

分类号: _____

密级: _____

学校代码: 10414

学号: 201641600008



江西师范大学

硕士专业学位研究生学位论文

离子液体强化吸收一氧化碳和醇解反应 过程研究

Study on Ionic Liquids for Intensified CO Absorption and Alcoholysis Reaction Processes

刘玉梅

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健、王超莉

学科专业: 化学工程

研究方向: 离子液体过程强化

二〇一九年五月

摘 要

离子液体 (ILs) 是由阳离子和阴离子组成的盐。在过去的二十年中, 离子液体作为非传统介质或催化剂迅速出现。由于它们对于各种有机和无机化合物有着无法比拟的溶解性, 以及其他优点, 如非挥发性, 高热稳定性, 适应性强, 优良的物理化学性质。本论文针对离子液体在气体吸收及催化醇解两种用途中存在的不足, 分别设计了两类低粘度离子液体, 并对其吸收和催化性能进行了深入研究。主要研究内容包括:

(1) 设计合成了一种质子型亚铜离子液体 (PIL), 1-乙基咪唑亚铜氯盐 ([EimH][CuCl₂]), 并用于吸收 CO。为了研究吸收热力学特性, 测定了 [EimH][CuCl₂] 的 CO 的吸收等温线。研究结果表明, 在质子型离子液体 [EimH][CuCl₂] 中, CO 的吸收溶解度显著提高, 在 293.2 K、1 个大气压下达到了 0.118 mol/mol IL, 是非质子型离子液体 [Emim][CuCl₂] 的 3 倍多。红外光谱和拉曼光谱的进一步研究结果表明, PIL [EimH][CuCl₂] 中的质子可以减弱 Cu-Cl 的结合强度, 并伴随着 Cu-Cl 键的明显红移, 使铜离子与 CO 能更有效的相互作用, 从而产生了良好的共溶能力。另外 PIL [EimH][CuCl₂] 对 CO 的选择吸收性能很好, 同时有较好的吸收循环性能。

(2) 设计合成了三种碱性羧酸离子液体, 四丁基胺羧酸 ILs ([N₄₄₄₄][CA]), 结合使用微通道反应器, 共同加强环氧丙烷的醇解反应过程。研究结果表明, 相对于传统的搅拌釜, 使用微通道反应器的碱性离子液体催化的醇解反应速率大大加快, 20 min 内 1-甲氧基-2-丙醇产率达到 92% 时, 而传统搅拌釜中需要 180 min, 同时, 在微通道反应器中醇解反应的选择性始终保持在 95% 以上。此外, 本论文还详细考查了环氧丙烷醇解的动力学参数, 为实现离子液体在微通道反应器中催化合成 1-甲氧基-2-丙醇过程提供了可供参考的基础数据和工业设计依据。

关键词: 离子液体; 气体存储; 高效吸收; 1-甲氧基-2-丙醇; 微通道

Abstract

Ionic liquids (ILs) are salts consisting of cations and anions. In the past two decades, ionic liquids have emerged rapidly as non-traditional media or catalysts. Because they have incomparable solubility for various organic and inorganic compounds, and other advantages, such as non-volatile, high thermal stability, strong adaptability, excellent physical and chemical properties. In this paper, two kinds of ionic liquids were designed for gas absorption and catalytic alcoholysis, and their absorption and catalytic properties were studied in depth. The main research contents include:

(1) One kind of cuprous-based protic ionic liquid (PIL), 1-ethylimidazolium chlorocuprate ($[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$) was synthesized and investigated as a potential absorbent for CO capture. The CO absorption isotherms of $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ was also measured and discussed based on thermodynamic analysis. The results indicated that the capacity of CO absorption in the protic IL $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ was significantly enhanced to $0.118 \text{ mol mol}^{-1}$ under ambient conditions, about 3 times more than that in the aprotic IL $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$. The results of IR and Raman spectroscopic investigations further showed that the proton in the PIL $[\text{EmiH}][\text{CuCl}_2]$ could weaken the bonding strength of Cu-Cl along with an obvious redshift, making Cu^+ to interact with CO efficiently and resulting in the superior CO capacity. Furthermore, $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ exhibited high ideal selectivity of CO and excellent reversibility for the absorption of CO.

(2) three tetrabutylammonium carboxylate ILs ($[\text{N}_{4444}][\text{CA}]$) were designed. Then, the combination of microchannel reactor with $[\text{N}_{4444}][\text{CA}]$ IL catalysts was studied for highly efficient synthesis of 1-methoxy-2-propanol via the alcoholysis of PO with methanol. Compared with the efficiency of stirred reactor, the rate of alcoholysis reaction in the T-microreactor was found to be significantly improved as well as the reaction time was remarkably shortened from 180 to 20 minutes with a 92 % yield of 1-methoxy-2-propanol. In addition, the kinetic parameters of propylene oxide alcoholysis were investigated in detail in this paper, which provided basic data and industrial design basis for the catalytic synthesis of 1-methoxy-2-propanol by ionic liquids in a microchannel reactor.

Key words: Ionic liquids; Gas storage; Efficient absorption; 1-methoxy-2-propanol; Microchannels

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
目 录	V
第 1 章 绪 论	1
1.1 离子液体概述	1
1.1.1 离子液体定义.....	1
1.1.2 离子液体特性.....	1
1.2 离子液体的气体分离应用	2
1.2.1 吸收 CO ₂	2
1.2.2 吸收 SO ₂	5
1.2.3 吸收 H ₂ S	6
1.2.4 吸收 NO _x	8
1.2.5 吸收 CO	9
1.3 离子液体的碱性催化应用	10
1.3.1 迈克尔加成.....	10
1.3.2 Knoevenagel 反应	11
1.3.3 亨利反应.....	11
1.3.4 Feist–Benary 反应	12
1.3.5 醇解反应.....	12
1.4 本论文的研究内容和意义	13
第 2 章 质子型亚铜离子液体强化吸收 CO 性能研究	15
2.1 引言	15
2.2 实验部分	16
2.2.1 试剂与仪器.....	16
2.2.2 质子型亚铜离子液体的制备与表征.....	17
2.2.3 离子液体吸收 CO 过程	18
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 离子液体物理特性的研究.....	18
2.3.2 质子型亚铜离子液体吸收 CO 性能	20
2.3.3 吸收热力学研究.....	22

2.3.4 离子液体的再生与循环性能测试.....	24
2.3.5 离子液体的选择性吸收的研究.....	25
2.3.6 离子液体的 CO 吸收机理研究.....	26
2.4 本章小结.....	28
第 3 章 微通道反应器内羧酸离子液体强化环氧丙烷醇解反应过程研究.....	29
3.1 引言.....	29
3.2 实验部分.....	30
3.2.1 试剂与仪器.....	30
3.2.2 羧酸离子液体催化剂的制备.....	30
3.2.3 在微通道中合成 1-甲氧基-2-丙醇.....	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 离子液体在微通道中催化醇解反应.....	32
3.3.2 反应条件的优化与对比.....	33
3.3.3 离子液体的再生与循环性能测试.....	36
3.3.4 反应动力学过程研究.....	38
3.4 本章小结.....	40
参考文献.....	41
第 4 章 结论与展望.....	55
4.1 工作总结.....	55
4.2 展望.....	55
个人简历.....	57
致 谢.....	59
在读期间发表的论文（著）及科研情况.....	61

第1章 绪 论

1.1 离子液体概述

1.1.1 离子液体定义

离子液体(ILs)完全由离子组成的、低于 100°C 下通常是液体的盐^[1]。与传统的无机盐相比,由于组成 ILs 的阳离子大多都是体积较大、结构不对称的有机正离子,而阴离子可以是体积较小的无机离子,或者是体积较大的有机负离子^[2]。这种独特的结构特点使得 ILs 很难精密堆积形成稳定的晶体结构,从而削弱了 ILs 的相互作用,导致 ILs 的熔点较无机晶体盐低^[3]。另外,相对于有机溶剂,ILs 的阴阳离子间范德华力要比有机溶剂的分子间作用力强很多,因而使它具有极低的蒸汽压。同时,由于阴阳离子间存在这种特殊的相互作用力,所以它在常温下几乎不挥发,呈现液态,故又称其为室温离子液体(RTILs)^[4]。

1.1.2 离子液体特性

与传统的有机溶剂相比,由于 ILs 是完全由离子组成的液态熔融盐,因此它具有一系列的突出优点:(1)几乎没有蒸汽压、难挥发、毒性低、无色无味;(2)具有良好的导电性能和较宽的电化学窗口;(3)有较大的热稳定温度范围,较好的化学稳定性和较宽的液程范围;(4)通过改变阴、阳离子的组合形式可调控其酸碱性,并且可调节离子液体对水、无机物、有机物、药物分子及集合物等物质的溶解性;(5)制备简单;(6)易于与其他物质分离,可循环利用等性质,使其备受关注^[5-10]。传统的离子液体的种类如图 1.1 所示。

由于离子液态具有极低的蒸汽压,离子液体被认为是传统有机溶剂(VOC)的极佳替代品,随着绿色化学越来越受到人们的关注^[11-13]。过去的几十年,但多数研究都致力于开发应用离子液体作为绿色溶剂^[11,14-16]和电解液^[17,18]。离子液体化学在过去的十几年中取得了突飞猛进的发展。目前,离子液体已成为化学、物理、生物、工程等多学科领域的研究热点。离子液体的各种令人兴奋的新应用一直在

不断发展,例如气体吸附剂^[19,20]、润滑剂^[21]、催化剂^[22], 萃取剂^[23-25]、离子液晶^[26,27], 炸药和推进剂燃料^[28]。

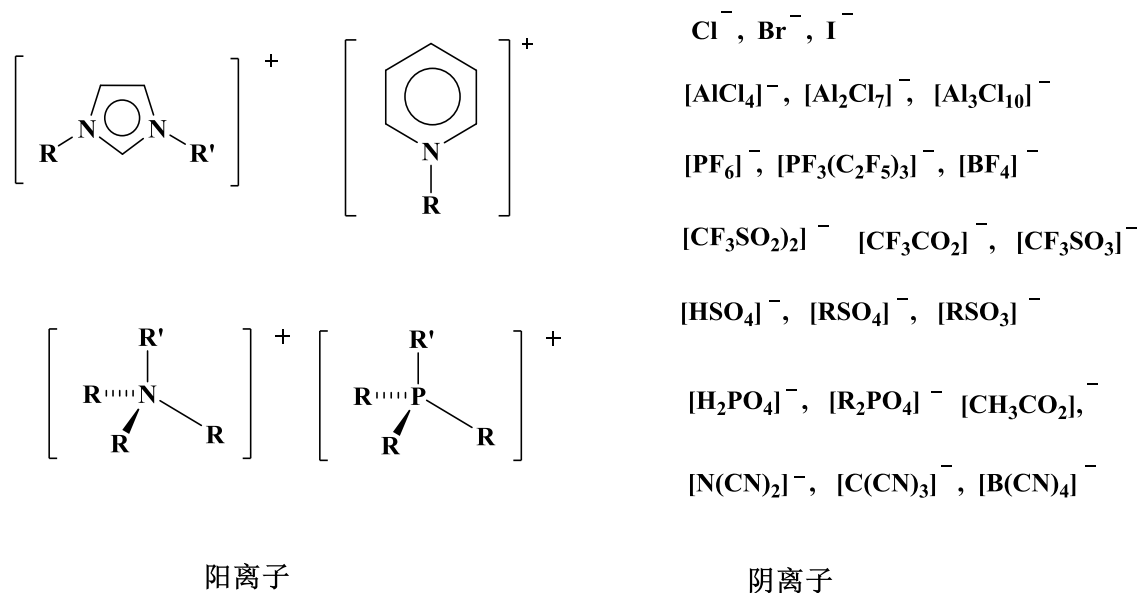


图 1.1 形成离子液体的典型阳离子和阴离子

1.2 离子液体的气体分离应用

近年来,许多研究小组对不同气体在离子液体中的溶解度进行了深入的研究^[29-33]。一般来说,离子液体对氢气、氧气、氮气、氩气和一氧化碳的气体溶解性较低,而二氧化碳、氨和二氧化硫在离子液体中溶解性一般较高^[34]。气体在离子液体中的吸收主要分为物理吸收和化学吸收两类,带有特异性官能团的离子液体能够实现化学吸收,化学吸收对气体的溶解度一般大于物理吸收。而对某种气体分离的目的不仅要实现高的溶解度,气体组分的选择性溶解度也是选择可行吸收剂的重要条件^[35]。吸收过程的主要成本通常来自吸收剂的回收,因此吸收剂是否易于回收再利用以及吸收剂再生过程的损耗程度也是考察吸收剂可行性的的重要标准。

近年来,利用离子液体作为气体吸收剂的研究已有很多,比如用于吸收 CO_2 ^[36-41]、 SO_2 ^[42-45]、 H_2S ^[46-50]和 NO_x ^[51,52]、 CO ^[53-55]等酸性气体。

1.2.1 吸收 CO_2

由于向大气中排放的二氧化碳等温室气体不断增加,全球变暖问题日益严重,科学界对建立有效机制用以可逆地捕获二氧化碳的提议达成了共识。

传统工业中主要使用乙醇胺溶液吸收 CO_2 , 吸收机理是醇胺与 CO_2 生成氨基甲酸(如图 1.2), 该吸收剂吸收成本低、反应性能低、吸收容量大,但使用该

吸收剂的方法主要有再生过程胺流失、容器腐蚀和设备损耗以及吸收过程能耗高的问题^[56-58]。离子液体作为一种新型的绿色溶剂，已被证实能够有效用于 CO₂ 的吸收。



图 1.2 醇胺法捕集 CO₂ 机理

自 1999 年 Brennecke 课题组^[59]在 Nature 首次报道了离子液体[Bmim][PF₆]对 CO₂ 具有相当可观的溶解度后，这一重大发现在学术界引起了巨大波澜。科研工作者纷纷开始设计合成各类离子液体用来捕及 CO₂，因此最近十几年来，大量关于 CO₂ 在离子液体中的溶解性的研究被报道出来^[60-64]。总体来说，采用离子液体吸收 CO₂ 的途径主要有三种：(1)将离子液体作为唯一的 CO₂ 吸收剂直接用于 CO₂ 的吸收^[65,66]；二是将离子液体负载在膜上，采用膜分离的方法吸附 CO₂^[68-70]；三是将离子液体与传统有机胺溶液共混，构成复配体系用于吸收 CO₂^[71,72]。根据阴、阳离子的组成可将直接用于脱碳的离子液体分为两大类：常规离子液体和功能性离子液体^[73]。图 1.3 列举了几类用于直接吸收 CO₂ 的常规离子液体的阴、阳离子结构，其中咪唑类离子液体是被研究和报导最多的一类，研究表明其对 CO₂ 具有可观的吸收量^[74-76]。

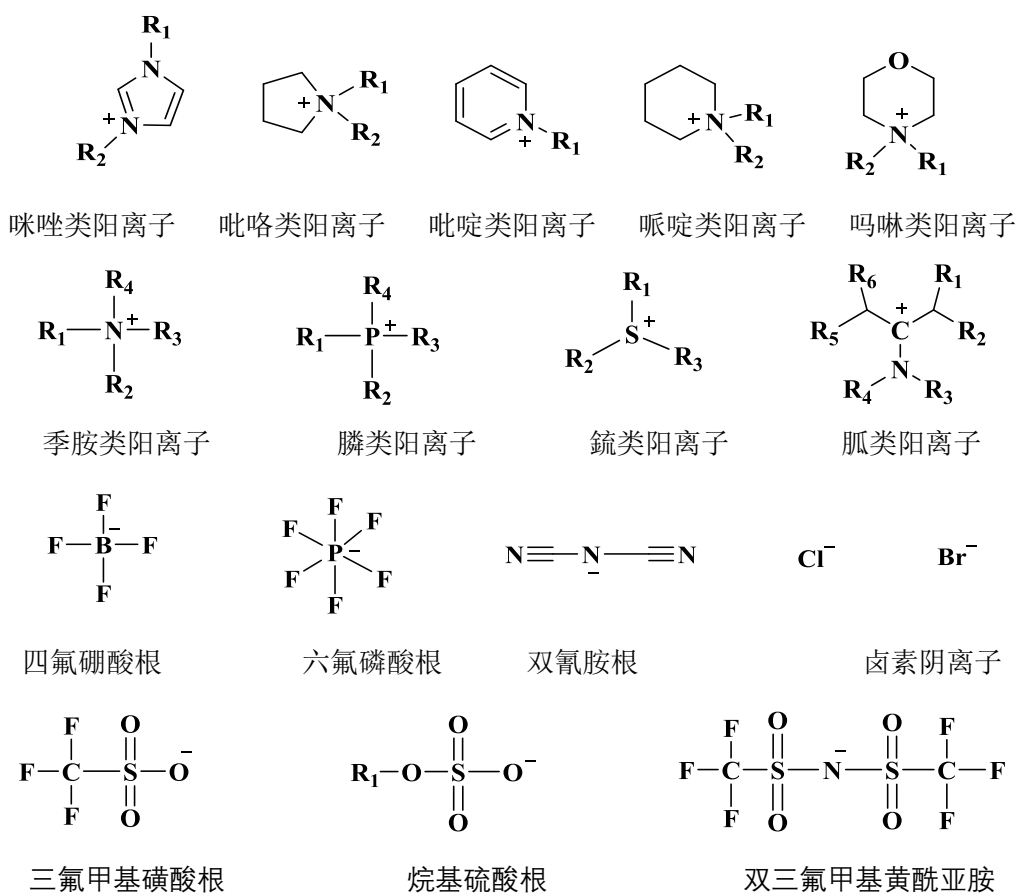


图 1.3 吸收 CO₂ 的常规离子液体结构

然而, CO₂ 在常规离子液体中的吸收属于物理吸收, 同时科学家们发现阴离子对 CO₂ 的吸收性能作用的影响更大, 而阳离子的影响相对较小^[77]。相同吸收条件下, CO₂ 在离子液体中的溶解度随阴离子的不同呈现的趋势为: [Tf₂N]⁻ > [CF₃SO₃]⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [DCN]⁻^[78]。经研究发现 CO₂ 在咪唑型 ILs 中的溶解度非常大, 在 50 bar 的高压下, 1 mol 的咪唑 ILs 可以溶解 0.5 mol 的 CO₂。阴离子的结构对 CO₂ 的溶解度起决定性的作用, 同时不管在阳离子还是阴离子上增加氟原子的个数都有利于 CO₂ 的物理溶解, 阳离子的链越长 CO₂ 的溶解度越高^[79-82]。但是尽管如此多的研究, 还是不能满足离子液体工业化应用的需求, 由于常规 ILs 与 CO₂ 只有物理溶解的作用, 所以吸收量太低远远达不到 CO₂ 分离的效果。因此, 研究人员设计开发出大量功能化 ILs 用于提高 CO₂ 的吸收量。

2002 年, Davids 等人^[83]首次将 ILs 胺基功能化, 实现了 ILs 化学捕集 CO₂, 将活性胺基引入咪唑阳离子上, 生成氨基甲酸盐 (如 1-(3-氨基丙基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐 [Apmim][BF₄]), 在 1 bar 下吸收量高达 0.5 mol/mol IL。胺基功能化 ILs 的作用机理与传统工业醇胺溶液化学吸收 CO₂ 类似, 即活性胺基与 CO₂ 发生反应生成氨基甲酸根离子 RNH₂⁺COO⁻, 该类两性离子并不稳定, 其质子易转移到另一个离子液体的胺基上形成 RNH₃⁺, 此时两性离子转变为氨基甲酸根离子 RNHCOOX, 如图 1.4, 可以看出氨基功能化 ILs 与 CO₂ 是与 2:1 生成氨基甲酸盐的。此后, 很多以 2:1 反应为吸收机理的离子液体被开发出^[84-86]。

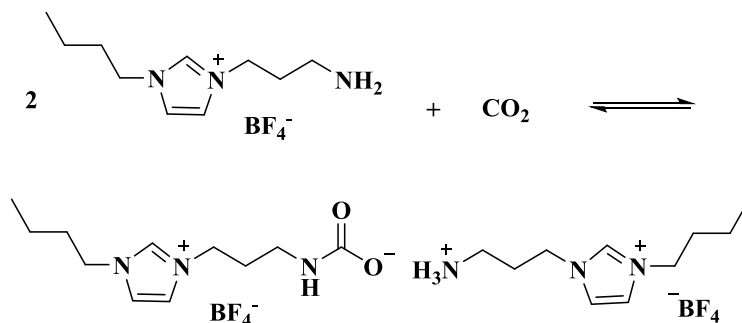


图 1.4 [Apmim][BF₄]吸收 CO₂ 机理

2010 年, Brennecke 等人^[87,88]再次做出突破性研究, 设计合成了氨基酸离子液体 (如: 三己基十四烷基季磷蛋氨酸盐 [P₆₆₆₁₄][Met] 和三己基十四烷基季磷脯氨酸盐 [P₆₆₆₁₄][Pro]), 该类 ILs 对 CO₂ 的吸收量可以达到 0.9 mol/mol。吸收机理如图 1.5 所示, 实现 1:1 的吸收机理, 达到了等摩尔吸收。

