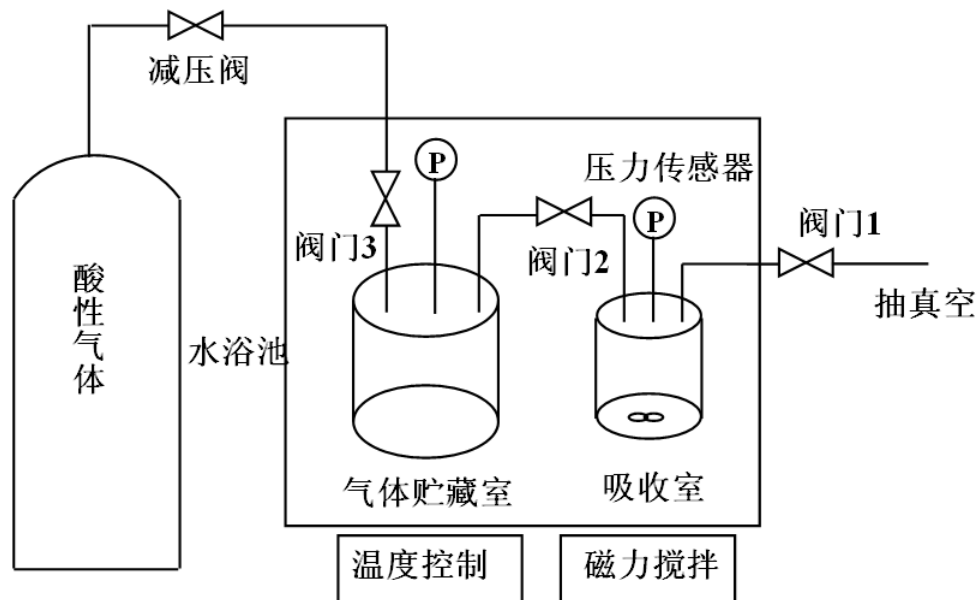


图 2-11 吸收装置流程图

典型的一次实验过程如下:

将离子液体在 60-80 °C 下真空干燥 1-3 天, 用天平称量两次 的质量基本不变。准确称量一定质量的离子液体 (0.005-0.02 mol, 精确至 0.0001 g) 于吸收室中, 打开所有阀门, 迅速抽真空, 保证离子液体尽可能少的吸收空气中的 CO₂ 和水。将整套装置置于水浴中, 打开磁力搅拌, 同时保证对吸收室中的离子液体也进行搅拌, 设定实验温度。开始对离子液体进行脱吸, 开启阀门 1, 对系统抽真空, 维持 30 min。脱吸完毕后, 记录数显仪表读数 (可能部位零点)。关闭阀门 1、2, 停止抽真空, 并往气体贮室中通入一定量的 CO₂, 关闭阀门 3, 将气体加热 10 min 以上, 待恒温后, 气体温度与水浴温度一致, 记录初始压力。打开连通阀门 2, 使气体缓慢进入吸收室吸收, 关闭阀门 2, 吸收初始阶段每 5 s 记录一次压力, 快达平衡时改成每 1 min 记录一次压力, 当压力传感器的读数稳定 30 min, 则气液吸收达平衡。做下一分压时, 再开启阀门 2, 往气体贮室中充入更高压力的 CO₂, 压力读数稳定 30 min 以上, 多次实验记录不同的压力点。根据气体贮藏室和吸收室的体积, 吸收前后两室压力的变化, 以及加入的离子液体量, 结合水浴温度, 扣除零点 (或蒸气压) 的影响, 可计算出所测定的离子液体在各个压力时吸收二氧化碳的量。

2.4.2 实验原理

1、气体贮藏室和吸收室体积的标定

气体贮藏室和吸收室的体积,通过在气体贮藏室中加入参考铝合金圆柱的方法来测量。在未放入参考圆柱时,把装置置于水浴中,抽真空,然后用 N_2 (或 CO_2) 洗 1-2 次,关闭阀门 1、2,往气体贮藏室中通入一定量的 N_2 (或 CO_2),关闭阀门 3,待压力读数稳定后,打开阀门 2,记录两次的压力和温度;往气体贮藏室中放入铝合金圆柱后,再同法记录两次的压力和温度。则根据物质的量守恒有:

$$\rho_1(p_1, T)V_1 + \rho_2(p_2, T)V_2 = \rho_3(p_3, T)(V_1 + V_2) \quad (2-9)$$

$$\rho_1'(p_1', T)(V_1 - V_0) + \rho_2'(p_2', T)V_2 = \rho_3'(p_3', T)(V_1 + V_2 - V_0) \quad (2-10)$$

式中, p_1, p_2, p_3 分别为未放入参考圆柱时气体贮藏室、吸收室和整个系统的压力, MPa; p_1', p_2', p_3' 分别为放入参考圆柱后气体贮藏室、吸收室和整个系统的压力, MPa; V_1, V_2, V_0 分别为气体贮藏室、吸收室和参考圆柱的体积, mL; T 为水浴温度, K;

$\rho_1(p_1, T), \rho_2(p_2, T), \rho_3(p_3, T)$ 分别为未放入参考圆柱时气体贮藏室、吸收室和系统的气体密度, 与对应的压力和温度有关, 通过物性化学数据库查询, mol/L; $\rho_1'(p_1', T), \rho_2'(p_2', T), \rho_3'(p_3', T)$ 分别为放入参考圆柱后气体贮藏室、吸收室和整个系统的气体密度, 与对应的压力和温度有关, 也通过物性化学数据库查询, mol/L。

由式(2-9)和式(2-10)计算得平衡室和气体贮藏室的体积分别为:

$$V_2 = \frac{V_0}{\frac{\rho_3 - \rho_2}{\rho_1 - \rho_3} - \frac{\rho_3' - \rho_2'}{\rho_1' - \rho_3'}} \quad (2-11)$$

$$V_1 = \frac{\rho_3 - \rho_2}{\rho_1 - \rho_3} V_2 \quad (2-12)$$

参考圆柱的体积通过游标卡尺测量法测量。用游标卡尺测得该圆柱平均直径为 2.496 cm, 平均高为 5.011 cm, 因此体积为 24.597 mL。根据(2-11)和式(2-12)计算得到的吸收室和气体贮藏室的体积分别为 49.46 mL 和 132.37 mL。当装置配件更换时, 需要重新标定体积。

2、吸收量的计算方法

CO_2 与离子液体的摩尔比可表示为:

$$w = \frac{n_{CO_2}}{n_{IL}} \quad (2-13)$$

式中 n_{IL} 为离子液体的物质的量，而 n_{CO_2} 为 CO₂ 在离子液体中溶解的物质的量。
 n_{CO_2} 根据气体进入平衡室前和吸收达平衡后 p 、 V 、 T 变化来计算：

$$n_{CO_2} = \rho_{ini} (p_{ini}, T_{ini}) V_1 - \rho_{eq} (p_{eq}, T_{eq}) (V_1 + V_2 - V_{IL}) \quad (2-14)$$

式中， ρ_{ini} 和 ρ_{eq} 分别为对应压力（扣除有零点或蒸气压时的压力）和温度下 CO₂ 的密度，通过物性化学数据库查询，mol / L； V_1 ， V_2 ， V_{IL} 分别为气体贮藏室、吸收室和离子液体（或离子液体水溶液）占据的体积，mL； T 为水浴温度，K。

2.4.3 吸收 CO₂ 过程的基础研究

本文中研究胆碱氨基酸离子液体的水溶液对 CO₂ 吸收的效果，由于 [Ch][L-Ala] 与 [Ch][β -Ala] 结构相同，吸收效果相同，所以只测定其中一种的吸收结果。本文测定了 40 °C 时，CO₂ 在含水量为 30 % 的胆碱氨基酸水溶液中的吸收量，同时测定含水量对胆碱氨基酸水溶液对吸收 CO₂ 的影响。

1、CO₂ 在 [Ch][AA] 离子液体水溶液中的吸收

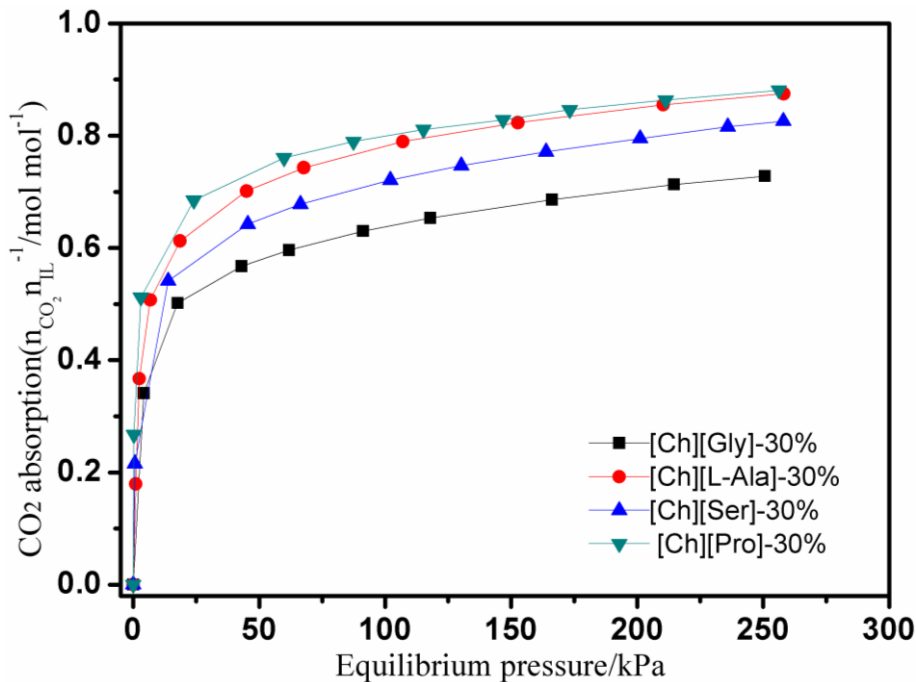


图 2-12 40 °C 时含水量为 30 % 的胆碱氨基酸水溶液吸收 CO₂ 的平衡压力图

[Ch][Gly] (■), [Ch][L-Ala] (●), [Ch][Ser] (▲), [Ch][Pro] (▼)

离子液体吸收 CO₂ 时，压力越大，吸收 CO₂ 的量越多。实验测定了四种胆碱氨基酸离子液体在 40 °C 时，不同压力下，吸收达到平衡后，吸收 CO₂ 的量。每个压力的时间都控制在 60 min 内，保证每次吸收达到完全。结果如图 2-12 所示，横

坐标为吸收CO₂的平衡压力，纵坐标为每摩尔离子液体吸收CO₂的摩尔数。

图中结果表明，随着压力增大，CO₂吸收量一直在增加。在 0-80 kPa 之间，吸收 CO₂ 的量快速增加，呈现为曲线增加趋势，80 kPa 之后，吸收量也在增加，但是增加呈直线变化，增加量减小。说明 CO₂ 在离子液体中前部分为化学吸收，后部分是物理吸收。压力接近 250 kPa 时，四种离子液体在 40 °C 时吸收 CO₂ 的量分别为：胆碱甘氨酸为 0.68 mol/mol，胆碱 L-丙氨酸为 0.75 mol/mol，胆碱丝氨酸 0.81 mol/mol，胆碱脯氨酸 0.81 mol/mol。吸收 CO₂ 量最多的是胆碱脯氨酸，这是由于离子液体的氨基酸阴离子体积增大，与 CO₂ 之间的作用力增强。

