

分类号: _____

密级: _____

学校代码: _____ 10414 _____

学号: 402017160010



江西师范大学

硕士研究生学位论文

功能化离子液体吸收与转化一氧化碳、
二氧化硫研究

**Functionalized Ionic Liquids for Absorption and
Conversion of Carbon Monoxide and Sulfur Dioxide**

曲峰

院 所: 化学化工学院 导师姓名: 陶端健

专业学位类别: 工程专业 专业领域: 化学工程

二〇二〇年六月

摘 要

近年来, 工业源排放大量含有二氧化硫(SO₂)和一氧化碳(CO)的废气, 对社会经济发展和人类健康产生重大威胁。另一方面, CO 是一种重要的 C1 化工原料, 发展高效的 CO 高效转化技术同样具有重要意义。作为绿色化学的典型代表, 离子液体(ILs)具有可设计性、低挥发性、出色的溶剂能力等独特性质, 有望作为捕集 SO₂ 和 CO 等气体的高效吸收剂。然而, 目前离子液体吸收 SO₂ 和 CO 仍然存在两大问题有待解决: 1、CO 气体具有较高的分子键能, 离子液体对其作用力较弱, 导致 CO 吸收量有限; 2、离子液体吸收 SO₂ 后粘度增大影响 SO₂ 吸收速率, SO₂ 和 CO₂ 的吸收选择性也较低。为克服上述问题, 本论文设计合成了两类功能化离子液体, 通过精细调控离子液体的阴离子结构, 达到了高温吸收 CO 及高效羰基转化, 实现了快速和高选择性吸收分离 SO₂/CO₂, 具体研究内容如下:

一、设计合成了双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂, 在温度 80 °C 和压力 1 bar 下, [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 对 CO 的吸收量高达 0.078 mol mol⁻¹。高分辨质谱和拉曼光谱表征结果表明, 加入氯化锌后, 双金属复合离子液体 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 中的阴离子主要为 ZnCl₃⁻, 亚铜离子与氯离子之间的作用力被削弱, 使得亚铜离子的配位数增加, 进而增强了亚铜离子与 CO 之间的相互作用力, 从而实现了高温下该离子液体高效吸收 CO, 并具有良好的循环使用性能, 循环 12 次的吸收性能无明显下降。其次, 利用双金属复合离子液体 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 既当吸收剂又当助催化剂, 在温度 100 °C 和 1 bar 压力的温和条件下, 实现了碘苯、二乙胺和 CO 的高效氨基羰基化反应, 目标产物的产率高达 97%。

二、设计合成了水杨酸阴离子功能化离子液体, 利用水杨酸阴离子的酚羟基和羧基选择性辨识吸收 SO₂ 分子, 在温度 20 °C 和压力 1 bar 条件下, SO₂ 的吸收量达到 3.58 mol mol⁻¹, CO₂ 的吸收量仅为 0.05 mol mol⁻¹, SO₂/CO₂ 吸收选择性高达 111, 同时离子液体吸收 SO₂ 后的粘度剧烈下降, 实现了快速和高选择性吸收 SO₂。高分辨质谱、红外光谱和核磁共振表征结果表明, 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收 SO₂ 后, 破坏了水杨酸阴离子分子间的缔合氢键, 使得吸收体系粘度剧烈降低, 保证了 SO₂ 的快速吸收, 吸收平衡时间仅为 5 min。

关键词: 离子液体; 气体吸收; 一氧化碳; 二氧化硫; 羰基化

Abstract

In recent years, a large number of exhaust gases containing sulfur dioxide (SO₂) and carbon monoxide (CO) are emitted from industrial sources, which attitude a major threat to social and economic development and human health. On the other hand, CO is an important C1 chemical raw material. It is also of great significance to develop efficient CO conversion technology. As a typical representative of green chemistry, ionic liquids (ILs) have unique properties, such as designability, low volatility, excellent solvent capacity, etc., which are expected to be used as efficient absorbents to capture SO₂ and CO and other gases. However, at present, there are still two major problems to be solved in the absorption of SO₂ and CO by ILs: 1. CO gas has a high molecular bond energy, and IL has a weak force on it, resulting in a limited amount of CO absorption; 2. The increase of viscosity of ILs after absorption of SO₂ affects the absorption rate of SO₂, and the absorption selectivity of SO₂ and CO₂ is also inefficient. In order to resolve the above problems, two kinds of functional ILs are designed and synthesized in this thesis. Through excellent control of the anion structure of ILs, high-temperature absorption of CO and efficient carbonyl conversion are achieved, and fast and highly selective absorption and separation of SO₂/CO₂ are realized. The detail research contents are as follows:

Firstly, bimetal IL [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ was designed and synthesized. At 80 °C and 1 bar, the absorption of CO by [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ was as high as 0.078 mol mol⁻¹. The results of high-resolution mass spectrometry and Raman spectroscopy show that the anions in bimetal IL [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ are mainly ZnCl₃⁻, leading the interaction between cuprous ion and chloride ion weak, make the coordination number of cuprous ion is increased, and the interaction between cuprous ion and CO is strengthened, so that the IL can effectively absorption of CO at high temperature. Furthermore, the bimetal IL also show good recycling performance, the absorption performance has no obvious declined after 12 cycles. Secondly, bimetallic IL [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ can also be used as both absorbent and catalyst, the high-

efficiency amino-carbonylation of iodobenzene, diethylamine and CO was realized at 100 °C and 1 bar, and the yield of the major product reached 97%.

Secondly, a functional IL of salicylic acid anion was designed and synthesized. The SO₂ molecules were selectively identified and absorbed by the phenolic hydroxyl and carboxyl groups of salicylic acid anion. Under the condition of 20 °C and 1 bar, the absorption of SO₂ was 3.58 mol mol⁻¹, and the absorption of CO₂ was only 0.05 mol mol⁻¹, making the absorption selectivity of SO₂/CO₂ up to 111. At the same time, the viscosity of the IL decreased dramatically after absorption of SO₂, making the absorption of SO₂ fast and highly selective. The results of high-resolution mass spectrometry, infrared spectrum and nuclear magnetic resonance showed that the absorption of SO₂ destroyed the association hydrogen bond between the molecules of salicylic acid anion, making the viscosity of IL in the absorption system sharply reduced, ensures the rapid absorption of SO₂, and the absorption equilibrium time is only 5 min.

Key words: Ionic liquids; gas absorption, carbon monoxide; sulfur dioxide; Carbonylation;

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 一氧化碳捕集的研究意义与传统吸收分离方法.....	1
1.2.1 一氧化碳结构特点.....	2
1.2.2 一氧化碳的捕集方法.....	2
1.3 二氧化硫捕集的研究意义与传统吸收分离方法.....	3
1.3.1 二氧化硫捕集的研究意义.....	3
1.3.2 传统脱硫方法.....	4
1.3.3 低温法分离二氧化硫.....	4
1.3.4 膜分离二氧化硫.....	5
1.4 离子液体.....	5
1.4.1 离子液体的定义与特点.....	5
1.4.2 离子液体的应用.....	5
1.5 离子液体吸收一氧化碳研究现状.....	5
1.5.1 离子液体吸收一氧化碳.....	5
1.5.2 设计合成离子液体吸收一氧化碳研究进展.....	6
1.6 离子液体吸收二氧化硫研究现状.....	8
1.7 本论文的研究目的、意义和主要内容.....	12
第 2 章 双金属复合离子液体高温吸收一氧化碳研究.....	14
2.1 前言.....	14
2.2 实验部分.....	15
2.2.1 实验试剂和仪器.....	15
2.2.2 设计合成离子液体.....	15
2.2.3 一氧化碳吸收实验.....	16
2.3 实验结果与讨论.....	18

2.3.1 双金属复合离子液体的密度与粘度性质.....	18
2.3.2 不同金属氯盐对离子液体吸收一氧化碳的影响	20
2.3.3 氯化锌的加入量对离子液体吸收一氧化碳的影响	21
2.3.4 本工作的一氧化碳吸收值与文献对比	23
2.3.5 双金属复合离子液体的循环性能测试	24
2.3.6 高温吸收一氧化碳机理探究.....	26
2.4 本章小结	31
第 3 章 双金属复合离子液体催化转化一氧化碳研究.....	32
3.1 前言	32
3.2 实验部分	33
3.2.1 实验试剂和仪器	33
3.3 实验结果与讨论.....	33
3.3.1 一氧化碳羰基转化	33
3.3.2 反应底物拓展.....	35
3.4 本章小结	36
第 4 章 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收二氧化硫研究	38
4.1 前言	38
4.2 实验部分	39
4.2.1 实验试剂和仪器	39
4.2.2 水杨酸阴离子功能化离子液体的合成与表征	39
4.2.3 二氧化硫吸收实验	41
4.3 实验结果与讨论.....	41
4.3.1 水杨酸阴离子功能化离子液体的吸收速率曲线	41
4.3.2 水杨酸阴离子功能化离子液体循环稳定性考察	43
4.3.3 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收选择性研究	44
4.3.4 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收二氧化硫机理探究.....	45
4.4 本章小结	49
结论与展望.....	50
参考文献.....	52
在读期间公开发表论文（著）及科研情况.....	65
致谢	66

第 1 章 绪 论

1.1 引言

近年来,随着科技的进步,工业得到了迅速的发展,能源的需求也在不断上涨,在工业生产中,化石燃料的大量使用,使得大气中的二氧化硫(SO_2)、一氧化碳(CO)等有害气体含量不断增加。工业中每年会产生数以百万吨的二氧化硫、一氧化碳,这些有害气体的排放对我们赖以生存的自然环境和人类身体健康造成了极其严重的影响,例如酸雨导致建筑腐蚀和土壤酸化。有害气体的排放造成的危害使越来越多,研究者开始关注如何捕集排放的工业废气,实现废气的捕集与再利用,一方面可以解决废气带来的大气污染,另一方面还进行再次利用,也解决化工原料的缺乏。因此,设计合成一种吸收高效,循环性能好,回收方便的吸收剂用于工业废气捕集至关重要。

1.2 一氧化碳捕集的研究意义与传统吸收分离方法

一氧化碳(CO)在我们生活中充当着两面的角色,一方面, CO 是一种剧毒气体,一氧化碳与人的血红蛋白结合的作用力非常强,会导致人体中毒,同时在工业中,一氧化碳也是导致催化剂中毒的重要原因之一,但另一方面,一氧化碳又是重要的 C1 化学资源,在工业生产中具有重要的价值。在一氧化碳会导致人体中毒和催化剂中毒这一方面,除去一氧化碳显得尤为重要,所以研究如何去除一氧化碳以防止对人或者催化剂造成的毒害具有重要的意义。 CO 同时作为一种重要的 C1 资源,在大量的工业尾气中气中存在不同浓度的一氧化碳,钢厂炉气、高炉气、炭黑尾气,电石炉气等,这些一氧化碳经过纯化后,可以转化成许多高附加值的产品如醇,醛,酸和酯等,但这对一氧化碳分离纯化就有着比较高的要求。因此发展一种高效节能的 CO 分离与脱除技术,从而满足含 CO 从工业气体中进行的分离、净化和提纯需求具有重要的工业价值、环保价值和科学价值。

1.2.1 一氧化碳结构特点

在一氧化碳分子中，碳原子中 p 轨道上的两个价电子进入到氧原子的 p 轨道上与两个单电子分别配对成键，同时形成两个 π 键；氧的 p 轨道的一对孤电子填充到碳的 p 轨道，形成一个配键。CO 作为键能最强的双原子分子^[1]，总共有十个价电子，碳原子和氧原子中均有 2s 和 2p 价键轨道，即 $C_{2s^2 2p^4}$ 和 $O_{2s^2 2p^4}$ 基态 CO 分子的价层电子组态为 $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$ ，CO 分子轨道能级图如 1-1 所示。CO 作为一个 π 酸配体^[2]，一方面可以提供 3 σ 电子与金属配位络合形成配位键^[3]，另一方面 2 π 轨道可以接受金属 d 轨道的电子形成反馈 π 键^[4]。由上两种作用方式得知，CO 分子活化的有效途径是采用络合或者采用适当的方式输入电子。了解 CO 的基本结构是研究其基本性质的前提，正是由于 CO 分子中原子的成键方式以及分子结构，决定了 CO 活化的两种方式。

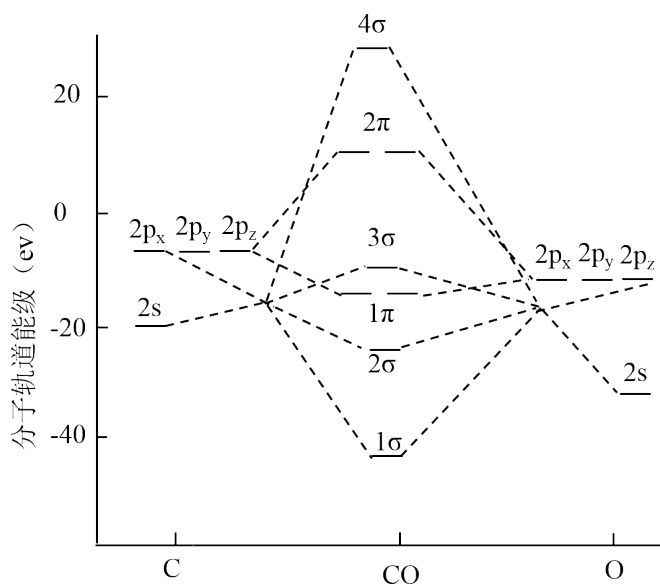


图 1-1 一氧化碳的分子轨道能级图

1.2.2 一氧化碳的捕集方法

目前工业中用于 CO 处理方法有两个：一是通过贵金属催化氧化使其形成 CO_2 ，但是这种方法一定程度加重了 CO_2 的排放，会使得温室效应更加剧烈，同时也是对一氧化碳资源的极度浪费。二是通过铜氨溶液吸收法，Cosorb 法进行分离回收，但目前仍然存在一些无法解决的缺陷。

(1) 铜氨溶液法是利用利用氯化亚铜和氯化铵的氨水溶液形成的铜络合物，

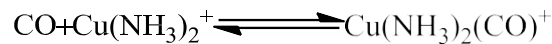


图 1-2 铜氨溶液吸收CO 的机理

如图 1-2 所示,对 CO 进行络合吸收,然后经过减压分离得到高纯度的 CO。虽然这种方法吸 CO 的吸收量很高,工艺成熟,在早期的一氧化碳分离中有着广泛的应用,但也存在着明显的缺点,吸收剂很不稳定,亚铜离子在含水的环境中非常容易发生歧化反应生成铜单质和二价铜,从而失去对一氧化碳的作用,所以循环使用性能不佳,同时在歧化过程中容易堵塞管道。

(2) Cosorb 法的分离过程如图 1-3 所示:采用双金属络合物作为吸收剂,利用四氯化铜铝-甲苯结合形成的络合物液体作为吸收剂对 CO 进行分离纯化。Cosorb 法是一种能在常温常压下对 CO 进行高效分离的成熟工艺。由于这种工艺跟铜氨液法存在类似的缺点,也就是吸收剂极其不稳定,在遇到微量水后就会变质结块,并且会对设备造成严重腐蚀,因此开展新型的 CO 分离纯化吸收剂具有重要意义。近年来,离子液体已经作为一种具有潜力的绿色溶剂,对 CO 的捕集分离纯化研究有了一定的进展。

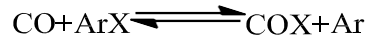


图 1-3 Cosorb 法吸收 CO 的机理

(其中 Ar 代表 Cu(I)-AlCl₃ 络合物,并且溶解在苯或者甲苯等溶剂中)

1.3 二氧化硫捕集的研究意义与传统吸收分离方法

1.3.1 二氧化硫捕集的研究意义

SO₂ 排放是大气污染的重要来源。当化石燃料燃烧时,会产生二氧化硫。如果将含有二氧化硫的工业废气排放到大气中,会导致雨水酸化,造成严重的环境问题。另外,SO₂ 排放会导致光化学烟雾的形成,这对人类的健康有非常大的影响。如果在实际生产过程中有选择地可逆吸收 SO₂,减少二氧化硫的排放,将会对我们共同的生存环境和人类的身体健康有着重要的意义。

1.3.2 传统脱硫方法

传统的脱硫方法主要包含以下几种方法:

1. 湿法脱硫技术

湿法脱硫技术是一种利用二氧化硫与熟石灰反应生成石膏的工艺方法,这种方法存在的最大缺点是二氧化硫虽然被捕捉集中,但产生的石膏大部分无法被使用,无法产生价值,同时在生产工艺中石膏会凝结在设备和管道上,导致设备老化管道堵塞,会对设备和管道造成极大损害。

2. 双碱法烟气脱硫

双碱法脱硫技术是一种在湿法脱硫的基础上,为了解决石灰石—石灰法容易结垢的缺点而发展起来的。钠钙双碱法选用的吸收剂是可溶的碱性清液(主要为NaOH),再用石灰乳或石灰作为再生剂对吸收液进行再生,二氧化硫烟气进入脱硫塔之后,与内部的氢氧化钠溶液形成的雾状液滴混合,烟气中的二氧化硫与液滴中的氢氧化钠反应生成亚硫酸钠和亚硫酸氢钠,随后反应后的雾状混合气从脱硫塔进入到具有石灰溶液的再生曝气搅拌池中进行再生。双碱法不会有结垢的情况出现,从而浆液不会在管道中堵塞,从吸收速度上看,钠盐要快于钙盐,因此其液气比要求更低,这能够降低能耗。但是双碱法的缺点是耗水量大,排放大量粉尘白烟的同时带走大量余热,造成能源浪费,此外其原料钠碱生产成本高,经济型不佳。

3. 氨法脱硫

氨法脱硫是一种通过氨水或者是液氨吸收分离二氧化硫的方法,技术上并没有太大问题,而且产生的硫酸铵直接可以作为化肥,具有较高的使用价值。

1.3.3 低温法分离二氧化硫

二氧化硫的液化温度相比于其他气体要高得多,在分离过程中,将气体进行冷却,升温过程中低沸点的气体会先被分离出来,最后留下二氧化硫,在这种方法中,一般会先对气体进行粗分,然后在进行精分,可以得到较高的纯度气体。

1.3.4 膜分离二氧化硫

通过制备对不同气体具有不同作用力的微孔膜,使得某种废气中的部分气体可以优先通过,被背离的气体被阻挡,通过控制压力,使得膜上的微孔仅允许废气一侧的二氧化硫气体分子穿过微孔的另一侧,从而达到分离目标,由于二氧化硫具有酸性且容易遇水结合并氧化形成硫酸,目前该方法的运用并不是很广泛。

1.4 离子液体

1.4.1 离子液体的定义与特点

离子液体(IL)被定义为在室温(RT)或100 °C以下熔化的盐,由于其独特的特性,例如低蒸气压,宽液体范围,良好的电导率,较好的热稳定性和化学性质稳定以及电化学窗口较大^[5-7]。

1.4.2 离子液体的应用

离子液体不仅仅具有很多优异性能,同时还具有高度可设计性,研究者可以根据特定任务设计合成具有指定功能的离子液体,这些特点使得离子液体在众多领域有着广泛的运用。催化^[8-19],萃取^[20-24],电池材料^[25-33],新型功能材料^[34-41],润滑^[42-45],微流体^[46-55],推进剂^[56-61]和传感器领域^[62-66]。

与此同时,在气体分离领域,离子液体也有着巨大应用价值,早些年,离子液体被广泛应用于吸收分离二氧化碳^[67-78],二氧化硫^[79-88],硫化氢^[89-98],这些年,通过研究发现,离子液体对氮氧化物^[99-101],氯化氢^[102-108],氨气^[109-113]同样具有优异的吸收分离性能。

1.5 离子液体吸收一氧化碳研究现状

1.5.1 离子液体吸收一氧化碳

离子液体在运用于一氧化碳领域初期,主要集中在测试一氧化碳气体在离子液体中的溶解度上,溶解度虽然低,但通过分析不同类型离子液体吸收容量特点,为后期的设计离子液体吸收一氧化碳打下了良好的理论基础。

2004年,Laurenczy^[114]课题组首次利用¹³C NMR光谱技术系统性的研究了

CO 在 37 种 ILs 和传统有机溶剂里的溶解度, 其中 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐 ([Bmim][Tf₂N]) 在 1 bar 下可以达到到了 1.25×10^{-3} mol/mol 的吸收量。同时他们还测定了在不同离子液体中的吸收时的亨利系数, 从结果得出一氧化碳主要通过物理溶剂的方式被离子液体吸收。

随后, Peters^[115]进一步研究了[Bmim][Tf₂N]在高温高压下的溶解度, 同时还研究了 CO 混合气的分离性能, 他通过实验发现在相同条件下, CO₂、H₂、CO 和 CH₄ 在[Bmim][Tf₂N]中的吸收容量顺序依次为: CO₂>CH₄>CO>H₂, 这表明[Bmim][Tf₂N]在分离 CO/H₂ 混合气体中具有一定的应用前景。该工作对一氧化碳的分离纯化具有重大的指导意义。然而吸收剂对 CO 进行化学吸收, 发生化学反应, 也是 CO 活化的一种方式, 而吸收的 CO 在一定程度上已经被活化, 进而可以发生羰基化反应转化为高附加值产品。

Maurer 课题组也在离子液体吸收一氧化碳领域做了大量工作, 先后报道了 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF₆])^[116]、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐 ([Bmim][MeSO₄])^[117]和 1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐 ([Hmim][Tf₂N])^[118]在 293~373 K 和 14~100 bar 时吸收 CO 性能。他们的研究表明, 这三种离子液体通过物理作用溶解 CO, 其溶解行为可用扩展型亨利定律进行关联, 并利用亨利系数计算了溶解过程的热力学性质, 这为开发 ILs 吸收 CO 工艺提供了理论基础。在此研究的基础上, 基于离子液体还拥有几乎没有蒸汽压, 稳定性好等优点, IUPAC 将[Hmim][Tf₂N]作为标准气体吸收剂来开展常规 ILs 吸收气体的研究工作, 从而更加准确获得常规 ILs 热力学性质^[119]。

在传统的吸收方法一价铜对一氧化碳具有较强的作用力的启发下, Urriaga^[120, 121]设计合成了双金属复合离子液体中 CuCl/[Hmim][Cl], 并测定了离子液体对一氧化碳的溶解度, 最后吸收量在 298.2 K 和 1 bar 下高达了 0.02 mol mol⁻¹, 可以认为吸收剂对 CO 的相互作用相对于传统的离子液体要强。