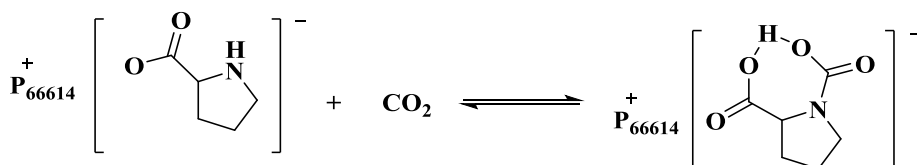


图 1.5 [P₆₆₆₁₄][Pro]吸收 CO₂ 机理

基于离子液体的可设计性, 为了进一步提高 CO_2 的吸收容量, 2014 年 Riisager 等人^[89]再次对结构进行设计改进, 在阴离子上引入两个胺基官能团, 平衡吸收量达到 2.1 mol/mol , 阴离子上的两个氨基分别与 CO_2 结合形成氨基甲酸, 达到 2:1 吸收机理, 如图 1.6 所示。此外, 更多的功能化离子液体被设计合成以及提出新的策略用来提高 CO_2 的吸收能力^[90-95], 设计新的功能化离子液体依然是科学家们研究的热点。

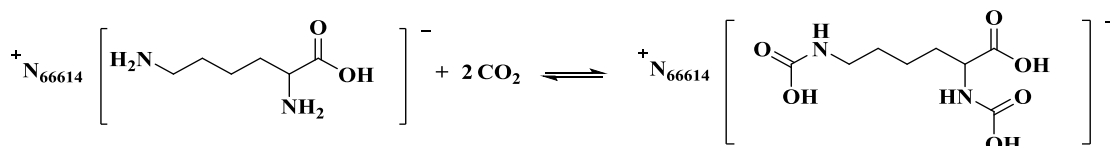


图 1.6 双胺基 IL 吸收 CO_2 机理

1.2.2 吸收 SO_2

二氧化硫主要由化石燃料燃烧产生, 是大气中的主要污染物之一。烟气脱硫 (FGD) 是目前控制煤、汽油等化石燃料燃烧过程中二氧化硫排放最有效的技术之一^[96]。其他传统的脱除二氧化硫的方法主要有氨法^[97]、双碱法^[98]、海水法^[99]等。然而, 这些方法在吸收和进一步处理废水时需要大量的水, 同时产生挥发性有机化合物 (VOCs) 及其副产物 (如硫酸钙), 效率低, 运行成本高。1988 年起, 一些科学家^[100,101]开始使用干法和催化脱除 SO_2 的方法, 这些方法具有较好的经济效益。一般使用的催化、吸附剂为 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[102]。但是, 这种方法也有一些缺点, 例如烟气中的粉尘会沉积在吸附剂上, 造成堵塞, 影响脱硫效率, 在固定床操作中, 大量的颗粒会造成高的流动阻力。 SO_2 在离子液体中的溶解度也很高。大量文献已经进行了报道^[103-110]。

Han 等人^[101]首次报道了功能化的四甲基胍离子液体 (TSIL-[TMG]L) 吸收 SO_2 。在 40°C 、常压下, 1 mol [TMG]L 能够从 SO_2 和 N_2 混合气中化学吸收 1 mol SO_2 。他们提出的吸收机理为 SO_2 与阳离子中的碱性 -NH_2 基团可逆反应, 形成一个 N-S 键, 同时 S=O 上的 O 原子可能与胺的 H 原子形成分子内氢键。反应机理如图 1.7 所示。

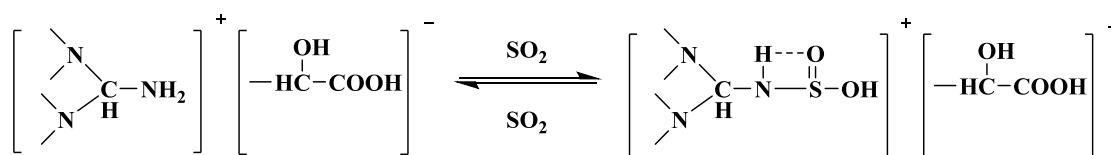


图 1.7 IL 与 SO_2 的反应机理

Brennecke 等人^[102]详细研究了常规离子液体[hmim][Tf₂N]和[hmpy][Tf₂N]吸收 SO₂ 的过程, 测试温度从 25°C 到 60 °C, 压力为 4 bar 时吸收能力达到 0.85mol/mol, 但研究发现这些离子液体对 SO₂ 的吸收仅仅是物理吸收, 吸收能力相对于四甲基胍离子液体 TMGL 小很多。后期很多的功能性离子液体, 如 TMG 基 ILs^[104,105]、氨基 ILs^[106,107]、乙醚功能化 ILs^[108]及吡咯基 ILs^[109,110]相继被报道用于 SO₂ 的吸收。

基于离子液体粘度大、传质慢的问题, 部分研究者合成了二元混合离子液体, 将高粘度的功能化离子液体与水、有机溶剂或低粘度的普通离子液体按不同比例混合, 降低离子液体浓度, 加快吸收速率^[103]。

1.2.3 吸收 H₂S

H₂S 是天然气中主要的酸性气体之一, 会对环境和天然气的安全使用性等造成潜在威胁。因此, 研发绿色、高效的脱除天然气中的 H₂S 的技术具有重要的意义。

目前工业上的天然气脱硫方法已经有很多, 主要分为干法脱硫和湿法脱硫两大类。干法脱硫指通过固体作脱硫剂的方法, 常见的干法脱硫有分子筛法、活性炭法、氧化锌法和氧化铁法等^[111]。干法脱硫的主要优点有工艺流程简单、设备占地面积小, 适用于含硫量低、净化量小、位置偏远的气井。但干法脱硫法相对于湿法脱硫法, 脱硫效率较低且脱硫剂的再生十分困难, 因此目前工业上大多采用湿法脱硫法。湿法脱硫即采用液体作脱硫剂的脱硫方法。湿法脱硫法主要有物理溶剂法、化学溶剂法、物理-化学溶剂法^[112]。物理吸收法一般采用有机溶剂(如: 环丁砜、甲醇)作脱硫剂, 其原理是利用有机溶剂对 H₂S 的溶解度大从而实现脱硫。该法的优势是处理气量大, H₂S 容易解吸, 对设备无腐蚀性。但这些有机溶剂吸收 H₂S 的同时, 可部分溶解天然气中的重烃, 降低天然气的燃烧热, 且甲醇等溶剂沸点低, 只能在低温下吸收 H₂S。目前工业上普遍采用化学吸收法做天然气脱硫方法。化学吸收法通常使用醇胺溶液作脱硫剂, 如二异丙醇胺(DIPA)、单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)及 N-甲基二乙醇胺(MEDA), 也常称为醇胺法^[113]。其吸收原理是利用醇胺溶液与 H₂S 结合, 发生化学反应从而实现脱硫的目的。如图 1.8 所示。

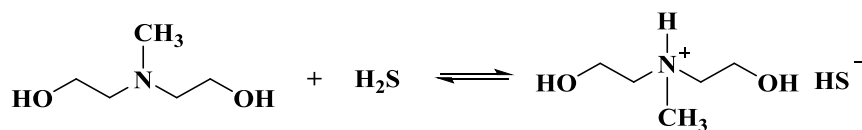


图 1.8 MEA 吸收 H₂S 的过程机理

MDEA 的挥发性较低, 相对稳定性较好, 不易分解。但 MDEA 溶液的不足之处是其水溶液容易被污染, 易发泡堵塞设备。物理-化学溶剂法是将物理脱硫剂与化学脱硫剂混合, 充分利用物理和化学吸收两者的优势, 同时避免了某种吸收剂自身的不足, 达到净化脱硫的目的, 故该法也被称为混合吸收法^[112]。通常将物理脱硫剂(如: 环丁砜)与化学吸收剂(如: MDEA)共混。与单一的化学吸收法相比, 该法解吸耗能低, 脱硫程度高^[114]。

离子液体作为具有发展前途的绿色溶剂, 将离子液体作为 H₂S 吸收剂的研究已经被报道^[115-119], 但相较于 CO₂ 的研究成果很有限, 大部分的研究集中在使用咪唑离子液体吸收 H₂S 的研究。例如, 2007 年 Mather 课题组^[115]首次测定了 H₂S 在丁基甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体([Bmim][PF₆])中的溶解度, 获得 H₂S 在该离子液体的平衡分压的热力学关系。同年, Dyson 等人^[120]通过测定丁基甲基咪唑([Bmim]⁺)类离子液体和三氟甲基磺酰亚胺([Tf₂N]⁻)类离子液体对 H₂S 的吸收容量(离子液体结构如图 1.9 所示)。通过实验结果分析, 认为 H₂S 在离子液体主要通过活性质子 H 与阴离子发生相互作用, 因此相较于阳离子, 阴离子对 H₂S 的溶解性影响较大。2009 年后, Jalili 课题组^[116]又继续探究 H₂S 在不同类型的咪唑类离子液体中的溶解度, 包括[Bmim]⁺、[Emim]⁺、[Hmim]⁺、[HOemim]⁺等; 同时他们还测定了 H₂S 在不同阴离子中的溶解性能, 其中包括[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[Tf₂N]⁻、乙基硫酸根([ethylsulfate]⁻)^[116]。虽然常规离子液体用于捕获 H₂S 的研究逐渐增多, 但是它们对 H₂S 的吸收仅限于物理吸收, 其吸收量相较于传统有机胺溶剂较小。

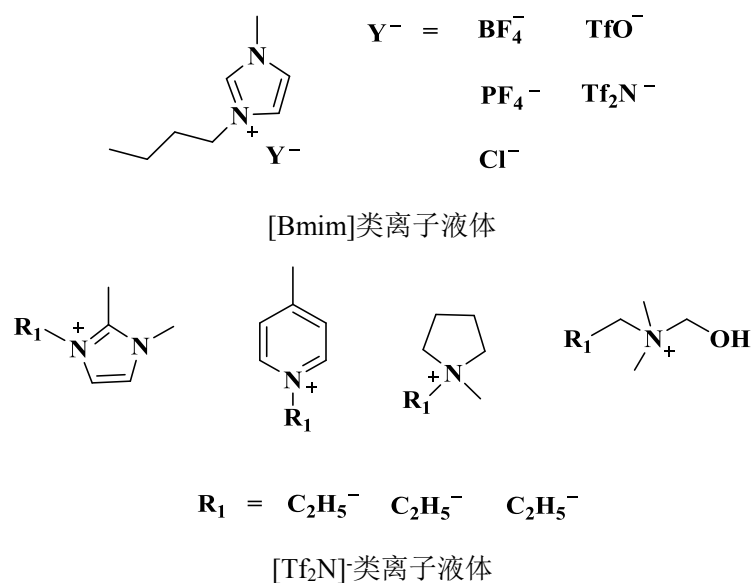


图 1.9 吸收 H₂S 的常规离子液体的结构

研究人员根据离子液体的结构可控性的特点,将对 H₂S 亲和性较好的官能团引入离子液体中,制备具有特异性的、能高效捕获 H₂S 的功能化离子液体。W 吴等人尝试设计、合成功能化离子液体^[117-119]来脱硫。他们先后成功合成了烷基咪唑羧酸根类功能化离子液体^[117]和季胺盐羧酸根的质子型离子液体^[118]和双 Lewis 碱功能化的离子液体^[119](结构如图 1.10),并测定了 H₂S 在其中的溶解度。研究表明,在常温常压下, H₂S 在功能化离子液体中的吸收量是常规离子液体的几十倍。

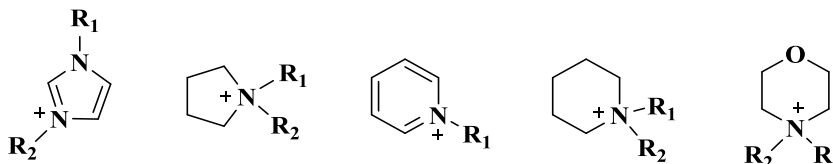


图 1.10 吸收 H₂S 的功能化离子液体结构

1.2.4 吸收 NO_x

含氮燃料的燃烧是产生氮氧化物(NO_x)的主要来源。燃烧石油和煤炭时,NO_x的排放量分别占总排放量的 50%和 80%。NO_x会产生烟雾和酸雨^[120,121]。此外,NO_x对流层臭氧的形成起着至关重要的作用。NO_x能与挥发性有机化合物(VOCs)在阳光下发生反应,形成光化学烟雾,这是一种重要的空气污染形式,尤其是在夏天。患有哮喘等肺部疾病的人,以及在户外工作或锻炼的人特别容易受到烟雾的不利影响,包括肺组织受损和肺功能下降。因此 NO_x的捕及十分重要^[122]。

传统的 NO_x处理技术可分为炉内控制技术和炉外控制技术两大类。炉内 NO_x控制技术有选择性非催化还原脱硝技术(SNCR)和低氮燃烧技术两类,炉外 NO_x控制技术主要有氨选择性催化还原烟气脱硝(SCR)、双氧水法、臭氧氧化法烟气脱硝。科学家们 SCR 法的反应机理、催化剂的选取和反应动力学等方面已经进行了深入的研究,脱氮率高达 90%以上,但其缺点是投资费用高、催化剂不易再生、容易造成氨泄漏等问题。SNCR 运行成本低,无需催化剂,但其缺点是反应需要在高温环境下进行、能耗大且脱除 NO_x率低等问题^[123]。

离子液体吸收 NO_x的研究的报道尚且较少。2007 年 Compton 等人^[124]首次报道了 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺离子液体[Emim][NTf₂]对 NO₂的溶解度,结果表明在 298.2 K 下 NO₂在[Emim][NTf₂]中的溶解度只有 0.01399 mol/mol。2011 年段等人^[125]报道了利用己内酰胺四丁基胺离子液体 CPL-TBAX (己内酰胺(CPL)阴离子与四丁基氟化铵(TBAF)、四丁基氯化铵(TBAC)和四丁基溴化铵(TBAB)阳离子组成)吸收 NO 和 NO₂的研究。研究人员测定了 NO 和 NO₂在不同 CPL-TBAX ILs 中的溶解度,测定温度范围从 313.2 到 343.2 K、测

定压力为 101.3 kPa。结果表明 NO 和 NO₂ 在 CPL-TBAF IL 和 CPL-TBAB IL 中的溶解度最高, NO₂ 的摩尔吸收量分别是 0.809 mol/mol, 在 298.2 K、0.676 mol/mol 在 333.2 K, 远高于 NO₂ 在 [Emim][NTf₂] 中的溶解度。

2016 年姜等人^[126]首次报道了 1,3-二甲基脒与四丁基溴化磷 (PX4B) 离子液体对 NO 的吸收。研究了 1,3-二甲基脒与四丁基溴化磷的摩尔比在 1:1、2:1 和 3:1、温度在 303.2-343.2 K 范围、常压下的吸收情况, 结果表明该离子液体对 NO 吸收能力强, 在 1,3-二甲基脒与四丁基溴化磷比为 3:1、313.2 K、101.3 kPa 下吸收容量达到 1.173 mol/mol, 同时得出 NO 在这些离子液体中的溶解度随 1,3-二甲基脒摩尔比的增加而增加, 随温度的降低而增加的结论。同年, 陈等人^[127]报道了一种新型的氨基功能化离子液体高效吸收 NO 的方法。离子液体结构如图 1.11。

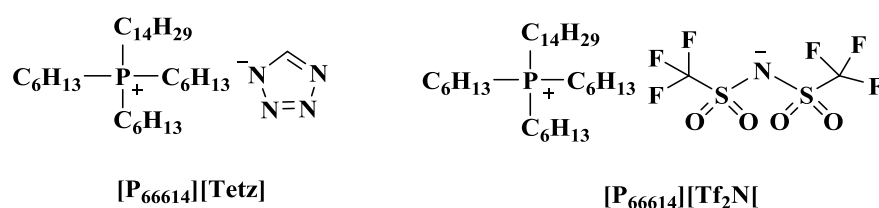


图 1.11 吸收 NO 的离子液体的结构式

该离子液体对 NO 吸收能力高达 4.52 mol/mol, 显著高于其他传统吸附剂。他们提出了吡咯与 NO 的 1:4 吸收机理, 首次实现了离子液体化学吸收 NO。吸收机理如图 1.12。

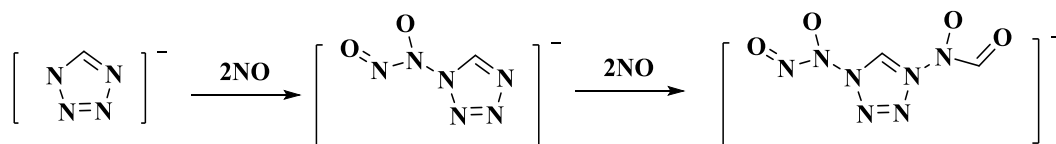


图 1.12 [P₆₆₆₁₄][Tetz] 吸收 NO 机理图

1.2.5 吸收 CO

CO 是一种有毒气体同时也是重要的 C1 资源, CO 的分离、提纯和利用的研究在环境、化工和工业生产领域具有重要的意义^[128]。传统的分离 CO 的主要方法有铜氨溶液法、COSORB 法、变压吸附法(PSA)、液膜吸附法(SLM)^[129,130]。但是这些方法仍然有很多固有的缺陷, 如: 低的吸收能力、产生大量挥发性有机蒸汽及严格的操作条件。因此, 仍然需要开发出新的吸收剂或功能材料用于 CO 的分离提纯。

近年来, 离子液体作为一种优良的溶剂和绿色反应介质, 以其极低的挥发性、优异的溶解度、较高的热稳定性和几乎无限的可调性而倍受关注。用于吸收 CO

的离子液体有 [Bmim][PF₆]^[131,132]、[Bmim][CH₃SO₄]^[133]、[Bmim][Tf₂N]^[134]、[hmim][CuCl₂]^[135]及[P₄₄₄₈][Pen]^[136]几种,其中 Laurency 等^[131]用高压法首次测定了 CO 在 37 种离子液体和一些有机溶剂中的溶解度,使用的[Bmim][Tf₂N]离子液体在环境压力下吸收 CO 的能力达到 1.25×10⁻³ mol/mol。陶等^[136]利用[P₄₄₄₈][Pen]离子液体在环境压力下 CO 吸收能力达到 0.046 mol/mol,首次实现了化学吸收 CO,其机理是利用碳负离子液体与 CO 的超亲核性且可逆反应(吸收机理如图 1.13),从而增强 ILs 与 CO 之间的相互作用,提高 CO 的吸收能力。但该吸收能力依然较小,远不能满足“碳一化工”生产对 CO 捕集的需要,因此需要进一步开发对 CO 吸收能力大的吸收剂。

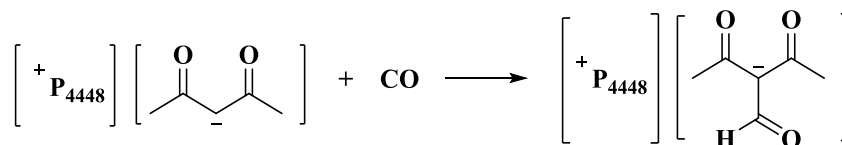


图 1.13 [P₄₄₄₈][Pen]吸收 CO 机理图

1.3 离子液体的碱性催化应用

由于离子液体的酸碱性质可以通过结构的调控实现,因此离子液体可以直接作为很多反应的催化剂。碱性离子液体作为环保型溶剂和催化剂,具有高活性和选择性,易于回收,用于取代传统的碱,如 KOH、NaOH、K₂CO₃、NaHCO₃、NaOAc、三乙胺或四丁基乙酸铵。使用传统碱一般有产生大量废弃物、催化剂难回收等缺点,并伴随设备腐蚀和环境问题。由于结合了无机碱和离子液体的优点,碱性离子液体为开发环保催化剂提供了新的可能性。它们灵活,非易失,无腐蚀性,与许多有机溶剂不混溶。碱性离子液体(BIL)常已用于碱催化反应有:迈克尔加成、Markovnikov 加成、Knoevenagel 缩合、亨利反应、Feist-enary 反应、醇解反应等^[137-142]。

1.3.1 迈克尔加成

迈克尔加成是有机合成中最有价值的反应之一,是最常用的构筑碳-碳键的方法之一。Ranu 和 Banerjee 等人^[137]利用碱性催化剂氢氧化 1-丁基-3-甲基咪唑作为催化剂和反应溶剂,催化迈克尔加成合成 1,3-二羰基化合物、含氟酯、硝基烷基各种共轭酮、羧基酯和腈(如图 1.14)。

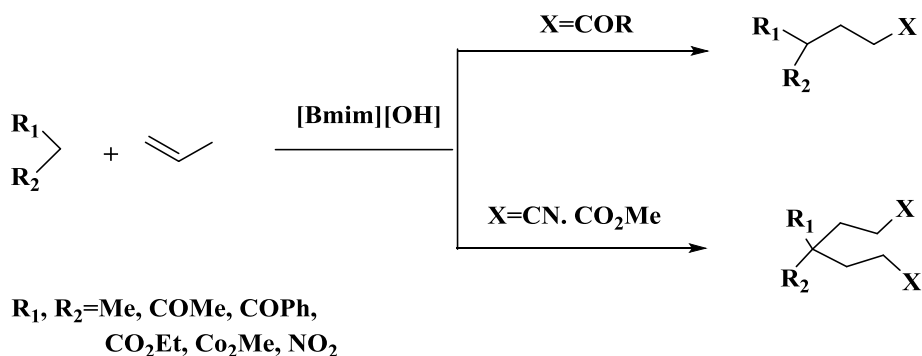
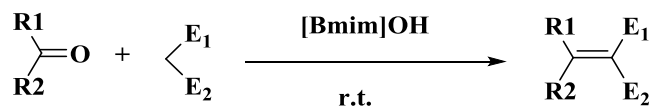