2、含水量对胆碱氨基酸水溶液吸收 CO₂ 的影响

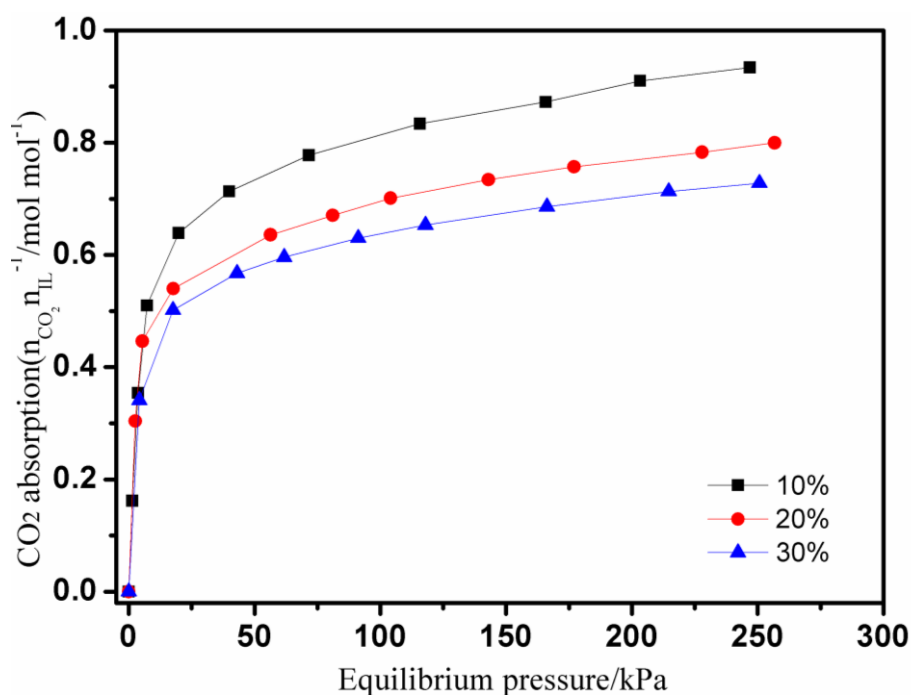


图 2-13 40 °C 含水量不同的胆碱甘氨酸水溶液吸收 CO₂ 的平衡压力图

10 % (■), 20 % (●), 30 % (▲)

图 2-13 是 40 °C 时含水量不同的胆碱氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的平衡压力图，探究水分含量对 CO₂ 吸收的影响。选取胆碱甘氨酸离子液体为研究对象，分别测定含水量为 10 %、20 %、30 % 时，在不同平衡压力下吸收 CO₂ 的量。每个压力的实验时间都控制在 60 min 内，保证每次吸收达到完全。

据理论研究推断，含水量越多，离子液体的粘度会相应减小，CO₂ 在离子液体中的相转移速度加快，CO₂ 吸收速率加快，同时吸收量增加。图 2-13 的实验研究表明，吸收 CO₂ 的量最多的为含水量 10 % 时，随着含水量增加，吸收 CO₂ 的量逐渐减小。说明在不同平衡压力下，每个压力的吸收量达到完全，此结果受粘度的影响不大，而随着水量增加，离子液体含量减少，因此离子液体吸收 CO₂ 的量减小。

本文中使用的离子液体吸收 CO₂ 的结果，与比传统的有机胺（例如：有机胺，MDEA）相比，离子液体的水溶液吸收速率更快^[31]。吸收达到平衡的时间都低于 90 分钟，与其他氨基酸类离子液体的吸收速率相比，结果接近^[32]。

2.5 本章小结

本文用自然生物材料作为原料，成功合成了不同氨基酸的[Ch][AA]，并且在常压下测定物理性质，如密度、粘度、折射率、电导率和热分解温度。这一系列的[Ch][AA]，阳离子相同（[Ch]⁺），阴离子不同，它们之间存在不同作用力（氢键作用力和范德华力等），因此密度、粘度和折射率不同。密度、粘度和折射率都是随温度的增加而减小，电导率随温度的增加而增加。从 TGA 的结果看出，[Ch][AA]具有良好的热分析性质。通过测定的密度值计算热膨胀系数，随温度 298.15K 增加到 353.15 K，热膨胀系数没有明显变化，与实验结果相符。通过以上研究，增加氨基酸类离子液体的性质数据，这些性质可以在催化、分解和溶解等方面应用。

研究了胆碱氨基酸类离子液体的理化性质后，测量了此四种离子液体水溶液吸收CO₂的性能。结果表明：含水量为30 %时，随着压力增大，CO₂吸收量一直在增加，CO₂在离子液体中的吸收是物理吸收和化学吸收的结合，其中吸收量最多的为胆碱脯氨酸；离子液体的含水量越多，CO₂与离子液体之间的作用力减弱，离子液体吸收CO₂的量减小。虽然单一的胆碱氨基酸离子液体吸收CO₂受粘度的阻碍，但是其水溶液吸收效果良好。

参考文献

- [1] Rogers, R. D.; Seddon, K. R. Ionic Liquids–Solvents for future[J]. *Science*, 2003, 302, 792–793.
- [2] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, 373, 1–56.
- [3] Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem. Rev.* 2011, 111, 3508–3576.
- [4] Docherty, K. M.; Kulpa, C. F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids[J]. *Green. Chem.* 2005, 7, 185–189.[5] Bernot, R. J.; Brueseke, M. A.; Evans-White, M. A.; Lamberti, G. A. Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*[J]. *Environ. Toxicol. Chem.* 2005, 24, 87–92.
- [6] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green. Chem.: Theory and Practice*[M], Oxford University Press, New York, 1998.
- [7] Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2398–2399.
- [8] Zhao, H.; Jackson, L.; Song, Z.; Olubajo, O. Enhancing protease enantioselectivity by ionic liquids based on chiral- or ω -amino acids[J]. *Tetrahedron: Asymmetr.* 2006, 17, 1549–1553.
- [9] Allen, C. R.; Richard, P. L.; Ward, A. J.; van de Water, L. G. A.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Facile synthesis of ionic liquids possessing chiral carboxylates[J]. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 7367–7370.
- [10] Kagimoto, J.; Fukumoto, K.; Ohno, H. Effect of tetrabutylphosphonium cation on the physico-chemical properties of amino-acid ionic liquids[J]. *Chem. Commun.* 2006, 2254–2256.
- [11] Tao, G.; He, L.; Liu, W.; Xu, L.; Xiang, W.; Welton, T.; Kou, Y. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids[J]. *Green Chem.* 2006, 8, 639–646.
- [12] Hu, S.; Jiang, T.; Zhang, Z.; Zhu, A.; Han, B.; Song, J.; Xie, Y.; Li, W. Functional ionic liquid from biorenewable materials: synthesis and application as a catalyst in direct aldol reactions[J]. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 5613–5617.

- [13] Yu, Y. H.; Lu, X. M.; Zhou, Q.; Dong, K.; Yao, H. W.; Zhang, S. J. Biodegradable naphthenic acid ionic liquids: synthesis, characterization, and quantitative structure–biodegradation relationship[J]. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 11174–11182.
- [14] Weaver, K. D.; Kim, H. J.; Sun, J.; MacFarlane, D. R.; Elliott, G. D. Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications[J]. *Green Chem.* 2010, 12, 507–513.
- [15] Petkovic, M.; Ferguson, J. L.; Nimal Gunaratne, H. Q.; Ferreira, R.; Leitão, M. C.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. N.; Pereira, C. S. Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids—toxicity and biodegradability[J]. *Green Chem.* 2010, 12, 643–649.
- [16] Petkovic, M.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Pereira, C. S. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability[J]. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1383–1403.
- [17] Moriel, P.; García-Suárez, E. J.; Martínez, M.; García, A. B.; Montes-Morán, M. A.; Calvino-Casilda V.; Bañares, M. A. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources[J]. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 4877–4881.
- [18] Liu, Q.; Hou, X.; Li, N.; Zong, M. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass[J]. *Green Chem.* 2012, 14, 304–307.
- [19] Muhammad, A.; Mutalib, M. I. A.; Wilfred, C. D.; Murugesan, T.; Shafeeq, A. Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl) imide anions[J]. *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, 1433–1438.
- [20] Ziyada, A. K.; Wilfred, C. D.; Bustam, M. A.; Man, Z.; Murugesan, T. Thermophysical properties of 1-propyronitrile-3-alkylimidazolium bromide ionic liquids at temperatures from (293.15 to 353.15) K[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2010, 55, 3886–3890.
- [21] Muhammad, N.; Man, Z. B.; Bustam, M. A.; Mutalib, M. I. A.; Wilfred, C. D.; Rafiq, S. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2011, 56, 3157–3162.
- [22] Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. High-pressure densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids[J]. *J. Chem. Eng.*

- Data. 2007, 52, 80–88.
- [23] Zhang, Y. Q.; Zhang, S. J.; Lu, X. M.; Zhou, Q.; Fan, W.; Zhang, X. P. Dual amino-functionalized phosphonium ionic liquids for CO₂ Capture[J]. Chem. Eur. J. 2009, 15, 3003–3011.
- [24] Machanová K.; Boisset, A.; Sedláčková Z.; Anouti, M.; Bendová M.; Jacquemin, J. Thermophysical properties of ammonium-based bis{(trifluoromethyl) sulfonyl} imide ionic liquids: volumetric and transport properties[J]. J. Chem. Eng. Data. 2012, 57, 2227–2235.
- [25] Ziyada, A. K.; Bustam, M. A.; Wilfred, C. D.; Murugesan, T. Densities, viscosities, and refractive indices of 1-hexyl-3-propanenitrile imidazolium ionic liquids incorporated with sulfonate-based anions[J]. J. Chem. Eng. Data. 2011, 56, 2343–2348.
- [26] Yunus, N. M.; Abdul Mutalib, M. I.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids[J]. J. Chem. Thermodyn. 2010, 42, 491–495.
- [27] Muhammad, N.; Hossain, M. I.; Man, Z.; El-Harbawi, M.; Bustam, M. A.; Noaman, Y. A.; Alitheen, N. B. M.; Hefter, G.; Yin, C.-Y. Synthesis and physical properties of choline carboxylate ionic liquids[J]. J. Chem. Eng. Data. 2012, 57, 2191–2196.
- [28] Gu, Z.; Brennecke, J. F. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids[J]. J. Chem. Eng. Data. 2002, 47, 339–345.
- [29] Tariq, M.; Forte, A. S.; Gomes, F. C.; Lopes, N. C.; Rebelo, P. N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: effect of temperature, alkyl chain length, and anion[J]. J. Chem. Thermodyn. 2009, 41, 790–798.
- [30] Tao, G. H.; He, L.; Sun, N.; Kou, Y. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids[J]. Chem. Commun. 2005, 45, 3562–3564.
- [31] Kumelan, J.; Kampr, A. P.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆] [J]. J. Chem. Eng. Data. 2006, 51, 1802–1807.
- [32] Hong, Y. You, W.; Ying, J.; Zheng, Z.; Zhi, B. Z. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetralkylammonium cations for fast absorption of CO₂[J]. New. J. Chem., 2009, 33, 2385–2390.

第 3 章 季磷羧酸离子液体的合成表征及其吸收 CO₂ 的性能

在已有报道 CO₂ 吸收性能的研究中发现，含有氨基等碱性基团离子液体可以提高离子液体的吸收容量。但氨基酸的成本较高，且离子液体的粘度相对工业应用，还有继续降低的空间。从粘度的角度出发，铵盐作为阳离子的离子液体，与阴离子之间存在少量的氢键作用。2010 年 Burcu E. Gurkan 等^[1]在 JACS 上发表的文章中发现，除了季铵阳离子外，季磷盐作为阳离子的离子液体，粘度基本上都很低。而且此研究从机理角度分析氨基在吸收 CO₂ 时生成强化学键，因此粘度变大，影响后续吸收。选择有机酸阴离子如羧酸基团，替代氨基酸以降低合成成本，同时也可减小粘度。因为这类离子液体为强碱弱酸盐，具有弱碱性，所以其对酸性气体的吸收开始引起关注。1992 年，Wilkes^[2]等人首次报道了 N-甲基乙基咪唑醋酸 ([emim][CH₃COO]) 离子液体，各种文献表明该化合物（当时还无“离子液体”的概念）生物降解性良好，在化工生产中不产生环境污染，具有广阔的前景。1995 年，Quinn^[3]等人成功合成了四烷基季铵醋酸盐四水化合物 ([N₂₂₂₂][CH₃COO]•4H₂O)，研究表明该盐水的熔点在 45 °C 左右，并且具有良好的 CO₂ 循环吸收性能。为了寻求熔点低、价格低廉、有利于气液传质的酸性气体吸收剂，本文设计并合成了以四丁基磷为阳离子，四种羧酸为阴离子的羧酸盐离子液体，用作酸性气体的吸收剂，离子液体的结构如图 3-1 所示。研究表明，合成的样品在室温条件下都为液体状态，且粘度较低，并对二氧化碳有较快的吸收速率。