1.5.2 设计合成离子液体吸收一氧化碳研究进展

在前人的基础上, 2017 年, Tao 等创新性地设计合成了碳负离子功能化离子液体^[122], 结构如图 1-4, 该设计利用碳负离子的超强亲核性, 使得碳位点与 CO 发生较强的化学作用。实验结果都表明我们设计的这种碳负离子液体可以高效的吸收 CO, 在 25 °C 和 1 bar 下吸收量高达 0.046 mol mol⁻¹。

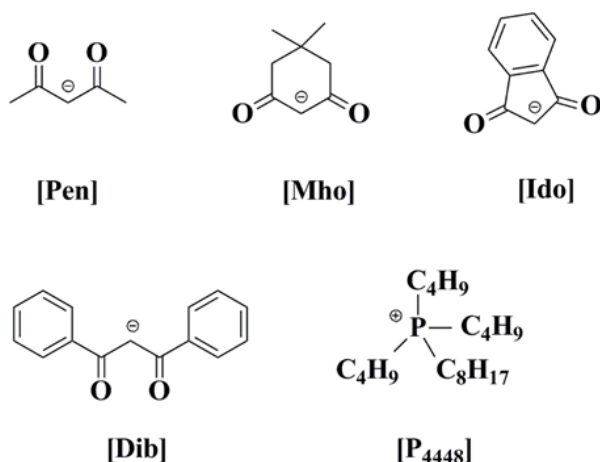


图 1-4 碳负离子液体阴阳离子的结构

同时 Tao 还通过红外结合理论计算推测了碳负离子液体吸收一氧化碳的过程。推测可能的集合过程如图 1-5, CO 与 [Pen] 阴离子上的碳位点作用形成三羰基化合物的结构

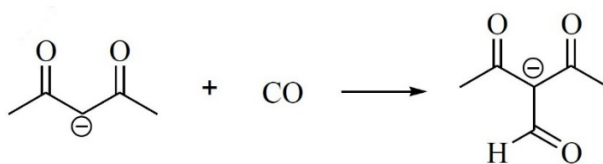


图 1-5 碳负离子液体与一氧化碳结合过程

Haynes 课题组^[123]最近通过原位高压红外光谱研究发现 CO 与 Cu^+ 存在可逆络合反应, 离子液体能够与一价铜盐形成金属离子液体, 因此研究者们开发了 ILs/ Cu(I) 盐体系用于高效吸收分离 CO。ILs/ Cu(I) 盐体系通常由 ILs 与 Cu(I) 盐 (二者含相同阴离子) 以不同比例混合得到。由于 CO 与 Cu^+ 存在较强的配位作用^[15], 且 ILs 对 Cu(I) 盐具有高溶解能力, 所以采用 ILs/ Cu(I) 盐体系吸收分离 CO 已逐渐成为研究领域的重点, 研究发现 ILs/ Cu(I) 盐体系吸收 CO 性能与 ILs 种类有关。

在 2019 年, ILs/ Cu(I) 盐体系的研究工作中, Tao^[124] 等合成了质子型的铜盐金属离子液体, 相对于之前的离子液体吸收一氧化碳, 在吸收容量方面又有了重大突破, 设计合成的 $[\text{RimH}][\text{CuCl}_2]$, 利用质子氢削弱铜氯之间的相互作用, 使得离子液体中一价铜对一氧化碳的作用力得到增强, 吸收容量大大提高, 达到了 $0.157 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$

与此同时，吴等^[125]也设计合成一价铜基金属离子液体[TMA][CuCl₂];这种离子液体在一氧化碳的平衡压力逐渐升高的过程中，在特定压力下突然发生相变，吸收容量急剧增加，在高压下可以达到 0.96 mol/mol，研究结果通过红外证实，铜与一氧化碳的结合存在三种方式，三种结合方式的红外出峰位置不同，这对铜基离子液体对一氧化碳的吸收研究更加深入了一步。

目前的离子液体捕集一氧化碳已经发展到了一定的水平，具有了一定的基础，但距离实际工业运用还有一段距离，实际排放的气体在排出时的温度比较高，因此设计合成一种在高温下具有优异吸收性能的离子液体非常有必要。

1.6 离子液体吸收二氧化硫研究现状

2004 年，Wu 等^[126]第一次将四甲基胍乳酸离子液体运用于二氧化硫的吸收分离，发现[TMG]L 对烟气有效吸收率高，吸收过程如图 1-6。并且吸收的 SO₂ 可以通过真空可逆地解吸加热，IL 可以重复使用。这种方法展现出了巨大的应用价值，例如去除含 SO₂ 气体混合物的 SO₂ 分离污染物。时至今日，离子液体在二氧化硫的吸收领域取得了很大的进展。

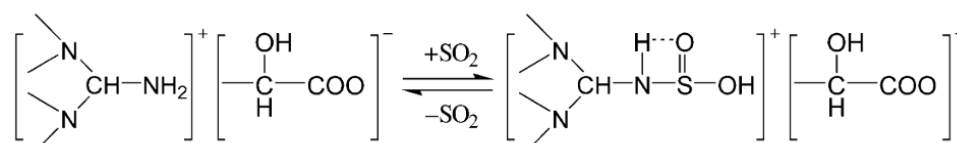
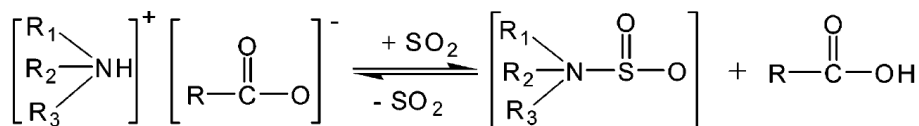


图 1-6 [TMG]L 与二氧化硫结合过程

后来，Joan F. Brennecke^[127]受到前面工作的启发，系统测定二氧化硫（SO₂）在离子液体 1-N-己基-3-甲基咪唑双（三氟甲基磺酰基）酰亚胺（[hmim][Tf₂N]）和 1-N-己基-3-甲基吡啶双（三氟甲基磺酰基）中，在 25 至 60 °C 的温度和最高 4 bar 的压力的溶解度，研究发现酰亚胺（[hmpy][Tf₂N]）可以通过简单的物理吸收而将大量（高达 85 mol%）的 SO₂ 溶解在离子液体中。

2007 年，Xing Mei Lu 等^[128]合成并表征了一系列羟基铵离子液体（ILs），并确定了 SO₂ 在这些合成的 ILs 中的溶解度。发现 SO₂ 在乳酸三（2-羟乙基）铵中的溶解度为 0.4957 mol mol⁻¹，并且吸收量会随着温度升高而急剧降低。发现了二氧化硫在这类吸收和解吸实际上是可逆的，吸收过程如图 1-7。



R_1, R_2, R_3 : H or OH-CH₂-CH₂- or OH-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-

R: H, CH₃ and CH₃-CH(OH)-

图 1-7 ILs 与 SO₂ 结合过程

2008 年, Haoran Li^[129]通过量子化学计算 (QM) 研究二氧化硫 (SO₂) 或二氧化碳 (CO₂) 分子与 1,1,3,3-四甲基胍 (TMG) 乳酸 (LAC) (TMGL) 阴阳离子间的相互作用, 结合计算结果发现离子液体与 CO₂ 的相互作用比与 SO₂ 的相互作用弱。

2011 年, Jianmin Zhang^[84]合成了三种基于胍盐的苯酚离子液体, 并分别研究了它们对二氧化硫的吸收性能和解吸效果。SO₂ 与 GBILs 在 40 °C 的饱和摩尔比时从 2.24 到 3.16 不等, 吸收率高。发现吸收机理可能是 SO₂ 与阳离子上的 -NH₂ 基团反应如图 1-8, 然后形成一个新的 -SO₂H 基团。同时发现 GBIL 可以通过物理和化学相互作用吸收 SO₂, 而物理吸收在提升吸收容量方面确实起着重要作用。

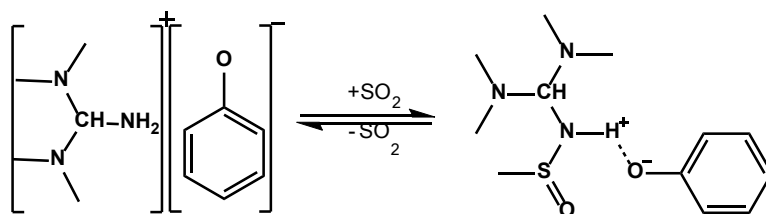


图 1-8 作用机理图

2013 年, 崔国凯^[130]创新型地开发了一种在阴离子上添加相互作用位点以增强吸收能力和降低吸收焓的方法, 合成的离子液体结构如图 1-9。不含卤素的 ILs 相比, 几种含卤素的阴离子官能化 ILs 既显示出增强的容量, 又更易于解吸, 从而产生了高效且优异的可逆 SO₂ 捕获效果。

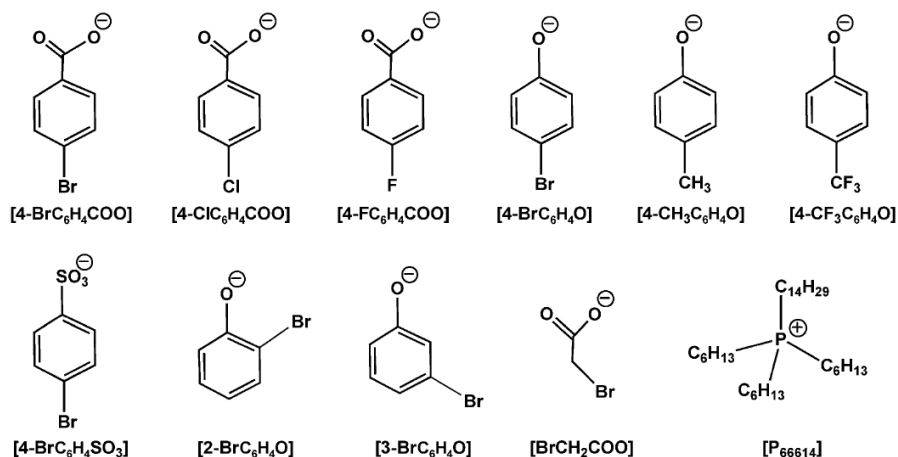


图 1-9 离子液体结构

同年,王丛敏^[131]提出了通过调节 IL 中相互作用位点的电负性来改善 SO₂ 捕获的策略。合成的两种类型的咪唑鎓离子液体包含较少的负电性硫或碳位,用于捕获 SO₂, 它们具有极高的可用容量, 快速的吸收速率和出色的可逆性。

2015 年, Xionghui Wei^[86]制备了一系列的乙二醛-锂盐离子液体, 结构如图 1-10, 并将其用于二氧化硫的吸收。在 Li⁺和甘醇二甲醚之间形成的准氮杂冠状醚可有效减少溶剂挥发, 并具有出色的 SO₂ 吸收能力。

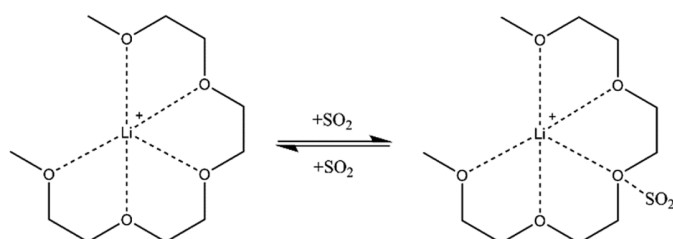


图 1-10 [Li-tetraglyme]⁺离子液体结构及吸收二氧化硫前后结构变化

2017 年,王丛敏^[132]通过计算机辅助设计, 调节吸收焓以及改进 ILs 改善 SO₂ 捕获, 通过计算机辅助筛选设计咪唑基离子液体 (图 1-11), 通过实验验证了计算机计算出的咪唑基阴离子与 CN-咪唑基阴离子与 SO₂ 相互作用容量位点多, 如图, 但 CO₂ 容量位点低。从而达到了高选择性的效果。

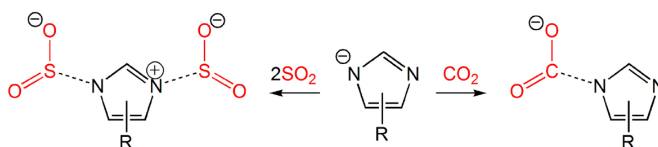


图 1-11 离子液体对二氧化碳二氧化硫的吸收机理

2018 年, 吴有庭^[133]首次展示了一种创新的战略, 可将 SO_2 捕获并固定在双醚功能化质子离子液体 (PIL) 中的环亚硫酸盐上。这些双醚官能化的 PIL 表现出低粘度和出色的 SO_2 负载能力 (在 1.0 bar 下每摩尔 IL 高达 6.12 mol SO_2 和每克 IL 高达 1.34 g SO_2), 一分子的离子液体中存在 6 个位点, 如图 1-12, 这种离子液体在吸收的同时还对二氧化硫进行原位转化。该工作将离子液体吸收二氧化硫推向了一个新的台阶。

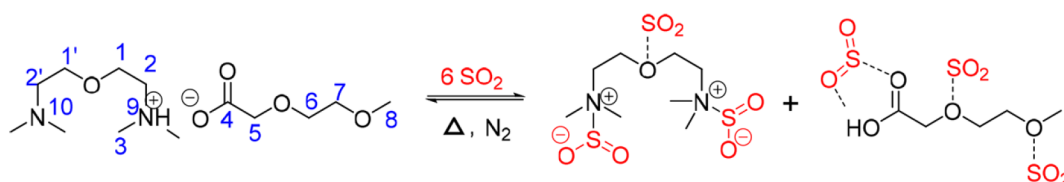


图 1-12 离子液体的结合位点

2019 年, 新型的离子液体深度共晶溶剂 (DES) 开始应用于二氧化硫的吸收中, Tantai^[134]实施了一种有效的预组织策略来设计 DES, 合成了几种 (结构如图 1-13) 具有预组织的多酰亚胺作为氢键供体的新型 DES, 结果表明, 所研究的 DES 具有较高的 SO_2 吸收能力。在 1 个大气压和 0.02 个大气压下, 在 293.15 K 时, 亚乙基脲 (EU) / 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐 (BmimCl) (1:2) 分别达到 1.18 和 0.25 g SO_2 /g DESs。同时 DESs 吸收剂可以在温和条件下轻松再生, 并且在连续几个吸收-解吸循环后吸收容量几乎保持不变。

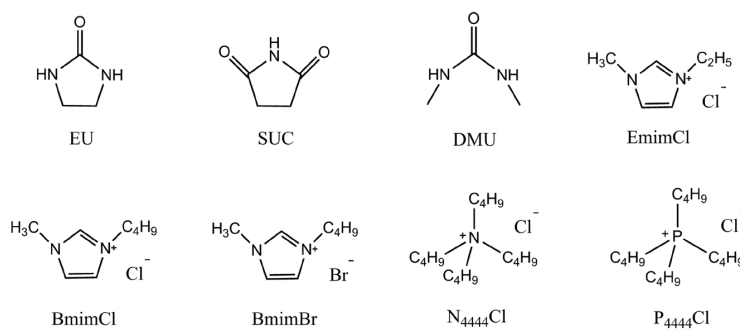


图 1-13 HBDs 和 HBAs 结构

就目前研究进展来看,目前离子液体在二氧化硫的吸收领域已经有了非常大的成果,但是仍存在离子液体对气体吸收量偏低,以及离子液体循环性能差等缺点。因此设计合成一种吸收容量高,速率快,循环性能好的离子液体具有非常大的应用价值。

1.7 本论文的研究目的、意义和主要内容

能源与环境是当今的热门话题之一,从事化学研究,将排出的有害气体进行收集应用,既能解决环境问题,又可解决能源问题。在一氧化碳的吸收分离中,由于一氧化碳的惰性,吸收容量不高。而二氧化硫又主要和二氧化碳混合在一起,二氧化硫与二氧化碳同为酸性气体,普通的离子液体很难做到较高的吸收选择性。提高离子液体对一氧化碳的吸收容量,才能真正运用于实际废气中一氧化碳的捕集。高选择性的吸收二氧化硫,回收后的二氧化硫能再作为原料,用于化工生产。因此,在研究中,设计一种能够高效吸收一氧化碳和高选择性地吸收二氧化硫的离子液体非常有意义。

因此,本论设计合成了双金属复合离子液体 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$,通过加入氯化锌,导致氯氢之间的氢键断裂,与此同时氯化锌对氯化亚铜的作用力使铜氯之间的作用力削弱,使得氯化亚铜中铜的配位数增加,显著提高了铜与CO的相互作用,使得 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 离子液体在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar 下,对CO的吸收量提高到了 $0.078\text{ mol mol}^{-1}$ 。同时 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的吸收有利于实际气体中一氧化碳的分离运用,达到了明显提高CO捕集容量的目的,且 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 具有良好的循环性能和应用前景。这种离子液体运用于一氧化碳的转化使反应条件更加温和,转化率和选择性较高。吸收与转化结合,更具有应用价值。

同时我们设计了水杨酸阴离子功能化离子液体,利用酚羟基上的氢及氧以及羧基上氧与二氧化硫具有较好的相互作用,使得离子液体吸收二氧化硫就有较高的吸收容量和吸收选择性。实验结果都表明我们设计的这种水杨酸阴离子功能化离子液体液体可以高效的吸收二氧化硫,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1 bar 下吸收量可以高达 3.58 mol mol^{-1} ,同时我们通过相关表征证明了吸收过程以及吸收后粘度降低的机理。另外,通过多次循环实验,验证了离子液体具有非常优异循环使用性能。这种吸收快,容量高,循环性能优异新型的离子液体是一种理想的二氧化硫吸收剂。这种理想的二氧化硫吸收剂将会把二氧化硫的吸收分离从实验室更进一步的推

向实际运用。

第 2 章 双金属复合离子液体高温吸收一氧化碳研究

2.1 前言

一氧化碳 (CO) 是重要的碳一化学资源, 同时也是甲醇, 甲醛, 乙酸, 异氰酸酯, 醛, 甲酸, 农药和除草剂等在内的各种主要化学产品合成路线中的关键原料, 具有重要的工业价值。但同时 CO 往往在反应中可以导致催化剂中毒甚至严重失活, 其作为反应有害杂质在有些化工过程中必须要去除。在大多数情况下, 一氧化碳与其他气体形成了混合气体, 例如高炉气、焦炉气和转炉气及化工厂电石炉气、合成甲醇工艺尾气等。极大的限制了 CO 作为重要的 C₁ 资源的利用。随着以一氧化碳为原料的化工产品的快速增长, 低成本高效率分离提出一氧化碳变得越来越重要, 特别是某些领域对一氧化碳纯度要求比较高。因此发展高效的 CO 分离与脱除技术, 以满足含 CO 工业需要和用于尾气中各物质的分离、净化和提纯有着重要的意义同时也可以解决以一氧化碳为原料的工艺迫切需求。离子液体作为一种具有较强溶解能力的新型吸收剂, 已经被证实可以用于 CO₂^[69, 73, 74, 76, 77]、SO₂^[79, 84, 86, 135, 136]、H₂S^[90, 94, 97, 137-140]、NO^[99-101]、NH₃^[109, 112, 113, 141, 142]、HCl^[108, 143-145]等多种气体的捕集与分离。这为设计合成离子液体用于一氧化碳的捕集奠定了理论基础。

CO 是一种高键的双原子分子^[1], 离子液体用于一氧化碳的研究已经有过报道^[2, 3, 114-118, 124, 146], 但目前还存在着吸收容量低、离子液体粘度大、循环稳定性差、吸收速率慢、吸收量受温度影响大等问题。同时, 一氧化碳在实际生产中作为废气排出时, 温度较高, 已报道的离子液体在实际气体的高温下吸收容量较低。因此, 设计合成一种在较高温度下快速吸收一氧化碳的离子液体具有很大挑战。

已有文献^[124]通过设计合成一价铜离子液体用于一氧化碳的吸收, 但其在高温下的吸收容量很低, 同时最近有文献报道^[147], 通过加入第二种金属, 可以削弱铜氯之间的作用力。能否在原有的基础上加入氯化锌, 合成双金属复合离子液体离子液体, 其对一氧化碳的吸收是否会有所提高?