图 1.14 碱性离子液体催化迈克尔加成合成 1,3-二羰基化合物

有趣的是，添加 α,β -不饱和酮以通常的方式进行，得到单加成产物，但是开链 1,3-二羰基化合物与 α,β -不饱和酯和硝基化合物发生双加成的反应也只需要一步。

1.3.2 Knoevenagel 反应

Knoevenagel 缩合法广泛应用于精细化工中间体的合成。Ranu 和 Jana^[138]探索了一般碱性离子液体对 Knoevenagel 反应的影响。多数的脂肪族和芳香族醛和酮容易与丙二酸二乙酯、丙二腈、氰乙酸乙酯、丙二酸乙酯和乙酰乙酸乙酯发生缩合反应，如图 1.15。



$R_1, R_2 = \text{alkyl, aryl, H}$

$E_1, E_2 = \text{CN, COMe, COOMe, COOEt, COOH}$

图 1.15 [Bmim][OH]离子液体催化 Knoevenagel 反应

该类反应在室温下进行，速度很快。该方法的显著优点是：当有大量底物时，脂肪族醛与丙二酸二乙酯的反应仍然很容易的进行，这是其他方法难以实现的；反应条件温和（室温下）；干净、快速（7-40 min），催化剂可重复利用，经济效益高。

1.3.3 亨利反应

亨利反应是最有用的碳-碳键形成反应之一，在有机合成中有着广泛的应用。在碱性催化剂作用下，硝基烷烃和羰基衍生物反应生成 2-硝基醇。Wu 等人^[139]

利用碱性离子液体 [Bmim][OH] 作为催化剂和反应媒介开发了一种有效的亨利反应方案，如图 1.16。

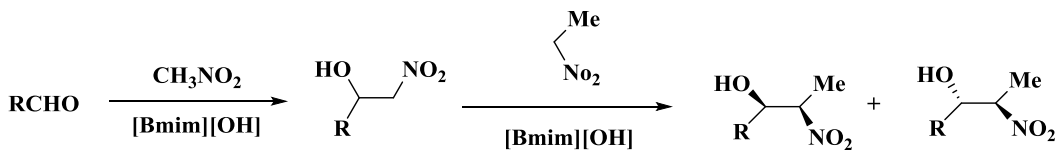


图 1.16 [Bmim][OH] 离子液体催化亨利反应

1.3.4 Feist - Benary 反应

Ranu 等人^[140]研究了利用碱性离子液体([Emim][OH])催化羟基二氢呋喃转化为呋喃的反应，在 343.2-348.2 K(如图 1.17)。

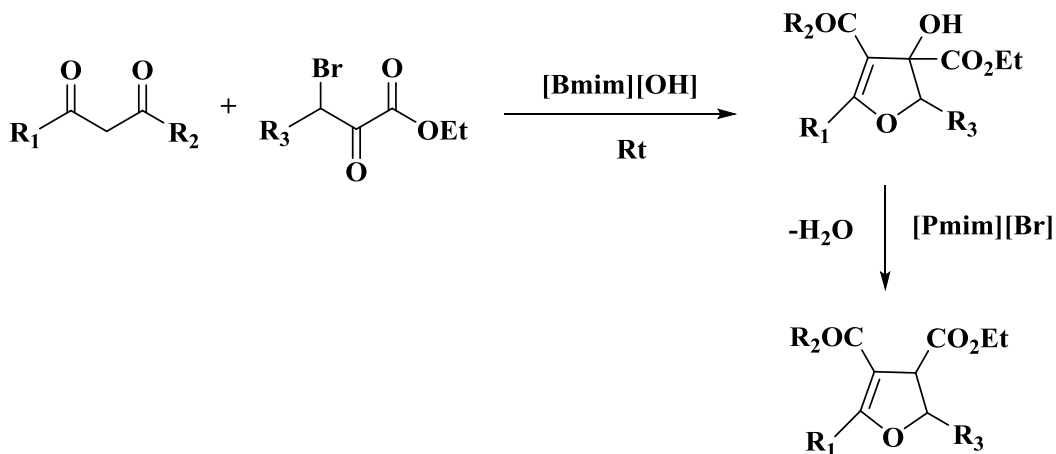


图 1.17 [Bmim][OH] 离子液体催化 Feist - Benary 反应

该方法的显著优点是室温操作，反应快，产率高，对 IFB 产物具有良好的顺式立体选择性。

1.3.5 醇解反应

离子液体在环氧丙烷的醇解反应中具有很好的潜在催化活性，因为它们的酸碱强度可以很容易地通过改变阳离子和阴离子来调节。韩等^[141]使用四甲基胍乳酸离子液体([TMG][Lac])为催化剂催化丙二醇甲醚的醇解反应，在 383 K 下反应 3 小时，PGME 的收率和对 1-甲氧基-2-丙醇的选择性分别高达 89 % 和 93 %。

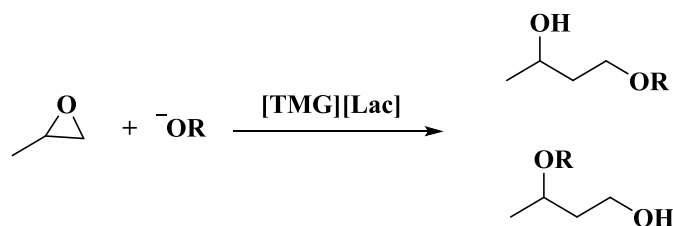


图 1.18 [TMG][Lac]离子液体催化醇解反应

陶等^[142]使用四丁基膦羧酸离子液体([P₄₄₄₄][Ac]), 在 353 K 下反应 6 小时, 也有较好的转化率和选择性。相对丁基膦离子液体比四甲基胍离子液体在高温下更加稳定, 但丁基膦离子液体的制备需要两部制得, 同时原料昂贵, 因此需要找到更加廉价易得且具有优越催化、选择性的离子液体催化剂。

1.4 本论文的研究内容和意义

总之, 各种新颖和绿色的 ILs 被开发出来被作为催化剂、溶剂和各种有机转化的中的应用。离子液体作为吸收剂和催化剂的应用开发正以惊人的速度增长, 大量的新发现正在涌现, 与分子溶剂和催化剂相比, 离子液体能使催化反应更有效地进行。事实上, 离子液体作为一种新型的溶剂和软功能材料, 在很多方面都有较好的应用, 但由于离子液体自身结构的特点, 如价格昂贵, 粘度大等因素, 使得其传质、传热效率较低, 化学反应速率较慢。

(1) 利用离子液体作吸收剂时, 低粘度的离子液体吸收剂的再生过程非常便利, 可以直接进行闪蒸或汽提, 而不需要对吸收剂进行再冷凝。除了回收问题, 吸收剂的容量也是一个关键点, 因为这个量决定了所需吸收剂的量, 从而决定了吸收剂的适用性。因此发展一种低粘度且高溶解度的离子液体对离子液体的设计合成具有极高的战略意义。

本论文第二章中开发了一种粘度低, 并用于 CO 的高效吸收, 为低粘度离子液体的设计提供了指导思路。系统研究了离子液体的物化特性, 考察了不同温度、压力下的 CO 吸收能力, 建立了相应的热力学模型并得到了热力学参数, 通过多项表征和模拟计算推测出了吸收机理。

(2) 利用离子液体作催化剂时, 结构可设计性的离子液体是一种性能优良的催化剂, 催化效果好、溶解能力强且易于回收。但相较于其他的均相催化剂, 离子液体的粘度依然会对反应速率带来不利影响, 因此在工艺上引入一定的技术手段加快反应速率, 也是加快以离子液体为催化剂的反应的速率的一种可行性途径。因此发展一种功能化的离子液体且引入一种新的利于加快反应速率的设备, 既可以发挥离子液体的催化优势, 又可解决传质传热慢的缺点的研究至关重要。

微通道反应器被证明是多数有机合成反应的新兴平台，具有强化传质、高效放热、快速可控、连续密闭等众多优点。设计各种微流系统将为高粘度离子液体的应用找到新的突破口。

本论文第三章合成了一类四丁基胺羧酸离子液体，并结合微通道反应器，实现了环氧丙烷的快速可控合成。详细考察了在微通道中反应温度、原料配比、催化剂用量和反应液循环流动速度等对醇醚产率的影响，考察了环氧丙烷醇解反应的动力学，建立了反应动力学模型，得到了相应的动力学参数，为离子液体在微通道中催化反应提供了指导。

第2章 质子型亚铜离子液体强化吸收 CO 性能研究

2.1 引言

烟道气中排放的大量的 CO 是一种对人体身体健康有害的气体,因为它能与人体内的血红蛋白密切结合,形成碳氧血红蛋白集合体^[143],使血红蛋白丧失携带氧气的能力和作用,造成组织缺氧,严重时死亡。一氧化碳对全身的细胞均有毒害作用,尤其对大脑皮质的影响具有不可逆转的影响。另一方面,工业合成气中的 CO 是发展 C1^[144]化合物的重要资源,能够合成很多重要的化工产品,例如:甲醇、甲醛、乙酸、异氰酸酯、多级醛、甲酸、杀虫剂和除草剂等。因此,CO 的分离、提纯和利用的研究在环境、化工和工业生产领域是非常重要的^[128]。目前,分离提纯 CO 的主要方法有铜氨溶液法、COSORB 法^[129]、变压吸附法(PSA)、液膜吸附法(SLM)^[130]。但是这些方法仍然有很多固有的缺陷,如:低的吸收能力、产生大量挥发性有机蒸汽及严格的操作条件。因此,仍然需要开发出新的吸收剂或功能材料用于 CO 的分离提纯。

近年来,离子液体作为一种优良的溶剂和绿色反应介质,以其极低的挥发性、优异的溶解度、较高的热稳定性和几乎无限的可调性而倍受关注。利用离子液体作为气体吸收剂的研究已有很多,比如用于吸收 CO₂^[37-41,130]、SO₂^[42,43]、H₂S^[46,145]和 NO_x^[29,146,147]等酸性气体,用离子液体作为 CO 吸收剂的研究相对较少^[51,131-134]。目前例如,用于吸收 CO 的离子液体有[Bmim][Tf₂N]、[Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆]、[hmim][CuCl₂]及[P₄₄₄₈][Pen]几种,其中 Laurenczy 等人^[131]使用的[Bmim][Tf₂N]离子液体在环境压力下吸收 CO 的能力达到 1.25×10⁻³ mol/mol。陶等人^[136]使用[P₄₄₄₈][Pen]离子液体在环境压力下,CO 吸收能力达到 0.46 mol/mol,为目前最大吸收容量。目前尚有的研究中,离子液体对 CO 的吸收能力仍然很低,因此,依然迫切需要开发出新的对 CO 有高吸收能力的离子液体。

CO 作为一个 π 酸容易于 d 区的过渡金属形成 π-络合物^[148]。相关研究表明 Cu⁺是一种高效、最优的 CO 捕集载体^[149,150]。但是 David 等人^[135]基于 Cu⁺制备的吸收材料:咪唑亚铜离子液体[hmim][CuCl₂],该离子液体对 CO 的吸收在室温条件下只有 0.002 mol/mol,说明 Cu⁺在[hmim][Cl]中活性仍然很低。近年来,质子型离子液体(PILs)受到了广泛的关注,与其他液体离子液体相比,其具有许多独

特的性质^[151,152]。PILs 可以很容易地通过 Brønsted 酸和 Brønsted 碱中和合成^[153]。PILs 的特点是质子从酸转移到碱上，导致质子供体和质子受体位点的存在，从而形成氢键网络，这种氢键结构与水的三维氢键结构类似^[154,155]。

本节设计了一种新的质子型亚铜离子液体([EimH][CuCl₂])，做为一种极佳的 CO 吸收剂。这种新型的质子离子液体内部存在氢键，形成稳定的二聚体结构，以此形成稳定的 Cu⁺，能吸收更多的 CO，理论计算证明这种二聚体吸收 CO 的合理性。此外[EimH][CuCl₂]与 CO 的相互作用也通过拉曼光谱和红外光谱得到进一步验证。与非质子亚铜离子液体([Emim]CuCl₂)对 CO 的吸收容量进行了对比，发现质子离子液体对 CO 吸收容量是非质子的 3 倍多。进一步测定了这两种亚铜离子液体的物理性质（密度、粘度），同时非线性拟合得出了相应的经验方程。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

主要试剂：氯化 1-乙基-3-甲基咪唑([Emim] Cl, 99 %)和 1-乙基咪唑盐酸盐 ([EimH]Cl, 99%) 购于自绿色化学和催化中心(LICP, CAS)。氯化亚铜(CuCl, 99.95%)购于上海麦克林生物科技有限公司(Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd)。纯度为 99.99 %的 CO 购于华东特种气体有限公司。所有其他化学品均为最优纯，使用前未经过任何处理。

表 2.1 实验仪器设备型号及来源

仪器设备名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	DF-101S	其林贝尔
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA
电子天平	TX2202L	岛津
热重分析仪	Netzsch STA 449C	日本精工
差示扫描量热仪	DSC3	METTLER TOLLER
密度仪	DMA4500	Anton Paar
粘度仪	DV II+Pro	Brookfield
傅里叶红外光谱仪	NEXUS 870	Thermo Fisher
元素分析仪	Vario E1 III	Elementar
核磁共振波普仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
激光拉曼光谱仪	LabRAM HR	法国 JY

2.2.2 质子型亚铜离子液体的制备与表征

这种质子型亚铜 ILs 通过盐酸咪唑氯盐和氯化亚铜盐简单混合制得。 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 的结构如图 2.1 所示, 合成过程以 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 为例, 如图 2.2 所示。一个典型的合成方法为: 称取等摩尔的 $[\text{EimH}]\text{Cl}$ 和 CuCl_2 , 在室温下搅拌 2 h, 再放置到真空干燥箱内, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h, 以除去残留的水。合成 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 的方法与 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 类似。



图 2.1 质子型亚铜离子液体 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 的结构

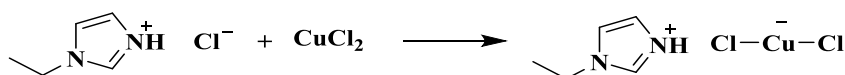


图 2.2 质子型亚铜离子液体 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 的合成过程

质子型亚铜 ILs 的 C、N 和 H 元素分析通过 Vario El III 型元素分析仪测定。红外光谱通过 NEXUS870 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 测定。 $293.2\text{--}323.2\text{ K}$ 内的密度和粘度分别由 DMA4500 型的密度仪和 DV II+Pro 型的粘度仪测得, 每 5 min 记录一个数据点。密度仪的精度范围是 $\pm 0.001\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 每次测量前均用干燥的空气校准。粘度计大约是 30 分钟达到稳定, 粘度不确定性在 $\pm 1\%$ 范围内。质子型亚铜 ILs 吸收 CO 前后的拉曼光谱通过 LabRAM HR 型拉曼光谱获得, 激发波长为 632 nm , 光谱分辨率为 3 cm^{-1} 。ILs 的水含量通过卡尔费休水分测定仪测定得到, 结果显示水含量少于 $0.1\text{ wt}\%$ 。

表征结果:

$[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ IR, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 754, 802, 959, 1016, 1084, 1154, 1232, 1293, 1353, 1405, 1445, 1464, 1543, 1573, 1728, 2615, 2871, 2981, 3061, 3129; CHN elemental analysis, calculated for $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{CuCl}_2$: N 12.09%, C 25.90%, H 3.89%, found: N 11.58%, C 24.70%, H 3.71%. The exact copper content was 27.46% by ICP-AES, which makes a good agree with the calculated copper content of 27.63% in $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$.

$[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ IR, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 686, 700, 749, 756, 804, 827, 837, 958, 1029, 1088, 1167, 1250, 1296, 1337, 1386, 1428, 1449, 1464, 1569, 2979, 3101, 3144; CHN elemental analysis, calculated for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{CuCl}_2$: N 11.40%, C 29.31%, H 4.48%, found: N 10.94%, C 27.741%, H 4.641%. The exact copper content was 25.83% by ICP-AES, which makes a good agree with the calculated copper content of 26.06% in $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$.

2.2.3 离子液体吸收 CO 过程

CO 吸收装置由两部分组成：一个较大的为气体储存室，较小的为气体吸收室，整体装置与本课题组之前用于 CO₂ 吸收及 CO 吸收的工作所用到的装置类似^[37,136]。气体储气室的体积为 128.47 cm³，记为 V_1 ；气体吸收室的体积为 49.67 cm³，记为 V_2 。当气体充入吸收室后，关闭储气室。吸收室的压力的减少量被用于计算气体的吸收量。吸收室的温度(T)通过恒温水浴加热器控制，误差范围在±0.1 K。储气室与吸收室的压力通过压力传感器测定。一个完整的吸收操作：称取一定质量的吸收剂至吸收室中，记录好称的质量 w ，用油泵排空两个罐子内的空气，此时吸收室的压力被记为 P_0 ，然后将气瓶中的 CO 充入储气室，压力记为 P_1 ，打开两罐之间的截止阀，将 CO 由储气室充入吸收室。当两室压力保持恒定至少 2 h 时达到吸收平衡，吸收室的平衡压力记为 P_2 ，储气室压力记为 P'_1 。吸收室内减少的 CO 的气体压力记为 P_S ， $P_S=P_2-P_0$ 。CO 的吸收量， $n(P_S)$ 可以通过下式计算得到：

$$n(P_S) = \rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P'_1, T)V_1 - \rho_g(P_S, T)(V_2 - w/\rho_{IL}) \quad (1)$$

在上式中 $\rho_g(P_i, T)$ 表示在压力为 P_i ($i=1, S$)、温度为 T 时的 CO 的密度， ρ_{IL} 表示温度为 T 时 IL 的密度， V_1 和 V_2 分别表示气体储气室和吸收室的体积。通过在平衡池中加入更多的 CO 再达到新的平衡，连续测定高压下的溶解度数据。CO 的吸收量可分别通过 mol CO/mol IL 或 mol CO/kg IL 来衡量。对每组 IL 吸收操作进行重复实验，得到 CO 溶解度的平均值。吸收数据的不确定性维持在±1 % 内。

2.3 结果与讨论

2.3.1 离子液体物理特性的研究

密度和粘度是 ILs 的基本物理数据，同时也在 CO 吸收过程中起到很大的参考作用。图 2.3 中显示了质子型亚铜 IL 在 293.2-323.2 K 之间的密度大小并与非质子亚铜离子液体的密度进行了比较，从图中可以看出其密度随着温度的升高呈线性降低的趋势。而质子离子液体[EimH][CuCl₂]的密度整体大于非质子离子液体[Emim][CuCl₂]，可能的原因是[EimH][CuCl₂]的阳离子链长较短，有更小的分子体积。

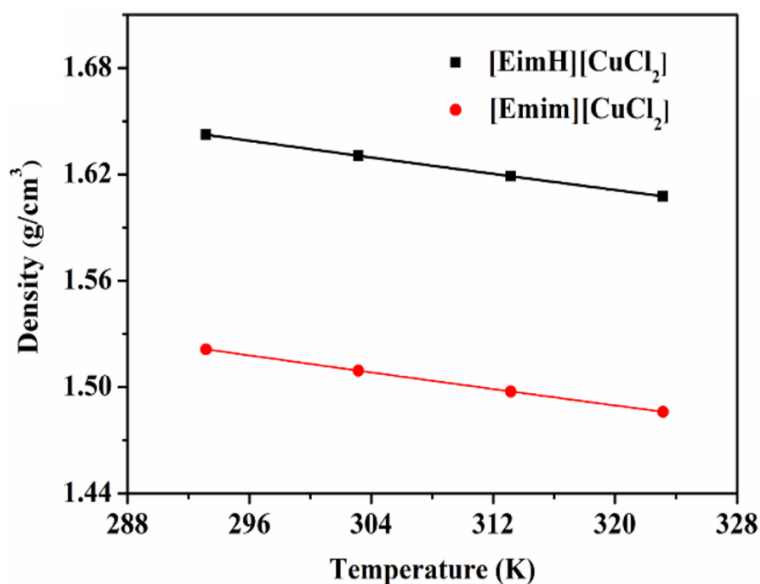


图 2.3 亚铜 ILs 的密度及线性拟合图

图 2.4 中显示了在 303.2-323.2 K 温度范围内质子型亚铜 IL 的粘度随温度的变化的值，同时也测得了非质子型亚铜 IL 的粘度。从图中可以看出亚铜离子液体的粘度随着温度的升高，有明显的降低趋势，并且温度越高，阳离子对粘度的影响作用越明显。对比非质子离子液体 [Emim][CuCl₂]，质子离子液体 [EmiH][CuCl₂] 的相对粘度更低，这有利于减少气液传质阻力，增大气体吸收能力。