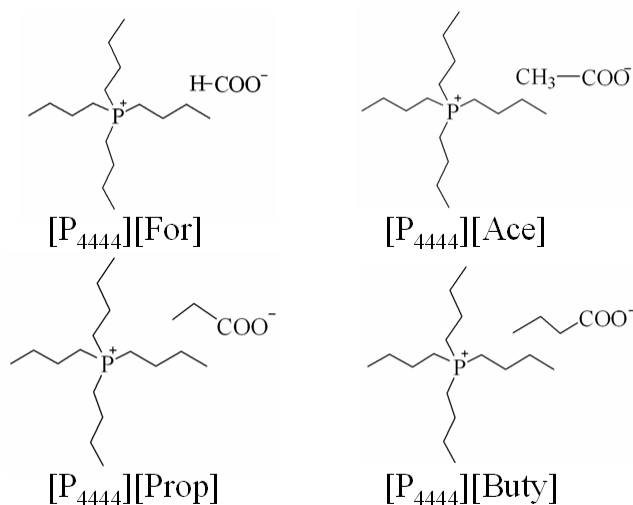


图 3-1 季磷羧酸离子液体的结构

3.1 季磷羧酸离子液体的合成

本课题合成四丁基磷羧酸离子液体主要通过两个步骤：1、四丁基氢氧化磷的合成及纯化；2、四丁基磷型羧酸（[P₄₄₄₄][CA]）的合成与性质测定。

3.1.1 实验材料

本实验所用的原材料及试剂列于表 3-1。

表 3-1 实验原材料及试剂的来源和纯度

原料/试剂	纯度等级	生产厂家
717 强碱性 I 型阴离子交换树脂	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
四丁基溴化磷	AR	上海益江化学有限公司
氢氧化钠	AR	江苏强盛化学工业有限公司
盐酸	AR	天津福晨化学试剂厂
甲酸	AR	天津永大化学试剂厂
乙酸	AR	天津永大化学试剂厂
丙酸	AR	天津永大化学试剂厂
丁酸	AR	天津永大化学试剂厂
无水乙醇	AR	天津福晨化学试剂厂
蒸馏水		实验室自制去离子水
硝酸银	AR	上海申博化工有限公司
硝酸	AR	上海申博化工有限公司
邻苯二甲酸氢钾	AR	天津市福晨化学试剂厂

实验过程中所用仪器设备与表 2-2 中相类似，并且列于下表 3-2。

表 3-2 实验仪器设备型号及来源

仪器及名称	型号	生产厂家
真空烘箱	VOS-301SD	Tokyo Rikakikai Co.,Ltd
电子天平	JA5003	上海良平仪器有限公司
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣生化仪器厂
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市英峪予华仪器厂
恒温磁力搅拌器	85-2	金坛市江南仪器厂
硅胶柱	FX.01-Pronto-8	青岛硕远化工有限公司

3.1.2 季磷羧酸离子液体的制备

本实验以四丁基磷 ([P₄₄₄₄]) 作为阳离子, 选取甲酸 ([For]), 乙酸 ([Ace]), 丙酸 ([Prop]) 和丁酸 ([Buty]) 作为阴离子, 合成采用两步法, 如图 3-2 所示。

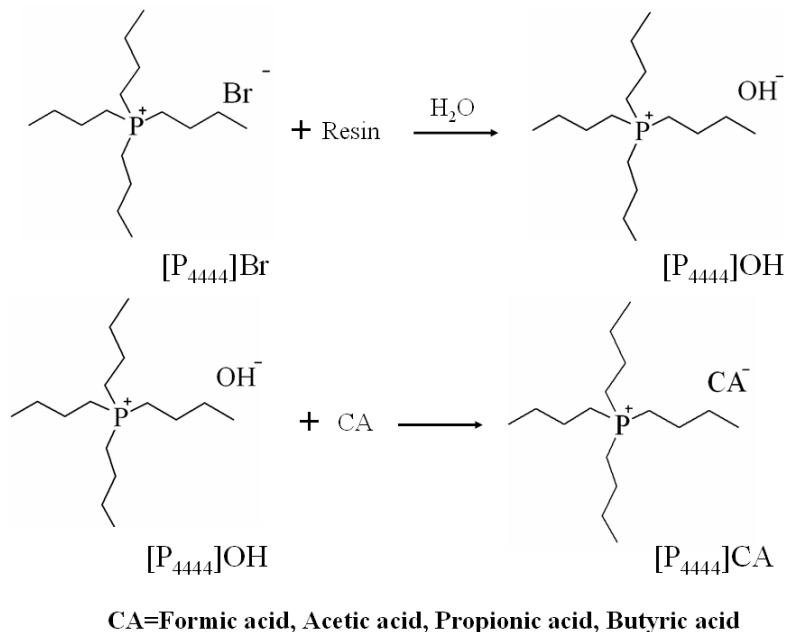


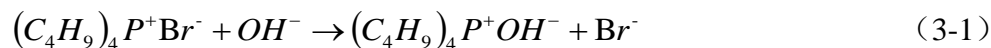
图 3-2 季磷羧酸离子液体的合成路线

1、四丁基氢氧化磷溶液的制备

四丁基氢氧化磷溶液的制备采用离子树脂交换法。

对强碱性树脂进行预处理: 先将离子交换树脂用蒸馏水浸泡 10-16 小时, 再用 2 mol/L 盐酸溶液浸泡 10-16 小时, 最后用蒸馏水将浸泡过的树脂洗至中性后装柱备用。配制 500 mL 2 mol/L 的氢氧化钠溶液, 淋洗一遍离子交换树脂。接着配制 5 mol/L 的氢氧化钠溶液, 多次反复淋洗离子交换树脂, 取少量流出液用硝酸调节 pH 至中性后, 用硝酸银检验显示无氯离子。再用 2 mol/L 氢氧化钠淋洗离子交换树脂 1-2 遍后, 用蒸馏水淋洗至流出液呈现中性为止。

取 80 克 (C₄H₉)₄P⁺Br⁻ 配成 1 mol/L 的水溶液, 缓慢加入到离子交换柱 (柱的直径为 4 cm, 高为 80 cm) 中, 检测流出液的 pH 值。当流出液由中性开始突变为强碱性时, 开始收集流出液, 此时流速为 6 S/滴, 一段时间后取少量流出液用硝酸调节 pH 至中性后, 用硝酸银检验显示无溴离子。开始出现溴离子则停止反应。离子交换之后得到四丁基氢氧化磷溶液。然后用邻苯二甲酸氢钾进行酸碱滴定, 测定溶液中 OH⁻ 的含量。离子交换的反应式如下:



2、季磷羧酸离子液体的制备

将四丁基氢氧化磷分别与甲酸、乙酸、丙酸和丁酸等进行酸碱中和反应，制备四丁基磷羧酸离子液体。具体操作过程如下：

根据酸碱滴定测出溶液中的 OH^- 含量，量取四份一定体积的四丁基氢氧化磷溶液，分别滴加等摩尔羧酸溶液（其中甲酸的溶度为 86 %），室温搅拌 12 h。反应完之后，在高真空下，50 °C 旋转蒸发除去水分。置于含 P_2O_5 的真空干燥箱中，80 °C 真空干燥 48 h，除去水分。得到四种离子液体的产率大于 60 %（以 $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$ 为基础计算）。

3.2 季磷羧酸离子液体的结构表征

通过 $^1\text{H NMR}$ 和 FT-IR 光谱等检测仪器，对合成的四种 $[\text{P}_{4444}][\text{CA}]$ 的结构进行表征，用瑞士 Metrohm 756 KF 库仑计测定离子液体的水分少于 150 ppm。本章节中的结构检测仪器与上一章节一样，结果如下：

$[\text{P}_{4444}][\text{For}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (12H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.42-1.53 (16H, m, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 2.40 (8H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 8.92 (1H, s, OOCCH). IR: $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2873, 1601, 1465, 1332, 1097, 920, 814 \text{ cm}^{-1}$. (收率 65 % 以 $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$ 计算)。

$[\text{P}_{4444}][\text{Ace}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (12H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.52 (16H, d, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 2.40 (8H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.96 (3H, s, CH_3COO). $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2873, 1582, 1465, 1377, 1097, 904, 811 \text{ cm}^{-1}$. (收率 65 % 以 $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$ 计算)。

$[\text{P}_{4444}][\text{Prop}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (12H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.52 (16H, d, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 2.46 (8H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.09-1.13 (3H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$), 2.18-2.20 (2H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$). $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2873, 1579, 1462, 1380, 1097, 907, 814 \text{ cm}^{-1}$. (收率 68 % 以 $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$ 计算)。

$[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.91-0.97 (15H, m, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.52 (16H, d, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 2.45 (8H, s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{P}$), 1.64-1.65 (2H, d, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 2.14-2.16 (2H, m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$). $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2873, 1578, 1465, 1376, 1096, 921, 816 \text{ cm}^{-1}$. (收率 61 % 以 $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$ 计算)。

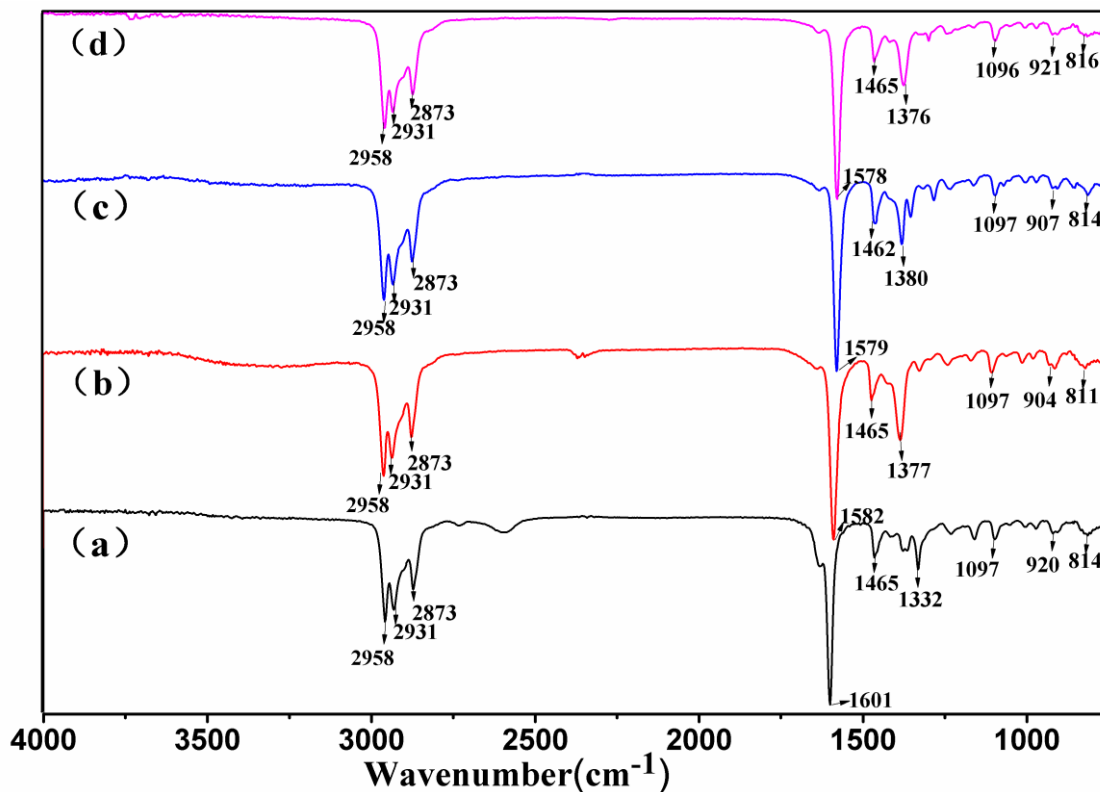


图3-3 季磷羧酸离子液体FT-IR光谱图

(a) [P₄₄₄₄][For], (b) [P₄₄₄₄][Ace], (c) [P₄₄₄₄][Prop], (d) [P₄₄₄₄][Buty].

季磷羧酸离子液体如图 3-4 所示。在室温范围内下都为透明液体，颜色是无色或浅黄色，这种颜色的差异是由于有微量的无机杂质生成，但是这种微量的杂质不影响离子液体的性质及其核磁谱图。所有新鲜的样品在室温下均可流动。

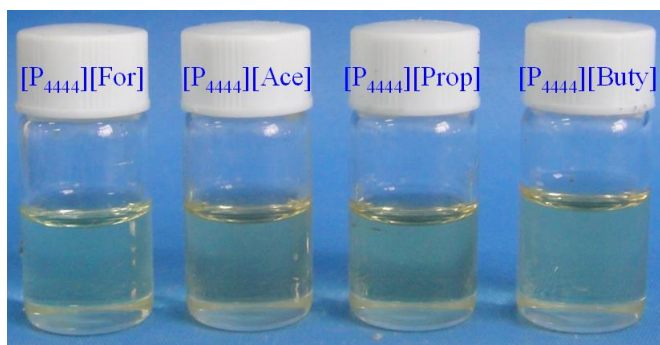


图 3-4 季磷羧酸离子液体成品图，

从左至右依次为[P₄₄₄₄][For], [P₄₄₄₄][Ace], [P₄₄₄₄][Prop], [P₄₄₄₄][Buty].