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂:氯化锌(ZnCl_2),氯化亚铜(CuCl_2),氯化钴(CoCl_2),氯化铝(AlCl_3),氯化铁(FeCl_3)均从上海麦克林生化科技有限公司购买,N-乙基咪唑盐酸盐($[\text{EimH}][\text{Cl}]$),N-丁基咪唑盐酸盐($[\text{BimH}][\text{Cl}]$),N-己基咪唑盐酸盐($[\text{HimH}][\text{Cl}]$)购买于中科院兰州化物所,在实验中使用的其他试剂均为从网上订购的分析纯试剂,使用前均不提纯,直接使用,纯度为99.99%的一氧化碳气体购买于江西华特气体有限公司。

实验仪器:恒温磁力搅拌器(IKA:C-MAG HS7),真空干燥箱(精鸿 DZF-6020),

分析表征仪器:傅立叶红外光谱仪使用的是赛默飞型号为 NEXUS870 FTIR 红外分析工作站,测试时使用全反射光学平台直接进行测试。电喷雾电离质谱实验是通过 Agilent1290/maX 测试的。拉曼光谱仪使用的是 LabRAM HR 在 800 nm 聚焦激光束下记录拉曼光谱,光谱分辨率小于 0.65 cm^{-1} ,密度使用 Anton Paar DMA 5000 密度仪测量,精度为 0.00001 g / cm^3 。粘度是在带有超循环恒温水浴的 Brookfield DV III Pro 粘度计上测量的,不确定度为 $\pm 1\%$ 。

2.2.2 设计合成离子液体

双金属复合离子液体合成步骤如下(图 2-1):将 N-丁基咪唑盐酸盐与氯化亚铜按 1:1 的比例,在 80°C 下加热搅拌至体系成为均相液体;再按设计的摩尔计量比,将不同的金属氯化物按设计的比例加入第一步合成的离子液体中,直至成为形成透明的深绿色液体。当温度从 353 K 降低到室温时,深绿色液体保持液态,放置到干燥器中备用。论文中设计合成了以下五种(图 2-2)离子液体,同时设计了含不同比例氯化锌的离子液体。粘度仪的测定不确定度为 $\pm 1\%$,测试温度温度不确定性为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。密度仪的仪器测量误差是 10^{-5} g/cm^3 ,并且每次测量之前都用干燥的空气和蒸馏水进行校正,空检和水检通过后进行密度测试。

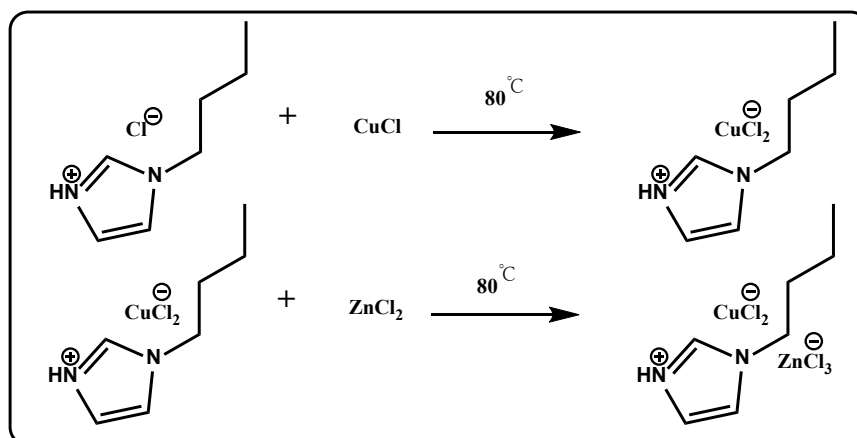


图 2-1 双金属复合离子液体的合成路线

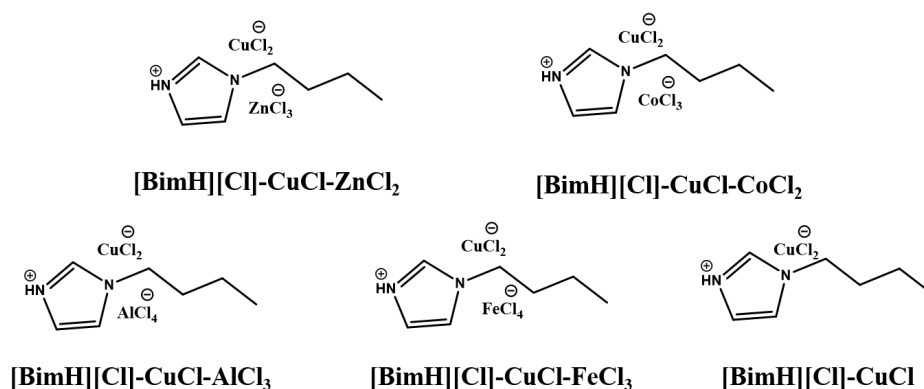


图 2-2 双金属复合离子液体结构

2.2.3 一氧化碳吸收实验

双金属复合离子液体对一氧化碳的吸收采用如图（图 2-3）装置进行测试，该装置由两个 316 L 不锈钢罐组成，体积分别是 128.47 mL (V_1) 和 49.67 mL (V_2)。其中 GR 作为储气罐，EC 作为吸收罐，并吸收罐下面配有磁力搅拌器。两个罐子的实时压力分别由压力传感器（WIDEPLUS-8）测定，是福州上润精密仪器有限公司提供，量程-100-500 KPa，精度 $\pm 0.1\%$ 。压力传感器测定的数据通过数显仪表（型号 WP-D821-200-1212-N-2P）进行数字化转化传输，通过电脑端的软件在一定时间间隔频率记录日期、时间、储气罐压力、吸收罐压力数据。

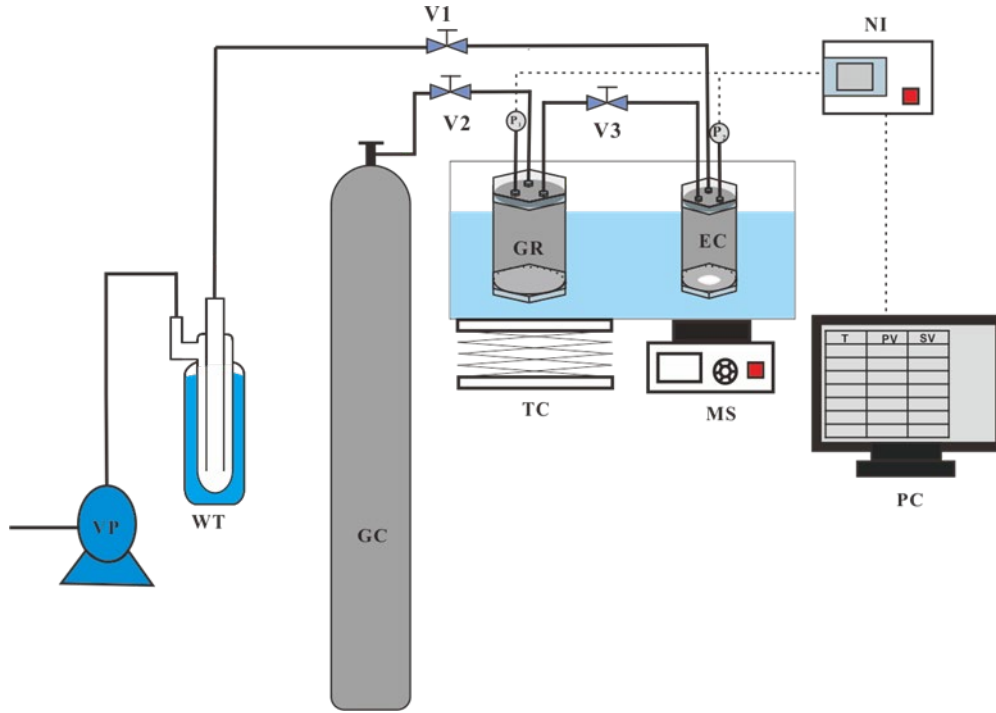


图 2-3 吸收装置流程图

VP: 真空泵, WT: 尾气处理装置, V1、V2、V3: 阀门1、阀门2、阀门3, P1 和 P2: 压力传感器, NI: 数显仪, PC: 电脑, TC: 控温仪, MS: 磁力搅拌器, WB: 恒温水槽, GR: 储气罐, EC: 吸收罐, GC: 气体钢瓶。

测定吸收过程如下: 使用分析天平精确称量质量为 w 的离子液体(约 1 mmol, 精确至 0.0001 g) 置于气体吸收罐中, 并对整个装置使用油泵抽真空至压力小于 10 帕, 此时吸收罐稳定后的压力为 P_0 。关闭阀门 V_1 、 V_2 , V_3 , 并往储气罐中通入一定量的 CO, 关闭阀门 V_1 , 将气体预热 30 min 以上, 仪表示数在 30 分钟内保持不变后, 记录初始压力 P_1 。打开连通阀门 V_3 , 从储气罐中放入一定量的 CO 到吸收罐, 此时 CO 与离子液体接触后被 ILs 吸收。当吸收罐中的压力在 30 min 内变化 < 0.1 kPa, 即表明 CO 的吸收达到平衡。此时, 吸收罐和储气罐的压力分别为 P_2 , P_1' 。所以, 吸收罐中的 CO 压力是 $P_s = P_2 - P_0$ 。因此 CO 吸收量可以由

$$n(P_g) = \rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P_1', T)V_1 - \rho_g(P_g, T)(V_2 - w/\rho_{IL}) \quad (2)$$

得到。式中, $\rho_g(P_i, T)$ 是 CO 在 P_i ($i = 1, s$) 和温度 T 下的密度, 通过美国商务部物性化学数据库 NIST webbook 查询, 单位为 mol/L; V_1 , V_2 , V_{IL} 分别为气体贮藏室、吸收室和离子液体(或双金属复合离子液体)占据的体积, mL; T 为水浴温度 K。通过这个装置测定出来的气体溶解度的不确定度为 $\pm 0.1\%$ 。

解析与循环过程测试：在吸收达到平衡后，将水浴温度升高至 80 摄氏度，温度达到 80 摄氏度后使用油泵抽真空 4 小时，确保一氧化碳完全被脱除。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 双金属复合离子液体的密度与粘度性质

密度和粘度是设计离子液体的重要基础数据，密度数据直接关系到吸收量的计算，粘度的大小直接会影响吸收速率的快慢。密度与粘度数据如表表 2-2 表 2-3，通过将表里的数据作图拟合处理，得到图 2-4，图 2-5。显示了在不同温度下不同比例的 $ZnCl_2$ 双金属复合离子液体的密度随氯化锌比例的增加而增加。同时，不同比例的 $ZnCl_2$ 双金属复合离子液体在不同温度下的粘度也随着氯化锌比例的增加而增加。

表 2-1 双金属复合离子液体在不同温度下的的密度 (cm^3/g)

温度 (K)	[BimH][Cl]-CuCl- 0.8ZnCl ₂	[BimH][Cl]-CuCl-1.0ZnCl ₂	[BimH][Cl]-CuCl-1.2ZnCl ₂
293.15	1.73982	1.76584	1.79708
298.15	1.73484	1.76151	1.7912
303.15	1.73056	1.75711	1.78618
308.15	1.72632	1.75275	1.78112
313.15	1.72215	1.74844	1.77603
318.15	1.71802	1.74417	1.77098
323.15	1.71393	1.73993	1.76606
328.15	1.70984	1.73575	1.76137
333.15	1.70576	1.7316	1.7569
338.15	1.70178	1.72749	1.7526
343.15	1.69797	1.72344	1.74841
348.15	1.69421	1.71952	1.74424
353.15	1.69046	1.7157	1.74011

此外，由图 2-1 可以看到，双金属复合离子液体的密度随温度的升高呈线性下降，而粘度随温度的升高呈非线性下降，温度对粘度的影响较大，温度升高，双金属复合离子液体的粘度急剧下降。

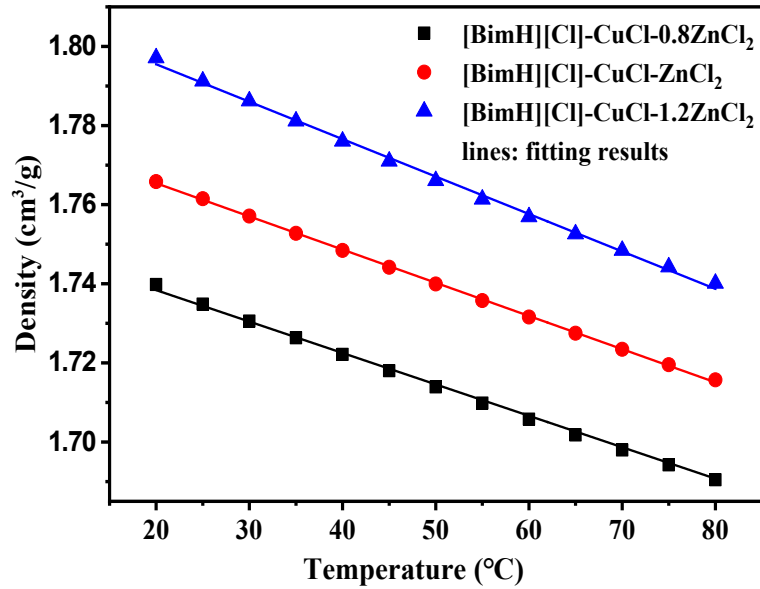


图 2-4 双金属复合离子液体密度随温度的变化

表 2-2 双金属复合离子液体在不同温度下的的粘度 (cP)

温度 (°C)	[BimH][Cl]-CuCl-0.8ZnCl ₂	[BimH][Cl]-CuCl-0.8ZnCl ₂	[BimH][Cl]-CuCl-0.8ZnCl ₂
40	2503	6214	12997
45	1553	3366	8768
50	1053	2019	5502
55	584.5	1230	3210
60	390.9	828.5	2188
65	276.2	582.5	1426
70	199.6	435	1025
75	150.3	329.3	798.6
80	119.9	265.1	655.9

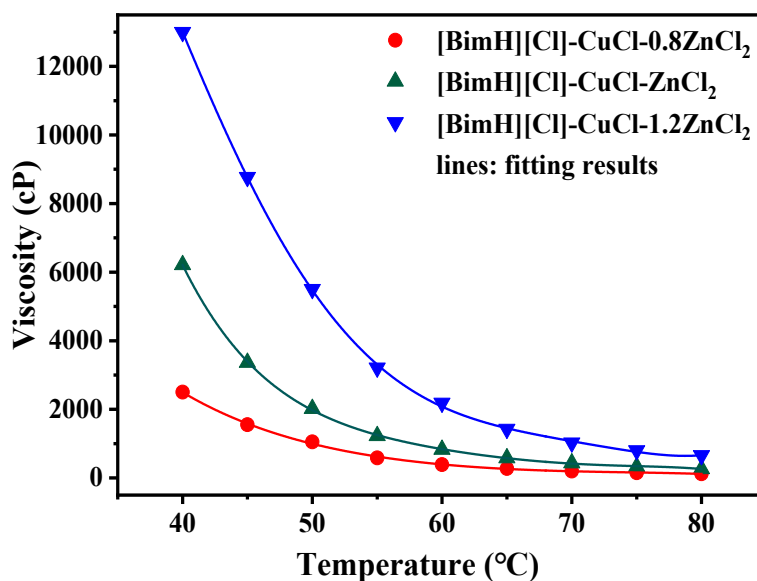


图 2-5 双金属复合离子液体粘度随温度的变化

将粘度和密度通公式 2、公式 3 进行拟合

$$\rho = A_1 + A_2 T \quad (2)$$

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

在公式 2、3 中， ρ 是以 cm^3/g 为单位的密度， η 是以 cP 为单位的粘度， T 是以 K 为单位的温度， A_1 ， A_2 ， η_0 ， D 和 T_0 是经验参数。拟合结果如图 2-3 和图 2-4 所示，拟合参数总结在表 2-3 中。

表 2-3 方程 2 和 3 的拟合参数

Parameters	[BimH][Cl]-[CuCl]-0.8ZnCl ₂	[BimH][Cl]-[CuCl]-ZnCl ₂	[BimH][Cl]-[CuCl]-1.2ZnCl ₂
A_1	1.98	2.01	2.07
$A_2 \times 10^4$	-8.18	-8.39	-9.46
η_0	6.0078×10^{-4}	1.7055	0.01142
D	2972	508	1463
T_0	-135	-21	-78

2.3.2 不同金属氯盐对离子液体吸收一氧化碳的影响

实验过程中，为了探究加入不同金属氯盐对合成的双金属复合离子液体在

80 摄氏度对一氧化碳的吸收性能，将氯化锌 (ZnCl_2)，氯化钴(CoCl_2)，氯化铝 (AlCl_3)，氯化铁 (FeCl_3) 按照 1 比 1 的比列加入到合成的 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-[\text{CuCl}]$ 的离子液体中，得到了双金属复合离子液体，对合成的双金属复合离子液体在 353.15K 和 1 bar 对一氧化碳的吸收性能测试，结果如图 2-6

从图中可以看出， $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 中具有最大的 CO 吸收量，在 353.15 K 和 1 bar 吸收量高达 0.073 mol/mol。当添加 AlCl_3 时，吸收量不仅没有增加，而且从 0.0267 mol/mol 减少到 0.0089 mol/mol。同时， $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{ZnCl}_2-\text{FeCl}_2$ 的对一氧化碳的吸收也比 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 的吸收低，吸收量为 0.0193 mol/mol。出现这种现象的原因有可能是 FeCl_3 导致了部分 Cu^+ 被氧化，从而使离子液体失去了部分对一氧化碳的吸收能力。当添加 CoCl_2 时，双金属复合离子液体对一氧化碳的吸收量有增加，但是效果不如当添加氯化锌时。 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{CoCl}_2$ 的吸收为 0.0541 mol/mol，比 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 的吸收小。当加入氯化锌时，对增强对一氧化碳吸收作用最强。

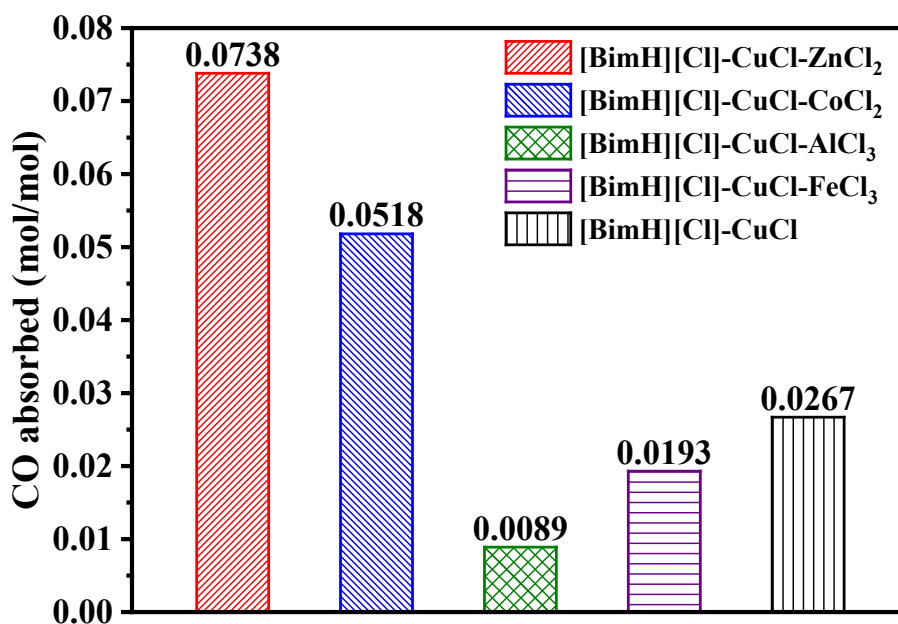


图 2-6 加入不同离子液体的吸收量

2.3.3 氯化锌的加入量对离子液体吸收一氧化碳的影响

图 2-7 为在 353.15 K 和 1 bar 下，不同双金属复合离子液体对 CO 吸收量与时间的关系。可以看出， $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{ZnCl}_2$ 对 CO 吸收比较缓慢，在 120 分钟后，CO 的吸收仍未达到平衡。此外， $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{ZnCl}_2$ 中 CO 的吸收非常。 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-$

CuCl 具有更快的吸收速率，但吸收率低，其吸收率仅为 0.0267 mol/mol。但是，[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 中的 CO 吸收要快得多，在有 0.073 mol/mol 吸收量同时也具有很高的吸收率。比较具有不同比例的氯化锌的离子液体，[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 的吸收速率更快、一氧化碳吸收容量更大。该结果可能与离子液体的粘度以及离子液体和 CO 之间的作用力强度有关。在 353.2 K 和 1 bar 的 CO 吸收后，DES 的粘度遵循[BimH][Cl]-CuCl-1.2ZnCl₂> [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂>[BimH][Cl]-CuCl-0.8ZnCl₂ 的顺序（图 2-4）。[BimH][Cl]-CuCl-1.2ZnCl₂ 的粘度大，使一氧化碳离子液体中的传质具有较大阻力，这导致它们的吸收速率不及[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂。

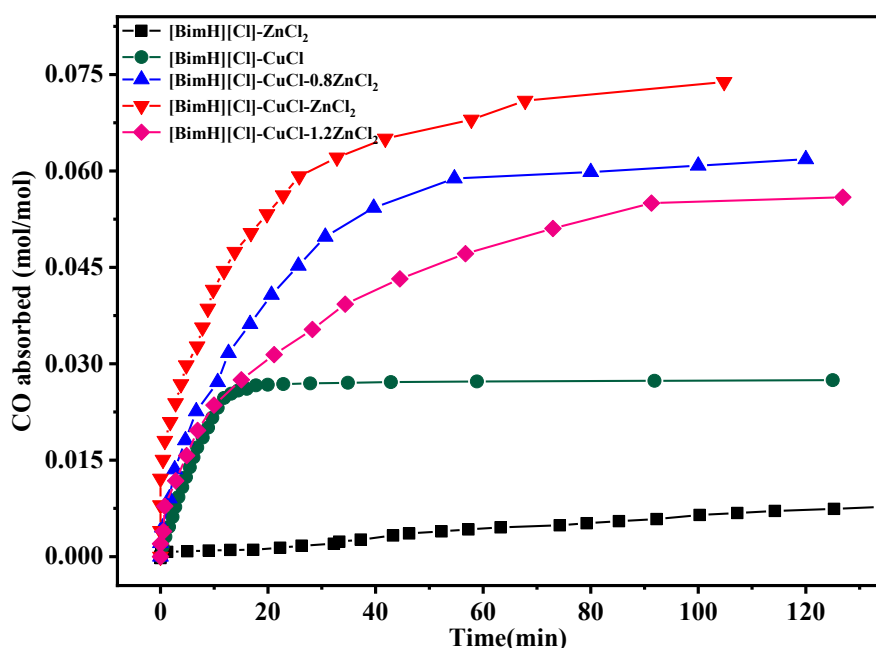


图 2-7 离子液体 CO 在 353.15 K 和 1 bar 下的吸收率与时间的关系

在混合气体中的吸收与分离中，材料的吸收选择性是体现吸收性能的重要指标之一，在工业中包含一氧化碳的气体中，主要需要分离的气体为氮气、氢气和氢气，所以在实验中，测定了[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 离子液体对不同气体的吸收选择性，直接按照在 1 bar，80 °C 吸收一氧化碳的吸收量与不同气体在 1 bar，80 °C 的吸收量比值的到气体吸收的选择性 S ，由图 2-7 可以看出，双金属复合离子液体对二氧化碳、氮气、氢气的吸收选择性分别为 9.27、16.64、15.65。具有较高的吸收选择性，可以实现对一氧化碳气体在混合气体中的选择性分离。

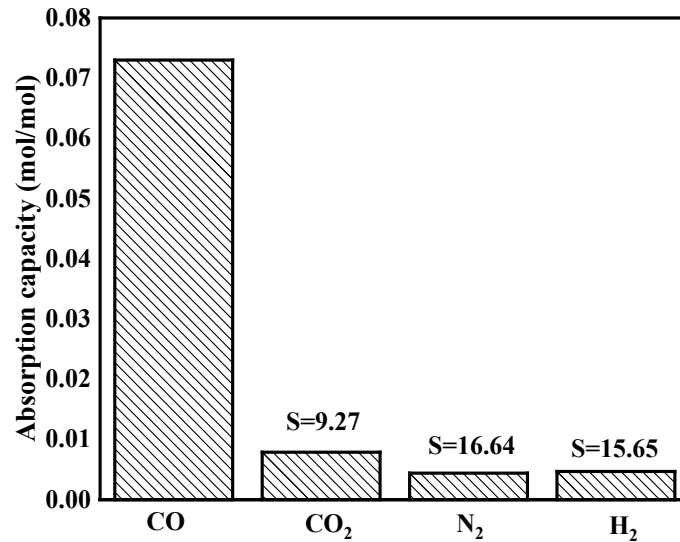


图 2-8 离子液体在 80 °C, 1 bar 下的吸收选择性

2.3.4 本工作的一氧化碳吸收值与文献对比

表 2-3 双金属复合离子液体和其他的离子液体在 1 bar 下的 CO 吸收

Absorbents	Temperature (°C)	Pressure (bar)	CO Capacity ($\times 10^{-3}$ mol/mol)
[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	80	1.0	73.8
[Bmim][Br]-CuCl	80	1.0	7.5
[Bmim][Br]-ZnCl ₂	80	1.0	3.8
[Hmim][Br]-CuCl	80	1.0	7.6
[Hmim][Cl]-CuCl	30	1.0	20 ^[115]
[Bmim][Tf ₂ N]	30	1.0	1.5 ^[114]
[P ₄₄₄₈][Pen]	25	1.0	46 ^[122]
[Bmim][CH ₃ SO ₄]	20	1.0	2.6 ^[117]
[Bmim][BF ₄]	22	1.0	2.9 ^[114]
[TEA][CuCl ₂]	30	1.0	78 ^[125]