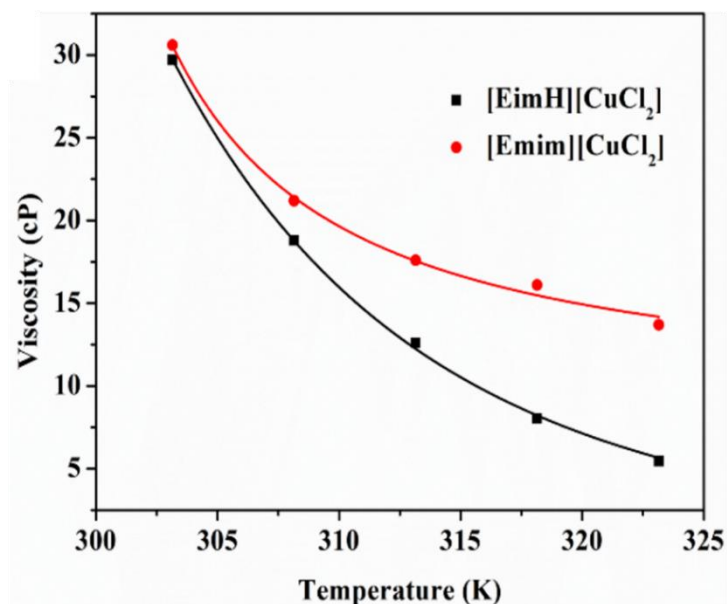


图 2.4 亚铜 ILs 的粘度及线性拟合图

此外，本工作还通过经验公式拟合出粘度与密度关于温度的经验公式：

$$\rho = A + BT \quad (2)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{T-T_0}\right) \quad (3)$$

方程(2)和方程(3)中, ρ 表示密度, 单位是 cm^3/g ; η 表示粘度, 单位是 cP ; T 表示温度, 单位为 K ; A, B, C, η_0 和 T_0 是经验参数。线性拟合结果如图 2.3 和 2.4 中, 相关系数总结并列于表 2.2。

表 2.2 方程 2 与方程 3 的拟合参数

参数	[EimH][CuCl ₂]	[Emim][CuCl ₂]
A	2.109	2.002
B	-1.99×10^{-3}	-2.07×10^{-3}
R^2	1	1
η_0	9.2×10^{-5}	8.778
C	1686	15.61
T_0	170.2	290.6
R^2	0.9989	0.9924

2.3.2 质子型亚铜离子液体吸收 CO 性能

本节工作首先测定了质子型亚铜 ILs 在 303.2 K、1 bar 下, CO 的吸收速率并与 [Emim][CuCl₂] 进行了对比。从图中可以看出 [EimH][CuCl₂] 对 CO 的吸收量在前 20 min 显著增加, 随后增加变缓, 直到达到平衡, 30 min 基本达到吸收平衡。而 [Emim][CuCl₂] 对 CO 的吸收量在前 10 min 增加较快, 20 min 基本达到平衡。但对比平衡时的吸收量, [EimH][CuCl₂] 的远远大于 [Emim][CuCl₂] 的, 其中 [EimH][CuCl₂] 对 CO 的平衡吸收量达到了 0.118 mol/mol, 而 [Emim][CuCl₂] 的只有 0.037 mol/mol。吸收速率曲线如图 2.5 所示。

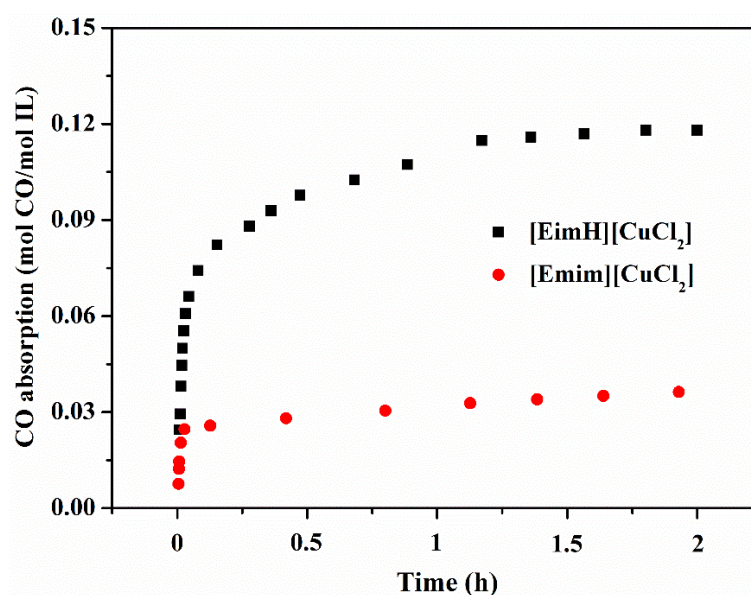


图 2.5 亚铜 ILs 的吸收速率曲线

同时，本节中还对比了[EimH][CuCl₂]与其他文献中^[51,131-133]报道过的 ILs 吸收剂以及传统的有机溶剂对 CO 的吸收能力，对比结果表明[EimH][CuCl₂]对 CO 的吸收能力远远高于其他 ILs 吸收剂和传统有机溶剂，结果列于表 2.3。

表 2.3 CO 在不同吸收剂中的吸收能力的总结

ILs	Temperature (K)	Solubility (mol·mol ⁻¹)	Ref.
[EimH][CuCl ₂]	303.2	0.118	this work
[Emim][CuCl ₂]	303.2	0.037	this work
[P ₄₄₄₈][Pen]	298.2	0.046	133
toluene	298.2	7.8×10 ⁻¹⁴	51
methanol	295.2	4.4×10 ⁻⁴	51
1-decene	295.2	1.3×10 ⁻³	51
1-hexene	295.2	2.1×10 ⁻³	51
[Bmim][PF ₆]	295.2	3.0×10 ⁻³	51
[Bmim][CF ₃ COO]	293.2	5.2×10 ⁻³	51
[Bmim][BF ₄]	293.2	2.9×10 ⁻³	51
[Bmim][CH ₃ SO ₄]	293.2	2.6×10 ⁻³	134
[Bmim][Tf ₂ N]	303.2	1.5×10 ⁻³	136
[hmim][CuCl ₂]	303.2	0.020	131

此外，研究了温度和压力对 CO 吸收的影响，如图 2.6。从图中可以看出，当温度降低至 293.2 K 时，[EimH][CuCl₂]的对 CO 的吸收容量达到 0.157 mol CO/mol IL，说明低温有利于 CO 的吸收。同时显示，当压力升高时，CO 吸收能力显著增大，当 CO 分压由 1 bar 提高到 3 bar 时，吸收能力也由 0.118 mol CO/mol IL 升高到 0.353 mol CO/mol IL。说明升高压力有利于 CO 气体的吸收，这也符合一般气体吸收规律^[51]。而非质子亚铜离子液体的吸收能力在等同条件下则要弱很多。

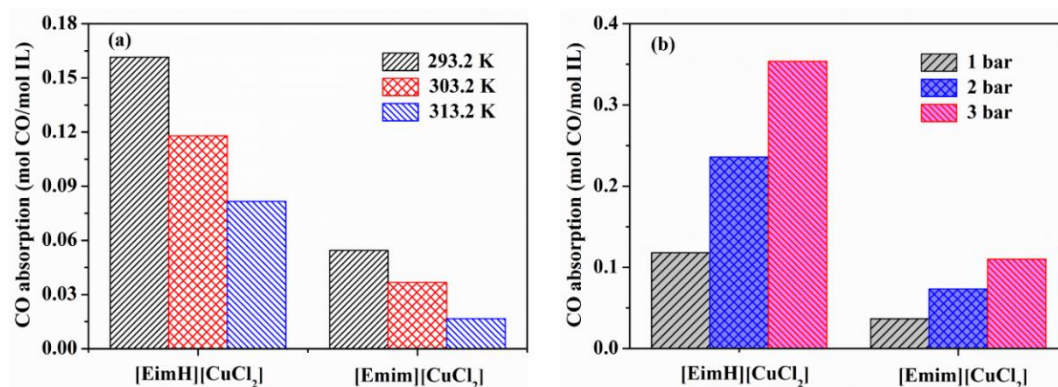


图 2.6 温度和压力对 CO 吸收的影响

2.3.3 吸收热力学研究

为了研究离子液体[EimH][CuCl₂]吸收 CO 的热力学性质，本工作测定了 293.2-323.2 K 间的等温线，测试的压力范围在 0-3.5 bar，并测了[Emim][CuCl₂]的等温线用于对比。溶解度数据如图 2.7、2.8 所示。从图中可以看出，[EimH][CuCl₂]对 CO 的溶解度随着 CO 分压的增大线性增加。这些不同温度下的吸收等温线显示，[EimH][CuCl₂]对 CO 的吸收属于典型的物理吸收。

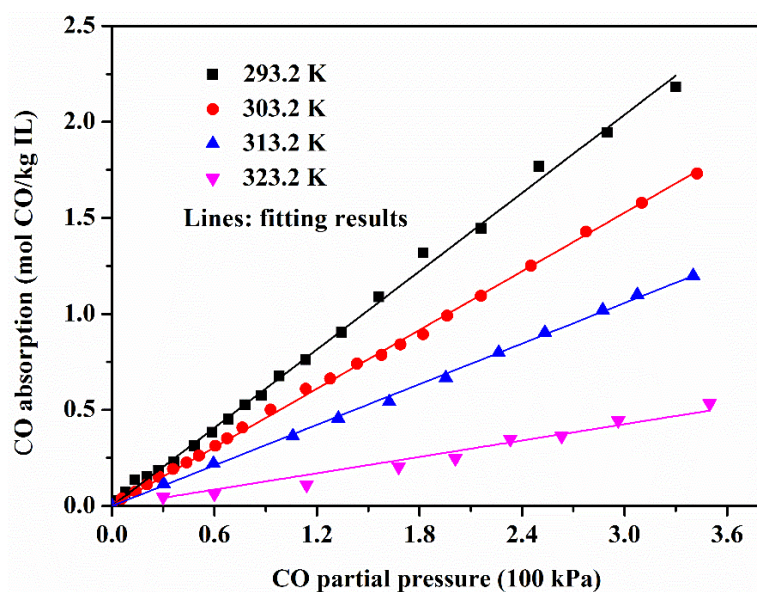


图 2.7 不同压力下[EimH][CuCl₂]对 CO 的吸收溶解度

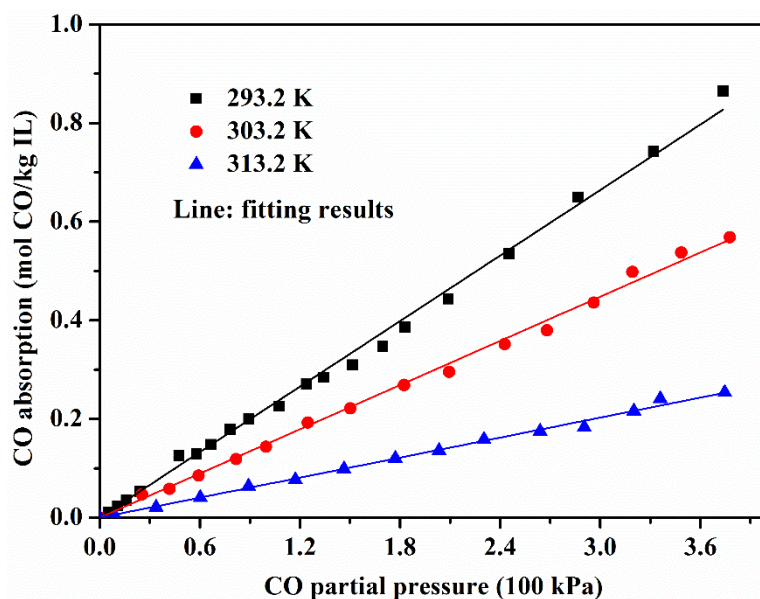


图 2.8 不同压力下[Emim][CuCl₂]对 CO 的吸收溶解度

CO 在[EimH][CuCl₂]中的吸收行为是典型的物理类型。亨利定律常用于描述气体在溶剂中的物理吸收规律:

$$H_m(T,P) = \lim_{m_{CO} \rightarrow 0} \frac{f^g}{m_{CO}} \approx \frac{P}{m_{CO}} \quad (4)$$

$H_m(T,P)$ 是一个亨利常数就质量摩尔浓度在 100 kPa kg mol⁻¹ 下; m_{CO} 是 CO 在液相中溶解的摩尔浓度, 单位为 mol kg⁻¹; f^g 是气体逸度系数, P 是 CO 气体分压。

亨利定律表明, 理想气体溶于稀溶液时, 稀溶液上方溶质的分压与液相溶质的摩尔分数成正比, 比例常数为亨利系数。因此, 亨利常数可以通过计算质量摩尔浓度对压强的线性斜率的倒数得到。表 2.4 中列出了 293.2-323.2 K 下 [EimH][CuCl₂]的 CO 吸收的亨利定律常数。对不同温度下理论值(拟合的线)和实验值测定的溶解度数据之间进行比较(图 2.7)。可以观察到亨利定律与实验数据较吻合, 表明亨利定律对于描述[EimH][CuCl₂]中 CO 的吸收行为是可靠的。此外, 降低温度导致 H_m 的降低, 说明低温设置是 CO 吸收的较好选择。

表 2.4 [EimH][CuCl₂]和[Emim][CuCl₂]的 CO 吸收的亨利定律常数

Solvents	$H_m/100 \text{ kPa kg mol}^{-1}$			
	293.2 K	303.2 K	313.2 K	323.2 K
[EimH][CuCl ₂]	1.472±0.0049	1.964±0.0019	2.838±0.0020	7.041±0.0049
[Emim][CuCl ₂]	4.515±0.0020	6.696±0.0013	14.78±0.0007	-

溶解焓 ΔH_{sol} 可以进一步反应 CO 在[EimH][CuCl₂]中的热效应。通过拟合 $\ln H_m$ 和 $1/T$, ΔH_{sol} 可以通过方程(5)得到, 其拟合图如图 2.9。此外, 可以通过方程(6)与方程(7)计算得到了吉布斯自由能(ΔG_{sol})和溶解熵(ΔS_{sol})。

$$\frac{\partial \ln H_m}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \quad (5)$$

$$\Delta G_{sol} = -\frac{RT \ln(H_m(T,P))}{P^0} \quad (6)$$

$$\Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol} - \Delta G_{sol}}{T} \quad (7)$$

其中 P^0 是标准压力, 单位为(100 kPa)。 ΔH_{sol} , ΔG_{sol} 和 ΔS_{sol} 的计算数值被列于表 2.5。

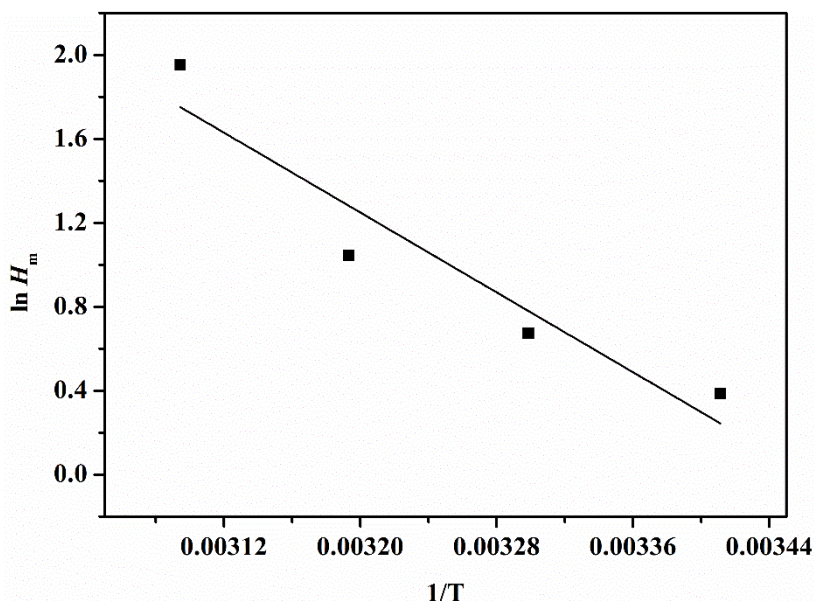


图 2.9 $\ln H_m$ 与 $1/T$ 的线性拟合图

表2.5 [EimH][CuCl₂]吸收CO的热力学特征值

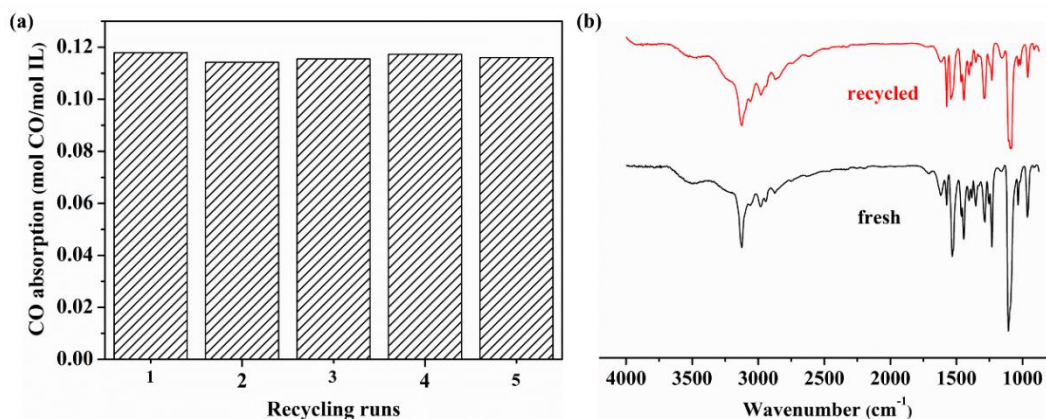
Solvents	$\Delta H_{\text{sol}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{sol}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{sol}}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
[EimH][CuCl ₂]	-39.54 ± 8.90	-1.70	-124.80

^a ΔG_{sol} 和 ΔS_{sol} 数值在303.2 K下测得。

如表中所示, [EimH][CuCl₂]吸收 CO 的焓值 ΔH_{sol} 为 $-39.54 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔG_{sol} 和 ΔS_{sol} 分别为 $-1.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-124.80 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 在 303.2 K。[EimH][CuCl₂]吸收 CO 的焓值 ΔH_{sol} 明显大于氢键的结合能 (-10 到 $-20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 说明 [EimH][CuCl₂] 与 CO 相互作用明显强于氢键, 这也使[EimH][CuCl₂]对 CO 有较大的溶解度。同时[EimH][CuCl₂]吸收 CO 的 ΔG_{sol} 比[EimH][CuCl₂]($-45.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) 负得较多, 说明[EimH][CuCl₂]与 CO 相互作用也强于[EimH][CuCl₂]。

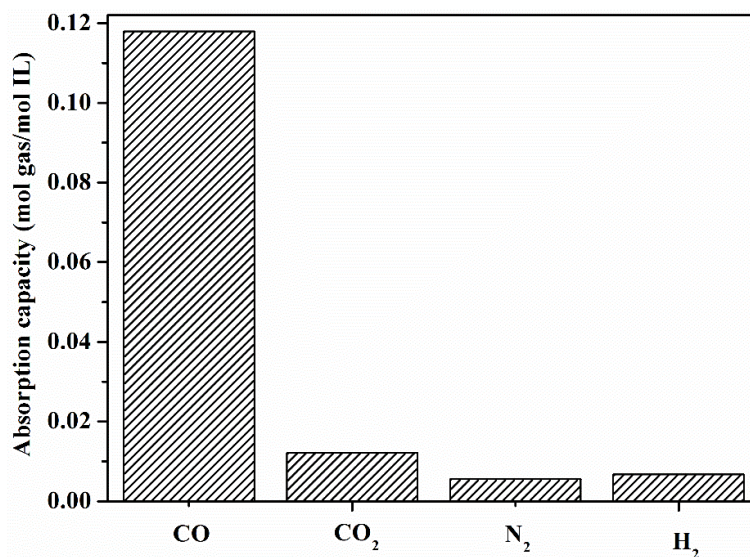
2.3.4 离子液体的再生与循环性能测试

ILs 的循环使用性和稳定性对于其应用至关重要。将达到 CO 吸收平衡的 [EimH][CuCl₂]在 353 K 真空下保持 2 h 即可将 IL 解析完全, 之后得到的 IL 重新用于 CO 的吸收。吸收/解析循环操作 5 次。如图 2.10(a)所示, 循环 5 次 [EimH][CuCl₂]对 CO 仍然维持着较高的溶解度, 2.10(b)图展示了新鲜的 [EimH][CuCl₂]及循环使用 5 次后解析得到的[EimH][CuCl₂]的红外光谱图, 从图中可以看出解析后的 IL 与新鲜的谱图出峰情况一样, 说明循环 5 次后 IL 结构保持稳定。因此[EimH][CuCl₂]可很好的循环并重复吸收 CO。