3.3 季磷羧酸离子液体的性质测定

离子液体的热分解温度、玻璃转化温度、密度、粘度、电导、折射率等物理性质是进行其他研究的基础，在进行 CO₂ 吸收时有一定的影响。因此需要检测

离子液体的物理性质，并对其中一些性质随温度变化的影响进行研究，也可为以后的离子液体设计合成提供研究基础。

3.3.1 季磷羧酸离子液体的性质表征

利用密度仪、粘度仪、电导仪、折射仪和热分析等仪器对季磷羧酸离子液体的性质进行了表征。测定季磷羧酸离子液体基本物理化学性质的仪器归纳于表3-3中，其物性参数列于下表中。季磷羧酸离子液体在检测之前先置于80 °C真空干燥箱中，烘48小时，所有仪器使用前要用超纯水进行前清洗和校正。

表3-3 物性参数与测量仪器

物性参数	仪器型号	测量范围	误差/精度	单位
玻璃转化温度/ T_g	Netzsch DSC 200F3	-100 至 80	± 0.2	$^{\circ}\text{C}$
分解温度/ T_d	Perkin-Elmer TG/DTA	室温至1000	± 0.2	$^{\circ}\text{C}$
密度/ ρ	Anton paar DMA 4500	0 至3	$\pm 1 \times 10^{-6}$	g/cm^3
粘度/ η	Brookfield DV II+ Pro	0 至20000	± 0.1	mPa/s
电导率/ σ	DDJS-308A	0 至20000	± 0.1	$\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$
折射率/ n_D	Rudolph J357	0 至6	± 0.0001	

3.3.2 季磷羧酸离子液体的性质讨论

1、密度

表3-4是四种季磷羧酸离子液体的密度数值，常压下从293.15 K到353.15 K每5 K测一个值，密度随温度变化如图3-5所示。随着温度增加，密度减小，离子液体的密度大小顺序如下： $[\text{P}_{4444}][\text{Prop}] < [\text{P}_{4444}][\text{Buty}] < [\text{P}_{4444}][\text{For}] < [\text{P}_{4444}][\text{Ace}]$ 。在这些离子液体中，密度随阴离子分子量增加而增加的规律体现的并不明显。而是随着碳链长的增加密度减小，丁酸和丙酸分子量比甲酸和乙酸的大，所以其密度反而更小。

表 3-4 不同温度下[P₄₄₄₄][CA]离子液体的密度

Ionic liquids	ρ			
	[P ₄₄₄₄][For]	[P ₄₄₄₄][Ace]	[P ₄₄₄₄][Prop]	[P ₄₄₄₄][Buty]
293.15	0.94011	0.94103	0.93182	0.93678
298.15	0.93713	0.93792	0.92869	0.93366
303.15	0.93406	0.93480	0.92555	0.93051
308.15	0.93101	0.93167	0.92239	0.92734
313.15	0.92794	0.92853	0.91921	0.92416
318.15	0.92478	0.92538	0.91603	0.92097
323.15	0.92179	0.92224	0.91285	0.91779
328.15	0.91872	0.91909	0.90967	0.91461
333.15	0.91564	0.91595	0.90649	0.91142
338.15	0.91257	0.91280	0.90331	0.90824
343.15	0.90949	0.90966	0.90014	0.90507
348.15	0.90633	0.90652	0.89698	0.90189
353.15	0.90322	0.90341	0.89381	0.89872

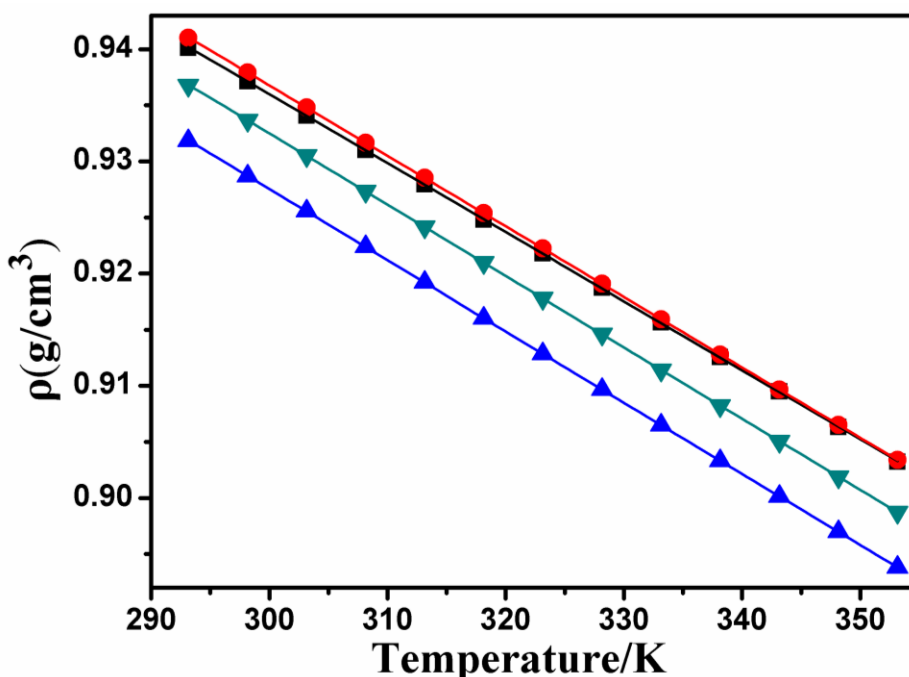


图 3-5 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的密度随温度变化

[P₄₄₄₄][For](■), [P₄₄₄₄][Ace] (●), [P₄₄₄₄][Prop] (▲), [P₄₄₄₄][Buty] (▼)

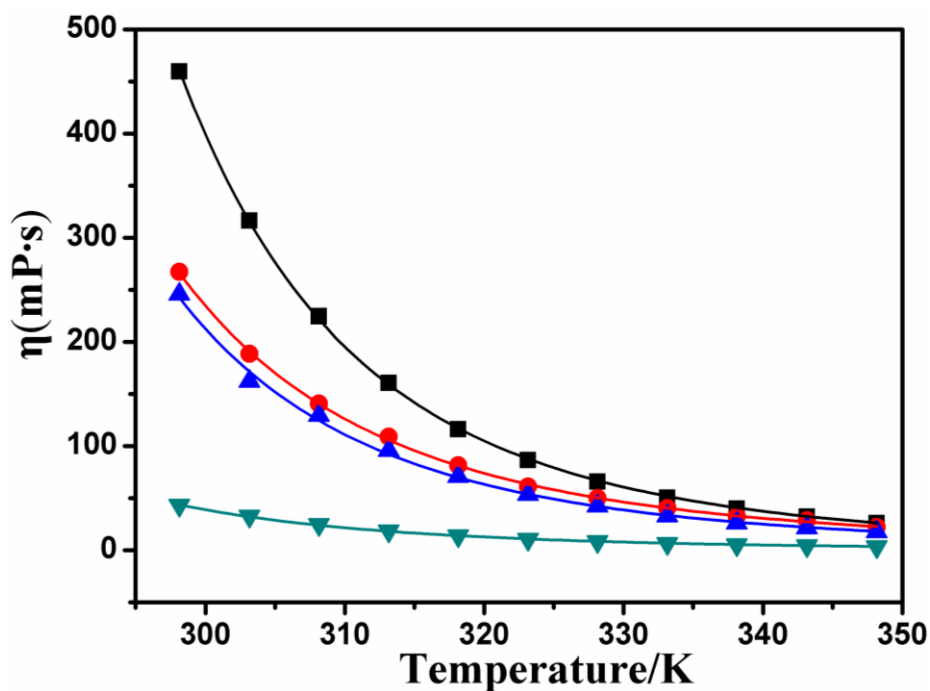
2、粘度

四种[P₄₄₄₄][CA]粘度的实验值列于表3-5，常压下从298.15 K到348.15 K每5 K测一个值，密度随温度变化如图3-6所示，随着温度增加，粘度减小。从测定结

果看出, 粘度随温度变化特别大, 阴离子上的碳链越长, 粘度越小。由于羧酸根是有机酸基团, 粘度受碳链长的影响, 阴离子碳链越短, 体积越小, 不能分散负电荷, 离子间的库伦作用力比较大, 则粘度越大^[4]。[P₄₄₄₄][For]只含有一个羧基, 不含烷基基团, 阴离子结构最简单体积最小, 粘度最大, 达到459.6 mPa s。

表 3-5 不同温度下[P₄₄₄₄][CA]离子液体的粘度

T/K	η /(mPa s)			
	[P ₄₄₄₄][For]	[P ₄₄₄₄][Ace]	[P ₄₄₄₄][Prop]	[P ₄₄₄₄][Buty]
298.15	459.6	267.0	245.6	43.2
303.15	316.3	188.6	162.1	32.7
308.15	224.5	140.7	129.5	24.6
313.15	160.7	109.1	95.8	18.6
318.15	116.0	81.7	70.8	14.0
323.15	86.5	61.3	53.3	10.6
328.15	65.7	50.2	42.2	8.41
333.15	50.5	40.6	32.8	6.48
338.15	39.9	32.4	26.1	5.28
343.15	32.2	28.6	21.4	4.30
348.15	26.1	22.2	17.6	3.56

图 3-6 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的粘度随温度变化

[P₄₄₄₄][For](■), [P₄₄₄₄][Ace] (●), [P₄₄₄₄][Prop] (▲), [P₄₄₄₄][Buty] (▼)

3、折射率

表3-6是四种[P₄₄₄₄][CA]折射率的实验值，折射率随温度变化如图3-7所示，折射率随着温度增加呈直线递减，在同温度下的大小顺序如下：[P₄₄₄₄][Buty] < [P₄₄₄₄][Prop] < [P₄₄₄₄][Ace] < [P₄₄₄₄][For]。结果表明，阴离子的结构影响离子液体的折射率。羧酸阴离子与氨基酸、BF₄⁻类的阴离子相比，体积更小，所以折射率小。但是随着羧酸阴离子碳链长增加，折射率增大。这与Muhammad^[5]课题组研究的咪唑类离子液体类似。

表 3-6 不同温度下[P₄₄₄₄][CA]离子液体的折射率

T/K	n_D			
	[P ₄₄₄₄][For]	[P ₄₄₄₄][Ace]	[P ₄₄₄₄][Prop]	[P ₄₄₄₄][Buty]
298.15	1.4878	1.4844	1.4825	1.4781
303.15	1.4860	1.4832	1.4815	1.4767
308.15	1.4846	1.4820	1.4799	1.4754
313.15	1.4834	1.4806	1.4786	1.4740
318.15	1.4820	1.4790	1.4772	1.4725
323.15	1.4804	1.4775	1.4755	1.4710
328.15	1.4790	1.4760	1.4741	1.4692
333.15	1.4776	1.4745	1.4725	1.4680
338.15	1.4763	1.4728	1.4710	1.4662
343.15	1.4750	1.4710	1.4694	1.4649