从表 2-3 中发现, [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 的在 80 °C, 1 bar 下, CO 吸收量明显高于传统的离子液体 (例如 [Bmim][BF₄]=0.0029 mol/mol 和 [Bmim][Tf₂N]=0.0026 mol/mol), 同时高于一元的金属离子液体 (如 [Hmim][Br]-CuCl=0.0076 mol/mol,

[Bmim][Br]-CuCl=0.0075 mol/mol)。因此，[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 的高的吸收容量不能简单看成是由[Bmim][Br]-ZnCl₂ 和[Bmim][Br]-CuCl 叠加起来的结果，而是氯化锌对氯化亚铜协同作用吸收提升 CO 提升。

2.3.5 双金属复合离子液体的循环性能测试

本工作是在 80 °C 下对 CO 进行选择吸收，为了探究该离子液体的热稳定性，我们对此进行了热重分析测试，测试结果如图 2-9，从图中可以看出，[BimH][Cl]-CuCl 的分解温度为 237 °C，加入氯化锌后形成的离子液体 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 的分解温度为 283 °C，加入氯化锌后可以提高离子液体的热稳定性。同时可以说明在吸收温度 80 °C 下，双金属复合离子液体不会发生分解。

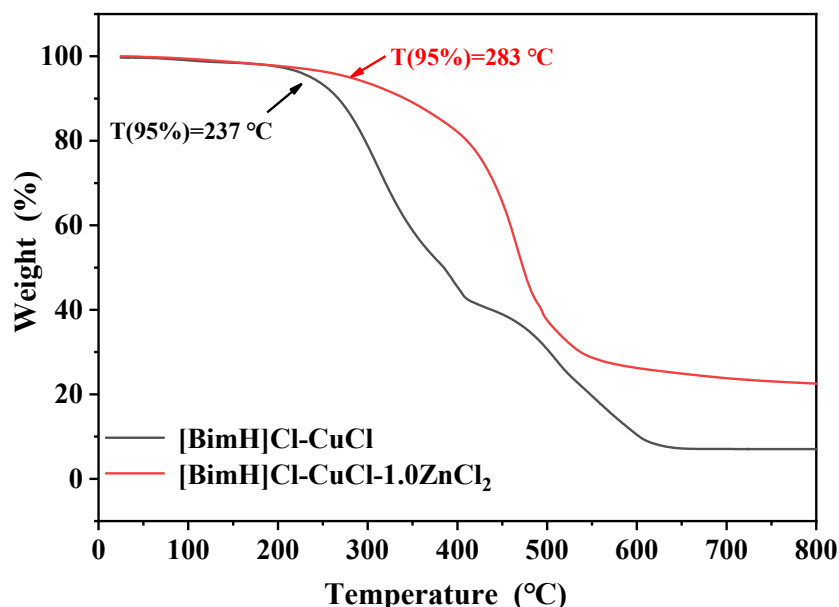


图 2-9 离子液体的热重分析

离子液体的循环性能是反应离子液体是否能够应用于实际工业过程的重要指标，循环的次数越多，证明离子液体的循环稳定性越好，越利于向工业化方向进行推进，反之，循环性能差则不利于应用于工业化。为了探究设计合成的双金属复合离子液体的循环稳定性，我们对[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂，进行了循环稳定性测试，吸收条件为 80 °C，1 bar，待吸收达到平衡后，在 80 °C 通过油泵抽真空进行解吸 4 h，在解析结束后，待压力平衡后进行第二次吸收测试，按照以上

操作一次性循环 12 次，循环结果如图 2-10，从图中可以看出，在经过第 12 次循环后，双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 在 353.2 K 和 1 bar 下对 CO 的吸收速率没有降低。同时可以发现，[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 对 CO 吸收是完全可逆的，并且在整个 12 次循环测试中，CO 的吸收容量几乎保持不变。

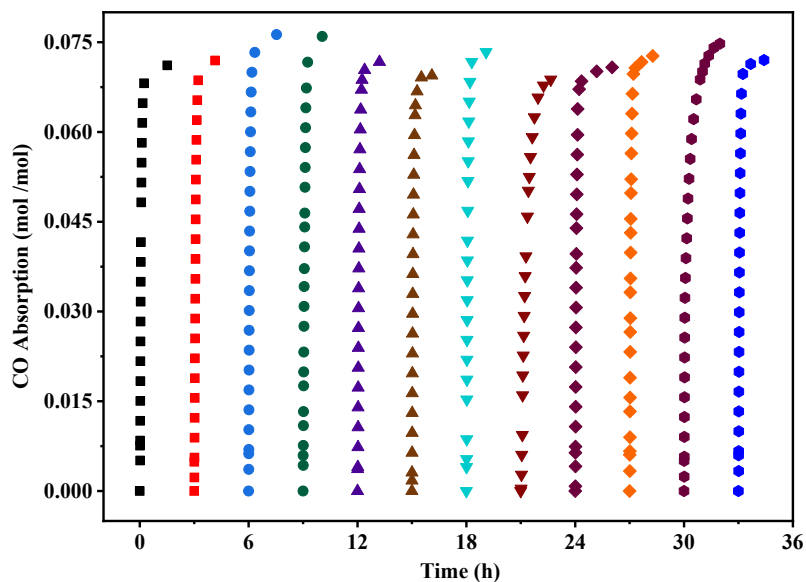


图 2-10 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 循环速率图

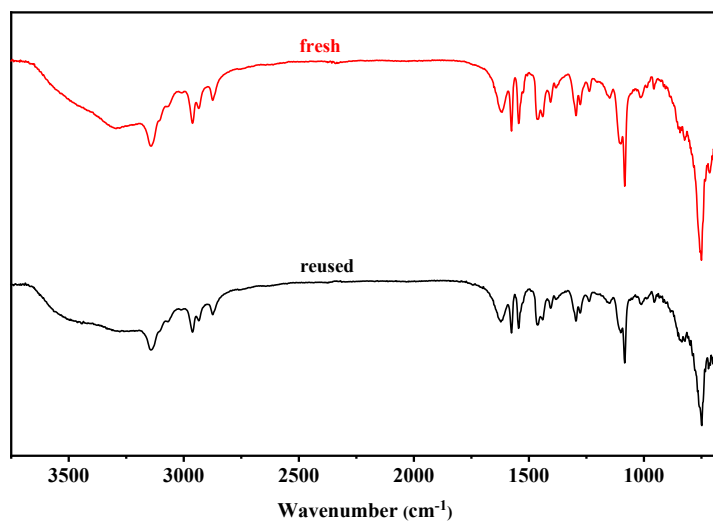


图 2-11 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 循环速率图

循环测试结束后，对双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 进行 FTIR 光谱测试，并将其与吸收前的[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 离子液体进行了比较，如图 2-11 所示。发现红外的特征峰没有明显变化。红外谱图表明，双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 在经过 12 次循环吸收解析后，离子液体的结构未被破

坏，同时表明一氧化碳能够完全被解吸。

2.3.6 高温吸收一氧化碳机理探究

为什么在原有的离子液体[BimH][Cl]-CuCl加入氯化锌后，形成双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂后，吸收性能会有所提升。为了探究氯化锌增强双金属复合离子液体对一氧化碳的吸收，首先对吸收前后的离子液体进行了红外测试，如图 2-11，2111.98 cm⁻¹为一氧化碳在离子液体中的红外特征峰。有文献可知，自由的一氧化碳的红外特征峰在 2143 cm⁻¹，与自由的一氧化碳特征峰相比，被双金属复合离子液体吸收后的红外特征峰发生了红移。表明一氧化碳的振动减弱。

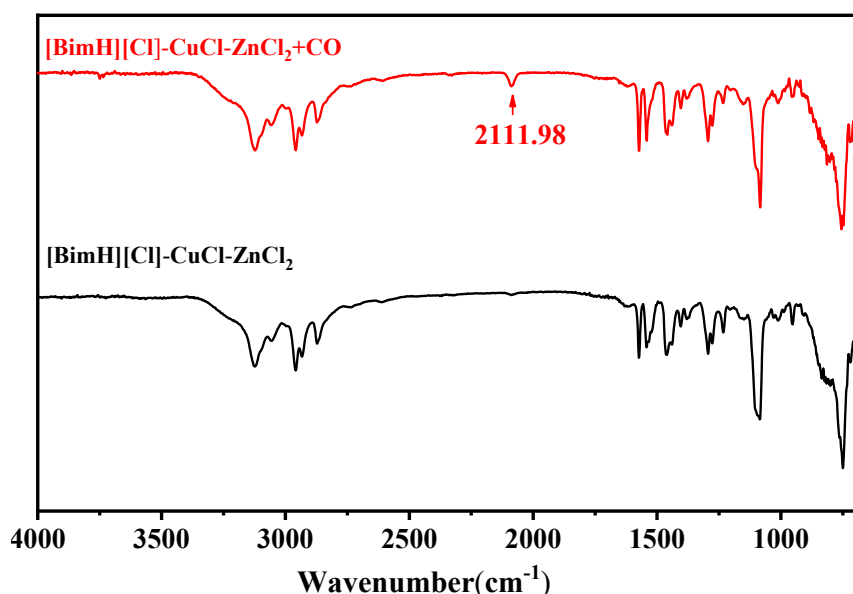


图 2-11 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 吸收一氧化碳前后红外光谱图

为了探究一氧化碳在双金属复合离子液体中红外特征峰的变化规律，将不同的比例（0.1、0.2、0.3）的氯化锌加入到[BimH][Cl]-CuCl离子液体中，吸收一氧化碳后的离子液体迅速使用带全反射红外工作站进行测试，得到的结果如图 2-12，由图可知[BimH][Cl]-CuCl-0.1ZnCl₂、[BimH][Cl]-CuCl-0.2ZnCl₂、[BimH][Cl]-CuCl-0.3ZnCl₂中一氧化碳的红外特征峰分别为 2089.52、2094.57、2097.54，随着氯化锌比例的增加，一氧化碳的红外特征红移的程度逐渐减弱。

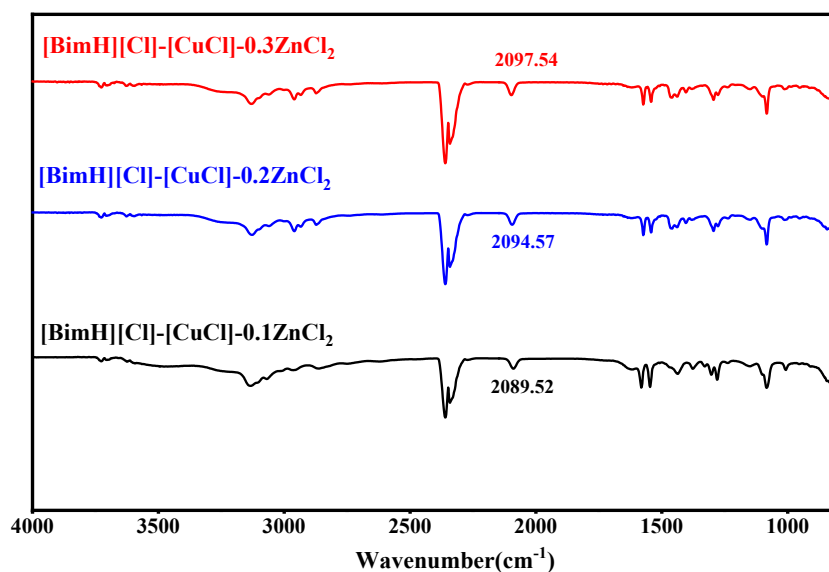


图 2-12 不同比例氯化锌离子液体你吸收一氧化碳后红外光谱图

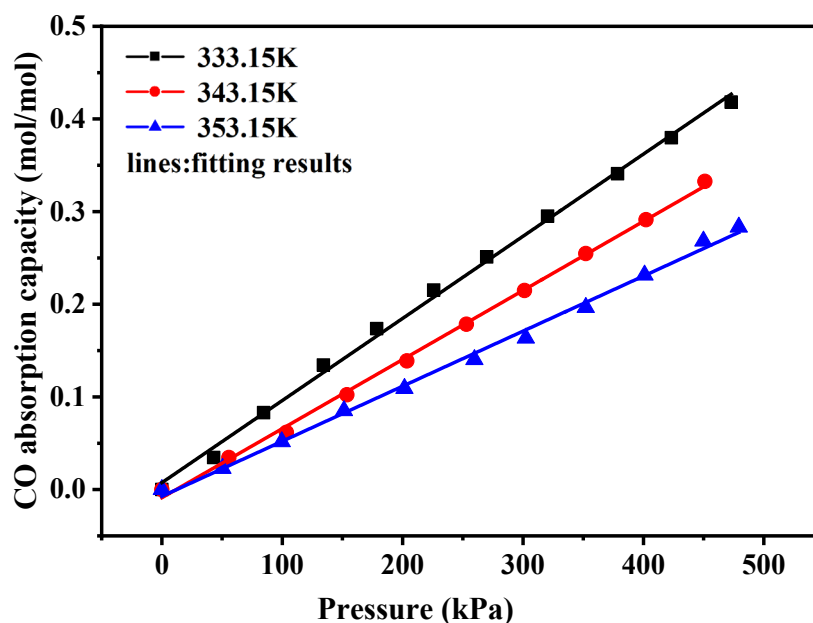


图 2-13 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 在不同物温度下吸收量随压力变化曲线

仅有一氧化碳在双金属复合离子液体中的红外特征峰并不能解释出加入氯化锌后离子液体对一氧化碳吸收能力增强的原因，于是分别测了离子液体的等温线，通过测试[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 在 333.15 K、343.15 K、353.15 K 下吸收量随压力的变化，散点图通过线性拟合，得到图 2-13，从图中可以看到，吸收容量会随着吸收平衡的压力变化曲线呈现出非常好的线性关系。推测一氧化碳在双金属复合离子液体中的吸收属于物理吸附的过程。

为了验证吸收过程是否属于物理吸收，本工作采用了 Van't Hoff 方程对等

温线数据进行拟合（如图 2-14），并计算出吸收焓值 $\Delta H_{\text{sol}}=-27.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，小于 40 kJ mol^{-1} ，证明双金属复合离子液体吸收一氧化碳属于物理吸收。进而说明该离子液体对一氧化碳的作用力较弱，这有利于吸收剂的回收使用。通过拟合的数据得到一氧化碳双金属复合离子液体中的吸收焓值 $\Delta H_{\text{sol}} = -27.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，小于 40 kJ mol^{-1} ，证明一氧化碳在双金属复合离子液体中属于物理吸收过程，离子液体对一氧化碳的作用力并不是太强，这有利于一氧化碳吸收后的解析。

$$\frac{\partial \ln H_m}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{\text{sol}}}{RT^2}$$

(3)

$$\Delta H_{\text{sol}} = -27.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

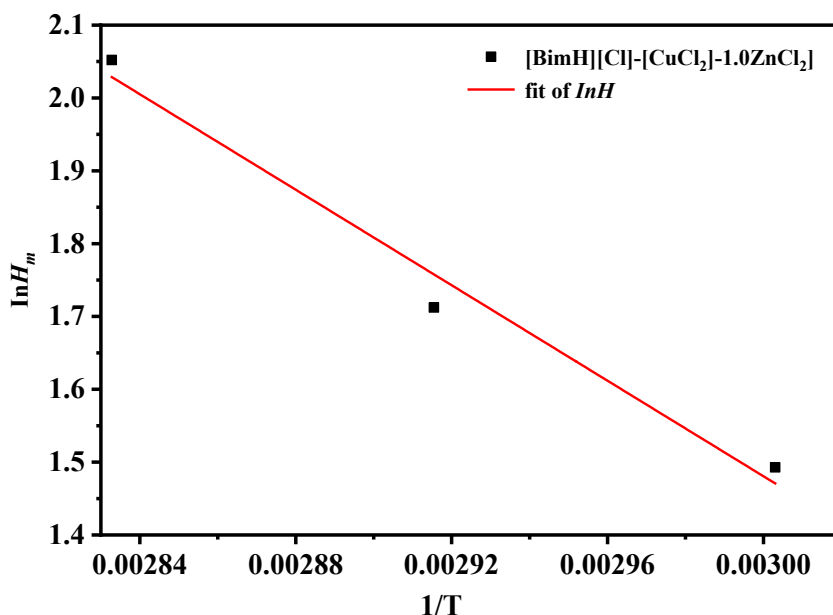


图 2-14 $\ln H_m$ 与 $1/T$ 关系图

尽管已经得到双金属复合离子液体吸收一氧化碳的热力学数据，但是对于解释吸收机理，还是显得不够充分，为了解释清楚在双金属复合离子液体中离子存在的状态，为了尽可能使离子液体结构完整地保留下来，质谱采用电喷雾质谱（ESI-MS），电喷雾质谱的质谱图如 2-15，从质谱图可以看出，双金属复合离子液体中的离子碎片的质荷比分别是 134.86，172.83，232.76，对应的是离子碎片分别是 CuCl_2 ， ZnCl_3 ， Cu_2Cl_3 ，从碎片中可以看出，由于氯化锌的加入，离子液体中形成了 ZnCl_3 ， ZnCl_3 中的氯负离子来自于 CuCl_2 ，导致部分 CuCl_2 转变成 Cu_2Cl_3 ，可以由质谱图谱确定，氯化锌的加入，会使得 CuCl_2 中铜氯之间的作用力削弱，

这可能是双金属复合离子液体对一氧化碳吸收增强的原因。

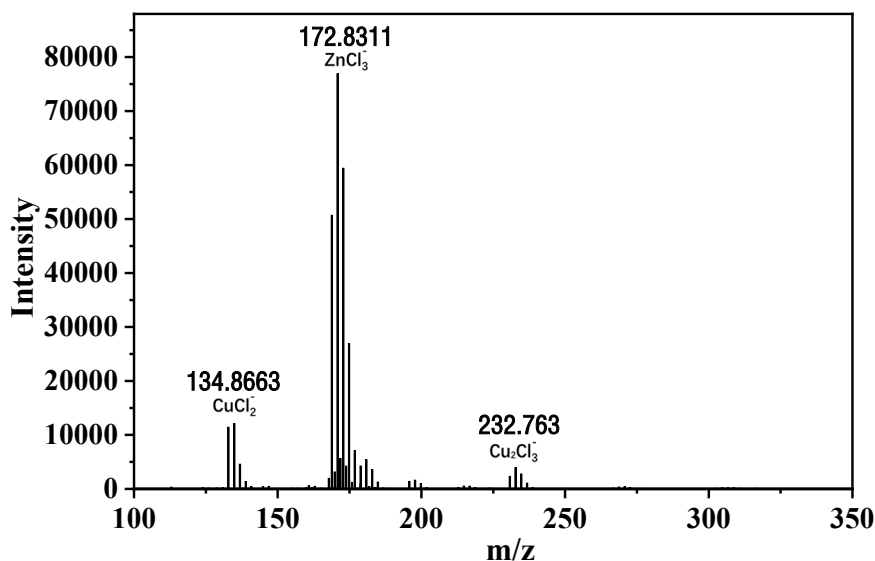


图 2-15 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 质谱图

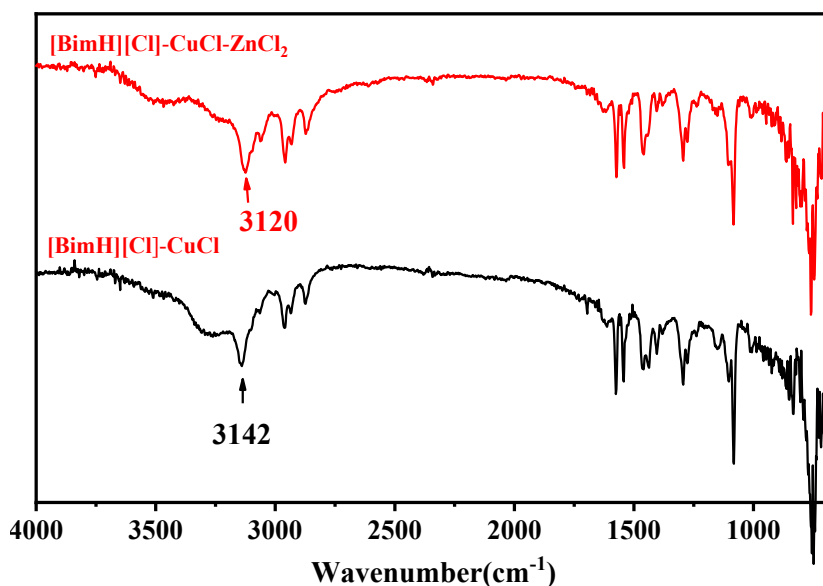


图 2-16 [BimH][Cl]-CuCl 和 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 红外谱图

为了进一步探究铜氯之间作用力削弱的过程，对 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂，[BimH][Cl]-CuCl 的红外进行了红外测试，测试结果如图 2-16，通过红外谱图的分析，发现在加入氯化锌前后，咪唑的 N-H 键的红外特征峰发生了明显的变化，[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 中的 N-H 键的红外特征峰在 3120 cm⁻¹，[BimH][Cl]-CuCl 的 N-H 键的红外特征峰在 3142 cm⁻¹，加入氯化锌后 N-H 键的红外特征峰发生了蓝移，这说明 N-H 键的作用力在加入氯化锌后增强。再加入氯化锌前，[BimH][Cl]-

CuCl 中 CuCl₂ 中的氯对咪唑上的氢产生拉扯力，导致 [BimH][Cl]-CuCl 中 N-H 键的作用力削弱，红外特征峰相对红移。在加入氯化锌后，氯化锌会拉扯 [BimH][Cl]-CuCl 中的氯，导致 CuCl₂ 中氯对咪唑中的氢的作用力减弱，故而 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 中的 N-H 键的红外特征峰相对蓝移。