图 2.10 [EimH][CuCl₂]吸收 CO 的循环测试图

2.3.5 离子液体的选择性吸收的研究

实际工业应用中为了得到纯 CO，必须从一些混合气体中分离出 CO，这些混合气体可能含有其他成分，如 H₂、N₂、CO₂、CH₄ 和 H₂O 蒸汽。如炭黑制造中烟道气的主要气体成分的组成是：60 %的 N₂、20 %的 CO、15 %的 H₂ 和 5 %的 CO₂(干燥基础上的体积%)。因此，IL 对 CO 选择吸收性大小对吸收剂的性能研究也至关重要，论文本部分研究了[EimH][CuCl₂]对 CO、CO₂、N₂、H₂ 在 303.2 K、1 bar 下的溶解度，如图 2.11 所示。

图 2.11 [EimH][CuCl₂]对不同气体的溶解度图

[EimH][CuCl₂]对 CO 的平衡吸收量达到 0.118 mol CO/mol IL；对 CO₂ 的平衡吸收量为 0.012 mol CO₂/mol IL；而对 N₂ 的平衡吸收量最小，低至 0.0054 mol N₂/mol IL；对 H₂ 的也较低，只有 0.0067 mol H₂/mol IL。通过选择性公式(8):

$$S_{q1/q2} = R_{q1} / R_{q2} \quad (8)$$

其中 R_{q1} 和 R_{q2} 分别表示 CO 的溶解度以及其他另外 3 中气体的溶解度。结果显示 S_{CO/CO_2} 为 9.83, S_{CO/N_2} 为 21.85, S_{CO/H_2} 为 17.61, 从这些数据中可看出 [EimH][CuCl₂]对 CO 有很好的选择吸收性,能够有效的分离出实际工业废气中的 CO 气体。

2.3.6 离子液体的 CO 吸收机理研究

为了研究[EimH][CuCl₂]对 CO 的吸收机理，通过傅里叶红外吸收光谱 (IR) 和拉曼光谱(Raman)进行了表征。在 IR 图 (图 2.12) 中，在波数为 2088 处出现一个特征吸收峰，这可以归为 IL 中吸收的 CO 的羰基伸缩振动峰，相对于自由的 CO 峰 (波数 2143) [18-20,22,23]，被吸收后的 CO 振动峰略有红移。说明 CO 被 IL 成功捕获，同时当[EimH][CuCl₂]吸收 CO 后，对 CO 有明显的相互作用力，但并未破坏 CO 的化学键。

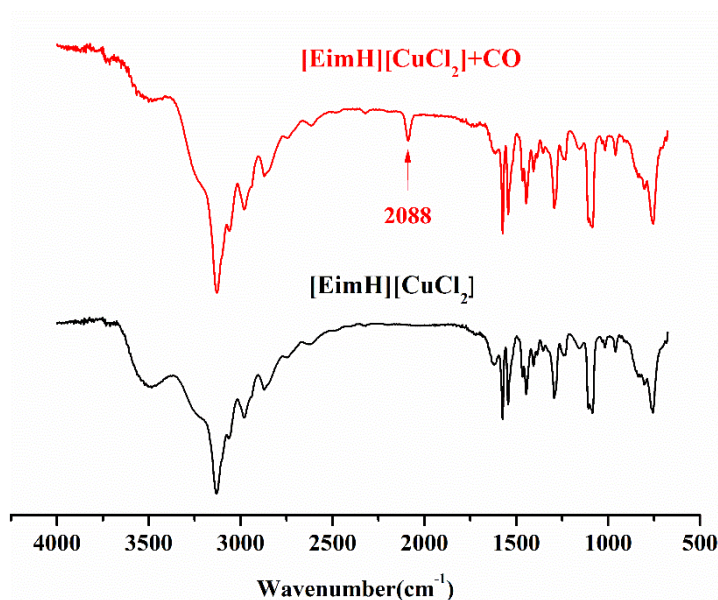


图 2.12 [EimH][CuCl₂]吸收 CO 前后的红外光谱图

这种质子型亚铜 IL [EimH][CuCl₂]的作用机制进一步通过拉曼表征得到了证实，如图 2.13 所示，在波数为 298 处观察到了一个特征峰，根据文献^[157]报道该峰是 CuCl 中的 Cu-Cl 键的伸缩振动。更重要的是可观察到 PIL [EimH][CuCl₂]中的 Cu-Cl 有明显的红移，至 265 cm⁻¹，而非质子 IL [Emim][CuCl₂]中的 Cu-Cl 的

伸缩振动峰在 294 cm^{-1} ，只红移了 4 cm^{-1} 。这一发现表明，PIL $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 扮演了一个重要的角色：在 PIL $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 中由于质子的引入，质子与 Cl 形成氢键，使 Cu-Cl 键能变弱从而红移，此时 Cu^+ 变得更加自由，因而能更好的吸收 CO 气体。

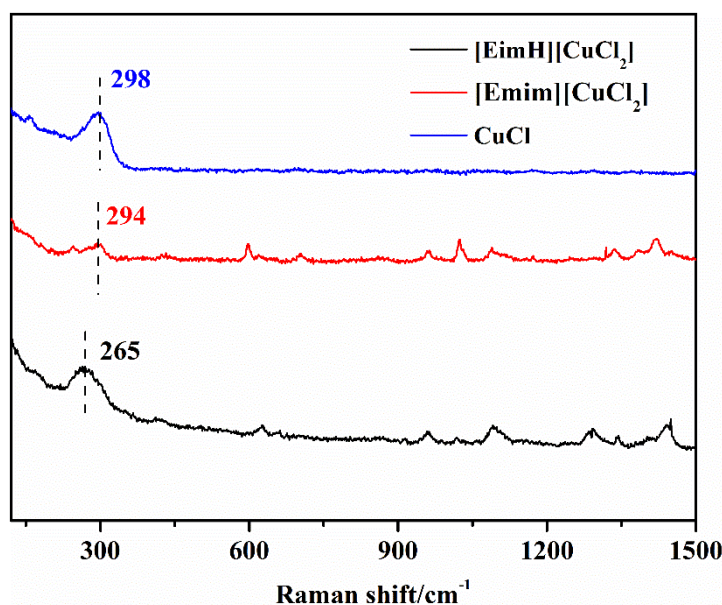


图 2.13 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 和 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 吸收 CO 前后的拉曼光谱图

为了进一步研究 PIL $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 的作用机理，本工作还通过 DFT 模拟，计算了 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 、 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 的结合能，以及 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]+\text{CO}$ 、 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]+\text{CO}$ 的吸收焓，如图 2.14 所示。由图 2.14(a) 和 2.14(c) 可知， $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 的结合能 (142.71 KJ/mol) 比 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 的结合能 (127.27 KJ/mol) 大，说明 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 结构更加稳定。由图 2.14(b) 与 2.14(d) 可知， $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]+\text{CO}$ 的吸收焓 (33.64 KJ/mol) 比 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]+\text{CO}$ 的吸收焓 (18.18 KJ/mol) 大，说明 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 吸收的 CO 更加稳定，此处计算的吸收焓与 2.3.3 节中得到的实验数据相近，进一步证实了理论计算的可靠性。另外由图 2.14(b) 可以看出， $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 中的 H-Cl 键长为 2.100 \AA ， $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 中的 Cu^+ 与 CO 中的 C 原子的间距为 2.093 \AA ，而 2.14(d) 中 $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 中无 H 键，而分子间距为 2.614 \AA ， $[\text{Emim}][\text{CuCl}_2]$ 中的 Cu^+ 与 CO 中的 C 原子的间距为 3.114 \AA ，众所周知距离越短，键越稳定，因此进一步说明了 $[\text{EimH}][\text{CuCl}_2]$ 分子内作用力大，更加稳定，同时与 CO 的结合也更加稳定。

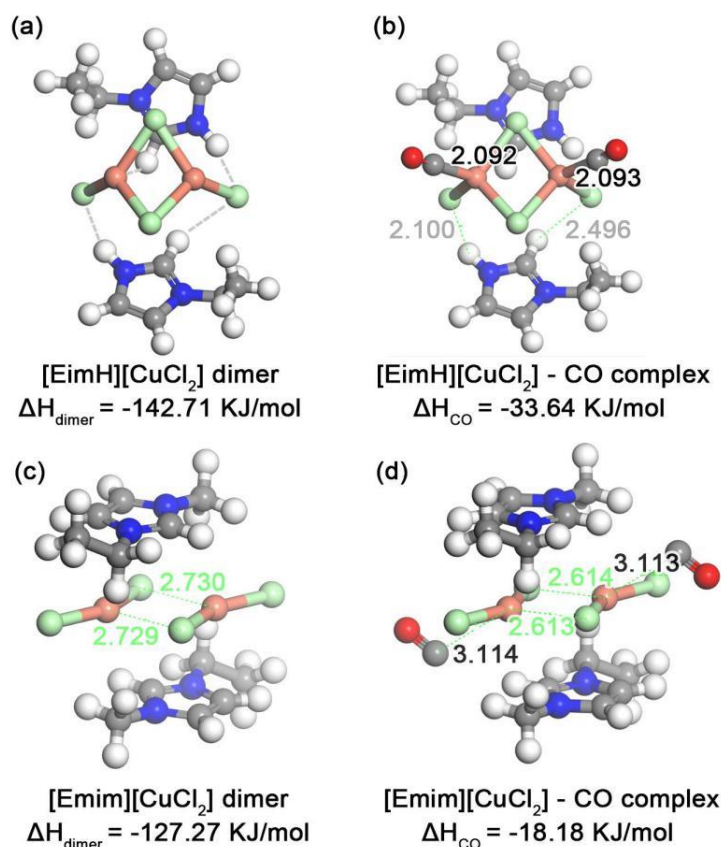


图 2.14 ILs 结合能及 ILs 与 CO 吸收焓的计算图

2.4 本章小结

在本章工作中设计、合成了一种新的质子型亚铜离子液体[EimH][CuCl₂]并用于吸收 CO。质子型离子液体[EimH][CuCl₂]对 CO 的溶解度是非质子型亚铜离子液体[Emim][CuCl₂]的 3 倍多。通过红外、拉曼谱图分析,结合理论推算推测了该质子型亚铜离子液体对 CO 的吸收机理。结果表明该质子型亚铜离子液体通过 N-H...Cl 键形成了一种特殊的二聚体结构,氢键的形成削弱了 Cu-Cl 键,从而活化了 Cu⁺,能更好的吸收 CO。本章进一步证明了质子型离子液体对 CO 有很好的选择性。测定了该质子型离子液体在不同温度(293.2-303.2 K)、压力(1-3 bar)下对 CO 的溶解度,测定了相应温度的等温线,并与非质子型亚铜离子液体进行了比较。计算拟合了吸收的热力学函数值(包括 ΔH_{sol} 、 ΔG_{sol} 及 ΔS_{sol})。吸收后,该质子离子液体经过简单的敞口加热至 353.2 K 即可实现吸收剂的再生,且吸收剂重复吸收五次以上吸收性能无明显变化。

第3章 微通道反应器内羧酸离子液体强化环氧丙烷醇解 反应过程研究

3.1 引言

作为一种新型的友好反应介质和绿色溶剂，离子液体（ILs）得到了广泛关注。它们具有独特的物理化学性能如：极低的蒸汽压、液程范围宽、极佳的溶解度、高的催化活性和好的选择性^[3,158-160]。成功的利用离子液体作为催化剂和媒介的化学反应过程已经有很多报道^[161,162]。例如：Rogers 等人^[163]发现含氯的离子液体能够很好的溶解纤维素，所得溶液中纤维素含量高达 25 wt.%，与传统方法相比，该方法经济有效。刘等人^[164]发现复合 IL 催化异丁烷烷基化反应可以在 20 秒内达到反应平衡，在 288.2 K 下。因此，离子液体作为一种绿色介质，在化工过程强化方面具有十分诱人的前景。

1-甲氧基-2-丙醇作为丙二醇甲醚(PGME)的一种，具有较低的毒性和对环境的友好的特点^[165-166]。因此，它被广泛用作油漆、粘合剂、印刷油墨等的通用溶剂。1-甲氧基-2-丙醇通常由环氧丙烷(PO)与甲醇在碱性催化剂作用下进行醇解反应制得^[167]。然而，传统的碱性催化剂如 NaOH、Na₂CO₃ 等通常会促进副产物 2-甲氧基-1-丙醇的生成，导致合成 1-甲氧基-2-丙醇的催化选择性较低^[168]。在我们之前的工作中，我们报道了一类四丁基膦羧酸离子液体^[169]是一种获得 PGME 的有效催化剂，与其他类型的催化剂^[165,168,169-171]相比，在 6 h 时的产率为 93 %。虽然该 IL 具有优异的性能，但由于离子液体的粘度较大，传质、传热效率较低，在传统搅拌反应器生产 1-甲氧基-2-丙醇需要较长的反应时间(6 h)。同时这种丁基膦离子液体需要通过两部合成法才能制备得到，合成过程复杂。而使用丁基胺盐为原料只需要简单的一步中和反应，同时丁基胺盐原料成本低。

近年来，由于工艺优化和生产效率的要求，微反应器技术的发展受到了化学反应工程的广泛关注^[27,172-174]。与传统反应器相比，微反应器具有更小的设备体积，提高了传质和传热效率。使用微反应技术能够在更短的时间内提高产量，强化过程控制，提高安全性和生产灵活性^[30,175-177]。因此，我们猜想小型化的微反应器具有良好的强化醇解反应的潜力，能够有效地合成 1-甲氧基-2-丙醇，从而在较短的时间内获得较高的收率。

在这部分工作中，三种丁基胺羧酸 ILs [N₄₄₄₄][CA]通过简单的中和反应被合成出来。首次研究了微反应器与羧酸 ILs [N₄₄₄₄][CA]催化剂组合促进 PO 与甲醇高效合成 1-甲氧基-2-丙醇的强化过程。醇解反应速度显著提高，反应时间显著缩短，从 180 分钟缩短到 20 分钟，1-甲氧基-2-丙醇收率达到了 92%，验证了微反应器与[N₄₄₄₄][CA] IL 催化剂组合的突出优越性。此外，系统地研究了反应温度、反应物摩尔比、循环流速、催化剂用量等因素对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。为了总结实验数据的规律性，进一步建立了微反应器中醇解反应的动力学模型。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

试剂：氢氧化四丁基铵(40 wt.%)、氢氧化四乙胺(25 wt.%)、溴化四丁基磷(纯度≥ 99%)、环氧丙烷(纯度≥ 99 %)购自阿拉丁(中国上海)。其他试剂如甲醇、乙酸、丁酸等均为分析纯，无需进一步纯化即可直接使用。

仪器：

仪器设备名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	DF-101S	其林贝尔
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA 公司
电子天平	TX2202L	岛津
气相色谱质谱联用仪	1300 GC-ISQ	Thermo 公司
气相色谱	7890B	Agilent 公司
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
旋转蒸发器	RF-Z58 型	巩义市英峪予华仪器厂
傅里叶红外光谱仪	NEXUS 870	Thermo Fisher

3.2.2 羧酸离子液体催化剂的制备

[N₄₄₄₄][Buty]的合成过程如下:[N₄₄₄₄]OH 水溶液与等摩尔丁酸中和(丁酸稍过量)，在室温下搅拌 6 h，旋转蒸发除去大多数溶剂，制备的 IL [N₄₄₄₄][Buty]在

353.2 K 真空下干燥 48 h, 除去残留的痕量水分和过量的丁酸^[178]。[N₄₄₄₄][Ac]和 [N₄₄₄₄][Prop]的合成过程与[N₄₄₄₄][Buty]的类似。

3.2.3 在微通道中合成 1-甲氧基-2-丙醇

图 3.1 是实验装置的示意图。该微反应器系统包括微反应器和螺旋延迟线反应器。微反应器(CPMM-R300)购自大连威凯化工有限公司, 采用美因茨微技术研究所 316L 不锈钢板制造。这种类型的微反应器已被证明是非常有利于加快反应速度^[179]。微反应器通道是矩形的 300 μm (宽度) × 300 μm (深度) 的横截面。微反应器的内部通道体积大约是 10 μL。将位于油池中的微反应器和螺旋延迟线反应器作为调节反应时间的单元停留时间。螺旋毛细管反应器的内径为 0.93 mm, 长度为 3 m。螺旋毛细管反应器的计算体积约为 0.813 mL。

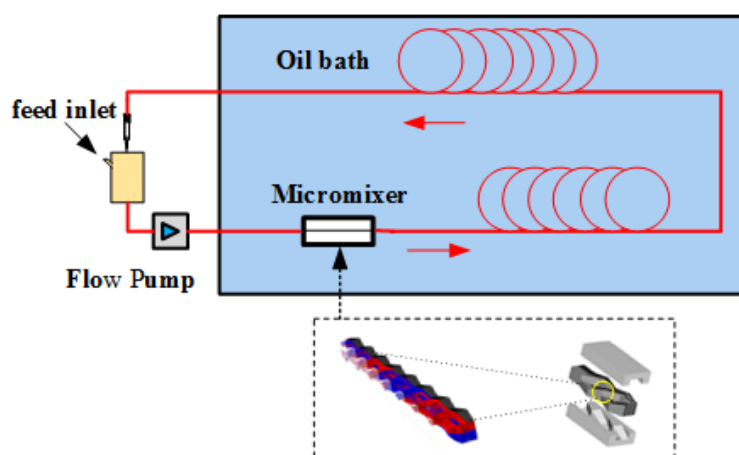


图 3.1 实验装置示意图

一个典型的反应过程如下: PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)和羧酸 IL [N₄₄₄₄][Buty] (22.5 mmol)被装入装有磁力搅拌器的三口烧瓶中。然后用液体流量计的液相色谱泵将整个反应混合物注入微反应器管道, 然后接口出来的反应液经过冷却后回流到三口烧瓶中。在反应循环过程中, 每隔 5 分钟提取几个样品, 用配备火焰离子化检测器(FID)的安捷伦 7890 A 色谱仪测定产物收率。具体分析条件如下: 气化室温度为 453.2 K, 检测器温度为 523.2 K; 柱子温度逐步提高到 473.2 K: 323.2 K 保持 2 分钟, 以 10 K 每分钟的速度升温, 增加到 473.2 K, 473.2 K 保持 1 分钟。最后根据色谱峰的面积来计算转化率和选择性, 以正丙醇为内标。

反应完成后, 将反应混合物在旋转蒸发器中进行处理, 在 333.2 K 减压下蒸馏出甲醇和 1-甲氧基-2-丙醇。然后将剩余的混合物放入 353.2 K 的真空烤箱中

12 h, 进一步除去剩余的反应物和产物。最后对胺基羧酸 IL 催化剂进行回收再利用。

3.3 结果与讨论

3.3.1 离子液体在微通道中催化醇解反应

以 3 种 $[N_{4444}][CA]$ ILs 为催化剂, 在微反应器中通过 PO 与甲醇的醇解反应合成 1-甲氧基-2-丙醇。结果如图 3.2 所示。发现这三种 $[N_{4444}][CA]$ 催化剂具有不同的催化活性, 其催化活性序列为 $[N_{4444}][Buty] > [N_{4444}][Prop] > [N_{4444}][Ace]$ 。在 $[N_{4444}][CA]$ ILs 中, $[N_{4444}][Buty]$ 在微反应器中催化醇解反应, 在很短的反应时间(20 分钟)内, 1-甲氧基-2-丙醇的产率最高(92%)。这可以解释, 由于烷基的电负性, 羧酸盐的碱度随着碳链长度的延长而略有增加^[180]。改变 IL 的阳离子结构可以调节其碱度, IL 的催化活性顺序与碱度顺序一致。因此, $[N_{4444}][Buty]$ 比 $[N_{4444}][Prop]$ 和 $[N_{4444}][Ace]$ 具有更强的碱性, 从而可以得到最高的 1-甲氧基-2-丙醇收率。此外, 还研究了丁酸钠、氢氧化钠等碱性催化剂催化合成 1-甲氧基-2-丙醇的反应过程。结果表明, 在相同条件下, 在这些传统的碱性催化剂作用下反应速度较慢, 产率较低。此外, 在没有催化剂的情况下, 醇解反应不能发生。

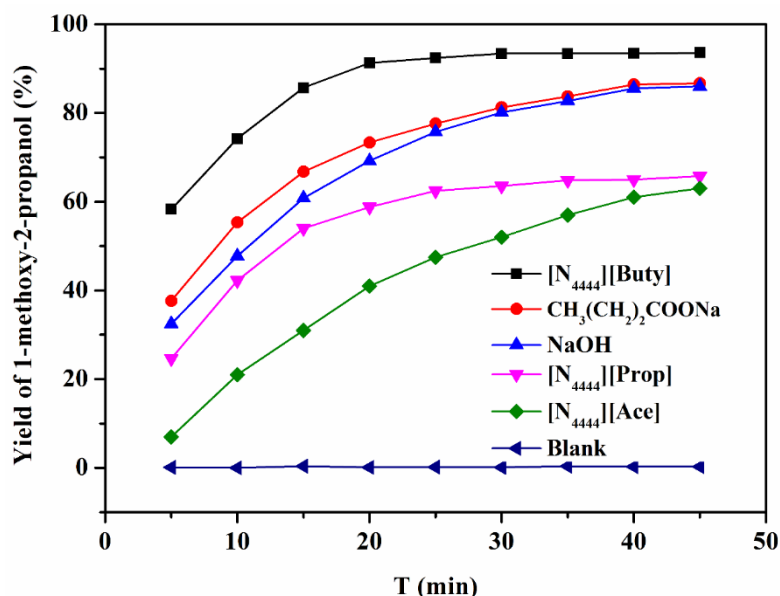


图 3.2 三种 $[N_{4444}][CA]$ ILs 等碱性催化剂在微反应器中合成 1-甲氧基-2-丙醇的催化活性。

(反应条件: PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、催化剂用量(PO 的 7.5 mol%)、流速(10ml /min))