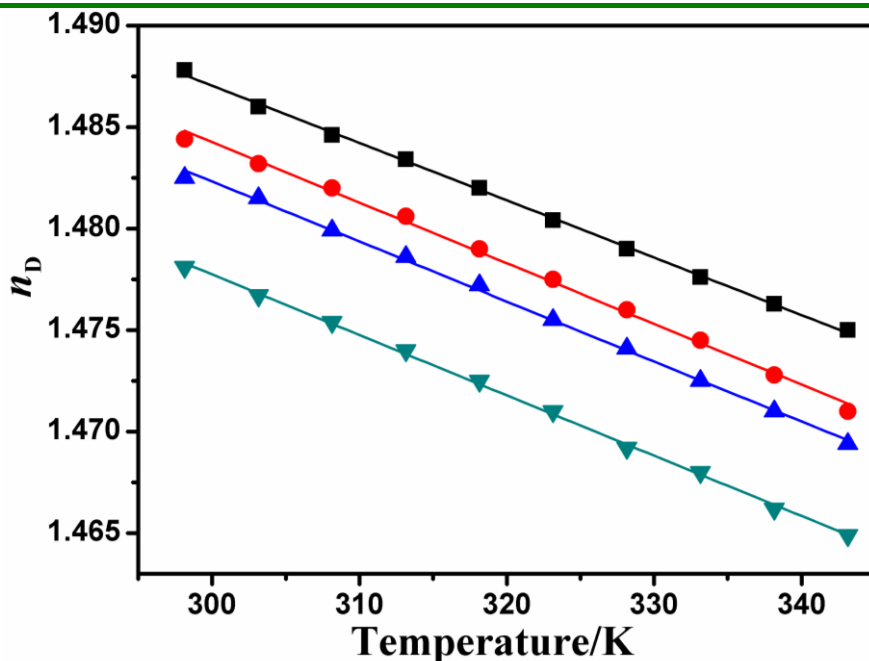


图 3-7 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的折射率随温度变化

[P₄₄₄₄][For](■), [P₄₄₄₄][Ace](●), [P₄₄₄₄][Prop](▲), [P₄₄₄₄][Buty](▼)

4、电导率

在常压下开始测定四种离子液体的电导率，从298.15 K到353.15 K每5 K测一个值，得到的数据列于表3-7。电导率随温度变化如图3-8所示，随着温度增加，电导率增大，因为温度越高，离子运动越快。在同温度时，阴离子的体积增大电导率减小，这与粘度的结果相反^[6]。这表明阴离子碳链越短时，范德华力增加，同时库仑力增大，电子迁移越小，则电导率最小。温度从298.15 K增加到343.15 K，[P₄₄₄₄][For]的电导率增加了约9倍。

表 3-7 不同温度下[P₄₄₄₄][CA]离子液体的电导率

T/K	σ			
	[P ₄₄₄₄][For]	[P ₄₄₄₄][Ace]	[P ₄₄₄₄][Prop]	[P ₄₄₄₄][Buty]
298.15	74.1	159	193	156.5
303.15	98.2	230	274	224
308.15	126.2	329	407	302
313.15	159.6	443	567	398
318.15	198.7	567	752	515
323.15	259	768	1024	655
328.15	323	975	1277	823
333.15	405	1218	1566	1020
338.15	501	1503	1881	1249
343.15	609	1826	2280	1506

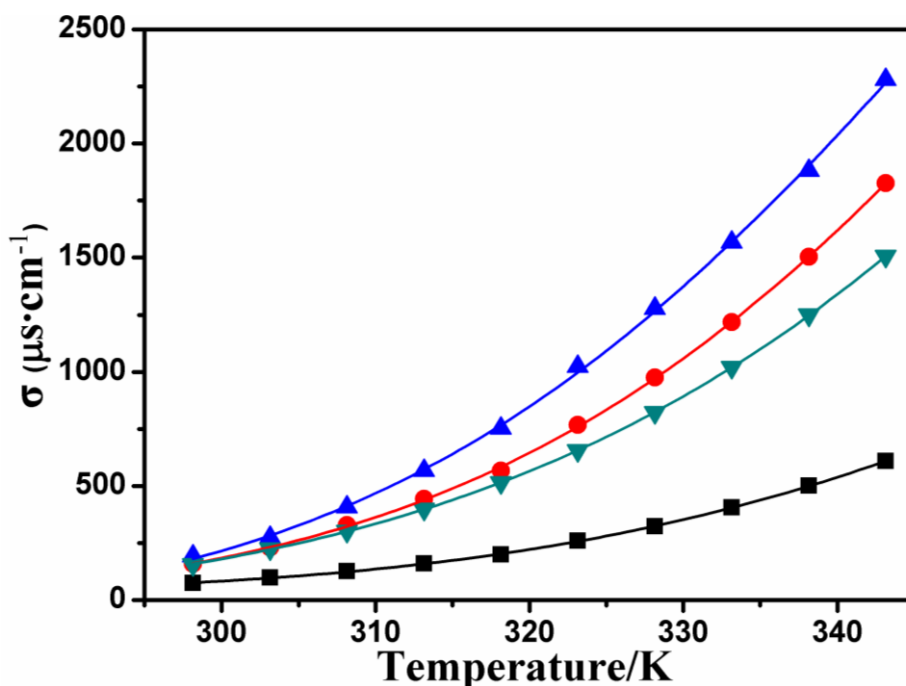


图 3-8 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的电导率随温度变化

[P₄₄₄₄][For](■), [P₄₄₄₄][Ace](●), [P₄₄₄₄][Prop](▲), [P₄₄₄₄][Buty](▼)

根据以上实验结果, [P₄₄₄₄][CA]的物理性质随温度变化, 与[Ch][AA]的实验拟合结果类似, 分别拟合以下公式^[5,6-8]。

$$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = A_1 + A_2 T \quad (3-2)$$

$$\eta = A_3 \exp \left[\frac{A_4}{T - A_5'} \right] \quad (3-3)$$

$$n_D = A_5 + A_6 T \quad (3-4)$$

$$\sigma / (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = A_7 \cdot \exp \left(\frac{-A_8}{T - A_9} \right) \quad (3-5)$$

其中 ρ , η , n_D , 和 σ 分别表示密度、粘度、折射率和电导率, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , A_5' , A_6 , A_7 , A_8 和 A_9 是拟合系数, T 是开尔文温度。对拟合曲线进行回归, 得到相关系数和标准偏差 (SD), 列于表3-5、3-6、3-7、3-8。SD的值通过以下公式计算:

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_i^N (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2}{N}} \quad (3-6)$$

其中N是实验次数, Z_{exp} 和 Z_{cal} 是实验的实际值与理论值 (用公式3-2, 3-3, 3-4和3-5计算)。

表 3-8 公式 3-2 的拟合值与标准偏差 (SDs)

Ionic liquids	A ₁	A ₂	SD	R ²
[P ₄₄₄₄][For]	1.12047	-6.14945 · 10 ⁻⁴	3.02132 · 10 ⁻⁸	0.99998
[P ₄₄₄₄][Ace]	1.12512	-6.27846 · 10 ⁻⁴	3.38462 · 10 ⁻⁹	1
[P ₄₄₄₄][Prop]	1.11784	-6.34385 · 10 ⁻⁴	5.89615 · 10 ⁻⁹	1
[P ₄₄₄₄][Buty]	1.12307	-6.35286 · 10 ⁻⁴	6.2478 · 10 ⁻⁹	1

表 3-9 公式 3-3 的拟合值与标准偏差 (SDs)

Ionic liquids	A ₃	A ₄	A ₅ '	SD	R ²
[P ₄₄₄₄][For]	0.01252	1403.7159	164.640	2.58981	0.99987
[P ₄₄₄₄][Ace]	0.05047	1066.469	173.711	3.12833	0.99948
[P ₄₄₄₄][Prop]	0.02316	1192.915	169.274	17.5372	0.99660
[P ₄₄₄₄][Buty]	4.0893 · 10 ⁻⁴	2128.250	114.366	0.17047	0.99899

表 3-10 公式 3-4 的拟合值与标准偏差 (SDs)

Ionic liquids	A ₅	A ₆	SD	R ²
[P ₄₄₄₄][For]	1.57173	9.93428 · 10 ⁻⁴	1.58061 · 10 ⁻⁷	0.99892
[P ₄₄₄₄][Ace]	1.57379	0.0018	5.19879 · 10 ⁻⁷	0.99682
[P ₄₄₄₄][Prop]	1.5709	0.00131	2.74909 · 10 ⁻⁷	0.99828
[P ₄₄₄₄][Buty]	1.5669	0.00114	2.0897 · 10 ⁻⁷	0.99871

表 3-11 公式 3-5 的拟合值与标准偏差 (SDs)

Ionic liquids	A ₇	A ₈	A ₉	SD	R ²
[P ₄₄₄₄][For]	1.7047 · 10 ⁸	-3900.5	32.068	8.35828	0.99982
[P ₄₄₄₄][Ace]	1.5759 · 10 ⁵	-541.91	221.62	68.3395	0.99979
[P ₄₄₄₄][Prop]	9.7508 · 10 ⁴	-421.58	231.07	506.801	0.99932
[P ₄₄₄₄][Buty]	8.0174 · 10 ⁵	-1074.2	172.02	4.7094	0.99998

表 3-12 [P₄₄₄₄][CA]离子液体随温度变化的热膨胀系数

Ionic liquids	$\alpha_p \cdot 10^4 / (K^{-1})$			
	[P ₄₄₄₄][For]	[P ₄₄₄₄][Ace]	[P ₄₄₄₄][Prop]	[P ₄₄₄₄][Buty]
293.15	6.54	6.67	6.81	6.78
298.15	6.56	6.69	6.83	6.80
303.15	6.58	6.72	6.85	6.83
308.15	6.61	6.74	6.88	6.85
313.15	6.63	6.76	6.90	6.87
318.15	6.65	6.78	6.93	6.90
323.15	6.67	6.81	6.95	6.92
328.15	6.69	6.83	6.97	6.95
333.15	6.72	6.85	7.00	6.97
338.15	6.74	6.88	7.02	6.99
343.15	6.76	6.90	7.05	7.02
348.15	6.78	6.93	7.07	7.04
353.15	6.81	6.95	7.10	7.07

从表3-8、3-9、3-10和3-11中看出,拟合系数都大于0.99。粘度和电导率随温度变化关系,分别拟合 Arrhenius 公式和 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 公式。密度随温度呈直线变化,因此密度与温度的关系可以用来计算热膨胀系数 (α_p) (表3-12)。热膨胀系数 (α_p),也称为体积膨胀系数,在常压下随温度的变化关系通过公式3-7来计算:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{A_2}{A_1 + A_2 T} \quad (3-7)$$

其中 α_p 、 ρ 和 T 分别表示热膨胀系数，密度和温度， A_1 和 A_2 是公式1中的拟合系数。从表3-12中看出，在293.15 K到353.15 K之间热膨胀系数变化不大，平均标准偏差小于2%。[P₄₄₄₄][CA]离子液体的热膨胀系数不受温度影响，这与其他文献报道的咪唑、哌啶、季磷和季铵类离子液体类似^[9,10]。

5、热分析

图3-9是[P₄₄₄₄][CA]离子液体的差示扫描量热分析(DSC)图，在测量范围内，没有测到熔点，但是实验中他们在室温下都是液体，实验测定出的结果显示 T_g 值列于表3-13中，在-64到-69 °C之间。 T_g 与阴离子的结构有关，一般情况下，羧酸离子的结构越大，玻璃转化温度数值越高，不过相差不大。

表3-13 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的热学性质

Entry	ILs	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
1	[P ₄₄₄₄][For]	-64	226
2	[P ₄₄₄₄][Ace]	-69	253
3	[P ₄₄₄₄][Prop]	-68.6	263
4	[P ₄₄₄₄][Buty]	-68.7	269

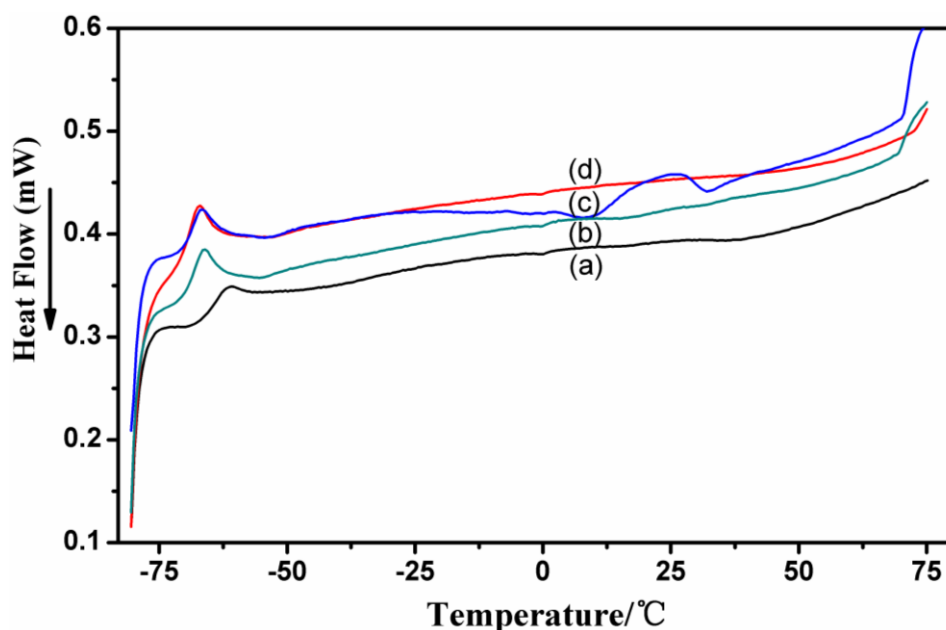


图3-9 [P₄₄₄₄][CA]离子液体的DSC分析谱图:

(a) [P₄₄₄₄][For], (b) [P₄₄₄₄][Buty], (c) [P₄₄₄₄][Prop], (d) [P₄₄₄₄][Ace].