在图 2-16 中，通过拉曼光谱，进一步验证了上面得出的结论，在氯化铜固体粉末中，氯化亚铜的铜氯拉曼峰在 298 cm⁻¹，在双金属复合离子液体 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 中，铜氯拉曼峰在 282 cm⁻¹，由此可以看出，在形成双金属复合离子液体的过程中，铜氯键的相互作用力发生了减弱。这个结果与前面的质谱，红外得出的结论一致。

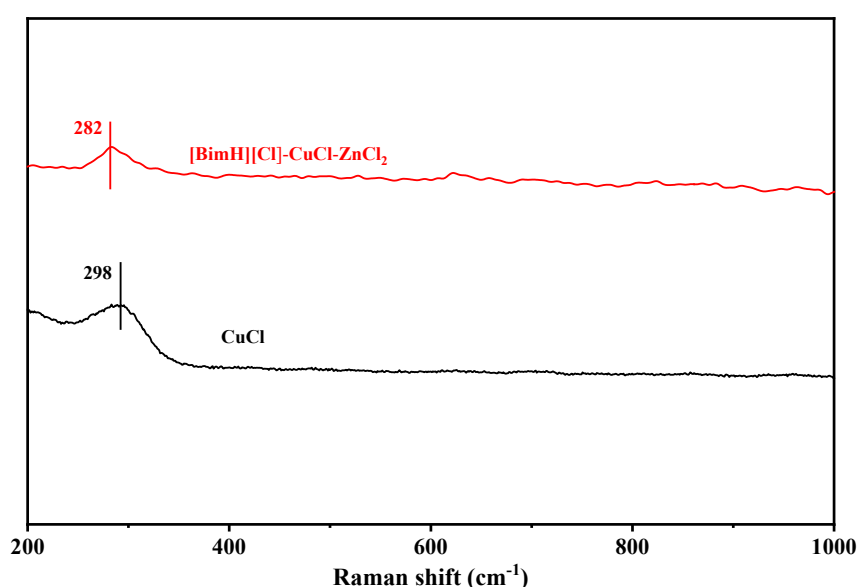
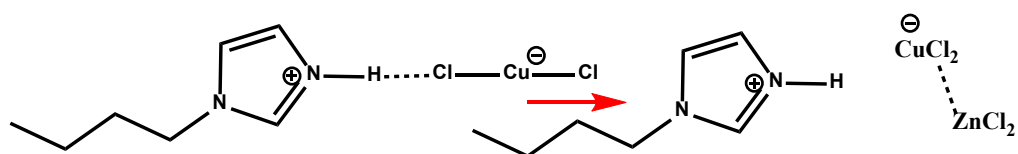


图 2-17 CuCl 和 [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 拉曼光谱图

通过以上的分析，最终得出在加入氯化锌后，双金属复合离子液体吸收一氧化碳的量提升的机理，如图 2-18。在将氯化亚铜加入 N-丁基咪唑盐酸盐中形成 [BimH][Cl]-CuCl 离子液体的过程中，咪唑盐酸盐中的氯会结合到氯化铜上，形成 CuCl₂，同时，N-丁基咪唑盐酸盐中的质子氢会与氯化亚铜中的氯形成氢键，使铜氯之间的作用力削弱，使得一价铜对一氧化碳的作用力发生了增强。在加入氯化锌后，氯化锌会与氯化亚铜中的氯发生相互作用，使得之前形成的氢键被破坏，N-H 键作用力增强，同时使得氯化亚铜中铜的配位数增加，所以在加入氯化亚铜形成双金属复合离子液体后，离子液体对一氧化碳的吸收量增加了。


 图 2-18 在形成[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂过程中作用力变化

2.4 本章小结

总而言之，我们设计合成了一种双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂，通过加入氯化锌，导致氯氢之间的氢键断裂，与此同时氯化锌对氯化亚铜的作用力使铜氯之间的作用力削弱，使得氯化亚铜中铜的配位数增加，显著提高了铜与 CO 的相互作用，将[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂离子液体在 80 °C，1 bar 下，对 CO 的吸收量提高到了 0.078 mol mol⁻¹。同时 80 摄氏度下的吸收有利于实际气体中一氧化碳的分离运用，达到了明显提高 CO 捕集容量的目的，且[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂具有良好循环性能良好，具有良好的应用前景。该研究工作提出的削弱铜氯键提升捕集一氧化碳策略，对设计开发具有高效的碳捕集新的离子材料有一定的促进作用。

第 3 章 双金属复合离子液体催化转化一氧化碳研究

3.1 前言

CO 作为重要的 C1 资源，从绿色碳化学的角度出发，发展高效的 CO 化学转化具有重大的研究意义。但是，对于目前所报道的 CO 的羰基化反应都要在比较高的压力条件下进行，因此，为了降低设备成本，关键在于发展有效的催化剂，在低压下甚至是 1 bar 下实现 CO 活化，以及进一步的催化转化为高附加值的产品。

一氧化碳以其强大的键能，使得其在转化过程中存在着重重困难，目前报道一氧化碳的转化方法中^[148-152]，存在着催化剂合成困难，反应条件要求高温高压，产物选择性差等问题，一氧化碳很难进入反应体系中，尤其是在较高的温度下。上一章节合成了双金属复合离子液体，其在高温下有着优异的一氧化碳吸收性能。能否如图 3-1 所示，利用其在高温下优异的吸收性能提高一氧化碳的转化效率呢？

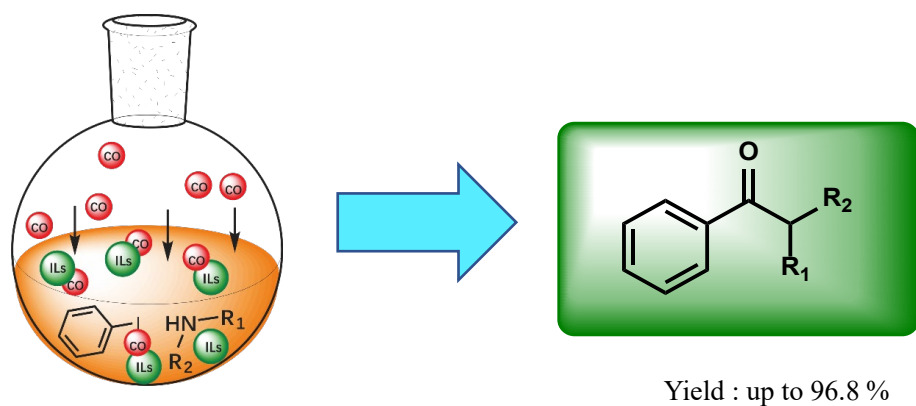


图 3-1 一氧化碳转化过程示意图

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂:氯化亚铜(CuCl_2),氯化钯(PdCl_2)氯化锌(ZnCl_2),氯化铁(FeCl_3)碘苯,三乙胺,二乙胺均从上海麦克林生化科技有限公司购买,N-乙基咪唑盐酸盐($[\text{EimH}][\text{Cl}]$),N-丁基咪唑盐酸盐($[\text{BimH}][\text{Cl}]$),购买于中科院兰州化物所,在实验中使用的其他试剂均为分析纯,均未经过提纯直接使用,纯度为99.99%的一氧化碳气体购买于江西华特气体有限公司。

实验仪器:恒温磁力搅拌器(IKA:C-MAG HS7),离心机。

分析表征仪器:转化产率使用气质联用(Thermo Trace 1300 GC-ISQ)的进行定性和定量分析。气相色谱为配备氢火焰离子化检测器(FID,毛细管柱型号HP-5(30 m \times 0.32mm \times 0.25 μm), N_2 作为载气,流速是6.5 mL/min。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 一氧化碳羰基转化

CO的转化实验步骤如下:加入1 mmol的双金属复合离子液体,碘苯1 mmol,胺2 mmol以及5wt % PdCl_2 (以碘苯的量计)到5 mL的微波管中,加入三滴三乙胺。对微波管进行3次CO气体交换,将套有CO气球(纯度为99.99%)的微波管先在室温搅拌10 min,然后将微波管转移至100 $^\circ\text{C}$ 的油浴中,搅拌24小时。待反应结束后,取出冷却,然后加入乙酸乙酯稀释,再使用离心机进行离心,使离子液体与产物分离,最后取上层清液,采用气相-液相色谱检测并分析其转化率和选择性。

由表3-1可以看出,当以 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 为催化剂100摄氏度反应24小时具有最高的转化产率和选择性。转化率可以达到100%,选择性可以达到96.85%。当不加 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 时,检测不到产物。在以80 $^\circ\text{C}$ 的温度进行反应时,产物具有较高的选择性,但反应转化率较低,这可能是由于温度偏低,在24小时无法使其完全转化。而当以120 $^\circ\text{C}$ 的温度进行反应时,产物具有较高的转化率,但反应选择性较低,这可能是由于温度高,使反应产生了其他副产物。同时实验探究了双金属复合离子液体的转化性能,在以 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}$ 和

[BimH][Cl]-ZnCl₂ 为催化剂进行反应时, 反应的选择性和转化率都不如以双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 为催化剂的转化率和选择性。

表 3-1 一氧化碳转化条件优化结果

Entry	Catalyst	T (°C)	P (bar)	t (h)	Con (%) ^b	Sel (%) ^b	Yield (%) ^b
1	none	100	1	24	-	-	-
2	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	80	1	24	70.64	99	70
3	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	24	100	96.85	96.85
4	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	120	1	24	91.62	69.24	63.44
5	[BimH][Cl]-CuCl	100	1	24	21.88	37.84	9.99
6	[BimH][Cl]-ZnCl ₂	100	1	24	79.63	96.28	76.66
7	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	5	24	100	93.89	93.89
8	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	12	12.95	52.51	6.79
9	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	36	100	84.07	84.07
10	[BimH][Cl]-CuCl-FeCl ₂	100	1	24	39.69	61.14	24.26
11	[BimH][Cl]-CuCl-CoCl ₂	100	1	24	36.29	66.21	24.02
12	[BimH][Cl]-CuCl-AlCl ₃	100	1	24	7.6	38.28	2.91
13	CuCl-ZnCl ₂	100	1	24	71.06	68.61	48.76
14	[BimH][Cl]	100	1	24	4.11	82.67	3.39

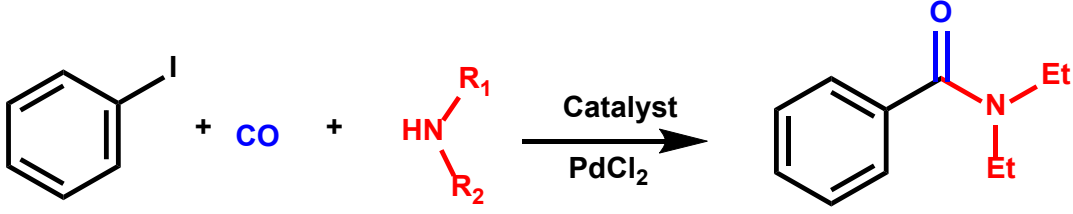
同时还对实验中一氧化碳的压力进行了探究, 实验发现, 在以[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂为催化剂, 压力为 5 bar 时, 并不利于一氧化碳的转化, 在 5 bar 下反应的选择性相对 1 bar 下的反应的选择性较低。在对反应时间的探究中, 试验发现, 24 小时为反应的最佳时间, 当反应时间为 12 h 时, 由于反应未达到平衡, 得到的转化率较低, 当反应时间为 36 h 时, 反应时间过长, 导致产物进一步转化, 从而使反应的转化率反而下降。但以其他双金属复合离子液体[BimH][Cl]-CuCl-FeCl₂、[BimH][Cl]-CuCl-CoCl₂、[BimH][Cl]-CuCl-AlCl₃为催化剂进行反应时, 反应的转化率和选择性不如以[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂为催化剂的高。在以 CuCl-ZnCl₂为催化剂时, 具有一定的转化率和选择性, 但转化率和选择性都较低。以[BimH][Cl]为催化剂进行反应时, 转化率和选择性都非常低。通过对反应时间、反应中一氧化碳压力、催化剂进行筛选, 最终发现, 以[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂为催化剂 100 摄氏度反应 24 小时具有最高的转化产率和选择性。

3.3.2 反应底物拓展

在确定了反应的最佳条件后, 为了进一步探究[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂在促进一氧化碳的转化中的适用范围, 我们对胺的不同取代基进行了实验。实验结果如表 3-2, 从表中可以看出, 以[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂为催化剂 100 摄氏度反应 24 小时, 胺的不同取代基都有着比较高的转化产率, 转化率为 70-89.4 %。在将 R₂换成取代基 PhCN、Ph、p-PhOH 时, 产率都可以达到 80 %以上, 当以 Pyrrole 这种环状的胺作为反应物时, 依旧可以有 70 %的产率。对比文献可以发现目前文献中使用催化剂通常需要较高的温度, 以及较高的压力。在单纯的以 Pd(0)/SiO₂为催化剂时, 80 摄氏度的产率仅为 15 %。通过以上底物拓展结果及文献对比结果可以发现, [BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂在促进一氧化碳转化中, 相对于传统催化剂具有易于制备, 反应条件温和, 转化产率高等优点。在确定了反应的最佳条件后, 为了进一步探究[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂在促进一氧化碳的转化中的适用范围, 我们对胺的不同取代基进行了实验。实验结果如表 3-2, 从表中可以看出, 以[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂为催化剂 100 摄氏度反应 24 小时, 胺的不同取代基都有着比较高的转化产率, 转化率为 70-89.4 %。在将 R₂换成取代基 PhCN、Ph、p-PhOH 时, 产率都可以达到 80 %以上, 当以 Pyrrole 这种环状的胺作为反应物时, 依旧可以有 70 %的产率。对比文献可以发现目前文献中使用催化剂要么需要比较高的温度, 要么需要比较高的压力。在单纯的以 Pd(0)/SiO₂为催化剂时, 80 摄氏度的产率仅为 15 %。通过以上底物拓展结果及文献对比结果可以发现,

[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl₂ 在促进一氧化碳转化中, 相对于传统催化剂具有易于制备, 反应条件温和, 转化产率高等优点。

表 3-2 一氧化碳转化底物拓展结果及文献对比



Entry	R ₁	R ₂	Catalyst	T (°C)	P (bar)	Yield (%)	Ref.
1	Et	Et	none	100	1	-	This work
2	Et	Et	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	96.85	This work
3	H	PhCN	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	82.74	This work
4	H	Ph	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	89.40	This work
5	Pyrrole	-	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	70.07	This work
6	Ph	p-PhOH	[BimH][Cl]-CuCl-ZnCl ₂	100	1	88.76	This work
7	Et	Et	PdCl ₂ _PPh ₂ Et@SiO ₂ (I)	100	5	98	[150]
8	Et	Et	palladium-NHC	90	20	96	[152]
9	Et	Et	Pd@KAPs(Ph-PPh)	120	1	97	[149]
10	Et	Et	[PdCl ₂ (phen)] @Y	130	5	93	[151]
11	Et	Et	Pd(0)/SiO ₂	80	1	15	[148]

3.4 本章小结

在本章中, 我们开发了一种通过双金属复合离子液体高效促进一氧化碳转化的新策略。利用双金属复合离子液体将一氧化碳吸入反应体系, 提高溶液中一氧化碳的浓度, 同时利用离子液体的协同催化作用, 使一氧化碳转化反应条件更加温和, 转化率和选择性较高。这种双金属复合离子液体在促进一氧化碳在工业中

的应用具有积极的促进作用。

第4章 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收二氧化硫研究

4.1 前言

工业的迅速发展，一方面带动了科技的进步，社会的发展，但另一方面，在工业生产中，大量的化石燃料的使用，使得大气中的二氧化硫（SO₂）含量不断增加，工业中每年会产生数以百万吨的二氧化硫，二氧化硫的排放对自然环境和人类健康造成了极其严重的影响，例如酸雨导致建筑腐蚀土壤酸化。将这些废弃的二氧化硫通过一定的方式收集起来，既能缓解二氧化硫对环境造成的破坏，这也二氧化硫也可以转化成有用的化工原料。因此研究二氧化硫的捕集具有重要的意义。离子液体的高度可设计性，几乎无蒸汽压，物理化学性质稳定为其作为二氧化硫吸收剂提供了良好的契机^[85, 153-155]。

传统的离子液体用于二氧化硫的吸收分离，主要运用了离子液体的碱性，在二氧化硫的吸收分离中，主要需要分离开来的是酸性气体二氧化碳，使得单纯的利用碱性来吸收分离二氧化硫与二氧化碳，选择性较差。例如咪唑类的离子液体，不仅对二氧化硫有良好的吸收，对二氧化碳的吸收量也非常大。

二氧化硫与二氧化碳虽然同为酸性气体，但其酸性强弱纯在差异，同时有研究发现，特定位置含氧基团对二氧化硫有着一定的作用力^[133]，但对二氧化碳则几乎无相互作用。受这种思路的启发，我们设计合成了功能化水杨酸阴离子离子液体并用于二氧化硫的捕集，相比于传统的离子液体，水杨酸阴离子功能化离子液体吸收容量高，选择性好，解析容易，循环性能好。研究表明，水杨酸阴离子功能化离子液体的酚羟基上的氢及氧以及羧基上氧与二氧化硫具有较好的相互作用，可以使离子液体吸收二氧化硫就有较高的吸收容量和吸收选择性。位点多作用力较弱，使得解析容易，循环性能好。吸收过程粘度降低，吸收速率快。实现了离子液体对二氧化硫的吸收速率快，容量高，解析易，循环佳，具有常好的工业应用前景。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂:水杨酸 (HSal), 对羟基水杨酸, 对甲氧基水杨酸, 对硝基水杨酸均从上海麦克林生化科技有限公司购买, 四丁基溴化磷 [P₄₄₄₄][Br], 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 ([Emim][Br]) 购买于中科院兰州化物所, 离子交换实验中的阴离子交换树脂购于陶氏化学公司, 型号为 DOWEX MONOSPHERE 550A (OH), 在实验中使用的其他试剂均为分析纯, 均未经过提纯直接使用, 纯度为 99.99% 的二氧化硫气体购买于江西华特气体有限公司。

实验仪器: 旋转蒸发仪 (上海亚荣公司), 恒温磁力搅拌器 (IKA: C-MAG HS7), 真空干燥箱 (精鸿 DZF-6020)。

分析表征仪器: 核磁共振波谱仪使用布鲁克公司 (Bruker DPX 300 MHz), 使用 CDCl₃ 或 DMSO 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 内标, 利用核磁对 ILs 的结构进行表征。傅立叶红外光谱仪使用的是赛默飞型号为 NEXUS870 FTIR 红外分析工作站, 测试时使用全反射光学平台直接进行测试。电喷雾电离质谱实验是通过 Agilent1290/maX 测试的。拉曼光谱仪使用的是 LabRAM HR 在 800 nm 聚焦激光束下记录拉曼光谱, 光谱分辨率小于 0.65 cm⁻¹, 密度使用 Anton Paar DMA 5000 密度仪测量, 精度为 0.00001 g/cm³。粘度是在带有超循环恒温水浴的 Brookfield DV III Pro 粘度计上测量的, 不确定度为 ±1%。

4.2.2 水杨酸阴离子功能化离子液体的合成与表征

离子液体的合成路线见图 4-1。根据, 首先使用 Dowex Monosphere 550A (OH) 阴离子交换树脂, 用 95% 的乙醇为溶剂, 将己基三丁基溴化磷 [P₄₄₄₆][Br] 交换成己基三丁基氢氧化磷 ([P₄₄₄₆][OH]) 的水溶液。实验操作过程如下: 称取 3-4 g [P₄₄₄₆][Br], 加入尽可能少的 95% 的乙醇使其完全溶解, 然后将其一次性加入到装有阴离子交换树脂的柱子中, 收集得到的碱性液体。离子交换之后得到的己基三丁基氢氧化磷的水溶液, 收集好、充分混合均匀的碱液, 使用 0.1 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液对 [P₄₄₄₆][OH] 水溶液的浓度进行标定, 滴定结束后, 计算出溶液中 [P₄₄₄₆][OH] 的含量。以 [P₄₄₄₆][HSal] 合成为例, 取两克已知浓度的 [P₄₄₄₆][OH] 的 95% 的乙醇溶液, 按照配比加同等摩尔的水杨酸, 在室温下搅拌 12 h 后, 使用旋转蒸发仪除去大量的溶剂。将得到的离子液体浓缩液放入 80 °C 的真空干

燥箱中干燥 24 h 进一步除去痕量的水。实验测定中粘度仪的测量不确定度为 $\pm 1\%$ ，温度的不确定性为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。密度仪精度是 10^{-5}g/cm^3 ，每次测量之前仪器都通过空气校正和超纯水校正后进行测试，以确保测量结果的准确无误。

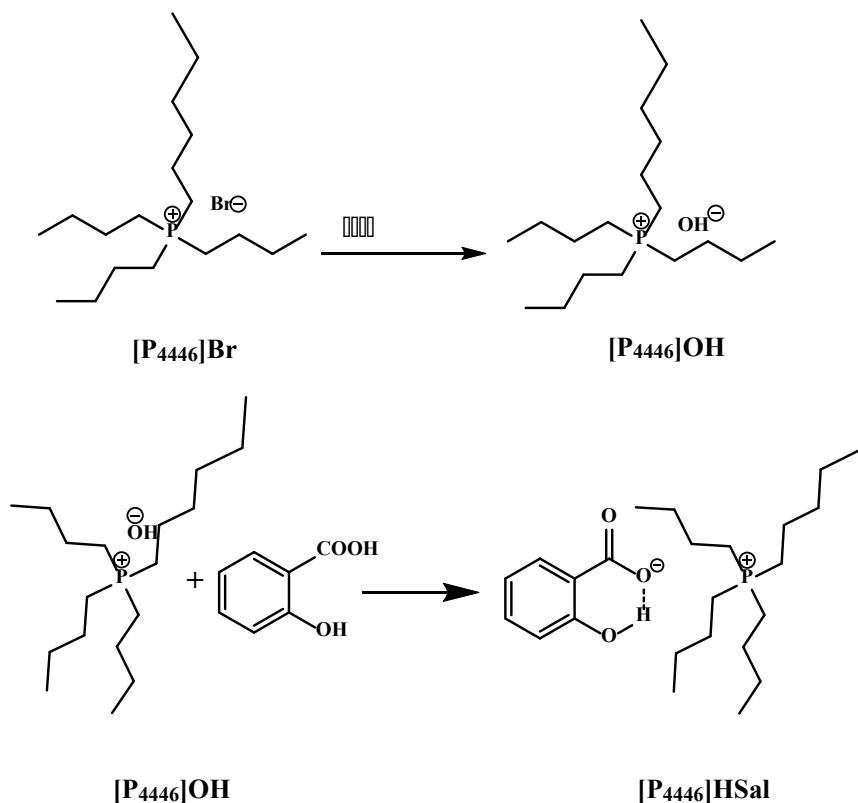


图 4-1 离子液体的合成路线图

设计合成的如图 4-2 所示。对合成好的离子液体进行烘干后，对部分离子液体进行核磁氢谱、傅里叶红外表征，离子液体的表征结果如下图所示，这种方法通过这种方法合成出的离子液体具有较高的纯度。