图 3.3 为[N₄₄₄₄][Buty] IL 在微反应器和搅拌反应器中合成 1-甲氧基-2-丙醇的催化性能对比图。在微反应器中，醇解反应速率明显较快。在很短的时间(5 min)内，1-甲氧基-2-丙醇的收率可显著提高至 59%。将反应时间延长至 20 分钟，可使 1-甲氧基-2-丙醇收率达到 92%。然而，随着反应时间延长至 40 分钟，1-甲氧基-2-丙醇的收率基本保持不变。对比表明，在相同条件下，搅拌反应器中 1-甲氧基-2-丙醇的产率必须在 180 分钟左右才能达到 92%，这与之前报道的结果一致^[142]。这一发现表明，微反应器的优越性可以大大提高醇解反应效率，使反应时间从 180 分钟大大缩短到 20 分钟。也就是说，微反应器的反应效率几乎是搅拌反应器的 9 倍。微反应器体积小，通常在流体中扩散路径短^[181]，因此导致反应物快速混合，并能非常快速的转移到催化剂的活性位点。结果表明，在微反应器中可以在较短的时间内获得高收率的 1-甲氧基-2-丙醇。

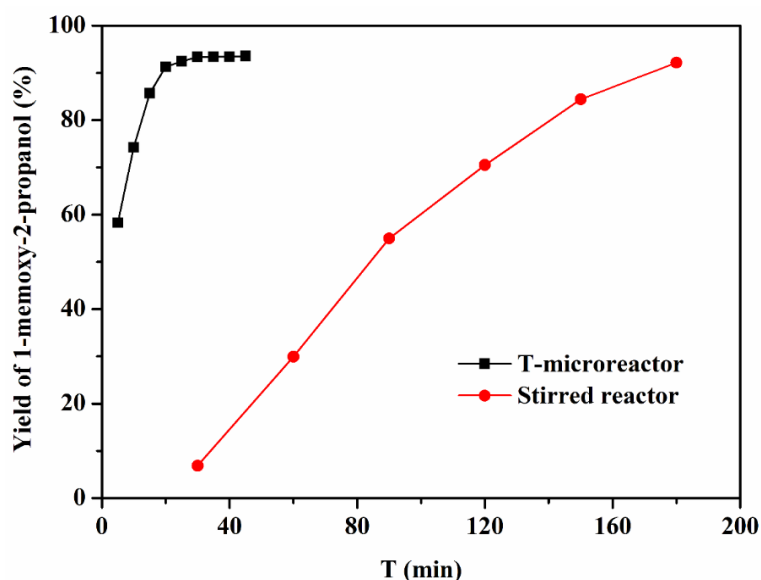


图 3.3 [N₄₄₄₄][Buty] IL 在微反应器和搅拌反应器中的催化性能比较

3.3.2 反应条件的优化与对比

为了获得反应的最优条件，详细考察了反应温度、反应物摩尔比、循环流速以及催化剂用量对环氧丙烷醇解的转化率和 1-甲氧基-2-丙醇的选择性的影响。

反应温度影响: 在 353-383 K 内，对循环反应温度的影响进行了考察。图 3.4 中展示了不同温度下在微通道中 1-甲氧基-2-丙醇收率的结果，其他反应条件为 PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、催化剂负载 (PO 的 7.5 mol%)、流速(10 mL/min)。结果表明，随着反应温度的升高，1-甲氧基-2-丙醇的收率相应提高。例如，当温度为 353 K 时，20 分钟时，1-甲氧基-2-丙醇的收率仅为 18%。将温度提高到 383

K, 在 20 分钟内, 1-甲氧基-2-丙醇的收率可达 92 %。这说明高温对微反应器中 1-甲氧基-2-丙醇的产率是正的, 而之前的研究表明, 由于反应物与 IL 催化剂的接触效率较低, 在搅拌反应器中反应温度过高时, 1-甲氧基-2-丙醇的产率会降低。考虑到 1-甲氧基-2-丙醇的收率在 20 min 时达到 92 %, 在微反应器中合成 1-甲氧基-2-丙醇的最佳反应温度为 383 K。

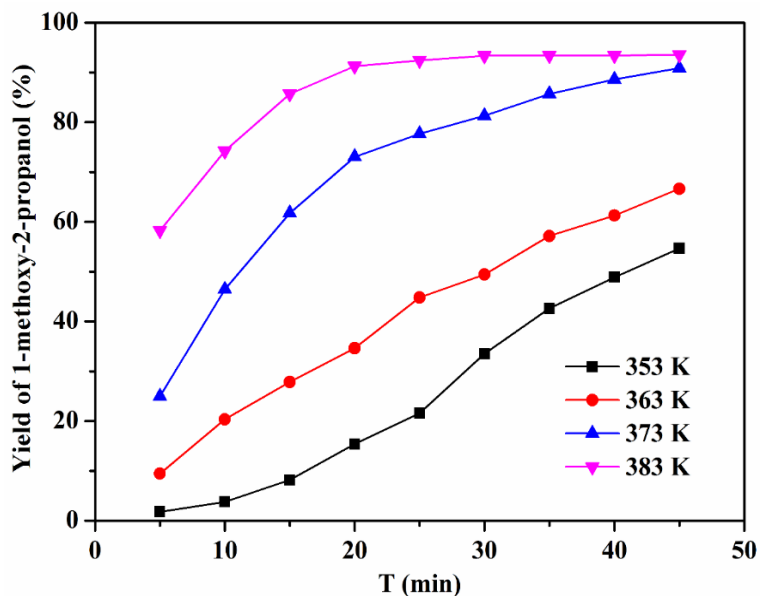


图 3.4 反应温度对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。(反应条件: PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、催化剂负载 (PO 的 7.5 mol%)、流速(10 mL/min))

反应物摩尔比的影响: 研究了 PO 与甲醇初始摩尔比对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响, 选取了环氧丙烷与甲醇的摩尔比在 1:1-1:4 范围内, 其他反应条件为: PO (0.3 mol), 反应温度(383.2 K), 催化剂用量(PO 的 7.5 mol %), 流速(10 mL/min)。如图 3.5 所示, 甲醇的量的增加能加快 1-甲氧基-2-丙醇的生成。结果表明, 随着 PO 与甲醇摩尔比从 1:1 增加到 1:4, 5 分钟时 1-甲氧基-2-丙醇收率由 20% 迅速提高到 61%。与其它摩尔比相比, 摩尔比为 1:4 时, 1-甲氧基-2-丙醇的产率最高。此外, 反应时间为 20 分钟后, 1-甲氧基-2-丙醇的收率基本保持不变, 说明该醇解反应的最佳摩尔比为 1:4。

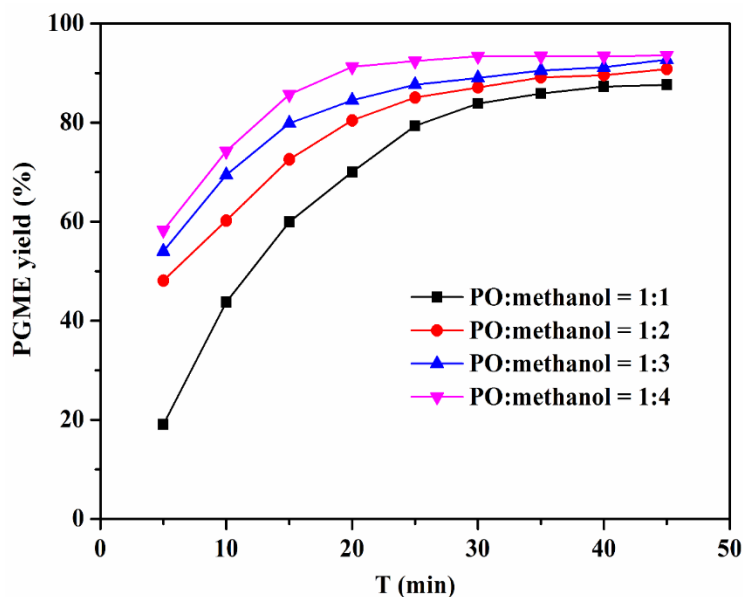


图 3.5 反应物摩尔比对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。(反应条件: PO (0.3 mol), 反应温度 (383.2 K), 催化剂用量(PO 的 7.5 mol %), 流速(10 mL/min))

循环流速的影响: 考察了循环流量对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。图 3.6 显示了 PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、反应温度(383.2 K)、催化剂用量(PO 的 7.5 mol%) 时, 当循环流量由 2-10mL/min, 反应 5 分钟时, 1-甲氧基-2-丙醇的产率从 10% 明显提高到 58%。我们猜测这是由于在微管循环反应器中 PO、甲醇和[N₄₄₄₄][Buty] 在高流速下混合性能更好。较高的流速往往会降低混合阻力, 从而导致反应速率加快。结果表明, 该反应的适宜流速为 10ml/min。

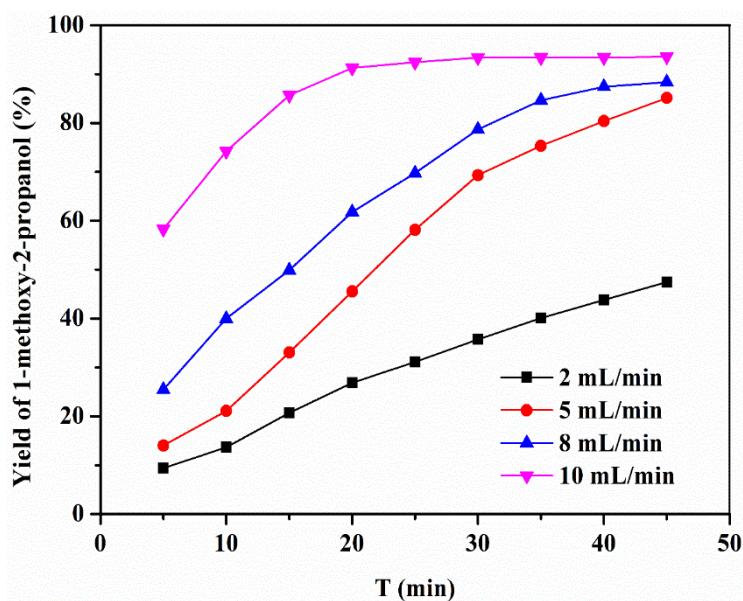


图 3.6 流速对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。(反应条件: PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、反应温度(383.2 K)、催化剂用量(PO 的 7.5 mol%))

催化剂用量的影响：研究了催化剂负载对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响，通过将催化剂[N₄₄₄₄][Buty]的用量分别设置为 PO 的 2.5 mol %、5.0 mol %、7.5 mol % 和 10 mol%，其他反应条件为 PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、反应温度(383.2 K)、循环流速(10 mL/min)。由图 3.7 可知，随着催化剂负载量的增加，1-甲氧基-2-丙醇的收率逐渐增加。催化剂用量的增加提供了更多的碱性活性位点，提高了 1-甲氧基-2-丙醇的收率。然而，当催化剂用量进一步从 7.5 mol % 增加到 10 mol % 的 PO 时，1-甲氧基-2-丙醇的收率只有轻微的变化。这说明没有必要进一步增加催化剂的用量^[182]。本工作以 PO 的 7.5 mol% 作为最优催化剂负载量，并在大部分醇解实验中使用。

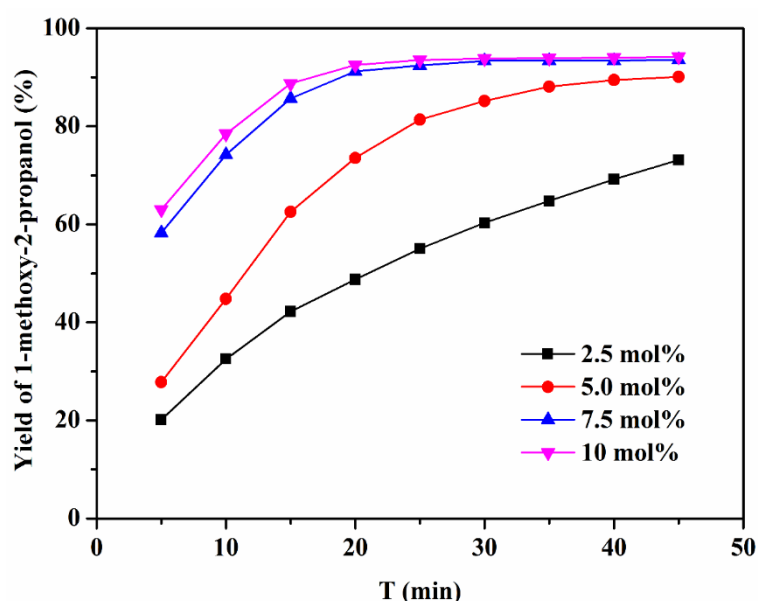


图 3.7 催化剂用量对 1-甲氧基-2-丙醇收率的影响。(反应条件: PO (0.3 mol)、甲醇(1.2 mol)、反应温度(383.2 K)、循环流速(10 mL/min))

综上所述，在微通道反应器中[N₄₄₄₄][Buty]催化环氧丙烷醇解的最优条件为 383 K, PO 与甲醇的摩尔比 1: 4, 催化剂用量 7.5 mol%、循环流速 10 mL/min。

3.3.3 离子液体的再生与循环性能测试

催化剂体系的稳定性和循环性能是评价催化剂体系性能的重要指标。因此，本节工作中还进行了催化剂[N₄₄₄₄][Buty]在微反应器中催化 PO 与甲醇醇解反应中的可循环使用性能测试。结果如图 3.8 所示，5 次使用后，1-甲氧基-2-丙醇的收率无明显变化，且保持较好的选择性。

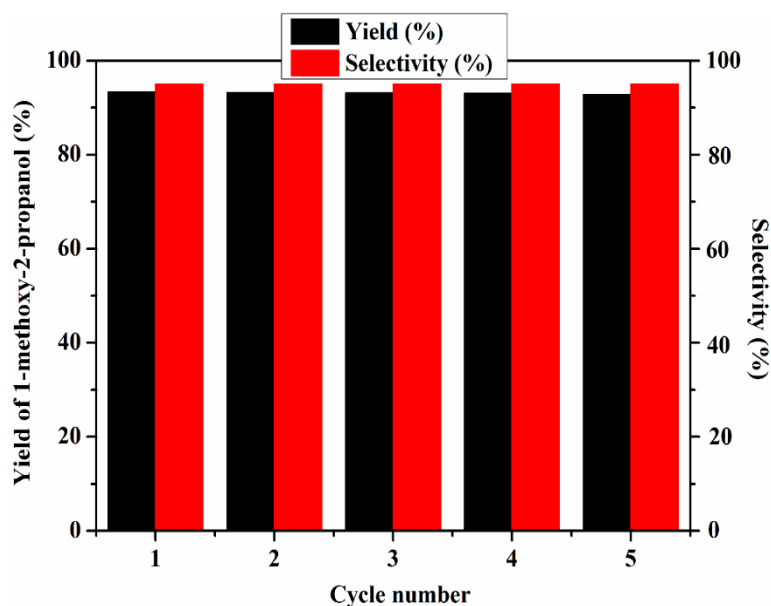


图 3.8 [N₄₄₄₄][Buty]催化合成 1-甲氧基-2-丙醇的循环性能测试图

实验还发现, 重复使用[N₄₄₄₄][Buty]五次后的红外光谱(图 3.9)与新的催化剂的红外光谱基本相同。说明催化剂的结构未遭到破坏。因此, 证明 IL [N₄₄₄₄][Buty]在 PO 的醇解反应中具有良好的可回收性。

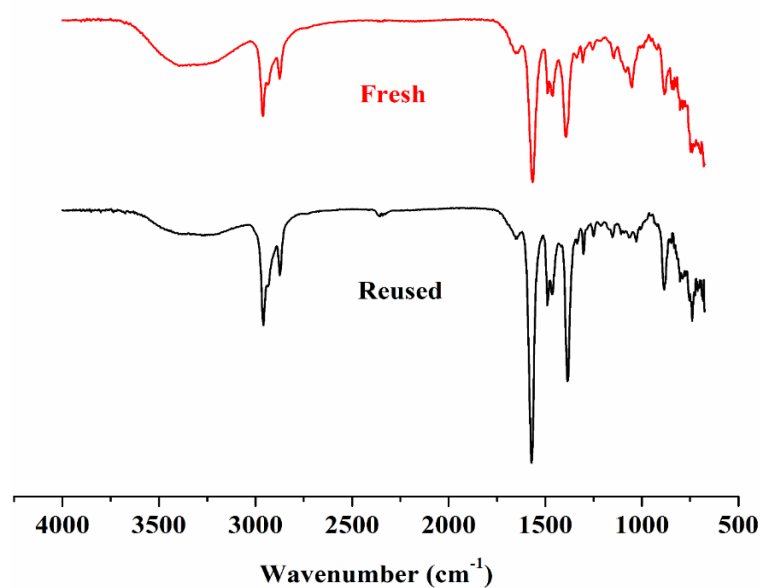
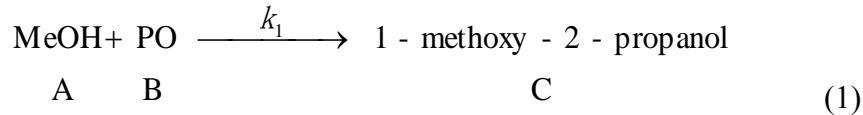


图 3.9 [N₄₄₄₄][Buty]循环使用 5 次后的红外光谱图

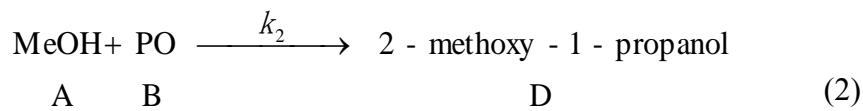
3.3.4 反应动力学过程研究

在 363-383 K 的温度范围内, 对 PO 与甲醇醇解反应中[N₄₄₄][Buty]的动力学进行了研究, 反应时间为 20 分钟, PO/甲醇摩尔比为 1:4, 催化剂负载量为 7.5 mol %, 流速为 10 mL /min。

主反应可以表示为:



副反应可以表示为:



式中 A、B、C、D 分别为 PO、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇。 k^{-1} 和 k^{-2} 是正向反应速率常数。根据基本反应定律^[183], 醇解反应(1)和(2)的速率方程为:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A^{n_1} C_B^{m_1} \quad (3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A^{n_2} C_B^{m_2} \quad (4)$$

其中 t 为反应时间, C_A 、 C_B 、 C_C 、 C_D 分别为甲醇、PO、1-甲氧基-2-丙醇和 2-甲氧基-1-丙醇的摩尔浓度。 n_1 和 m_1 分别是主反应对甲醇和 PO 的反应级数。 n_2 和 m_2 分别是甲醇和 PO 的副反应级数。由于反应物甲醇的浓度远大于 PO 醇解所需的浓度, 所以整个反应过程中甲醇的摩尔浓度(C_A)可以认为是一个常数。

设 $k_1 C_A^{n_1} = K_1$, $k_2 C_A^{n_2} = K_2$ 。(3)、(4)可进一步简化为:

$$\frac{dC_C}{dt} = K_1 C_B^{m_1} \quad (5)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = K_2 C_B^{m_2} \quad (6)$$

采用四阶龙格-库塔法对方程进行积分。(5)和(6).根据实验数据可以估算出反应速率常数(K_1 和 K_2)和反应阶数(m_1 和 m_2)。这些不同温度下的参数值如表 3.1 所示。

表 3.1 计算了不同温度下的反应速率常数和反应级数

Tem. (K)	Main reaction (1)		Side reaction (2)	
	K_1 ($\text{mol}^{1-m_1} \text{L}^{1-m_1} \text{min}^{-1}$)	m_1	K_2 ($\text{mol}^{1-m_2} \text{L}^{1-m_2} \text{min}^{-1}$)	m_2
363	0.0218	0.7179	0.0010	0.2811
373	0.1004	0.5510	0.0051	0.5592
383	0.4889	0.5233	0.0209	0.3451

结果表明,随着温度的升高, K_1 值有效地提高,说明提高温度可以提高主反应速率。然而,对于副反应,所有 K_2 值在363–383 K范围内都很小,这表明副反应可以在微反应器中被抑制。此外,温度的升高也会导致 m_1 值的降低。认为是随着反应温度的逐渐升高,反应物 PO 的浓度对主反应速率的影响明显减小。