图 3-10 是[P4444][CA]离子液体的热综合分析 (TG/DTA) 图, 从热分析看出, 四种季磷羧酸离子液体是一步分解, 其分解温度顺序是: [P4444][For] < [P4444][Ace] < [P4444][Prop] < [P4444][Buty], 数值在 226-269 °C 之间。分解温度随着阴离子结构增大而增高。

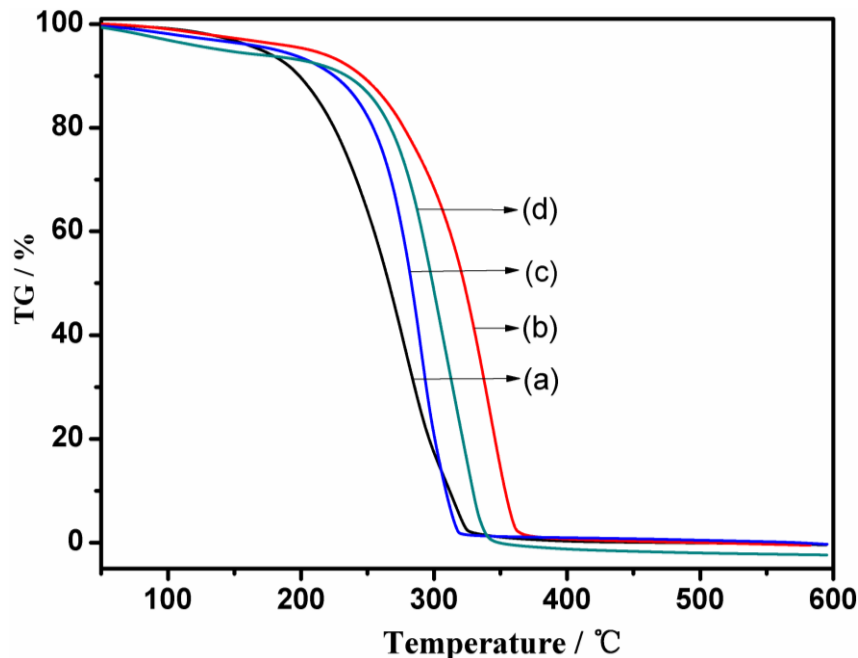


图3-10 [P4444][CA]离子液体的热重分析谱图:

(a) [P4444][For], (b) [P4444][Ace], (c) [P4444][Prop], (d) [P4444][Buty].

3.4 CO₂ 吸收性能的研究

成功合成系列季磷羧酸离子液体后, 对此类离子液体进行了CO₂吸收实验。根据羧酸类离子液体已有文献报道的结果显示, 此类离子液体的熔点较高^[11], 在用于吸收CO₂时, 为了达到较好的吸收效果, 往往配成水溶液, 或者提高吸收温度^[12,13]。本文中合成的季磷羧酸离子液体的熔点低, 在室温状态下为液体, 因此无须进行其他处理, 可直接用于吸收实验。相对于其他羧酸类离子液体而言, 季磷羧酸离子液体粘度低, 使其应用范围更广。

吸收装置、吸收步骤以及结果计算方法见2.4章节。经实验研究发现, 四丁基磷丁酸有较高的CO₂吸收容量和较快的吸收速率, 且重复吸收性能较好。文中考查了时间、压力和温度对CO₂吸收效果的影响。

3.4.1 时间对 CO₂ 吸收的影响

离子液体吸收 CO₂ 的研究, 首先探究达到吸收平衡的时间, 实验结果如图 3-11 所示。

测量时选取的温度是 40 °C，放入吸收室的压力为 1 个大气压。由于季磷羧酸离子液体的弱碱性和低粘度，其对 CO₂ 的吸收效果较好以及吸收速率较快。10 分钟内，四种季磷羧酸离子液体的吸收均已经达到饱和状态，四丁基磷丁酸的吸收时间最短为 3.8 min，其他另外三种离子液体的吸收时间稍微变长，其吸收时间分别为：四丁基磷甲酸 8 min，四丁基磷乙酸 6 min，四丁基磷丙酸 6 min。在离子液体吸收 CO₂ 的过程中，粘度是较大的影响因素，粘度的大小决定 CO₂ 在离子液体中的相转移速度快慢^[14]，粘度越小，CO₂ 越容易溶解在离子液体中。从测定的实验数据看出，40 °C 时，四丁基磷丁酸的粘度最小，为 18.6 mPa s，因此 CO₂ 吸收达到平衡的时间最短。另外几种离子液体吸收时，随着粘度减小，达平衡的时间也越短，但是都比四丁基磷丁酸的时间长。

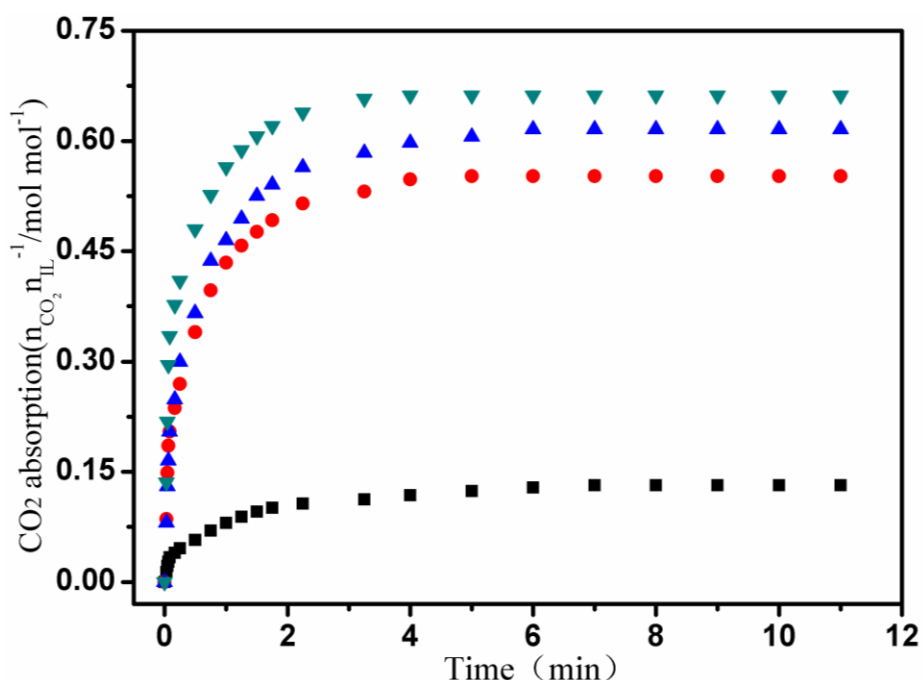


图3-11 40 °C时季磷羧酸离子液体吸收CO₂的时间图:

[P₄₄₄₄][For](■), [P₄₄₄₄][Ace](●), [P₄₄₄₄][Prop](▲), [P₄₄₄₄][Buty](▼).

3.4.2 压力对 CO₂ 吸收的影响

离子液体吸收CO₂时，压力对吸收量有一定的影响，压力越大，离子液体吸收的CO₂越多。因此，测定了四种季磷羧酸离子液体在40 °C时，不同压力下，吸收达到平衡后，吸收CO₂的量。每个压力的时间都控制在30 min内，保证每次吸收达到完全。实验结果如图3-12所示，横坐标为吸收CO₂的平衡压力，纵坐标为每摩尔离子液体吸收CO₂的摩尔数。

从图中看出，随着压力增大，CO₂ 吸收量一直在增加。在 0-60 kPa 之间，吸收 CO₂ 的量快速增加，并且呈现曲线增加趋势，60 kPa 之后，吸收量也在增加，

但是增加呈现直线变化，增加量减小。这与很多文献的报道结果是一致的^[15-17]。说明 CO_2 在离子液体中有部分是物理吸收，但与传统的物理吸收还是有差别。压力接近 250 kPa 时，四种离子液体在 40 °C 时吸收 CO_2 的量分别为：四丁基磷甲酸 0.13 mol/mol，四丁基磷乙酸 0.55 mol/mol，四丁基磷丙酸 0.62 mol/mol，四丁基磷丁酸 0.68 mol/mol。吸收 CO_2 量最多的是四丁基磷丁酸，此结果受阴离子上的碳链长的影响，随着阴离子碳链增长，吸收量逐渐增加。而 $[\text{P}_{4444}][\text{For}]$ 的吸收量，明显比其他三种离子液体的吸收量小很多，这是由于甲酸阴离子上含有醛基，影响 CO_2 与羧酸基团的结合，吸收效果不佳。

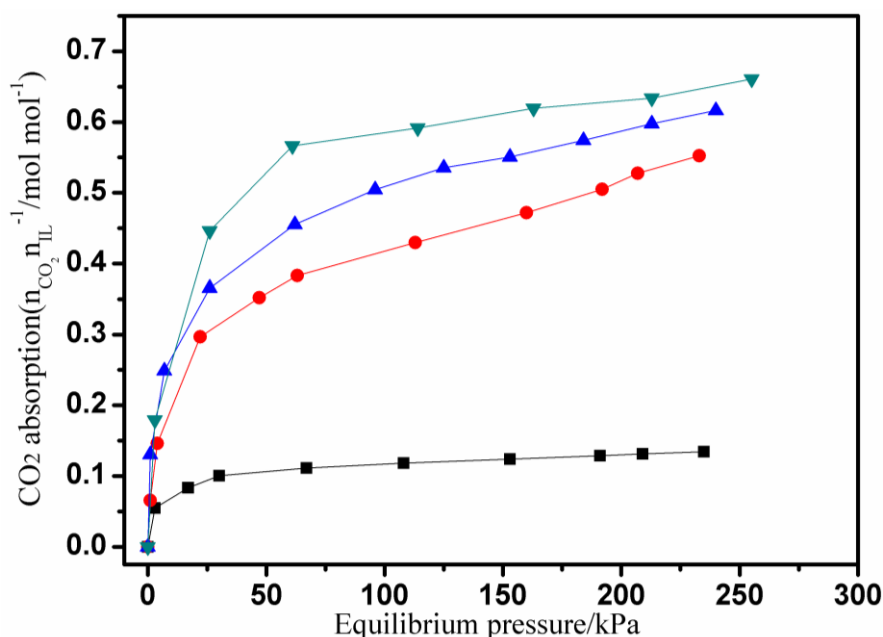


图3-12 40 °C时季磷羧酸离子液体吸收 CO_2 的平衡压力图

$[\text{P}_{4444}][\text{For}]$ (■), $[\text{P}_{4444}][\text{Ace}]$ (●), $[\text{P}_{4444}][\text{Prop}]$ (▲), $[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$ (▼).