[P4446][HSal]: δ_{H} (400 MHz; DMSO; δ/ppm TMS 内标): 7.62 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.09 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.66-6.57 (m, 2H), 2.21 (s, 8H), 1.46 (s, 20H), 0.91 (s, 12H). IR 2959, 2932, 2872, 1636, 1586, 1486, 1457, 1377, 1288, 857, 809 cm^{-1}

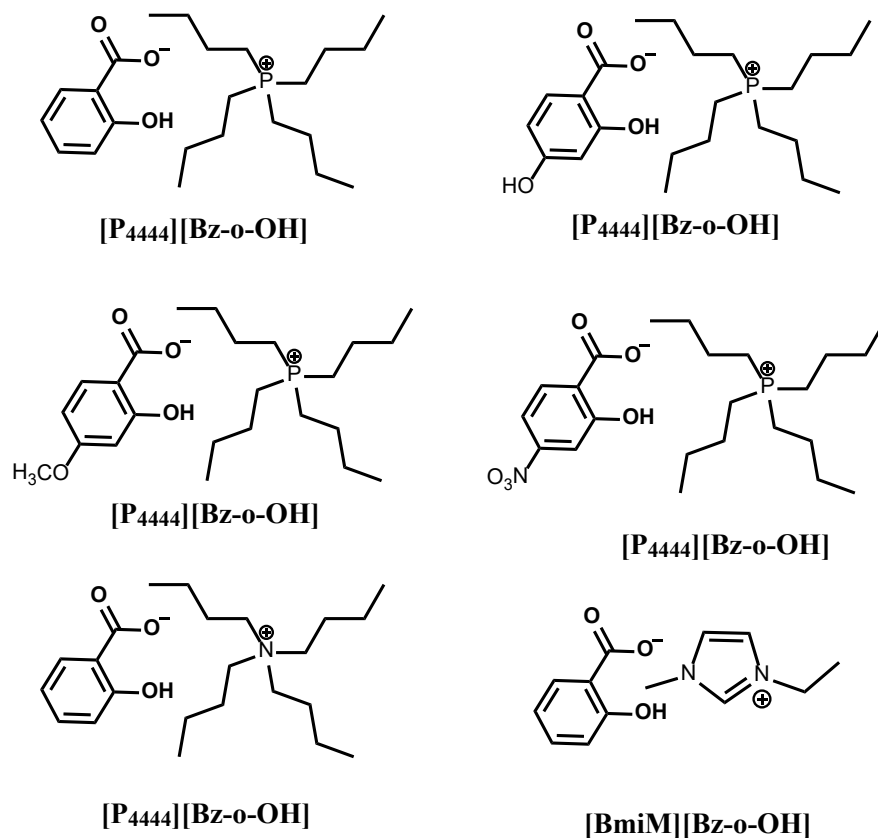


图 4-2 离子液体结构

4.2.3 二氧化硫吸收实验

离子液体对二氧化硫的吸收实验过程与第二章吸收一氧化碳的装置和过程相同，在吸收二氧化硫过程中要注意的是，二氧化硫的沸点较低，在储气罐中的气体压力不能高于该温度下二氧化硫的饱和蒸汽压，否则通过公式计算的吸收量不准确。

解析与循环过程测试：在二氧化硫吸收达到平衡后，将水浴温度升高至 80 摄氏度，温度达到 80 摄氏度后使用油泵抽真空 4 小时，确保二氧化硫完全被脱离。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 水杨酸阴离子功能化离子液体的吸收速率曲线

首先对 P₄₄₄₆Hsal 离子液体吸收二氧化硫和二氧化碳的速率进行了测试，实

验结果如图 4-3，由图可知，离子液体对二氧化硫的吸收速率相当快，在两分钟的时候就可以达到吸收总含量的 95%，且有着较高的吸收量，在 20 °C，1 bar 可以达到 3.45 mol/mol 的吸收量。在对二氧化碳的吸收中，吸收速率较慢，平衡时间较长，且吸收容量低，在 20 °C，1 bar 下的吸收量仅为 0.0498 mol/mol。为了探究产生这种现象的原因我们对离子液体吸收二氧化硫前后的粘度进行了测定。

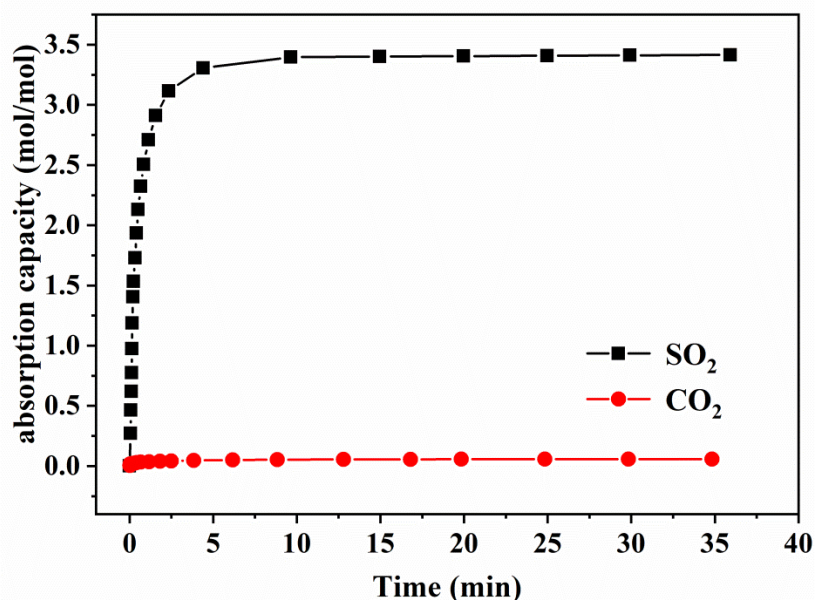


图 4-3 P₄₄₄₆HSal 在 20 °C，1 bar 吸收二氧化碳和二氧化硫速率曲线

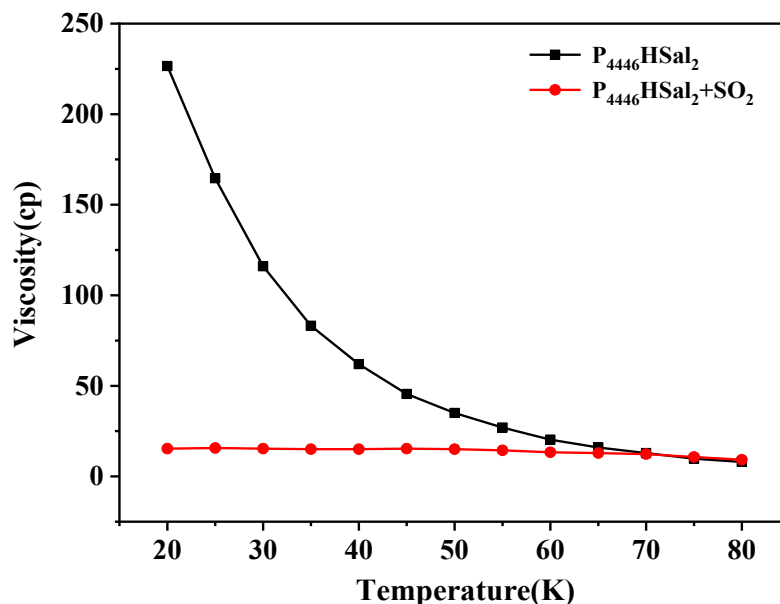


图 4-4 P₄₄₄₆HSal 在 20 °C，1 bar 下吸收二氧化硫前后的粘度变化

实验结果如图 4-4，由图可以看出，离子液体的粘度会随着温度的升高而降低，同时，在 20 °C 下，吸收二氧化硫后的离子液体的粘度没有升高，反而下降，这可能是离子液体在吸收二氧化硫时速率较快的原因。

4.3.2 水杨酸阴离子功能化离子液体循环稳定性考察

离子液体的循环使用性能也是反应离子液体性能好坏的重要指标之一，循环的次数越多，证明离子液体的循环稳定性越好，越利于向工业化方向进行推进，反之，循环性能差则不利于应用于工业化。为了探究设计合成的离子液体的循环稳定性，我们对 P₄₄₄₆HSal，进行了循环稳定性测试，吸收条件为 20 °C，1 bar，待吸收达到平衡后，将温度升高到 80 °C 通过油泵抽真空进行解析 4 h，结束后进行第二次吸收测试，如此循环 6 次，所得结果如图 4-6，从图中可以看出，在经过第 6 次循环后，离子液体 P₄₄₄₆HSal 在 20 °C 和 1 bar 下对 CO 的吸收速率没有降低。同时可以发现，离子液体对 SO₂ 吸收是完全可逆的过程，并且在整个 6 次循环测试中，离子液体对二氧化硫的吸收容量几乎保持不变。

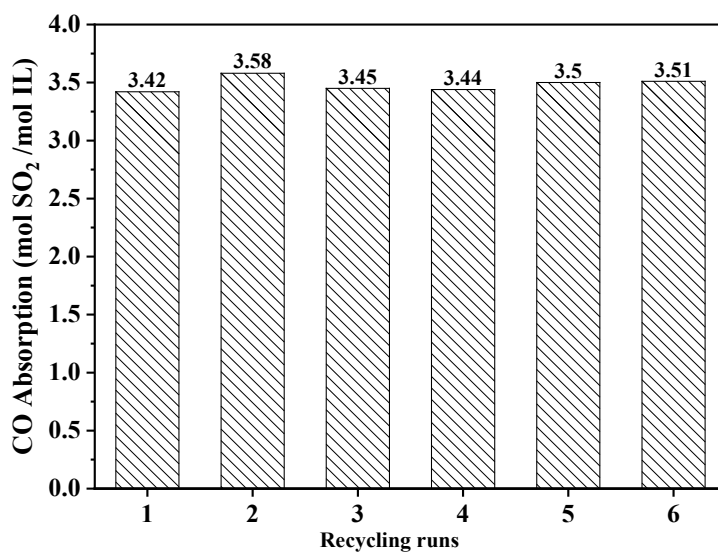
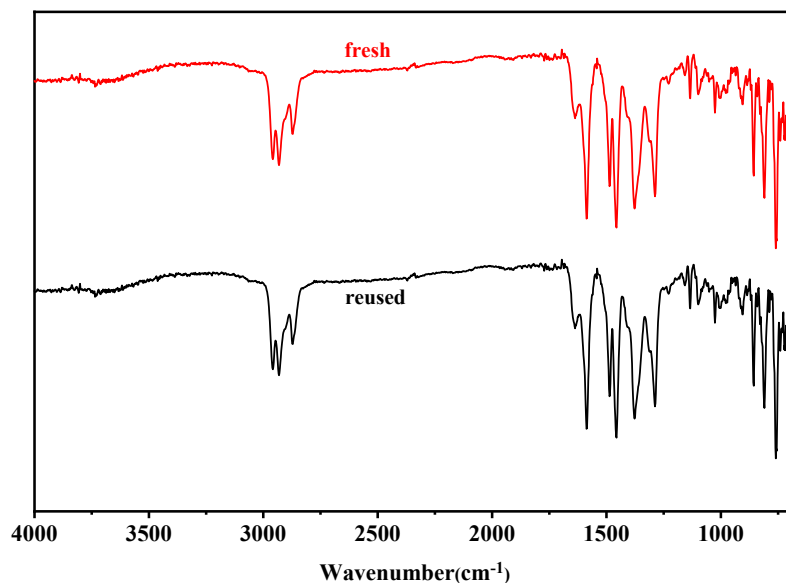


图 4-5 P₄₄₄₆HSal 循环吸收性能

循环测试结束后，对离子液体 P₄₄₄₆HSal 进行 FTIR 光谱测试，并将其与吸收前的 P₄₄₄₆HSal 离子液体进行了比较，如图 4-5 所示。我们发现在通过多次循环解析后的离子液体的红外与刚制备的离子液体的 FTIR 谱图未发生变化。通过红外光谱可以说明，离子液体在经过 6 次循环吸收解析后，离子液体的结构未被破坏，同时表明一氧化碳能够完全被解析。



4-6 P₄₄₄₆HSal 循环吸收性能

4.3.3 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收选择性研究

在二氧化硫的吸收分离过程中，存在的主要的需要分离的气体为二氧化碳，二氧化硫与二氧化碳同为酸性气体，在分离中存在一定的困难。为了验证离子液体的分离性能，实验中分别测试了在 1 bar 下二氧化硫和二氧化碳的吸收容量，通过计算二氧化硫和二氧化碳的吸收容量的比值，得到吸收选择性 S，实验结果如表 4-1。

表 4-1 不同离子液体吸收选择性汇总表

Absorbents	T(°C)	SO ₂ (mol/kg)	SO ₂ (1bar)	CO ₂ (1bar)	S(SO ₂ /CO ₂)
P ₄₄₄₆ HSal	20	8.12	3.45	0.0498	69.28
P ₄₄₄₆ HSal-p-NO ₃	20	6.88	3.15	0.05	63.00
P ₄₄₄₆ HSal-p-OCH ₃	20	7.98	3.41	0.076	44.87
P ₄₄₄₆ HSal-p-OH	20	6.41	2.64	0.059	44.75
EmimHSal	20	11.71	2.89	0.026	111.15
P ₄₄₄₈ HSal	20	7.68	3.46	0.047	73.62

从表中可以看出在将水杨酸换成具有其他取代基的水杨酸时，离子液体对二氧化硫的吸收依旧保持着较高的吸收容量。同时可以发现，无论带有其他的那种

取代基,其吸收性能均不如不带取代基离子液体。同时吸收选择性存在 $P_{4446}HSal > P_{4446}HSal-p-NO_3 > P_{4446}HSal-p-OCH_3 > P_{4446}HSal-p-OH$ 的顺序,在有取代基后,无论是吸电子的取代基还是供电子的取代基,都对离子液体的选择性有所抑制,导致吸收选择性下降。将离子液体的阳离子换成 $[Emim]^+$,离子液体的吸收容量相对于以 P_{4446}^+ 阳离子,吸收容量有所下降,但其选择性最高,选择性达到了 111。由 $P_{4446}HSal$ 和 $P_{4448}HSal$ 的吸收容量和吸收选择性我们可以发现,在同为季膦基为阳离子是,链的长短对吸收容量和吸收的选择性影响非常小。通过对比吸收容量和吸收选择性,发现 $P_{4446}HSal$ 在吸收容量和吸收选择性方面都较高,具有一定的实际应用价值。

4.3.4 水杨酸阴离子功能化离子液体吸收二氧化硫机理探究

为了探究水杨酸阴离子功能化离子液体在吸收二氧化硫过程中的作用方式和作用机理,我们首先对离子液体进行了吸收等温线的测试,结果如图 4-7,从图中可以发现,在不同温度下,离子液体吸收等温线的拐点都在 1 mol/mol 左右,在吸收容量低于 1 mol/mol 时,随着压力的升高,吸收容量急剧升高,在吸收容量高于 1 mol/mol 时,吸收容量与平衡压力接近线性关系。通过以往的实验结果我们知道,这种类型的等温线,证明离子液体与气体既存在化学作用力,又存在物理吸附作用。

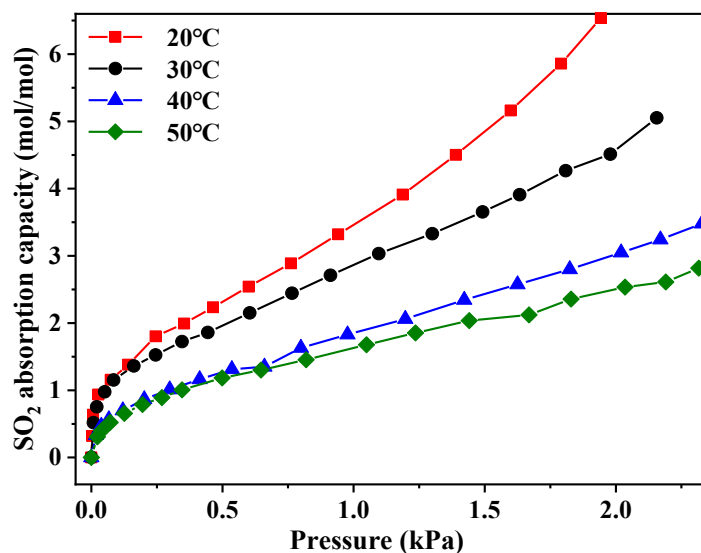


图 4-7 $P_{4446}HSal$ 吸收等温线

在离子液体吸收二氧化硫后,体系的粘度急剧下降(图 4-8),粘度由 226.6

cP 降低到 15.3 cP，粘度的降低，在以前的文献中曾有报导，在吸收二氧化碳后由于形成氢键网格，导致粘度增大^[156]。我们逆向推测可能是在吸收二氧化硫的过程中，体系中的某种作用力发生了断裂从而导致吸收后粘度降低。

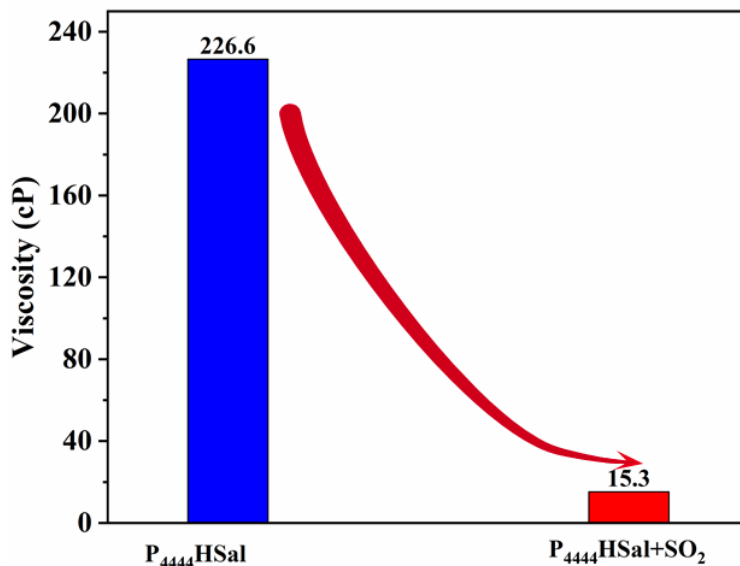


图 4-8 P₄₄₄₆HSal 在 20 °C 吸收前后粘度变化

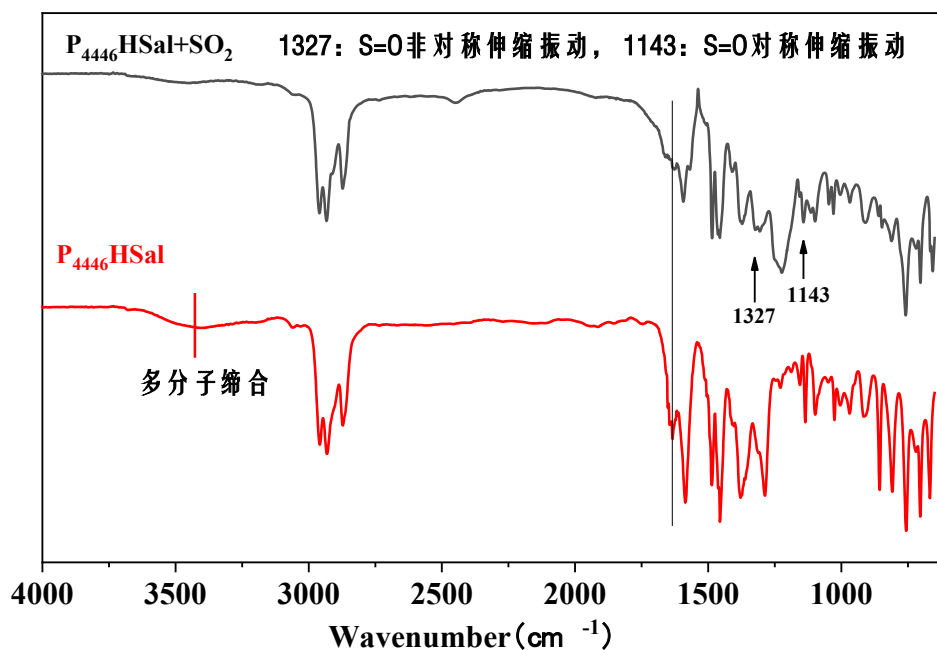


图 4-9 P₄₄₄₆HSal 吸收前后红外谱图

为了进一步验证是否在吸收二氧化硫后存在某种作用力的断裂，我们对吸收二氧化硫前后的吸收剂进行了红外测试，结果如图 4-9，从图中可以看出，在吸

收后的红外谱图中找到了 1327 cm^{-1} ，对应的是二氧化硫 S=O 键的非对称伸缩振动，同时出现了新的特征峰 1143 cm^{-1} ，对应的是 S=O 键的对称伸缩振动峰，说明二氧化硫被离子液体吸收后，依然以二氧化硫分子的形式存在。与此同时，我们可以发现，在吸收二氧化硫后的谱图中， 3500 cm^{-1} 左右的宽峰发生了削弱甚至消失，在红外中， 3500 cm^{-1} 左右的宽峰一般对应通过氢键进行多分子缔合而形成的氢键峰。

为了进一步确认水杨酸阴离子功能化离子液体中是否的确存在多分子缔合氢键，我们选择离子液体 P₄₄₄₄HSal 对其吸收二氧化硫前后进行了电喷雾质谱分析，质谱结果谱如图 4-10，从图中可以看出，质谱谱图中的 297.0387，457.0531 分别对应水杨酸的二缔合和三缔合形式，与红外测试的结果一致，表明在离子液体中的确存在多分子缔合氢键，由此推测，在吸收二氧化硫后，粘度急剧下降的原因之一是由于二氧化硫的加入导致分子间的多分子缔合氢键被破坏。