此外,以不同温度下的反应速率常数 K_1 和 K_2 ,根据阿伦尼乌斯定律,通过 $\ln K_i$ 和 $1/T$ 之间的线性拟合,计算了主反应(1)和副反应(2)的活化能和指数前因子。拟合结果如图 3.10 所示。指数前因子($K_{1,0}$ 、 $K_{2,0}$)和活化能($E_{a,1}$ 、 $E_{a,2}$)的值列于表 3.2 中。

$$K_i = K_{i,0} e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \quad (7)$$

$$\ln K_i = \ln K_{i,0} - \frac{E_{a,i}}{RT} \quad (8)$$

表 3.2 反应动力学参数

Reaction	$K_{1,0}$ ($\text{mol}^{1-m}/\text{L}^{1-m}/\text{min}$)	$E_{a,i}$ (KJ/mol)
Main reaction (1)	1.53×10^{24}	180
Side reaction (2)	1.99×10^{22}	176

结果表明,所有相关系数 R^2 均大于0.99,(5)、(6)式可以较好地描述醇解动力学行为。主反应和副反应的表现活化能分别高达180 kJ/mol和176 kJ/mol。结果表明,醇解过程对反应温度非常敏感。此外,1-甲氧基-2-丙醇生成的指数前因子比副产物2-甲氧基-1-丙醇的指数前因子高近80倍,说明1-甲氧基-2-丙醇的主反应速率远大于副反应速率。因此,在微反应器中,提高温度可以有效地提高主反应速率,从而提高1-甲氧基-2-丙醇的收率。

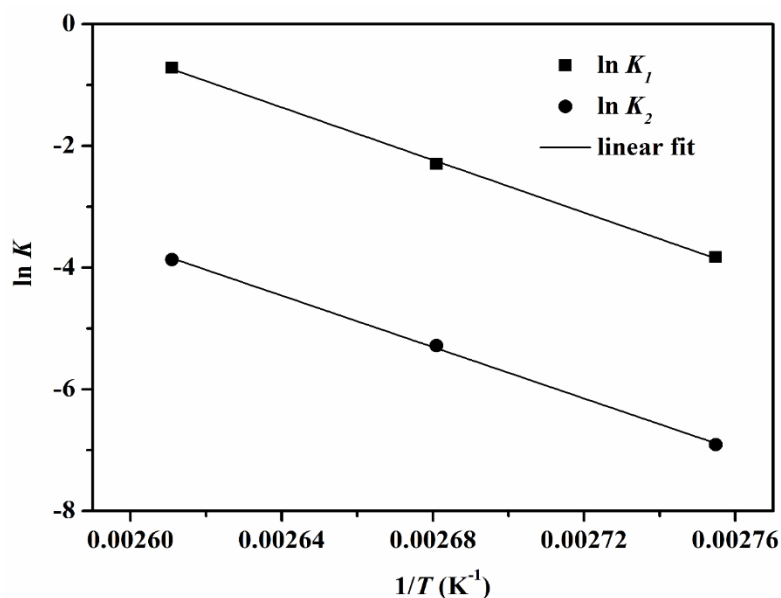


图 3.10 环氧丙烷与甲醇反应的阿仑尼乌斯拟合图

3.4 本章小结

本章中设计合成了一类羧酸丁基胺离子液体，并成功地将微反应器与 IL [N₄₄₄₄][Buty] 催化剂结合，催化 PO 与甲醇的醇解反应，开发了一种高效合成 1-甲氧基-2-丙醇的强化工艺。与搅拌反应器相比，微反应器的醇解反应速度明显提高，其中 1-甲氧基-2-丙醇的收率达到 92%，反应时间从 180 分钟显著缩短至 20 分钟。此外，这种醇解反应的动力学模型可以很好地描述微反应器中醇解反应的动力学行为。结果表明，1-甲氧基-2-丙醇的主反应速率远大于副产物 2-甲氧基-1-丙醇的副反应速率。本章的研究结果表明，微反应器体系加 IL [N₄₄₄₄][Buty] 催化剂是一种高效合成 1-甲氧基-2-丙醇的有效工艺强化技术。

参考文献

- [1] Petkovic M, Seddon K R, Luís Paulo N. Rebelo. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability[J]. *Chem Soc Rev.* **2011**, 40(3): 1383-1403.
- [2] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquid: Properties and applications[J]. *Chem Rev.* **2008**, 108(1): 206-237.
- [3] Plechkova N V, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. *Chem Soc Rev.* **2008**, 37(1): 123-150.
- [4] Niedermeyer H, Hallett J P, Vilslar-Garcia I J. Mixtures of ionic liquids[J]. *Chem Soc Rev.* **2012**, 41(23): 7780-7802.
- [5] Welton T. ChemInform Abstract: Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *ChemInform*, **2010**, 99(8):2071-2084.
- [6] Cevalco G, Chiappe C. Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges[J]. *Green Chem.* **2014**, 16(5): 2375-2385.
- [7] Hu Y F, Liu Z C, Xu C M. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids[J]. *Chem Soc Rev.* **2011**, 40(7): 3802-3823.
- [8] Padua A A H, Gomes M F C, Lopes J N C. Molecular solutes in ionic liquids: A structural perspective[J]. *Acc Chem Res.* **2007**, 40(11): 1087-1096.
- [9] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids solvents of the future[J]. *Science.* **2003**, 302(5646): 792-793.
- [10] De Souza R F, Padilha J C, Goncalves R S. Room temperature dialkyl imidazolium ionic liquid based fuel cells[J]. *Electrochem Commun.* **2003**, 5(8): 728-731.
- [11] Welton T. Room-temperature liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. *Chem Rev.* **1999**, 99: 2071-2083.
- [12] Ludwig, R.; Kragl, U. Do we understand the volatility of ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed.* **2007**, 46: 6582-6584.
- [13] Zhang Q, Vigier K D O, Royer S, Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev.* **2012**, 41: 7108-7146.
- [14] Forsyth, S. A.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. Ionic liquids an overview[J]. *Aust J Chem.* **2004**, 57: 113-119.

- [15] Martins M A P, Frizzo C P, Moreira D N, Zanatta N, Bonacorso H G. Ionic liquids in heterocyclic synthesis[J]. *Chem Rev.* **2008**, 108: 2015-2050.
- [16] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev.* **2011**, 111: 3508-3576.
- [17] MacFarlane D R, Forsyth M, Howlett P C, Pringle J M, Sun J, Annat G, Neil W, Izgorodina E I. Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry[J]. *Acc Chem Res.* **2007**, 40: 1165-1173.
- [18] Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. *Chem Rev.* **2008**, 108: 2238-2264.
- [19] MacFarlane D R, Tachikawa N, Forsyth M, Pringle J M, Howlett P C, Elliott G D, Davis J H, Watanabe M, Simon P, Angell C A. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy Environ Sci.* **2014**, 7: 232-250.
- [20] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. *Chem Soc Rev.* **2016**, 45: 4307-4339.
- [21] Zhou F, Liang Y, Liu W. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications[J]. *Chem Soc Rev.* **2009**, 38: 2590-2599.
- [22] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chem.* **2011**, 13: 2619-2637.
- [23] Jutz F, Andanson J M, Baiker A. Ionic liquids and dense carbon dioxide: a beneficial biphasic system for catalysis[J]. *Chem Rev.* **2011**, 111: 322-353.
- [24] Zhang P, Wu T, Han B. Preparation of catalytic materials using ionic liquids as the media and functional components[J]. *Adv Mater.* **2014**, 26: 6810-6827.
- [25] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. *Chem Rev.* **2012**, 112: 2100-2128.
- [26] Binnemans K. Ionic liquid crystals[J]. *Chem Rev.* **2005**, 105: 4148-4204.
- [27] Goossens K, Lava K, Bielawski C W, Binnemans K. Ionic liquid crystals: versatile materials[J]. *Chem Rev.* **2016**, 116: 4643-4807.
- [28] Zhang Q, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chem Rev.* **2014**, 114: 10527-10574.
- [29] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate[J]. *J Phys Chem B.* **2002**, 106(29): 7315-7320.
- [30] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J. Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B.* **2005**, 109(13): 6366-6374.

- [31] Camper D, Scovazzo P, Koval C. Gas solubilities in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2004**, 43(12): 3049-3054.
- [32] Paul Scovazzo, Dean Camper, Jesse Kieft. Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2005**, 43(21): 6855-6860.
- [33] Álvaro P S K, Tuma D, Xia J. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆][J]. *J Chem Eng Data.* **2003**, 48(3):746-749.
- [34] Lei Z, Dai C, Chen B. Gas Solubility in Ionic Liquids[J]. *Chem Rev.* **2014**, 114(2):1289-1326.
- [35] Dohrn R, Brunner G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated [J]. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 41(22): 1-54.
- [36] Anderson J L, Dixon J K, Brennecke J F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids[J]. *Acc Chem Res.* **2007**, 40(11): 1208-1216.
- [37] Chen F F, Huang K, Zhou Y, Tian ZQ, Zhu X, Tao DJ, Jiang D, Dai S. Multi-molar absorption of CO₂ by the activation of carboxylate group in amino acid ionic liquids[J]. *Angew Chem.* **2016**, 128(25): 7282-7286.
- [38] Wang C, Guo Y, Zhu X, Cui G, Li H, Dai S. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chem Commun.* **2012**, 48(52): 6526-6528.
- [39] Ding F, He X, Luo X, Lin W, Chen K, Li H, Wang C. Highly efficient CO₂ capture by carbonyl-containing ionic liquids through Lewis acid-base and cooperative C-H-O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion[J]. *Chem Commun.* **2014**, 50(95): 15041-15044.
- [40] He X, Mei K, Dao R, Cai J, Lin W, Kong X, Wang C. Highly efficient and reversible CO₂ capture by tunable anion-functionalized macro-porous resins[J]. *AIChE J.* **2017**, 63(7): 3008-3015.
- [41] Wang C, Luo H, Jiang D, Li H, Dai S. Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed.* **2010**, 49(34): 5978-5981.
- [42] Huang K, Lu J F, Wu Y T, Hu X B, Zhang Z B. Absorption of SO₂ in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids[J]. *Chem Eng J.* **2013**, s 215-216(2): 36-44.
- [43] Huang K, Chen Y L, Zhang X M, Xia S, Wu Y T, Hu X B. SO₂ absorption in acid salt ionic liquids/sulfolane binary mixtures: Experimental study and thermodynamic analysis[J]. *Chem Eng J.* **2014**, 237(1): 478-486.

- [44] Anderson J L, Dixon J N K, Maginn E J. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*. **2006**, 110(31): 15059-15062.
- [45] Wu W, Han B, Gao H. Desulfurization of Flue Gas: SO₂ Absorption by an Ionic Liquid[J]. *Angew Chem*. **2010**, 43(18): 2415-2417.
- [46] Mahboubeh R R, Cyrus G, Masih H J, Amir N A, Amir H J. Solubility of H₂S in ionic liquids [hmim][PF₆], [hmim][BF₄], and [hmim][Tf₂N][J]. *J Chem Thermodyn*. **2009**, 41(9): 1052-1055.
- [47] Jou F Y, Mather A E. Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][PF₆][J]. *Int J Thermophys*. **2007**, 28(2): 490-495.
- [48] Jalili A H, Rahmatirostami, Mahboubeh. Solubility of H₂S in ionic liquids [bmim][PF₆], [bmim] [BF₄], and [bmim][Tf₂N][J]. *Int J Thermophys*. **2009**, 41(9): 1052-1055.
- [49] Heintz Y J, Sehabiague L, Morsi B I. Hydrogen sulfide and carbon dioxide removal from dry fuel gas streams using an ionic liquid as a physical solvent[J]. *Energy & Fuels*. **2009**, 23(10): 4822-4830.
- [50] Shokouhi M, Adibi M, Jalili A H. Solubility and diffusion of H₂S and CO₂ in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *J Chem Eng Data*. **2010**, 55(4): 1663-1668.
- [51] Chen K, Shi G, Zhou X. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angew Chem Int Ed*. **2016**, 55: 14364-14368
- [52] Duan E, Guo B, Zhang D. Absorption of NO and NO₂ in caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids[J]. *J Air Waste Manag Assoc*. **2011**, 61(12): 1393-1397.
- [53] David O C, Zarca G, Gorri D. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate. *Sep & Purif Tech*. **2012**, 97(36): 65-72.
- [54] Kumean J, álvaro Pérez-Salado K, Tuma D. Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF₆]. *Fluid Phase Equilib*. **2005**, 228-229(11): 207-211.
- [55] Raeissi S, Florusse L J, Peters C J. Purification of flue gas by ionic liquids: Carbon monoxide capture in [bmim][Tf₂N]. *AICHE J*. **2013**, 59(10): 3886-3891.
- [56] Huttenhuis P J G, Agrawal N J, Solbraa E. The solubility of carbon dioxide in aqueous N-methyldiethanolamine solutions[J]. *Fluid Phase Equilib*. **2008**, 264(1): 99-112.

- [57] Han B, Zhou C, Wu J. Understanding CO₂ capture mechanisms in aqueous monoethanolamine via first principles simulations[J]. *J Phys Chem Lett.* **2010**, 2(6): 522-526.
- [58] Vaidya P D, Kenig E Y. CO₂-Alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies[J]. *Chem Eng Technol.* **2007**, 30(11): 1467-1474.
- [59] Blanchard L A, Dan H, Beckman E J. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature.* **1999**, 399(6731): 28-29.
- [60] Blanchard L A, Gu Z, Brennecke J F. High-pressure phase behaviour of ionic liquid/CO₂ systems[J]. *J Phys Chem B.* **2001**, 105(12):2437-2444.
- [61] Raeissi S, Peters C J. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family[J]. *J Chem Eng Data.* **2009**, 54:2382-386
- [62] Wang C, Luo H, Luo X. Equimolar CO₂ capture by imidazolium-based ionic liquids and superbase systems[J]. *Green Chem.* **2010**, 12: 2019-2023.
- [63] Zhang J, Jia C, Dong H. A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO₂ capture[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2013**, 52(17): 5835-5841.
- [64] Muldoon M J, Aki S N V K, Anderson J L. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B.* **2007**, 111(30): 9001-9009.
- [65] Firaha D S, Kirchner B. CO₂ absorption in the protic ionic liquid ethylammonium nitrate[J]. *J Chem Eng Data.* **2014**, 59(10): 3098-3104.
- [66] Cadena C, Anthony J L, Shah J K. Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?[J]. *J Am Chem Soc.* **2004**, 126(16): 5300-5308.
- [67] Kasahara S, Kamio E, Ishigami T. Amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO₂ separation[J]. *Chem Commun.* **2012**, 48(55): 6903-6905.
- [68] Yoo S, Won J, Kang S W. CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix[J]. *J Membr Sci.* **2010**, 363(1-2): 72-79.
- [69] Dai Z, Noble R D, Gin D L. Combination of Ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation[J]. *J Membr Sci.* **2016**, 497: 1-20.
- [70] Kim D H, Baek I H, Hong S U. Study on immobilized liquid membrane using ionic liquid and PVDF hollow fiber as a support for CO₂/N₂ separation[J]. *J Membr Sci.* **2011**, 372(1-2): 346-354.
- [71] Haider M B, Hussain Z, Kumar R. CO₂ absorption and kinetic study in ionic liquid amine blends[J]. *J Mol Liq.* **2016**, 224: 1025-1031.

- [72] Iliuta I, Hasib-Ur-Rahman M, Lara chi F. CO₂ absorption in diethanolamine/ionic liquid emulsions—Chemical kinetics and mass transfer study[J]. *Chem Eng J.* **2014**, 240: 16-23.
- [73] Davis J H. Task-specific ionic liquids[J]. *Cheminform*, **2005**, 36(1): 1072-1077.
- [74] Almantariotis D, Stevanovic S, Fandio O. Absorption of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane and nitrogen by 1-alkyl-3-methylimidazolium (C(n)mim, n=2,4,6) tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquids.[J]. *J Phys Chem B.* **2012**, 116(26): 7728-38.
- [75] Raeissi S, Peters C J. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family[J]. *J Chem Eng Data.* **2009**, 54(2): 382-386.
- [76] Zhang Y, Wu Z, Chen S. CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2013**, 52(18): 6069-6075.
- [77] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J. Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B.* **2005**, 109(13): 6366-74.
- [78] Muldoon M J, Aki S N V K, Anderson J L. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B.* **2007**, 111(30): 9001-9009.
- [79] Cadena C, Anthony J L, Shah J K. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc.* **2004**, 126(16): 5300-5308.
- [80] Ramdin M, Loos T W D, Vlught T J H. State-of-the-Art of CO₂ capture with ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2012**, 51(24): 8149-8177.
- [81] Anderson J L, Dixon J K, Brennecke J F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids[J]. *Accounts Chem Res.* **2010**, 40(11): 1208-1216.
- [82] Makino T, Kanakubo M, Umecky T. CO₂ solubilities in ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids: effects of ester and ether groups[J]. *J Chem Eng Data.* **2014**, 59(5): 1435-1440.
- [83] Bates E D, Mayton R D, Ntai I. CO₂ capture by a Task-Specific Ionic Liquid[J]. *J Am Chem Soc.* **2002**, 124(6): 926-927.
- [84] Zhang J, Zhang S, Dong K. Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. *Chemistry.* **2006**, 12(15): 4021-4026.
- [85] Ma J W, Zhou Z, Zhang F. Ditetraalkylammonium amino acid ionic liquids as CO₂ absorbents of high capacity[J]. *Environ Sci Technol.* **2011**, 45(24): 10627-10633.
- [86] Zhang F, Fang C G, Wu Y T. Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA[J]. *Chem Eng J.* **2010**, 160(2): 691-697.

- [87] Shariati A, Peters C J. High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids[J]. *J supercrit fluids*. **2005**, 34(2): 171-176.
- [88] Gurkan B E, Jc D L F, Mindrup E M. Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids.[J]. *J Am Chem Soc*. **2010**, 132(7): 2116-2117.
- [89] Saravanamurugan S, Kunov - Kruse A J, Fehrmann R. Amine-functionalized amino acid-based ionic liquids as efficient and high-capacity absorbents for CO₂[J]. *ChemSusChem*. **2014**, 7(3): 897-902.
- [90] Gurau G, Rodríguez H, Kelley S P. Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Edit*. **2011**, 50(50): 12024-12026.
- [91] Zhang Y, Wu Z, Chen S. CO₂ Capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication[J]. *Ind Eng Chem Res*. **2013**, 52(18): 6069-6075.
- [92] Wang C M, Luo X Y, Luo H M. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture[J]. *Angew Chem Int Edit*. **2011**, 50(21): 4918-4922.
- [93] Wang C M, Luo H M, Li H R. 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(7): 2153-2160.
- [94] Luo X Y, Guo Y, Ding F. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions[J]. *Angew Chem Int Edit*. **2014**, 53(27): 7053-7057.
- [95] Wang C M, Luo X Y, Zhu X. The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids[J]. *RSC Adv*. **2013**, 3(36): 15518-15527.
- [96] Xiaoxun M A, Kaneko, Takao. Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed[J]. *Chem Eng Sci*. **2000**, 55(20): 4643-4652.
- [97] Gao X, Ding H, Du Z. Gas-liquid absorption between (NH₄)₂SO₃ solution and SO₂ for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. *Appl Energy*. **2010**, 87(8): 2647-2651.
- [98] Gutiérrez Ortiz, F. J, Vidal F, Ollero P. Pilot-plant technical assessment of wet flue gas desulfurization using limestone[J]. *Ind Eng Chem Res*. **2006**, 45(4): 1466-1477.
- [99] Rodríguezsevilla J, Álvarez M, And M C D. Absorption equilibria of dilute SO₂ in seawater[J]. *J Chem Eng Data*. **2004**, 49(6): 1710-1716.
- [100] Wu W, Han B, Gao H. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Ed*. **2004**, 43(18): 2415-2417.

- [101] Anderson J L, Dixon J N K, Maginn E J. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. *The J Phys Chem B*. **2006**, 110(31): 15059-15062.
- [102] Jeongsang M, Sang D K. Removal of NO_x and SO₂ by CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent/catalyst in a fluidized-bed reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*. **2000**, 39(6): 1911-1916.
- [103] Huang K, Chen Y L, Zhang X M. SO₂ absorption in acid salt ionic liquids/sulfolane binary mixtures: Experimental study and thermodynamic analysis[J]. *Chem Eng J*. **2014**, 237: 478-486.
- [104] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids[J]. *Chem Commun*. **2006**, 38(38): 4027-4029.
- [105] Huang J, Riisager A, Berg R W. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption[J]. *J Mol Catal A: Chem*. **2008**, 279(2): 170-176.
- [106] Yuan X L, Zhang S J, Lu X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂[J]. *J Chem Eng Data*. **2007**, 2(52): 596-599.
- [107] Zhai L, Zhong Q, He C. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: synthesis and desulfurization[J]. *J Hazard Mater*. **2010**, 177(1): 807-813.
- [108] Hong S Y, Im J, Palgunadi J. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents[J]. *Energy Environ Sci*. **2011**, 4(5): 1802-1806.
- [109] Wang C, Cui G, Luo X. Highly efficient and reversible SO₂ capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. *J Am Chem Soc*. **2011**, 133(31): 11916-11919.
- [110] Cui G, Wang C, Zheng J. Highly efficient SO₂ capture by dual functionalized ionic liquids through a combination of chemical and physical absorption[J]. *Chem Commun*. **2012**, 48(20): 2633-2635.
- [111] 游海兵. 浅析液化石油天然气脱硫技术[J]. *科技资讯*. **2011**(30): 64-64.
- [112] 李新建. 天然气湿法脱硫工艺[J]. *河南化工*. **2008**, 25(9): 8-10.
- [113] NomanHamour, AliBidarian, Sandall O . Simultaneous absorption of H₂S and CO₂ into aqueous methyldiethanolamine[J]. *Sep Sci*. **1987**, 22(2-3):27.
- [114] 朱利凯. 环丁甲砜基二乙醇胺水溶液处理酸性天然气工艺讨论[J]. *石油与天然气化工*. **1990**(4): 36-44.
- [115] Jou F Y, Mather A E. Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][PF₆][J]. *Int J Thermophys*. **2007**, 28(2): 490-495.