3.4.3 温度对 CO_2 吸收的影响

图3-13是不同温度下 $[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$ 离子液体吸收 CO_2 的平衡压力图，探究温度对 CO_2 吸收的影响。选取吸收量最多的 $[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$ 离子液体为研究对象，分别测定 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 温度下， $[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$ 在不同平衡压力下吸收 CO_2 的量。每个压力的实验时间都控制在 30 min 内，保证每次吸收达到完全。

据理论研究推断，随着温度升高，离子液体的粘度减小， CO_2 在离子液体中的相转移速度加快， CO_2 吸收速率加快，同时吸收量增加。从图3-13的实验研究表明，随着 $[\text{P}_{4444}][\text{Buty}]$ 离子液体从 30 °C 到 60 °C 温度升高，吸收 CO_2 的量逐渐减小。说明在不同平衡压力下，每个压力的吸收量达到完全，此结果受粘度的影响不大，只与热力学性质有关。温度越高， CO_2 与离子液体之间的作用力减弱，离子液体吸收 CO_2 的量减小。因此高温状态下，不利于离子液体对 CO_2 的吸收，这

与文献报道的结果一致^[11]。

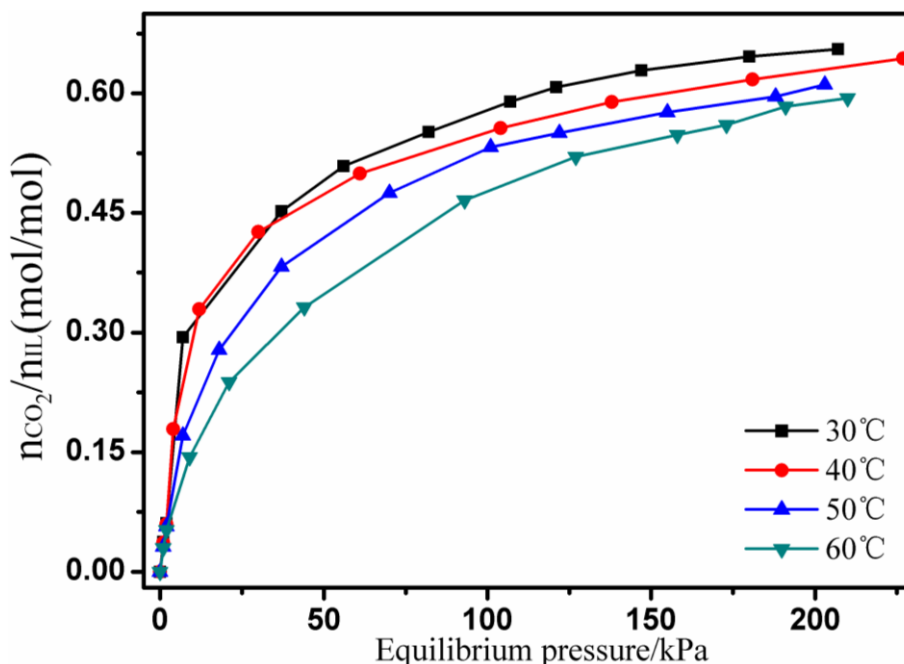


图3-13 不同温度下[P₄₄₄₄][Buty]离子液体吸收CO₂的平衡压力图
30°C(■), 40°C (●), 50°C (▲), 60°C(▼)

3.4.4 季磷羧酸离子液体对 CO₂ 的重复吸收

为了研究季磷羧酸离子液体对 CO₂ 吸收的重复吸收效果，本文选取 [P₄₄₄₄][Buty]进行了三次重复吸收。测定 40 °C 时，不同压力下，吸收达到平衡后，吸收 CO₂ 的量。每个压力的时间都控制在 30 min 内，保证每次吸收达到完全。每次吸收之前对[P₄₄₄₄][Buty]离子液体进行充分脱吸，脱吸条件为，真空 70 °C 条件下，8 小时，保证 CO₂ 被完全脱除，结果如图 3-14 所示。

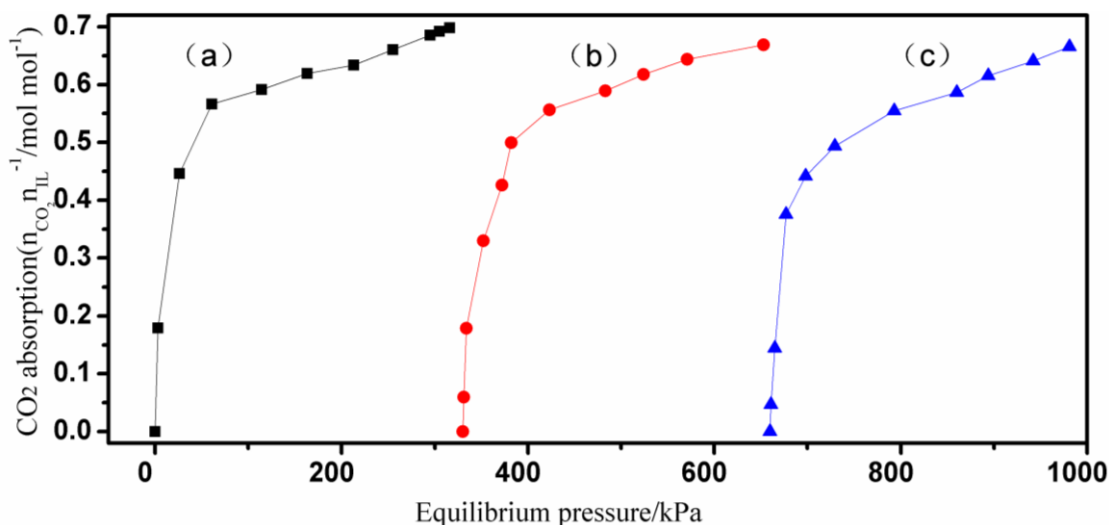


图 3-14 [P₄₄₄₄][Buty]对 CO₂ 的重复吸收
(a)–(c)代表三次重复吸收

三次实验的饱和吸收量分别为 0.68 mol CO₂/mol salt、0.66 mol CO₂/mol salt 和 0.66 mol CO₂/mol salt，从实验结果可以看出第一次吸收的量略大于之后两次的吸收量。文献中建议脱吸温度为 50-60 °C^[18]，实验过程发现，60 °C 的脱吸温度明显没有达到重复的要求，所以选择脱吸温度增加到 70 °C。由于脱吸温度和时间一样，后两次的吸收量减小，可能是因为吸收完 CO₂ 生成的键能较强，不容易断裂，使粘度变大，所以重新吸收 CO₂ 时所用时间相比第一次要略长。

3.4.5 吸收机理研究

以上实验结果表明，离子液体中的羧酸阴离子吸收CO₂时，是通过物理和化学反应的吸收方式共同影响，且每摩尔离子液体吸收CO₂的量最多约为0.5 mol。物理吸收是由Brenecke 课题组在1999年提出的^[19]，他们认为高压条件下，CO₂在[Bmim]PF₆离子液体中的溶解度，随压力增大而增大是固有的^[20]。CO₂在离子液体中的溶解度由阳离子、阴离子和取代基共同决定，且阴离子的影响更大。然而我们实验工作发现，存在化学吸收。若要详细研究羧酸离子液体吸收CO₂的化学反应机理，探究其吸收过程发生了何种化学反应，必须研究吸收前后的液相组成，最可靠、最直接的方法是通过FT-IR和¹³C NMR的检测方法。FT-IR确定吸收前后是否有基团发生变化，¹³C NMR对比吸收前后液相中C元素中位移是否发生变化，通过特征位移断定CO₂中的C在吸收后的液相里的存在方式。

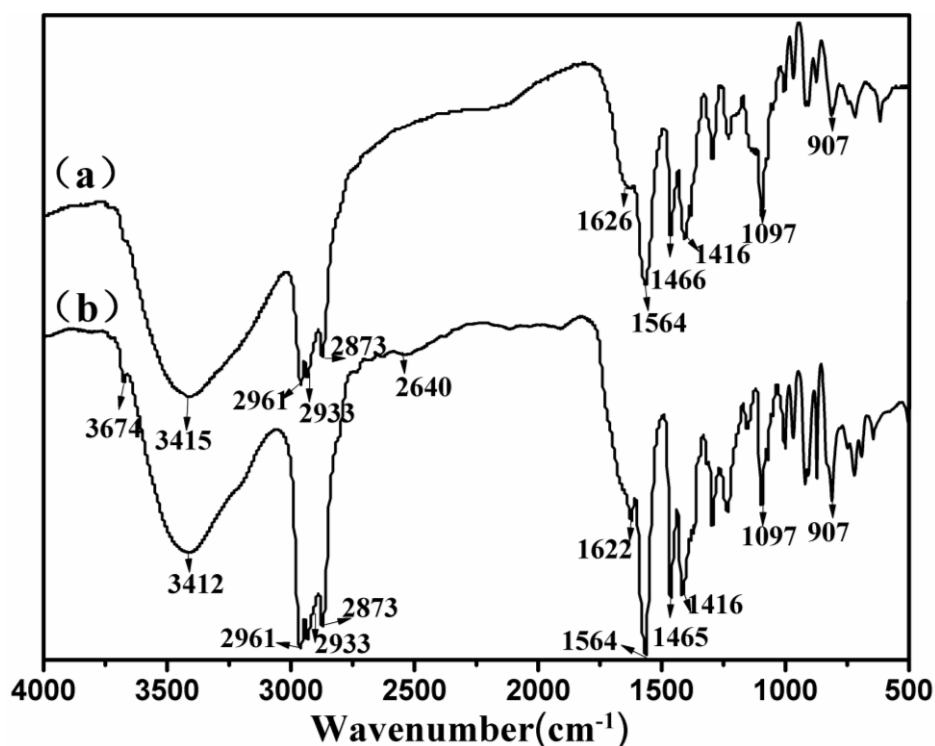


图 3-15 [P₄₄₄₄][Buty]吸收 CO₂ 前后的红外比较

(a) 吸收前 (b) 吸收后

图 3-15 是 [P₄₄₄₄][Buty] 吸收 CO₂ 前后的红外比较, (a) 为吸收前, (b) 为吸收后, 从图中可以看出, 吸收后的红外图在 2640 cm⁻¹ 处多了一个峰, 此为 CO₂ 的峰, 说明物理吸收的 CO₂ 存在于离子液体中。由于羧酸阴离子中本身含有羧酸根, 所以其他位置可能存在的羧酸基团, 红外图中显示不出。进而通过 ¹³C NMR 的方法检测, 结果如图 3-16 所示, 是 [P₄₄₄₄][Buty] 吸收 CO₂ 前后的核磁比较, (a) 为吸收前, (b) 为吸收后, 溶剂为 CDCl₃。吸收后离子液体的碳谱图, 比吸收前的谱图多出一个位移在 179.826 ppm 处的峰。经分析, 这是 CO₂ 与羧酸阴离子之间形成新的化学键后, CO₂ 中的新的碳谱峰。说明季磷羧酸吸收 CO₂ 之后, CO₂ 与离子液体的羧酸阴离子之间存在化学键的作用。反应式如下:

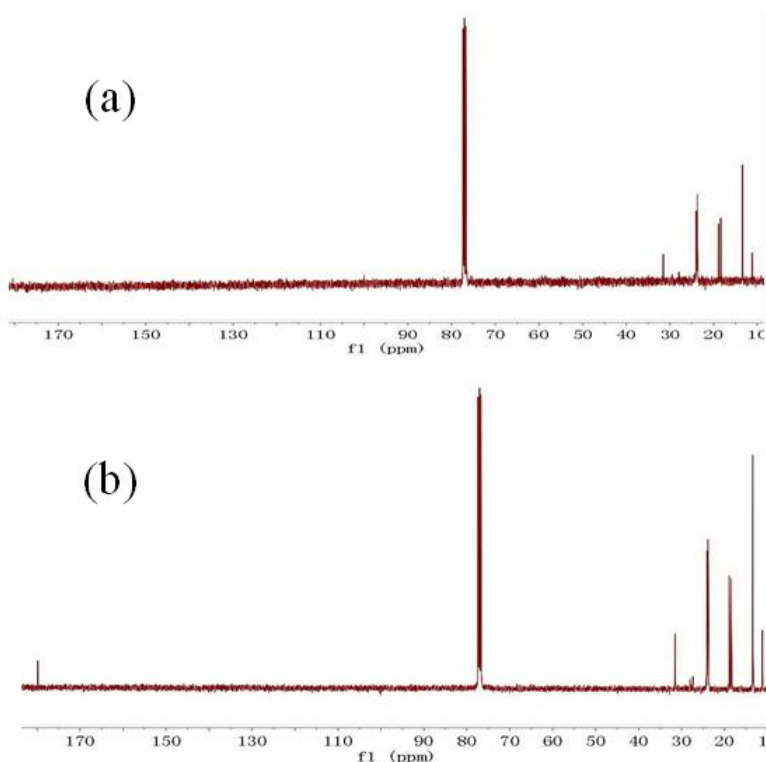
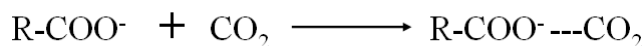