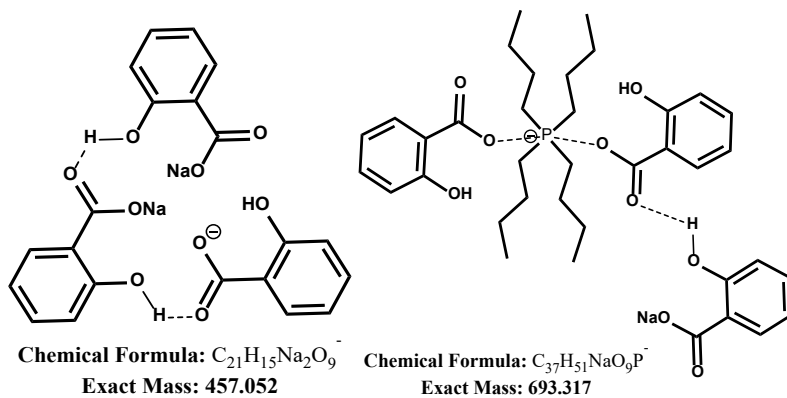
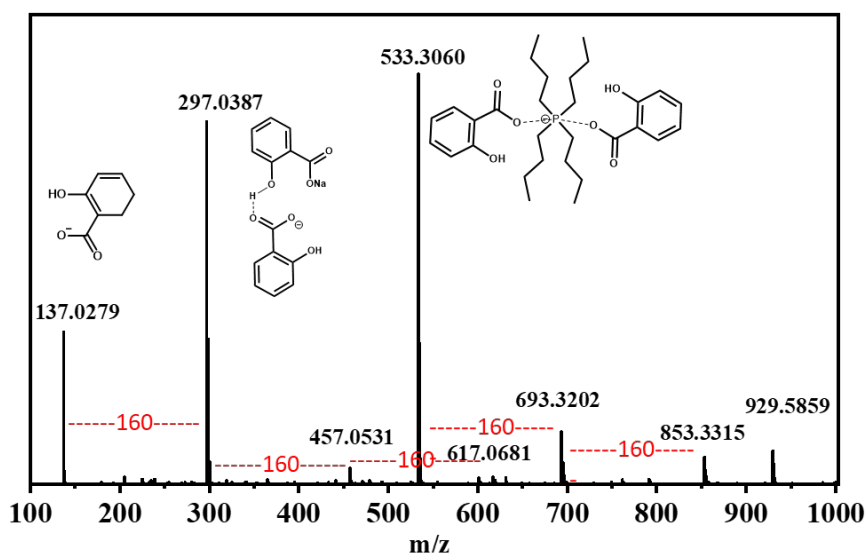


图 4-10 P₄₄₄₄HSal ESI-MS 谱图

为了确认在离子液体在吸收二氧化硫的过程中是否的确存在分子间的氢键断裂的情况呢，我们对吸收前后的离子液体 P₄₄₄₆HSal 进行了核磁氢谱测试时，测试试剂使用氘代 DMSO，TMS 内标，吸收前后的核磁氢谱图如图 4-11 所示，从谱图中，我们可以清晰地看出，在吸收二氧化硫后，离子液体中存在的活泼氢可以在谱图中观察到，这说明离子液体中的氢在吸收二氧化硫前后，其周围的作用力发生了变化，文献中报道，活泼氢会与二氧化硫存在相互作用，由此可以初步确定，离子液体吸收二氧化硫后粘度下降的原因是二氧化硫的引入导致分子间的缔合氢键发生了断裂。

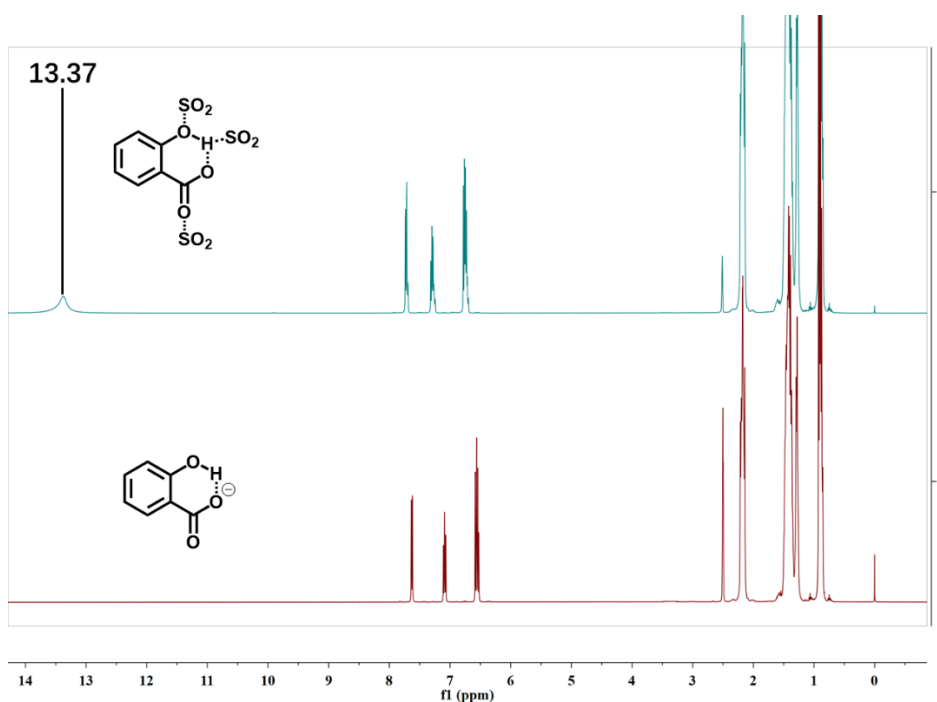


图 4-11 P₄₄₄₆HSal 吸收前后核磁氢谱图

同时有文献报道指出^[157]，在 SO₂ 存在下，第二壳层的离子间距离发生了变化，导致结构的不规则性。以至于在吸收二氧化硫后体系的粘度会降低。

通过以上的实验验证以及文献提供的思路，我们推断离子液体在吸收二氧化硫的过程如下图 4-12，由质谱结果中存在好的两个或三个缔合体可知，在离子液体中，水杨酸阴离子不是以单独的水杨酸阴离子存在，而是两个或三个水杨酸阴离子缔合的形式存在（如图中所示）。由于二氧化硫的吸收容量为 3 mol/mol，一个水杨酸应结合三个二氧化硫分子，活泼氢上必定会结合一个二氧化硫，同时文献中报道氧上也会结合二氧化硫，故而可以说明二氧化硫在离子液体中的结合

形式如下，活泼氢上结合一个二氧化硫，羰基的氧上结合一个二氧化硫，水杨酸上的酚羟基上的氧结合一个二氧化硫。同时二氧化硫的化学吸收位点为水杨酸上的活泼氢，吸收第一个二氧化硫后破坏了分子间的缔合氢键，导致离子液体吸收二氧化硫后粘度降低，而后两分子的二氧化硫分别结合在氧上，导致混乱度增加，粘度进一步降低。

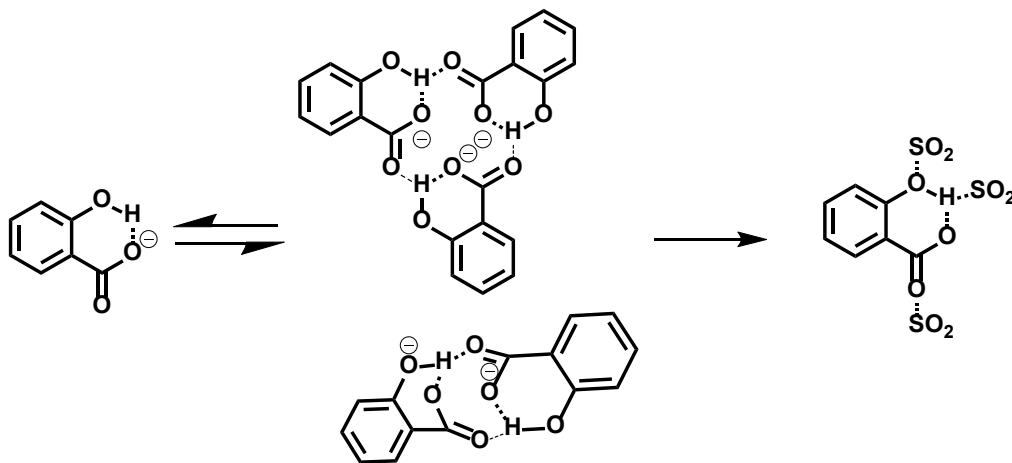


图 4-12 P₄₄₄₆HSal 吸收二氧化硫过程图

4.4 本章小结

我们发展了一种二氧化硫捕集的新策略，水杨酸阴离子功能化离子液体的酚羟基上的氢及氧以及羧基上氧与二氧化硫具有较好的相互作用，使得离子液体吸收二氧化硫就有较高的吸收容量和吸收选择性。实验结果都表明我们设计的这种水杨酸阴离子功能化离子液体液体可以高效的吸收二氧化硫，在 20 °C 和 1 bar 下吸收量可以高达 3.58 mol mol⁻¹，同时我们通过相关表征证明了吸收过程以及吸收后粘度降低的机理。另外，通过多次循环实验，验证了离子液体具有非常优异循环使用性能。这种水杨酸阴离子功能化离子液体高效高选择性吸收二氧化硫的过程在工业上二氧化碳与二氧化硫的吸收分离方面具有巨大的工业应用价值。

结论与展望

一. 结论

离子液体具有挥发性小、较高热稳定性、功能的可设计性等特点，选择离子液体作为捕集 SO_2 及 CO 具有可行性。本文为了解决离子液体在高温下存在吸收容量低和吸收速率慢的问题，找到了新的解决策略。设计了双金属复合离子液体可以在较高温度下 CO 发生化学作用，并解释了高温下的吸收机理。

首先，将设计合成的 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 离子液体在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ， 1 bar 下用于对 CO 的吸收，吸收容量达到 $0.078\text{ mol mol}^{-1}$ 。研究发现，氯化锌的加入，导致离子液体中氯-氢之间的氢键断裂，与此同时氯化锌对氯化亚铜的作用力使铜氯之间的作用力削弱，使得氯化亚铜中铜的配位数增加，显著提高了铜与 CO 的相互作用，同时 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸收有利于实际气体中一氧化碳的分离应用，达到了明显提高 CO 捕集容量的目的，且 $[\text{BimH}][\text{Cl}]-\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$ 具有良好循环性能良好，具有良好的应用前景。

其次，一氧化碳捕集中的目的是为了为了更好的促进其催化转化，既能解决环境问题亦可解决能源问题。因此开发出一种通过双金属复合离子液体高效促进一氧化碳转化的新策略，通过双金属复合离子液体的协同作用和通过离子液体将一氧化碳吸入反应体系中使反应条件更加温和，转化率和选择性较高。这种双金属复合离子液体在促进一氧化在工业中的应用具有积极的促进作用。

最后，发展了一种二氧化硫捕集的新策略，水杨酸阴离子功能化离子液体的酚羟基上的氢及氧以及羧基上氧与二氧化硫具有较好的相互作用，使得离子液体吸收二氧化硫就有较高的吸收容量和吸收选择性。实验结果表明这种水杨酸阴离子功能化离子液体液体可以高效的吸收二氧化硫，在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1 bar 下吸收量可以高达 3.58 mol mol^{-1} ，同时我们通过相关表征证明了吸收过程以及吸收后粘度降低的机理。另外，通过多次循环实验，验证了离子液体具有非常优异循环使用性能。我们相信这种水杨酸阴离子功能化离子液体高效高选择性吸收二氧化硫的过程将会在工业上二氧化碳与二氧化硫的吸收分离方面具发挥巨大应用价值。

二. 展望

学无止境，科研更无止境，由于对离子液体的研究存在局限和 CO 本身具有的惰性，受各种因素的限制，在该领域还有许多问题需要深入研究，作者认为在下几个方面可以有所突破：

(1) 实验结果表明双金属复合离子液体在高温下吸收 CO 性能高达 $0.078 \text{ mol mol}^{-1}$ ，但是我们设想能否使离子液体对一氧化碳的吸收既能拥有法的高吸收量又具有离子液体的稳定因和优异的循环性能，我们设想设计一种既能与一价铜络合的离子液体，看是否可以达到预想效果，以提高离子液体在工业吸收分离一氧化碳的可行性。

(2) 研究结果表明我们设计的这种双金属复合离子液体高效促进一氧化碳转化的新策略，可以通过双金属复合离子液体的协同作用和通过离子液体将一氧化碳吸入反应体系中，从而提高一氧化碳转化效果。在接下的工作中，我们还应研究离子液体是否对一氧化碳产生了活化作用，从而得到了较好的转化效果。

(3) 实验结果都表明我们设计的这种水杨酸阴离子功能化离子液体液体可以高效的吸收二氧化硫，在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 1 bar 下吸收量可以高达 $3.58 \text{ mol mol}^{-1}$ ，在水杨酸盐离子液体中，吸收二氧化硫的主要是阴离子在起作用，应该设计阳离子也具有吸收二氧化硫作用水杨酸阴离子功能化离子液体，这样一来，二氧化硫的吸收量可能还会更高。这些工作有待进一步的研究。

参考文献

- [1] Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Direct potential fit analysis of the X-1 Sigma(+) ground state of CO[J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121(7): 2992-3008.
- [2] Reed D.A., Xiao D.J., Gonzalez M.I., et al. Reversible CO Scavenging via Adsorbate-Dependent Spin State Transitions in an Iron(II) Triazolate Metal-Organic Framework[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(17): 5594-5602.
- [3] Sato H., Kosaka W., Matsuda R., et al. Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous Crystal[J]. *Science*, 2014, 343(6167): 167-170.
- [4] Shriver D., *Activation of Carbon Monoxide by Carbon and Oxygen Coordination*, 1981, pp. 1-18.
- [5] 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.
- [6] Mohammad A., Inamuddin D. *Green Solvents II || Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*[J]. 2003, 10.1007/978-94-007-2891-2(Chapter 1): 1-32.
- [7] Rogers R.D., Seddon K.R. *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*[J]. 2002, 125(24): 7480-7480.
- [8] Cognigni A., Kampichler S., Bica K. Surface-active ionic liquids in catalysis: Impact of structure and concentration on the aerobic oxidation of octanol in water[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 492: 136-145.
- [9] Cui X., Zhang S., Shi F., et al. The Influence of the Acidity of Ionic Liquids on Catalysis[J]. *Chemsuschem*, 2010, 3(9): 1043-1047.
- [10] Ding Y., Su D.S. Host-Guest Nanocomposites of Multiwalled Carbon Nanotubes and Ionic Liquids with Controllable Composition[J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(6): 1542-1546.
- [11] Leng Y., Wang J., Zhu D., et al. Heteropolyanion-Based Ionic Liquids: Reaction-Induced Self-Separation Catalysts for Esterification[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(1): 168-171.
- [12] Li K., Choudhary H., Rogers R.D. Ionic liquids for sustainable processes: Liquid

- metal catalysis[J]. *Green processes and technologies*, 2018, 11: 15-21.
- [13] Liu J., Li Z., Chen J., et al. Synthesis, properties and catalysis of novel methyl- or ethyl-sulfate-anion-based acidic ionic liquids[J]. *Catal. Commun.*, 2009, 10(6): 799-802.
- [14] Mehnert C.P., Cook R.A., Dispenziere N.C., et al. Supported ionic liquid catalysis - A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(44): 12932-12933.
- [15] Riisager A., Fehrmann R., Haumann M., et al. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis: An innovative concept for homogeneous catalysis in continuous fixed-bed reactors[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, (4): 695-706.
- [16] Silva D.O., Scholten J.D., Gelesky M.A., et al. Catalytic gas-to-liquid processing using cobalt nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids[J]. *Chemsuschem*, 2008, 1(4): 291-294.
- [17] Villar-Garcia I.J., Abebe A., Chebude Y. 1,10-Phenanthroline ionic liquids exhibiting excellent solubility for metal complexes: Potential solvents for biphasic and supported ionic liquid phase (SILP) catalysis[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, 19: 1-3.
- [18] Virtanen P., Karhu H., Kordas K., et al. The effect of ionic liquid in supported ionic liquid catalysts (SILCA) in the hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, 62(14): 3660-3671.
- [19] Wasserscheid P. Continuous reactions using ionic liquids as catalytic phase[J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, 13(3): 325-338.
- [20] Guo Z., Chu T. Extraction of tetravalent uranium by N,N,N',N'-tetramethylmalonamide in ionic liquid[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 240.
- [21] Li Y., Dai J.-Y., Xiu Z.-L. Salting-out extraction of acetoin from fermentation broths using hydroxylammonium ionic liquids as extractants[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 240.
- [22] Li Y., Fang F., Sun M., et al. Ionic liquid-assisted protein extraction method for plant phosphoproteome analysis[J]. *Talanta*, 2020, 213: 120848-120848.
- [23] Llaver M., Wuilloud R.G. Studying the effect of an ionic liquid on cloud point extraction technique for highly efficient preconcentration and speciation analysis of tellurium in water, soil and sediment samples[J]. *Talanta*, 2020, 212: 120802-120802.
- [24] Xua J., Dai L., Gui Y., et al. Synergistic benefits from a lignin-first biorefinery of

- poplar via coupling acesulfamate ionic liquid followed by mild alkaline extraction[J]. *Bioresour. Technol.*, 2020, 303.
- [25] Aal A.A., Al-Salman R., Al-Zoubi M., et al. Interfacial electrochemistry and electrodeposition from some ionic liquids: In situ scanning tunneling microscopy, plasma electrochemistry, selenium and macroporous materials[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(28): 10295-10305.
- [26] Abebe A., Admassie S., Villar-Garcia I.J., et al. 4,4-Bipyridinium ionic liquids exhibiting excellent solubility for metal salts: Potential solvents for electrodeposition[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 29: 210-212.
- [27] Bornemann S., Handy S.T. Synthetic Organic Electrochemistry in Ionic Liquids: The Viscosity Question[J]. *Molecules*, 2011, 16(7): 5963-5974.
- [28] Fu C., Aldous L., Manan N.S.A., et al. Electrochemistry of Zirconium Tetrachloride in the Ionic Liquid N-Butyl-N-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Formation of Zr(III) and Exploitation of ZrCl₄ as a Facile Ionic Liquid Drying Agent[J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(2): 210-213.
- [29] Handy S.T. I&EC 204-Organic electrochemistry in ionic liquids[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 236.
- [30] Noda A., Watanabe M. Electrochemistry using ionic liquid 4. Ionic transport in ionic liquids[J]. *Electrochemistry*, 2002, 70(2): 140-144.
- [31] Rollins J.B., Conboy J.C. I&EC 144-Liquid-liquid electrochemistry of a new class of chiral hydrophobic room temperature ionic liquids[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 236.
- [32] Vaden T.D., Pizio B.S., Yu L. H⁺ solvation in ionic liquids: Electrochemistry and vibrational spectroscopy of protic ionic liquid solutions[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2012, 244.
- [33] Villagran C., Aldous L., Lagunas M.C., et al. Electrochemistry of phenol in bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide (NTf₂⁻) based ionic liquids[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 588(1): 27-31.
- [34] Buehler G., Zharkouskaya A., Feldmann C. Ionic liquid based approach to nanoscale functional materials[J]. *Solid State Sci.*, 2008, 10(4): 461-465.
- [35] Coadou E., Goodrich P., Neale A.R., et al. Synthesis and Thermophysical Properties of Ether-Functionalized Sulfonium Ionic Liquids as Potential Electrolytes for Electrochemical Applications[J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(23): 3992-4002.

- [36] Li S., Feng L. Preparation and Catalytic Application of Task-Specific Ionic Liquid Hybrid Solid-Phase Nano Materials[J]. Prog. Chem., 2014, 26(10): 1633-1644.
- [37] Lu Y., Sun Q., Yu H., et al. Dissolution and Regeneration of Cellulose and Development in Processing Cellulose-Based Materials with Ionic Liquids[J]. Chin. J. Org. Chem, 2010, 30(10): 1593-1602.
- [38] Wang Y., Li W., Luo S., et al. Research Advances on the Applications of Immobilized Ionic Liquids Functional Materials[J]. Acta Chim. Sin., 2018, 76(2): 85-94.
- [39] Zhang J.-m., Wu J., Yu J., et al. Processing and Functionalization of Cellulose with Ionic Liquids[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, (7): 1058-1072.
- [40] Zhang S., Zhang Q., Zhang Y., et al. Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials[J]. Prog. Mater Sci., 2016, 77: 80-124.
- [41] Zhao Z.W., Guo Z.P., Ding J., et al. Novel ionic liquid supported synthesis of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes[J]. Electrochem. Commun., 2006, 8(2): 245-250.
- [42] Bakshi P.S., Gusain R., Dhawaria M., et al. Antimicrobial and lubrication properties of 1-acetyl-3-hexylbenzotriazolium benzoate/sorbate ionic liquids[J]. Rsc Adv, 2016, 6(52): 46567-46572.
- [43] Bermudez M.-D., Jimenez A.-E. Surface interactions and tribochemical processes in Ionic Liquid lubrication of aluminium-steel contacts[J]. Int. J. Surf. Sci. Eng, 2007, 1(1): 100-110.
- [44] Lawes S.D.A., Hainsworth S.V., Blake P., et al. Lubrication of Steel/Steel Contacts by Choline Chloride Ionic Liquids[J]. Tribol. Lett., 2010, 37(2): 103-110.
- [45] Masuko M., Terawaki T., Kobayashi K., et al. Contrasting Lubrication Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids Affected by the Nature of the Surface Under High Vacuum[J]. Tribol. Lett., 2014, 55(2): 235-244.
- [46] Barikbin Z., Rahman M.T., Parthiban P., et al. Ionic liquid-based compound droplet microfluidics for 'on-drop' separations and sensing[J]. Lab Chip, 2010, 10(18): 2458-2463.
- [47] Chatterjee D., Hetayothin B., Wheeler A.R., et al. Droplet-based microfluidics with nonaqueous solvents and solutions[J]. Lab Chip, 2006, 6(2): 199-206.
- [48] Fornerod M.J., Amstad E., Guldin S. Microfluidics of binary liquid mixtures with temperature-dependent miscibility[J]. Mol. Syst. Des. Eng, 2020, 5(1): 358-365.