- [116] Jalili A H, RAHMATIROSTAMI, Mahboubeh. Solubility of H₂S in ionic liquids [bmim][PF₆], [bmim] [BF₄], and [bmim][Tf₂N][J]. *J Chem Thermodyn.* **2009**, 41(9): 1052-1055.
- [117] Huang K, Cai D N, Wu Y T. Thermodynamic validation of 1-alkyl-3-ethylimidazolium carboxylates as task : pecific ionic liquids for H₂S absorpton[J]. *AICHE J.* **2013**, 59(6): 2227-2235.
- [118] Huang K, Zhang X M, Xu Y. Protic ionic liquids for the selective absorption of H₂S from CO₂: Thermodynamic analysis[J]. *AICHE J.* **2015**, 60(12): 4232-4240.
- [119] Huang K, Cai D N, Chen Y L. Dual lewis base functionalization of ionic liquids for highly efficient and selective capture of H₂S[J]. *Chempluschem.* **2014**, 79(2): 241-249.
- [120] Chang S G, Liu D K. Removal of nitrogen and sulphur oxides from waste gas using a phosphorus/alkali emulsion[J]. *Nature.* **1990**, 343(6254): 151-153.
- [121] Pham E K, Chang S G. Removal of NO from flue gases by absorption to an iron(ii) thiochelatate complex and subsequent reduction to ammonia[J]. *Nature.* **1994**, 369(6476): 139-141.
- [122] 刘平, 杨灿. 烟气脱硝技术的研究现状[J]. *科技传播.* **2012**, (11): 193-194.
- [123] 李敬, 王振国, 陈楠. 燃煤电厂脱硝技术研究[J]. *内蒙古科技与经济.* **2011**(10): 109-110.
- [124] Broder T L, Silvester D S, Aldous L. Electrochemical oxidation of nitrite and the oxidation and reduction of NO₂ in the room temperature ionic liquid [C₂mim][NTf₂][J]. *J Phys Chem B.* **2007**, 111(27): 7778-7785.
- [125] Duan E, Guo B, Zhang D. Absorption of NO and NO₂ in caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids[J]. *J Air Waste Manag Assoc.* **2011**, 61(12): 1393-1397.
- [126] 1,3-Dimethylurea Tetrabutylphosphonium Bromide Ionic Liquids for NO Efficient and Reversible Capture[J]. *Energy Fuels.* **2016**, 30(1): 735-739.
- [127] Chen K, Shi G, Zhou X. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angew Chem.* **2016**, 55(46): 14364-14368.
- [128] Dutta N N, Patil G S. Developments in CO separation[J]. *Gas Sep Purif.* **1995**, 9(4): 277-283.
- [129] Hogendoorn J A, Swaaij W P M V, Versteeg G F. The absorption of carbon monoxide in COSORB solutions: absorption rate and capacity[J]. *Chem Eng J.* **1995**, 59(3): 243-252.

- [130] Dindi A, Noble R D, Yu J, Koval C A. Experimental and modeling studies of a parasitic binding mechanism in facilitated membrane transport[J]. *J Membr Sci.* **1992**, 66(1): 55-68.
- [131] Ohlin C A, Dyson P J, Laurenczy G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation[J]. *Chem Commun.* **2004**, 35(32): 1070-1071.
- [132] Kumean J, Kamps áPS, Tuma D, Maurer G. Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF₆] [J]. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 228-229(11): 207-211.
- [133] Kumean J, álvaro Pérez-Salado Kamps, Tuma D. Solubility of the single gases H₂, and CO in the ionic liquid [bmim][CH₃SO₄] [J]. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 260(1): 3-8.
- [134] Raeissi S, Florusse L J, Peters C J. Purification of flue gas by ionic liquids: Carbon monoxide capture in [bmim][Tf₂N] [J]. *AIChE J.* **2013**, 59(10): 3886-3891.
- [135] David O C, Zarca G, Gorri D, Urtiaga A, Ortiz I. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate[J]. *Sep Purif Technol.* **2012**, 97(36): 65-72.
- [136] Tao D J, Chen F F, Tian Z Q, Huang K, Mahurin S M, Jiang D E, Dai S. Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion-functionalized ionic liquids through c-site interactions[J]. *Angew Chem.* **2017**, 56(24): 7004-7004.
- [137] Ranu B C, Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmim]OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles.[J]. *Org Lett.* **2005**, 7(14): 3049-3052.
- [138] Ranu B C, Jana R. Ionic liquid as catalyst and reaction medium a simple, efficient and green procedure for knoevenagel condensation of aliphatic and aromatic carbonyl compounds using a task-specific basic ionic liquid[J]. *Eur J Org Chem.* **2006**, 4(16): 3767-3770.
- [139] Liu Y, Wang S S, Liu W. Transition-metal catalyzed carbon-carbon couplings mediated with functionalized ionic liquids, supported-ionic liquid phase, or ionic liquid media[J]. *Curr Org Chem.* **2009**, 13(13): 1322-1346.
- [140] Ranu B C, Adak L, Banerjee S. Ionic liquid promoted interrupted Feist-Benary reaction with high diastereoselectivity[J]. *Cheminform.* **2008**, 49(31): 4613-4617.
- [141] Liang S, Zhou Y, Liu H. Immobilized 1,1,3,3-tetramethylguanidine ionic liquids as the catalyst for synthesizing propylene glycol methyl ether[J]. *Catal Lett.* **2010**, 140(1-2): 49-54.

- [142] Tao D J, Ou Y F, Li Z M. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2013**, 52(48): 17111-17116.
- [143] Patil G S, Baruah S, Dutta NN. Facilitated transport of carbon monoxide: A review[J]. *Gas Sep Purif.* **1991**, 5(1): 2-8.
- [144] Koval CA, Noble R D, Way J D, Louie B, Reyes Z E, Bateman B R, Horn G M, Reed D L. ChemInform Abstract: Selective transport of gaseous carbon monoxide through liquid membranes using an iron(II) macrocyclic complex[J]. *Chem Informationsdienst.* **1985**, 16(34): 1147-1152.
- [145] Huang K, Zhang X M, Zhou L S, Tao D J, Fan J. Highly efficient and selective absorption of H₂S in phenolic ionic liquids: a cooperative result of anionic strong basicity and cationic hydrogen-bond donation[J]. *Chem Eng Sci.* **2017**, 173: 253-263.
- [146] Huang J Y, Fu A P, Li H L, Zhang S, Li H, Guo F N, Huai W B, Wang Z H. Density functional study of the mechanism of nitric oxide captured by [Emim][OTf] ionic liquids[J]. *Adv Mater Energy Sustainability Proc Int Conf.* **2017**: 156-162.
- [147] Yuan G, Zhang F, Geng J, Wu Y T. Highly efficient reversible adsorption of NO₂ in imidazole sulfonate room temperature ionic liquids[J]. *RSC Adv.* **2014**, 4(74): 39572-39575.
- [148] Yang R T. π -Complexation sorbents and applications. adsorbents: fundamentals and applications[J]. *John Wiley & Sons, Inc.* **2003**: 191-230.
- [149] Smith DR, Quinn JA. The facilitated transport of carbon monoxide through cuprous chloride solution[J]. *AIChE J.* **1980**, 26(1): 112-120.
- [150] Fry H C, Lucas H R, Sarjeant A A N, Karlin K D, Meyer G J. Carbon monoxide coordination and reversible photodissociation in copper(I) pyridylalkylamine compounds[J]. *Inorg Chem.* **2008**, 47(1): 241-256.
- [151] Fumino K, Wulf A, Ludwig R. The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys.* **2009**, 11(39): 8790-8794.
- [152] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: properties and applications[J]. *Chem Rev.* **2008**, 108(1): 206-37.
- [153] Greaves T L, Weerawardena A, Krodziewska I, Drummond C J. Protic ionic liquids: physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvents[J]. *J Phys Chem B.* **2008**, 112(3): 896-905.
- [154] Dr K F, Dipl Chem A W, Ralf L. Hydrogen bonding in protic ionic liquids: reminiscent of water[J]. *Angew Chem Int Ed.* **2009**, 48(17): 3184-3186.
- [155] Dong K, Zhang S, Wang J. ChemInform abstract: understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions[J]. *Chem Commun.* **2016**, 52(41): 6744-6764.
- [156] Hunt P A, Ashworth C R, Matthews R P. Hydrogen bonding in ionic liquids[J]. *Chem Soc Rev.* **2015**, 44(5): 1257-1288.

- [157] Jiang B, Tao W, Dou H, Sun Y, Xiao X, Zhang L, Yang N. A novel supported liquid membrane based on binary metal chloride deep eutectic solvents for ethylene/ethane separation[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2017**, 56(51): 15153-15162.
- [158] Rogers R D, Seddon K R. Chemistry: ionic liquids--solvents of the future[J]. *Science.* **2003**, 302(5646):792-793.
- [159] 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.
- [160] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications[J]. *Appl Catal A.* **2010**, 373(1-2):1-56.
- [161] Wang J, Song H, Li R, Li Z, Chen J. Olefin oligomerization via new and efficient Bronsted acidic ionic liquid catalyst systems[J]. *Chin J Catal.* **2018**, 39(6):1110-1120..
- [162] Babak K, Mina T, Maryam A, Fariboz M. Ionic liquids in asymmetric synthesis: an overall view from reaction media to supported ionic liquid catalysis[J]. *Chemcatchem.* **2018**, 10(15):3173-3205.
- [163] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc.* **2002**, 124(18):4974-4975.
- [164] Liu Z, Meng X, Zhang R, Xu C, Dong H, Hu Y. Reaction performance of isobutane alkylation catalyzed by a composite ionic liquid at a short contact time[J]. *AICHE J.* **2014**, 60(6):2244-2253.
- [165] Timofeeva MN, Panchenko VN, Matrosova MM, Andreev AS, Tsybulya SV, Gil A, Vicente MA. Factors affecting the catalytic performance of Zr,Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2014**, 53(35):13565-13574.
- [166] Liang S, Zhou Y, Liu H, Jiang T, Han B. Immobilized 1,1,3,3-Tetramethylguanidine Ionic Liquids as the Catalyst for Synthesizing Propylene Glycol Methyl Ether[J]. *Catal Lett.* **2010**, 140(1-2):49-54.
- [167] Chen S, Liu R, Li Y, Zhang R, Zhao C, Tang H, Qiao C, Zhang S. Relationship of basicity and hydrogen bond properties of ionic liquids with its catalytic performance: application to synthesis of propylene glycol methyl ether[J]. *Catal Commun.* **2017**, 96:69-73.
- [168] Timofeeva MN, Panchenko VN, Gil A, Chesalov YA, Sorokina TP, Likhobolov VA. Synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide over alumina-pillared clays[J]. *Appl Catal B-Environ.* **2011**, 102(3):433-440.
- [169] Zhang J, Cai Q, Zhao J, Zang S. Nano metal oxides as efficient catalysts for selective synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide[J]. *RSC Adv.* **2018**, 8(8): 4478-4482.

- [170] Timofeeva MN, Panchenko VN, Jun JW, Hasan Z, Kikhtyanin OV, Prosvirin ZP, Jhung SH. Effect of the acid-base properties of metal phosphate molecular sieves on the catalytic performances in synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide[J]. *Micropor Mesopor Mat.* **2013**, 165: 84-91.
- [171] Zhang X, Cui W, Han W, Zhang Y, Liu S, Mu W, Chang Y, Hu R. Synthesis of propylene glycol methyl ether over amine modified porous silica[J]. *React Kinet Catal Lett.* **2009**, 98(2): 349-353.
- [172] Jensen K F. Flow chemistry-Microreaction technology comes of age[J]. *AICHE J.* **2017**, 63(3): 858-869.
- [173] Song Y, Song J, Shang M, Xu W, Liu S, Wang B, Lu Q, Su Y. Hydrodynamics and mass transfer performance during the chemical oxidative polymerization of aniline in microreactors[J]. *Chem Eng J.* **2018**, 353: 769-780.
- [174] Ye C, Dang M, Yao C, Chen G, Yuan Q. Process analysis on CO₂ absorption by monoethanolamine solutions in microchannel reactors[J]. *Chem Eng J.* **2013**, 225 (3): 120-127.
- [175] Li C, Zhu C, Ma Y, Liu D, Gao X. Experimental study on volumetric mass transfer coefficient of CO₂ absorption into MEA aqueous solution in a rectangular microchannel reactor[J]. *Int J Heat Mass Tran.* **2014**, 78: 1055-1059.
- [176] Marques MPC, Fernandes P. Microfluidic devices: useful tools for bioprocess intensification[J]. *Molecules.* **2011**, 16(10): 8368-8401.
- [177] Zhao Y, Yao C, Chen G, Yuan Q. Highly efficient synthesis of cyclic carbonate with CO₂ catalyzed by ionic liquid in a microreactor[J]. *Green Chem.* **2013**, 15(2): 446-452.
- [178] Chen F F, Dong Y, Sang X Y, Zhou Y, Tao D J. Physico-chemical properties and CO₂ solubility of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids[J]. *Acta Phys Chim Sin.* **2016**, 32: 605-610.
- [179] Bothe D, Lojewski A, Warnecke H J. Computational analysis of an instantaneous chemical reaction in a T-microreactor[J]. *AICHE J.* **2010**, 56(6): 1405-1415.
- [180] Tao DJ, Lu XM, Lu JF, Huang K, Zhou Z, Wu YT. Noncorrosive ionic liquids composed of [HSO₄] as esterification catalysts[J]. *Chem Eng J.* **2011**, 171(3): 1333-1339.
- [181] Xie P, Wang K, Wang P, Xia Y, Luo G. Synthesizing bromobutyl rubber by a microreactor system[J]. *AICHE J.* **2017**, 63(3): 1002-1009.

[182] Tao DJ, Li ZM, Cheng Z, Hu N, Chen XS. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res.* **2012**, 51(50): 16263-16269.

[183] Zainol M M, Amin N A S, Asmadi M. Kinetics and thermodynamic analysis of levulinic acid esterification[J]. *Renewable Energy.* **2019**, 130: 547-557.

第 4 章 结论与展望

4.1 工作总结

由于 ILs 的独特性质，例如挥发性小、热稳定性高、高度的可设计性等等，利用 ILs 强化吸收 CO 以及醇解反应是一项具有很大潜力的应用。本文从解决常规离子液体粘度大、CO 溶解度低，以及丁基胺羧酸离子液体在常规反应器中反应速率慢的问题，找到了合理的策略。主要得到的总结和创新点如下：

(1) 设计合成了一种低粘度的质子型亚铜离子液体[Emim][CuCl₂]，大大提高了对 CO 的溶解度(0.118 mol/mol)。通过红外、拉曼谱图分析，结合理论计算推测了该质子型亚铜离子液体对 CO 的吸收机理。证明了离子液体中的质子对 Cu-Cl 键有一个相互作用，从而活化了 Cu⁺，能更好的吸收 CO。本章进一步证明了质子型离子液体对 CO 有很好的选择性。计算拟合了吸收的热力学函数值（包括 ΔH_{sol} 、 ΔG_{sol} 及 ΔS_{sol} ）。吸收后，该质子离子液体经过简单的敞口加热至 353.2 K 即可实现吸收剂的再生，且吸收剂重复吸收五次以上吸收性能无明显变化，且离子液体结构稳定。

(2) 设计合成了一类氨基羧酸离子液体，并结合微通道反应器，大大加快了环氧丙烷醇解的速率（20min 达到反应平衡）。优化了醇解反应在微通道中的反应条件。此外，建立了醇解反应的动力学模型，很好地描述微反应器中醇解反应的动力学行为。

4.2 展望

通过我们的工作可以发现，设计新型的功能化离子液体以及找到新的、高效的反应容器可以有效强化离子液体的应用效率。然而对于 CO 气体在离子液体中的吸收溶解度的问题依然有待进一步探究。

(1) 我们的工作是在室温环境下进行的，而实际烟道气中所排放的 CO 温度较高，冷却气体需要消耗大量的能量，降低了经济效益。该类质子化亚铜离子液体高温下吸收 CO 的性能仍有待考察。

(2) 目前研究的质子型离子液体只有单金属铜参与吸收, 根据配位化学理论, 还有多种金属能与 CO 络合, 因此多金属离子液体对 CO 的吸收性能可进一步考察。

(3) 微通道反应器已经被证明了可加快离子液体的作用效率, 因此, 在微通道中实现 CO 的快速吸收和进一步转化也值得研究。

个人简历

刘玉梅，女，中共党员，汉族，1994年3月26日生，江西赣州人。2016年6月本科毕业于江西师范大学材料化学专业。2016年9月至2019年6月在江西师范大学化学化工学院化学工程专业修读硕士研究生课程，主要从事离子液体过程强化的研究。2018年9月至2019年1月在清华大学化学工程重点实验室访学交流。硕士期间已有两篇文章投稿，待接收。参加了第四届全国离子液体会议。硕士期间于2017年获得“省政府奖学金”，一次获得江西省高校奖学金、两次获得校级奖学金。

致 谢

踩过时间的年轮，悄悄的、匆匆的，就要离开生活了 7 年的江西师大了，真的有太多不舍，有太多的回忆在这里。

首先要感谢伟大的母校的哺育和滋养。多年下来，每次外出回师大竟有回家的感觉，回来能看见师大校园内的欢声笑语，是那么的亲切，对于师大的那份归属感早已印烙在我的心中。此刻，是师大的午夜时分，在这个安静的时刻回想着关于你的点点滴滴是多么的幸福。永远记得 2012 年那个火热的夏天，刚加入到师大的怀抱的时候，横幅上写着的“今日你以师大为荣，明日师大以你为荣”的赠言，在师大的 7 年我都很以您为荣，未来未可知，但我会永远怀着一颗赤子之心往前走，希望不负了您的一番庇护。

本论文是在我的硕士生导师陶端健教授的指导写完成的，在三年的学习和生活中，感谢陶老师对我的教诲和鞭策，让我的科研素养得到了充分的积累、心智快速的成长，陶老师的高标准、严要求的工作作风为我们营造了一个积极向上的科研氛围。再次感谢陶老师对我们时而年少无知时犯下的错的包容和一再给予的机会！

衷心的感谢江西省无机膜材料工程中心（现为材料学院）的陈祥树老师曾为我们提供的优越的科研平台，感谢杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜老师在读研期间给予的支持和帮助。感谢江西师范大学的王超莉、彭以元、丁邱平、张振民、雍苗、黄海、桑晓燕等老师在日常生活中给我提供的帮助。感谢分析测试中心的李金江、周言、朱咏梅、袁建军等老师的帮助。

感谢三年来给予我帮助的实验室所有同学，感谢你们学习上给的指点，生活上的照顾，这三年因为有你们才精彩。在此特别感谢陈凤凤、董艳、许姝三位师姐、曹志军师兄在学习前期给予的指导；感谢曲峰、龚文强两位师弟在科研需要时给予的帮助；感谢黄美玲同学的陪伴，你灿烂的笑容是长在我心中的太阳，时常点亮我内心的光亮；感谢苗龙飞、于颖、赖华盛三位同学从本科到硕士期间的 7 年的陪伴和照顾，有你们的师大才更加备感亲切和温馨；感谢同专业的王丽英、王亚斌、杨德帅、熊禄祥，五个人的课堂别有一番滋味，青春不老、我们能否不散？感谢李君发同学、万强同学曾经的相知相识。

特别感谢我的父母对我爱，给我温馨的家，在我生活不如意的时候给我最大的支持，是你们的期许让我坚强，是你们的爱让我充实；感谢哥哥从小对我的引领，大不了的你却一直是我指路明灯，是你对我辩证的态度让我时刻提醒自己。感谢所有的亲人们、朋友们在我的成长道路上留下的或深或浅的斑驳，愿大家一切安好！

刘玉梅
2019年5月
于芳荫楼

在读期间发表的论文（著）及科研情况

1. **Yu-Mei Liu**, Zi-Qi Tian, Feng Qu, Yan Zhou, Xian-Lu Wu, Duan-Jian Tao*. Significant Improvements in CO Capture by Cuprous-based Protic Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, under review.
2. **Yu-Mei Liu**, Wen-Qiang Gong, Fu-Jian Liu,* Kuan Huang, and Duan-Jian Tao*. A T-Microreactor System for Intensified Synthesis of 1-Methoxy-2-Propanol Catalyzed by Tetrabutylammonium Butyrate Ionic Liquid. *Green Energy & Environment*. 2019, response reviewer.