图 3-16 [P₄₄₄₄][Buty] 吸收 CO₂ 前后的碳谱比较

(a) 吸收前 (b) 吸收后

新生成的化合键, 得到的产物并没有浑浊现象, 与氨基酸离子液体吸收 CO₂ 之后不同, 氨基酸离子液体吸收完之后, 会产生氨基盐酸盐^[21], 才有浑浊物出现。文献中报道, 含水分子的羧酸阴离子的离子液体, 吸收 CO₂ 后会产生新的羧基^[22]。而本文中发现, 由于离子液体中不含有水分子, 因此没有出现新的羧基, 而只是与 CO₂ 之间产生新的化学键作用。本实验中合成的离子液体, 具有低粘度、高吸收、产物粘度低的特性, 该类离子液体将在吸收二氧化碳方面具有更广阔的应用前景。

3.5 本章小结

本文用四丁基磷溴盐作为原料，成功合成了四种不同羧酸的 $[P_{4444}][CA]$ ，并且在常压下测定其物理性质，如密度、粘度、折射率、电导率和热分解温度等。得到的系列 $[P_{4444}][CA]$ ，阳离子相同 ($[P_{4444}]^+$)，阴离子的碳链长度增加，因此密度、粘度和折射率不同。密度、粘度和折射率都是随温度的增加而减小，电导率随温度的增加而增加。阴离子的碳链长对物理性质的影响呈现规律性变化，碳链越长，粘度、电导率越来越小，折射率增大。从 TGA 的结果看出， $[P_{4444}][CA]$ 的分解温度在 200 °C 以上，具有良好的热分析性质。通过测定的密度值计算热膨胀系数，随温度 293.15 K 增加到 353.15 K，热膨胀系数没有明显变化，与实验结果相符。以上研究，增加了季磷羧酸类离子液体的性质数据，这些性质可以在催化、分解和溶解等方面应用。

研究了季磷羧酸类离子液体的理化性质后，测量了此四种离子液体吸收 CO_2 的性能，研究了吸收达平衡的时间，测定压力和温度对吸收效果的影响，测定其重复吸收效果和吸收机理。结果表明：（1）季磷羧酸类离子液体吸收 CO_2 的速率非常快，10 min内达到平衡；（2）随着压力增大， CO_2 吸收量一直在增加， CO_2 在离子液体中的吸收是物理吸收和化学吸收的结合；（3）温度越高， CO_2 与离子液体之间的作用力减弱，离子液体吸收 CO_2 的量减小；（4）在70 °C下真空条件下，可使吸收的 CO_2 脱吸，用于重复使用过程时，该类离子液体的吸收性能变化不大。此类离子液体的探究发现，其较快的吸收速率较和较大的 CO_2 吸收容量，使季磷羧酸离子液体基本具有工业应用的意义。

参考文献

- [1] Burcu, E.; Gurkan, J. C.; Fuente, D. L.; William, F.; Schneider; Joan, F.; Brennecke. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids[J]. *J. Chem. Thermodyn.* 2010, 132, 2116-2117.
- [2] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, (13), 965-967.
- [3] Quinn, R.; Appleby, J. B.; Pez, G. P. Salt hydrates new reversible absorbents for carbon-dioxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117 (1), 329-335.
- [4] 张星辰等. 离子液体——从理论基础到研究进展[M].北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] Muhammad, N.; Man, Z. B.; Bustam, M. A.; Mutalib, M. I. A.; Wilfred, C. D.; Rafiq, S. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2011, 56, 3157-3162.
- [6] Machanová K.; Boisset, A.; Sedláčková Z.; Anouti, M.; Bendová M.; Jacquemin, J. Thermophysical properties of ammonium-based bis{(trifluoromethyl) sulfonyl} imide ionic liquids: volumetric and transport properties[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2012, 57, 2227-2235.
- [7] Ziyada, A. K.; Bustam, M. A.; Wilfred, C. D.; Murugesan, T. Densities, viscosities, and refractive indices of 1-hexyl-3-propanenitrile imidazolium ionic liquids incorporated with sulfonate-based anions[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2011, 56, 2343-2348.
- [8] Yunus, N. M.; Abdul, M. I.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids[J]. *J. Chem. Thermodyn.* 2010, 42, 491-495.
- [9] Gu, Z.; Brennecke, J. F. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids[J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2002, 47, 339-345.
- [10] Tariq, M.; Forte, A. S.; Gomes, F. C.; Lopes, N. C.; Rebelo, P. N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: effect of temperature, alkyl chain length, and anion[J]. *J. Chem. Thermodyn.* 2009, 41,

790–798.

- [11] Yi, Z.; Zaikun W.; Chen, S. L.; Yu. P.; Luo Y. B.; CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52(18), 6069-6075.
- [12] Zhang, J. M.; Zhang, S. J.; Dong, K.; Zhang, Y. Q.; Shen, Y. Q.; Lv, X. M. Reaction kinetics of CO₂ absorption in to phosphonium based anion-functionalized ionic liquids[J]. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4021- 4026.
- [13] Quinn, R.; Appleby, J. B.; Pez, G. P. A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO₂ capture [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 329-335.
- [14] Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dicationin. 15th International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 15) [C]. Gothenburg, Sweden, 2000, pp. 2275-2287.
- [15] Kumelan, J.; Kamps, A. P.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆] [J]. *J. Chem. Eng. Data.* 2006, 51, 1802-1807.
- [16] Shariati, A.; Peters, C. J. High pressure phase behavior of systems with ionic liquids: III. The binary system carbon dioxide+1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate[J]. *J. of Supercritical Fluids.* 2004, 30, 139-144.
- [17] Kumelan, J.; Kamps, A. P.; Tuma, D.; Maurer, G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N] [J]. *J. Chem. Thermodynamics.* 2006, 38, 1396-1401.
- [18] Yu, H.; Wu, Y. T.; Jiang, Y. Y.; Zhou, Z.; Zhang. Z. B. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetralkylammonium cations for fast absorption of CO₂[J]. *New J. Chem.* 2009, 33, 2385-2390.
- [19] Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature.* 1999, 399, 28-31.
- [20] Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ Systems[J]. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 2437-2444.
- [21] Jiang, Y. Y.; Wang, G. N.; Zhou, Z.; Wu, Y. T.; Geng, J.; Zhang, Z. B. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chem. Commun.* 2008, 505-507.
- [22] Wang, G. N.; Hou, W. L.; Xiao, F.; Geng, J.; Wu, Y. T.; Zhang, Z. B. Low-viscosity triethylbutylammonium acetate as a task-specific ionic liquid for reversible CO₂ absorption[J]. *J. Chem. Eng. Date.* 2011, 56, 1125-1133.

第四章 结论与展望

本文在理论研究的基础上, 着重于寻找新型离子液体, 成功合成后探究物理性质, 以及在气体吸收方面充分应用, 合成了胆碱氨基酸和季磷羧酸离子液体, 所得到的主要结论如下:

(1) 用自然生物材料作为原料, 成功合成了不同氨基酸的[Ch][AA], 系统的测定其物理性质, 如密度、粘度、折射率、电导率和热分解温度。其中密度、粘度和折射率都是随温度的增加而减小, 电导率随温度的增加而增加。TGA 的结果显示, [Ch][AA]具有良好的热分析性质。此类性质的测定, 增加氨基酸类离子液体的性质数据, 为离子液体在催化、分解和溶解等方面应用提供参考。对此四种离子液体吸收 CO₂ 的性能进行测定发现, 随着压力增大, CO₂ 吸收量一直在增加, CO₂ 在离子液体中的吸收是物理吸收和化学吸收的结合; 离子液体的含水量越多, 吸收 CO₂ 的量越少。

(2) 用四丁基磷溴盐作为原料, 成功合成了四种不同羧酸的[P₄₄₄₄][CA], 并且在常压下测定物理性质。阴离子的碳链长度增加, 密度、粘度和折射率都是随温度的增加而减小, 电导率随温度的增加而增加。从 TGA 的结果看出, [P₄₄₄₄][CA] 的分解温度在 200 °C 以上, 具有良好的热分析性质。以上研究, 增加了胆碱氨基酸和季磷羧酸类离子液体的性质数据。季磷羧酸四种离子液体吸收 CO₂ 的性能, 研究显示, 吸收达平衡的时间在 10 min 内, 吸收 CO₂ 的量随压力增大而增加, 随温度升高而减少, 重复吸收效果较好。并且探究出吸收机理。季磷羧酸类离子液体的优点, 使其已基本具有工业应用的意义。

本文虽然对离子液体的物性进行系统研究, 并且进行了一些应用工作的研究, 但离工业化应用还有很大差距。需要进一步进行更深入的探究。

离子液体的物性是应用研究的基础, 因此需要通过研究结构, 找到粘度更小的离子液体, 或者尝试与其他溶剂和混合, 找出最优比例, 减小粘度, 拓展更广泛的应用空间。季磷羧酸类离子液体的研究比较新颖, 其低粘度的性质, 是化学研究的一大优势。由于季磷卤素盐类的生成工艺复杂, 应用不广, 要得到含有各种烷基基团的季磷盐比较困难。这就导致季磷羧酸类离子液体, 制备成本较高, 要取代传统的溶剂不太现实。如何保证低成本的研究, 是需要解决的重点问题。文中两类离子液体的研究得到启发, 在已有的低粘度季磷阳离子的基础上, 寻找含有氨基和羧基的阴离子, 合成新型离子液体, 提高 CO₂ 吸收量。

个人简历

程征，女，生于 1988 年 9 月，中共党员，汉族，江西吉安人，2011 年毕业于江西师范大学化学化工学院化学教育专业，获得理学学士学位。现为江西师范大学化学化工学院化学工程专业 2011 级硕士研究生。攻读硕士研究生期间主要研究的专业方向为离子液体的合成。

在读期间公开发表论文（著）及科研情况

- [1] Duan-Jian Tao, **Zheng Cheng**, Feng-Feng Chen, Zhang-Min Li, Na Hu, Xiang-Shu Chen. Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids. *Journal of chemical & engineering data*, 2013, 58, 1542-1548. Accepted.
- [2] Duan-Jian Tao, Zhang-Min Li, **Zheng Cheng**, Na Hu, Xiang-Shu Chen. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 16263-16269. Accepted
- [3] 程征, 陶端健, 陈祥树. 四丁基磷羧酸离子液体合成表征及其 CO₂ 吸收性能的研究. 2013 年中国化工学会年会论文集, 2013 年 9 月.

致 谢

转眼研究生阶段的学习生活就要接近尾声，回首在师大已经七年，使我受益匪浅。所研究的课题从选题到实验得到了导师陶端健教授和陈祥树教授的亲切关怀和悉心指导。感谢导师陶端健老师三年中对我实验方面的细心帮助和指导。从实验的方向把握到任何一个的细节，只要我存在疑问，陶老师总能给我提出有意义的策略和思路，让我的课题有质量地顺利地完成了，在此向陶老师表示衷心的感谢！

在陈祥树教授领导的无机膜材料技术工程研究中心做学术研究，感受最多的就是科研团队的力量。团队精神、严谨的学术态度及活跃的学术思想都给我留下了深刻的印象，受益颇深。让我既学到了科学本领，又学到了对生活真诚的态度。两位老师一丝不苟的作风，严谨求实的态度，踏踏实实的精神，不仅传授我知识，更经常教育我做人，虽历时三载，却给以终生受益无穷之道。对两位老师的感激之情是无法用言语表达的。同时还感谢本课题组周荣飞老师、卢章辉老师、张小亮老师、杨振老师及朱美华老师等其他老师对我科研上的指点与建议，向你们深深的鞠躬也无法表达我的谢意！

在此，特别感谢化学化工学院的蔡明中老师、盛寿日老师、王涛老师、侯豪情老师、李春根老师、钟声亮老师及班主任毛雪春和韦丽老师对我学习生活上的指导与帮助，非常感谢。

在师大学习和生活期间，得到了胡娜、张飞、吴晓位等师兄师姐，李章敏、丁民正、胡莉莉、徐龙女、姚淇露、柳波等同学，欧阳凡、胡文静等师弟师妹，以及实验室郑笑阳师傅的关心与帮助，恕我不能一一列出你们的名字，感谢你们陪我走过人生中最美好的三年。感谢 2011 级化学化工学院全体同班同学，祝你们前程似锦，未来一帆风顺！

最后，我要特别感谢我父母和亲人对我的教诲和帮助，是他们无私的支持使我得以毫无后顾之忧、专心于学业。

再次向我的祖国、向所有关心和帮助过我的老师、同学、朋友和亲人们表示衷心的感谢！

程 征

2014 年 4 月 28 日