- [49] Geng H., Cho S.K. Antifouling digital microfluidics using lubricant infused porous film[J]. *Lab Chip*, 2019, 19(13): 2275-2283.
- [50] Juez R.G., Boffa V., Blank D.H.A., et al. Preparation of self-supporting mesostructured silica thin film membranes as gateable interconnects for microfluidics[J]. *J. Membr. Sci.*, 2008, 323(2): 347-351.
- [51] Li J., Ha N.S., Liu T.L., et al. Ionic-surfactant-mediated electro-dewetting for digital microfluidics[J]. *Nature*, 2019, 572(7770): 507-+.
- [52] Liu Z., Zhang Y., Yang T., et al. Soft ionic devices by perfusable all-hydrogel microfluidics[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(7): 2320-2325.
- [53] Marsousi S., Karimi-Sabet J., Moosavian M.A., et al. Liquid-liquid extraction of calcium using ionic liquids in spiral microfluidics[J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 356: 492-505.
- [54] Urban B., Sranko D., Safran G., et al. Evaluation of SILP-Pd catalysts for Heck reactions in a microfluidics-based high throughput flow reactor[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2014, 395: 364-372.
- [55] Yao X., Liu Z., Ma M., et al. Control of Particle Adsorption for Stability of Pickering Emulsions in Microfluidics[J]. *Small*, 2018, 14(37).
- [56] Chiu Y.H., Austin B.L., Dressler R.A., et al. Mass spectrometric analysis of colloid thruster ion emission from selected propellants[J]. *J. Propul. Power*, 2005, 21(3): 416-423.
- [57] Fareghi-Alamdari R., Zohari N., Sheibani N. Reliable Evaluation of Ignition Delay Time of Imidazolium Ionic Liquids as Green Hypergolic Propellants by a Novel Theoretical Approach[J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2019, 44(9): 1147-1153.
- [58] Sengupta D., Vaghjiani G.L. Molecular Orbital Based Design Guideline for Hypergolic Ionic Liquids Propellants, Explosives, Pyrotechnics (vol 40, pg 144, 2015)[J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2015, 40(5): 625-625.
- [59] Sun C., Tang S.-K., Zhang X. Two new strategies to improve hypergolic ionic liquids as propellant fuels[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2018, 255.
- [60] Zhang Q., Shreeve J.n.M. Ionic Liquid Propellants: Future Fuels for Space Propulsion[J]. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19(46): 15446-15451.
- [61] Zhang Q., Shreeve J.n.M. Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry[J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(20): 10527-10574.

- [62] Galpothdeniya W.I.S., McCarter K.S., Warner I.M. Ionic liquid-based colorimetric sensor arrays for discrimination of cigarette brands[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2014, 247.
- [63] Gebicki J., Kloskowski A., Chrzanowski W. Effect of oxygenation time on signal of a sensor based on ionic liquids[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(27): 9910-9915.
- [64] Miki H., Isobayashi A., Saito T., et al. Ionic Liquids With Wafer-Scalable Graphene Sensors for Biological Detection[J]. *IEEE Trans. Nanobiosci.*, 2019, 18(2): 216-219.
- [65] Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Pletnev I.V. Ionic liquids in electrochemical sensors[J]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, 78(12): 2507-2520.
- [66] Yu L., Garcia D., Rex R.B., et al. Ionic liquid high temperature gas sensors[J]. *Chem. Commun.*, 2005, (17): 2277-2279.
- [67] Kikui K., Hayaki S., Kido K., et al. Solvent structure of ionic liquid with carbon dioxide[J]. *J. Mol. Liq.*, 2016, 217: 12-16.
- [68] Laszlo J.A., Compton D.L. Chymotrypsin-catalyzed transesterification in ionic liquids and ionic liquid/supercritical carbon dioxide[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2001, 221: U621-U621.
- [69] Laszlo J.A., Compton D.L., Chymotrypsin-catalyzed transesterification in ionic liquids and ionic liquid/supercritical carbon dioxide, in: R.D. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry 2002*, pp. 387-398.
- [70] Lemus J., Da Silva F.A.F., Palomar J., et al. Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 196: 41-46.
- [71] Mortazavi-Manesh S., Satyro M., Marriott R.A. Modelling carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. *Can. J. Chem. Eng.*, 2013, 91(4): 783-789.
- [72] Muldoon M.J., Aki S.N.V.K., Anderson J.L., et al. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(30): 9001-9009.
- [73] Simon N.M., Zanatta M., dos Santos F.P., et al. Carbon Dioxide Capture by Aqueous Ionic Liquid Solutions[J]. *Chemosuschem*, 2017, 10(24): 4927-4933.
- [74] Stiemke F.M., Iliev B., Kloeckner J., et al. Ionic liquids for carbon dioxide capture and conversion[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2014, 247.
- [75] Tominaga K.I., Sasaki Y., Hydroformylation with carbon dioxide using ionic liquid media, in: S.E. Park, et al. (Eds.), *Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability 2004*, pp. 227-232.
- [76] Uchytel P., Schauer J., Petrychkovych R., et al. Ionic liquid membranes for carbon

- dioxide-methane separation[J]. *J. Membr. Sci.*, 2011, 383(1-2): 262-271.
- [77] Xiong S., Yin D., Javaid M.U., et al. Ionic Liquids-Based Membranes for Carbon Dioxide Separation[J]. *Isr. J. Chem.*, 2019.
- [78] Zhang J., Han B., Li J., et al. Carbon Dioxide in Ionic Liquid Microemulsions[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(42): 9911-9915.
- [79] Baghban A., Sasanipour J., Habibzadeh S., et al. Sulfur dioxide solubility prediction in ionic liquids by a group contribution - LSSVM model[J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2019, 142: 44-52.
- [80] Bahmani A.R., Sabzi F., Bahmani M. Prediction of solubility of sulfur dioxide in ionic liquids using artificial neural network[J]. *J. Mol. Liq.*, 2015, 211: 395-400.
- [81] Bar J., Monezi N.M., Ando R.A. The solvation inhomogeneity of sulfur dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid probed by Raman spectroscopy[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2018, 49(2): 230-237.
- [82] Morton S.A., III. I&EC 92-Evaluation of ionic liquids as green separation agents for the capture of carbon dioxide and sulfur dioxide[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 235.
- [83] Riisager A., Berg R.W., Fehrmann R. I&EC 14-Tuning ionic liquids as high-capacity, reversible gas absorbers for sulphur dioxide[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 236.
- [84] Shang Y., Li H., Zhang S., et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, 175: 324-329.
- [85] Shiflett M.B., Yokozeki A. Chemical Absorption of Sulfur Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49(3): 1370-1377.
- [86] Sun S., Niu Y., Xu Q., et al. Highly efficient sulfur dioxide capture by glyme-lithium salt ionic liquids[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(58): 46564-46567.
- [87] Xu Q., Jiang W., Xiao J., et al. Solubility of sulfur dioxide in tetraglyme-NH₄SCN ionic liquid: high absorption efficiency[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(73): 42116-42122.
- [88] Xu Q., Jiang W., Xiao J., et al. Absorption of Sulfur Dioxide by Tetraglyme-Sodium Salt Ionic Liquid[J]. *Molecules*, 2019, 24(3).
- [89] Chiappe C., Pomelli C.S. Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids: Absorption, Separation, and Oxidation[J]. *Top. Curr. Chem.*, 2017, 375(3).
- [90] Faundez C.A., Fierro E.N., Valderrama J.O. Solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids for gas removal processes using artificial neural networks[J]. *J. Environ. Chem.*

Eng, 2016, 4(1): 211-218.

[91] Guo Z., Zhang T., Liu T., et al. Nonaqueous System of Iron-Based Ionic Liquid and DMF for the Oxidation of Hydrogen Sulfide and Regeneration by Electrolysis[J]. Environ. Sci. Technol., 2015, 49(9): 5697-5703.

[92] Lee B.-C. Solubility of Hydrogen Sulfide and Methane in Ionic Liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Trifluoromethanesulfonate[J]. Kor Chem Eng Res, 2016, 54(2): 213-222.

[93] Murakawa Y., Hara M., Oguchi H., et al. Surface acoustic wave based sensors employing ionic liquid for hydrogen sulfide gas detection[J]. Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems, 2013, 19(8): 1255-1259.

[94] Pomelli C.S., Chiappe C., Vidis A., et al. Influence of the interaction between hydrogen sulfide and ionic liquids on solubility: Experimental and theoretical investigation[J]. J. Phys. Chem. B, 2007, 111(45): 13014-13019.

[95] Rahmati-Rostami M., Behzadi B., Ghotbi C. Thermodynamic modeling of hydrogen sulfide solubility in ionic liquids using modified SAFT-VR and PC-SAFT equations of state[J]. Fluid Phase Equilib., 2011, 309(2): 179-189.

[96] Shojaeian A. Thermodynamic modeling of solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids using Peng Robinson-Two State equation of state[J]. J. Mol. Liq., 2017, 229: 591-598.

[97] Wang J., Zhang W. Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide by Iron-Containing Ionic Liquids[J]. Energy Fuels, 2014, 28(9): 5930-5935.

[98] Wang X., Zeng S., Wang J., et al. Selective Separation of Hydrogen Sulfide with Pyridinium-Based ionic Liquids[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57(4): 1284-1292.

[99] Chen K., Shi G., Zhou X., et al. Highly Efficient Nitric Oxide Capture by Azole-Based Ionic Liquids through Multiple-Site Absorption[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2016, 55(46): 14362-14366.

[100] Kunov-Kruse A.J., Thomassen P.L., Riisager A., et al. Absorption and Oxidation of Nitrogen Oxide in Ionic Liquids[J]. Chem. Eur. J., 2016, 22(33): 11745-11755.

[101] Ng S.R., Guo C.X., Li C.M. Highly Sensitive Nitric Oxide Sensing Using Three-Dimensional Graphene/Ionic Liquid Nanocomposite[J]. Electroanalysis, 2011, 23(2): 442-448.

[102] Amarasekara A.S., Okorie N.C. 1-(Alkylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride

Bronsted acidic ionic liquid catalyzed hydrogen peroxide oxidations of biomass derived furan aldehydes[J]. *Catal. Commun.*, 2018, 108: 108-112.

[103] Cheng G., Bai B., Zhang Q., et al. Hg-0 removal from flue gas by ionic liquid/H₂O₂[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, 280: 767-773.

[104] Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Kraeva O.V., et al. Interaction of ionic liquids based on 1-butyl-3-methylimidazolium cation with hydrated cellulose according to the data of infrared spectroscopy[J]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, 82(9): 1573-1576.

[105] Remsing R.C., Swatloski R.P., Rogers R.D., et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a C-13 and Cl-35/37 NMR relaxation study on model systems[J]. *Chem. Commun.*, 2006, (12): 1271-1273.

[106] Tsuda T., Hussey C.L., Nohira T., et al. Anodic hydrogen electrode reaction in aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, ionic liquids[J]. *Electrochemistry*, 2005, 73(8): 644-650.

[107] Youngs T.G.A., Holbrey J.D., Deetlefs M., et al. A molecular dynamics study of glucose solvation in the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium chloride[J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7(11): 2279-2281.

[108] Zahn S., Kirchner B., Mollenhauer D. Charge Spreading in Deep Eutectic Solvents[J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(21): 3354-3358.

[109] Alden L., Griffin C.P., Sneddon L.G. CPS 3-Hydrogen release from ammonia borane in ionic liquids[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 236.

[110] Alden L., Griffin C.P., Sneddon L.G. FUEL 55-Metal-catalyzed hydrogen release from ammonia borane in ionic liquids[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2008, 236.

[111] Gatto S., Palumbo O., Trequattrini F., et al. Dehydrogenation of ammonia borane aided by hydrophobic ionic liquids[J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, 129(2): 663-669.

[112] Kot M., Kowaluk G. Wood hydrophobization by ammonium ionic liquids [J]. *Drewno*, 2010, 53(184): 39-44.

[113] Reilly J.T., Coats M.A., Reardon M.M., et al. Study of biocatalytic activity of histidine ammonia lyase in protic ionic liquids[J]. *J. Mol. Liq.*, 2017, 248: 830-832.

[114] Ohlin C.A., Dyson P.J., Laurency G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation[J]. *Chem. Commun.*, 2004, (9): 1070-1071.

[115] 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.
- [116] Kumelan J., Kamps A.P.S., Tuma D., et al. Solubility of CO in the ionic liquid bmim PF₆[J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 228: 207-211.
- [117] Kumelan J., Pérez-Salado Kamps Á., Tuma D., et al. Solubility of the single gases H₂ and CO in the ionic liquid [bmim][CH₃SO₄][J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 260(1): 3-8.
- [118] Kumelan J., Kamps A.P.-S., Tuma D., et al. Solubility of the Single Gases Carbon Monoxide and Oxygen in the Ionic Liquid hmim Tf₂N[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54(3): 966-971.
- [119] Florusse L.J., Raeissi S., Peters C.J. An IUPAC Task Group Study: The Solubility of Carbon Monoxide in hmim Tf₂N at High Pressures[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56(12): 4797-4799.
- [120] David O.C., Zarca G., Gorri D., et al. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 97: 65-72.
- [121] Zarca G., Ortiz I., Urtiaga A. Kinetics of the carbon monoxide reactive uptake by an imidazolium chlorocuprate(I) ionic liquid[J]. *Chem. Eng. J.*, 2014, 252: 298-304.
- [122] Tao D.-J., Chen F.-F., Tian Z.-Q., et al. Highly Efficient Carbon Monoxide Capture by Carbanion-Functionalized Ionic Liquids through C-Site Interactions[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(24): 6843-6847.
- [123] Huang H.Y., Padin J., Yang R.T. Comparison of π -Complexations of Ethylene and Carbon Monoxide with Cu⁺ and Ag⁺[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(7): 2720-2725.
- [124] Liu Y.-M., Tian Z., Qu F., et al. Tuning Ion-Pair Interaction in Cuprous-Based Protic Ionic Liquids for Significantly Improved CO Capture[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(13): 11894-11900.
- [125] Tu Z.-H., Zhang Y.-Y., Wu Y.-T., et al. Self-enhancement of CO reversible absorption accompanied by phase transition in protic chlorocuprate ionic liquids for effective CO separation from N₂[J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(23): 3390-3393.
- [126] Wu W.Z., Han B.X., Gao H.X., et al. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(18): 2415-2417.
- [127] Anderson J.L., Dixon J.K., Maginn E.J., et al. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(31): 15059-15062.

- [128] 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, 52(2): 596-599.
- [129] Wang Y., Wang C., Zhang L., et al. Difference for SO₂ and CO₂ in TGML ionic liquids: a theoretical investigation[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10(39): 5976-5982.
- [130] Cui G., Zheng J., Luo X., et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂ capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(40): 10620-10624.
- [131] Wang C., Zheng J., Cui G., et al. Highly efficient SO₂ capture through tuning the interaction between anion-functionalized ionic liquids and SO₂[J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(12): 1166-1168.
- [132] Cui G., Zhao N., Wang J., et al. Computer-assisted design of imidazolate-based ionic liquids for improving SO₂ capture, CO₂ capture, and SO₂/CO₂ selectivity[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2017, 12.
- [133] Zhao T., Li Y., Zhang Y., et al. Efficient SO₂ Capture and Fixation to Cyclic Sulfites by Dual Ether-Functionalized Protic Ionic Liquids without Any Additives[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 2018, 6(8): 10886-10895.
- [134] Jiang B., Zhang H., Zhang L., et al. Novel Deep Eutectic Solvents for Highly Efficient and Reversible Absorption of SO₂ by Preorganization Strategy[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 2019, 7(9): 8347-8357.
- [135] Corrales R. Sequestration of sulfur dioxide in a model ionic liquid: Structure characterization by ab initio molecular dynamics[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2010, 239.
- [136] Yokozeki A., Shiflett M.B. Separation of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Gases Using Room-Temperature Ionic Liquid hmim Tf₂N[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(9): 4701-4708.
- [137] Huang K., Feng X., Zhang X.-M., et al. The ionic liquid-mediated Claus reaction: a highly efficient capture and conversion of hydrogen sulfide[J]. *Green Chem.*, 2016, 18(7): 1859-1863.
- [138] Shi X.-Y., Ma W.-J., Han X.-Y., et al. Selective Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Supported Ionic Liquid Brush/Peroxo Phosphotungstate[J]. *J. Chin. Univ.-Chin.*, 2011, 32(10): 2321-2326.
- [139] Wang S., Wang L., Dakovic M., et al. Bifunctional Ionic Liquid Catalyst Containing Sulfoacid Group and Hexafluorotitanate for Room Temperature

- Sulfoxidation of Sulfides to Sulfoxides Using Hydrogen Peroxide[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(2): 230-237.
- [140] Xian-Ying S., Jun-Fa W. Selective oxidation of sulfide catalyzed by peroxotungstate, immobilized on ionic liquid-modified silica with aqueous hydrogen peroxide[J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2008, 280(1-2): 142-147.
- [141] MacFarlane D. Nitrogen reduction to ammonia in ionic liquids[J]. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2018, 255.
- [142] Nguyen T.-A.D., Kim K.-R., Han S.J., et al. Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars[J]. *Bioresour. Technol.*, 2010, 101(19): 7432-7438.
- [143] Du H., Qian X. The effects of acetate anion on cellulose dissolution and reaction in imidazolium ionic liquids[J]. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346(13): 1985-1990.
- [144] Jiang J., Xiao Y., Huang W., et al. An insight into the influence of hydrogen bond acceptors on cellulose/1-allyl-3-methyl imidazolium chloride solution[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2017, 178: 295-301.
- [145] Zhang Z.C. Catalytic transformation of carbohydrates and lignin in ionic liquids[J]. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, 2013, 2(6): 655-672.
- [146] Repper S.E., Haynes A., Ditzel E.J., et al. Infrared spectroscopic study of absorption and separation of CO using copper(I)-containing ionic liquids[J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(9): 2821-2828.
- [147] Jiang B., Tao W., Dou H., et al. 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.
- [148] Hu Q., Wang L., Wang C., et al. Ligand-free Pd(0)/SiO₂-catalyzed aminocarbonylation of aryl iodides to amides under atmospheric CO pressure[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(59): 37200-37207.
- [149] Lei Y., Zhang X., Gu Y., et al. Palladium supported on triphenylphosphine-functionalized porous organic polymer: an efficient heterogeneous catalyst for aminocarbonylation[J]. *Transition Met. Chem.*, 2015, 41(1): 1-7.
- [150] Mane R.S., Sasaki T., Bhanage B.M. Silica supported palladium-phosphine as a reusable catalyst for alkoxycarbonylation and aminocarbonylation of aryl and heteroaryl iodides[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(115): 94776-94785.
- [151] Mei H., Hu J., Xiao S., et al. Palladium-1,10-phenanthroline complex encaged in

Y zeolite: An efficient and highly recyclable heterogeneous catalyst for aminocarbonylation[J]. *Appl. Catal. A*, 2014, 475: 40-47.

[152] Zheng S., Wang Y., Zhang C., et al. NHC-Pd complex-catalyzed double carbonylation of aryl iodides with secondary amines to α -keto amides[J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2014, 28(1): 48-53.

[153] Jiang Y., Wu Y., Wang W., et al. Permeability and Selectivity of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide in Supported Ionic Liquid Membranes[J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2009, 17(4): 594-601.

[154] Shiflett M.B., Yokozeki A. Separation of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Using Room-Temperature Ionic Liquid bmim MeSO₄[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(2): 1001-1008.

[155] Tang Y.-X., Mao W.-K., Ma N., et al. Adsorption performances for sulfur dioxide using imidazole ionic liquids[J]. *Huanjing kexue*, 2010, 31(11): 2582-2586.

[156] Soutullo M., Odom C., Wicker B., et al. Reversible CO₂ Capture by Unexpected Plastic-, Resin-, and Gel-like Ionic Soft Materials Discovered during the Combi-Click Generation of a TSIL Library[J]. *Chem Mater*, 2007, 19.

[157] Ando R.A., Siqueira L.J.A., Bazito F.C., et al. The Sulfur Dioxide-1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Interaction: Drastic Changes in Structural and Physical Properties[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(30): 8717-8719

在读期间公开发表论文（著）及科研情况

1. Yu-Mei Liu,⁺ Ziqi Tian,⁺ **Feng Qu**, Yan Zhou, Yong Liu, and Duan-Jian Tao*,
Tuning Ion-Pair Interaction in Cuprous-Based Protic Ionic Liquids for Significantly
Improved CO Capture[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(13).
2. Duan-Jian Tao*, **Feng Qu**, Zhang-Min Li, Yan Zhou, Promoted absorption of
CO at high temperature by cuprous based ternary deep eutectic solvents.to be submitted.

致谢

时光荏苒，光阴似箭，转眼间，我已从当年对研究生懵懂无知的研一科研小白成为了即将答辩离开师大的研三师兄。三年的时光里，有过开心，有过悲伤，有过价值观坍塌，有过价值观重建，从学识到心灵的成长，感激涕零。

本论文的完成得到了导师陶端健的指导，在三年的时光里，你在科研上训练了我的科研思维能力，培养了 PPT 讲解能力，教会了如何对文献讲的内容进行抽丝剥茧，对我科研能力的成长的帮助，再次表示衷心的感谢。同时，在实验室的公共事务以及同学相处中，他让我明白了不是所有的付出都会有回报，让我明白帮助他人的前提是把自己的事情做好，让我明白，并不是所有的真心付出都会获得真心，这些将会使我在今后工作中少走很多弯路，对此我谨表达对陶端健教授崇高的敬意。

感谢陈凤凤师姐，在我初来实验室时，手把手教我实验，把查阅文献，订阅文献，分析数据，处理数据等实验的各种方法传授给我。三年研究生成长，离不开陈凤凤师姐教导，在此表示衷心感谢。

同时感谢实验室董艳师姐，许姝师姐，赵鑫师姐，刘玉梅师姐，惠伟师兄在科研中给予我的指导与帮助，以及冷杰，龚文强师弟等为实验室的公共事务的付出，保证了实验室的高效有序运行。在此表示由衷的感谢。

在三年的科研学习中，江西师范大学分析测试中心的周言、李金江、周日辉等老师为科研提供了专业测试、表征和分析，保障了科研的顺利进行。对他们的提供的帮助在这里表达由衷的感谢。

三年的研究生生活，陪伴最长的同门吴先路和安学聪，在科研和生活中有困难总是一起解决，有开心的事总是共同分享，有不开心总是相互疏导，三年的研究生生活过的丰富多彩，离不开两位可爱的同门。即将分别，各奔东西，在此表示诚挚的感谢，祝愿两位同门前程似锦。

最后向给本论文答辩、评阅和对提出宝贵意见的所有专家教授表衷心的感谢。

曲峰

2020年5月20日于瑶湖