

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201712025



可调性离子液体吸收 CO₂ 性能与反应机制

胡鹏程, 钟丽娟, 江伟

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以有机超强碱和氟代醇为原料, 采用一步法合成 4 种可调性离子液体, 用于 CO₂ 的吸收. 采用在线红外光谱和¹³C 核磁共振光谱分析可调性离子液体与 CO₂ 的反应机制, 并对可调性离子液体的 CO₂ 吸收性能及物性变化进行研究. 结果表明: 在常压下, 可调性离子液体的 CO₂ 摩尔吸收量最高可达 0.97 mol · mol⁻¹, 降低吸收温度和增加吸收压力有利于 CO₂ 的吸收, 阴离子的结构对 CO₂ 摩尔吸收量的影响强于阳离子; CO₂ 与阴离子反应的同时, 伴随着可调性离子液体的结构从氢键离子对向自由离子转变; CO₂ 的吸收促进可调性离子液体极性和离子强度的增加, 导致低极性的正庚烷在可调性离子液体中的溶解性能发生变化.

关键词: 可调性离子液体; CO₂; 吸收性能; 反应机制

中图分类号: O 641

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)06-0885-07

CO₂ Absorption Performance and Reaction Mechanism of Switchable Ionic Liquids

HU Pengcheng, ZHONG Lijuan, JIANG Wei

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Four switchable ionic liquids (ILs) were synthesized via a one-step method by using organic super-bases and fluoroalcohol, and were applied to CO₂ absorption. The reaction mechanism of switchable ILs with CO₂ was studied via in-situ IR spectrophotometry and ¹³C NMR spectroscopy. Meanwhile, CO₂ absorption performance and the change of physical properties of switchable ILs were investigated. The results showed that CO₂ molar absorption capacity of switchable ILs reached up to 0.97 mol · mol⁻¹ at ambient pressure. Low temperature and high pressure favored CO₂ absorption. The influence of anionic structure on CO₂ molar absorption capacity was stronger than that of cationic structure. Furthermore, the structure of switchable ILs presented in the form of hydrogen bond ion pairs had change to free ions at the same time in the reaction of switchable ILs and CO₂. In addition, CO₂ promoted the increase of polarity and ionic strength, which resulted in the miscibility of n-heptane with low polarity in the switchable ILs had changed drastically.

Keywords: switchable ionic liquids; CO₂; absorption performance; reaction mechanism

化石燃料在燃烧时, 产生的有害物质将导致温室效应和酸雨问题^[1]. 天然气液化加工工艺中, 要求 CO₂ 质量浓度不得大于 50 mg · L⁻¹[2-3]. 因此, 炼厂气、天然气的脱碳是一个重要的加工处理过程. 目前, 工业上主要采取醇胺法进行脱碳, 但整个工艺能耗较大, 主要体现在以下 4 个方面: 1) 解吸温度在 115 ℃ 左右, 解吸过程占整个工艺约 60% 的能耗^[4-5]; 2) 吸收剂中水的质量分数超过 70%, 水的大量存

收稿日期: 2017-12-14

通信作者: 胡鹏程(1987-), 男, 讲师, 博士, 主要从事离子液体与绿色化工的研究. E-mail: hupc1987@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学科研启动基金资助项目(600005-Z17Y0073)

在是解析能耗高的主要原因;3) 解吸 CO₂ 过程中,大量有机醇胺的挥发增加了能耗和成本^[6];4) 水蒸发到脱碳气体中,使脱碳气体需要额外的干燥过程^[7]. 因此,开发吸收性能优良且解析能耗低的 CO₂ 吸收剂具有重要意义. 离子液体具有挥发性低、热稳定性好、溶解性能强等特点^[8-9],被广泛用于气体的分离. 文献[10-12]测定 CO₂ 在常规离子液体[Bmim][PF₆]₂中的摩尔吸收量只有 0.035 mol · mol⁻¹,且以物理吸收为主. Bates 等^[4]首次报道一种阳离子含 -NH₂ 的功能化离子液体[NH₂-Bmim][BF₄]吸收 CO₂,阳离子胺基功能化离子液体与 CO₂ 按摩尔比 2 : 1 进行反应,生成氨基甲酸铵盐. Gurkan 等^[13]使用蛋氨酸、脯氨酸分别合成两种含胺基的功能化离子液体[P₆₆₆₁₄][Met]和[P₆₆₆₁₄][Pro]的阴离子,用于 CO₂ 的吸收,发现该离子液体的摩尔吸收量高达 0.9 mol · mol⁻¹. 胺基功能化离子液体通过引入与 CO₂ 高效键合的胺基,提高 CO₂ 摩尔吸收量,但高粘度及解吸过程中胺基的氧化问题限制了它的应用. Jessop 等^[14]首次研究等摩尔比的有机超强碱 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU)与脂肪醇形成的可调性溶剂,用于 CO₂ 吸收. 研究表明,形成的产物烷基碳酸盐[DBUH]⁺[ROCO₂]⁻具有热不稳定性,大大降低解吸温度(仅 55 ℃),CO₂ 摩尔吸收量理论上可达到 1 mol · mol⁻¹. 文献[15-18]研发耐水性较好的有机超强碱/脂肪伯胺可调性溶剂,其解吸温度只有 50 ℃. Heldebrant 等^[19]研究发现,可调性溶剂吸收与解析 CO₂ 更加有效,主要体现在可调性溶剂的 CO₂ 质量吸收容量高达 19%,体积吸收容量为 147 g · L⁻¹,比热容为 1.2~2.0 J · (g · K)⁻¹,其解析能耗低. 可调性溶剂尽管具有 CO₂ 吸收容量高和解析温度低的优点,但也存在诸多的缺点,例如,对水分的要求苛刻、脂肪醇和脂肪胺的挥发性高、体系反应前后粘度变化大等^[20]. 为此,本文考虑结合离子液体挥发性低和可调性溶剂解析温度低的优点,合成可调性离子液体用于吸收 CO₂,考察可调性离子液体对 CO₂ 的吸收规律,研究可调性离子液体吸收 CO₂ 的反应机制,探讨吸收前后体系电导率与极性的变化.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂. 2,2,2-三氟乙醇(TFE),2,2,3,3-四氟-1-丙醇(TFP),1,1,3,3-四甲基胍(TMG),1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)(上海阿拉丁生化科技有限公司);CO₂(北京国药集团化学试剂有限公司). 以上试剂纯度均达到 99%以上.

仪器. 1) Bruker Avance 型核磁共振仪(德国布鲁克公司),其照射频率为 400 MHz,以 TMS 为内标,以 CDCl₃ 为溶剂;2) UNICO Model UV-2102 PCS 型紫外可见光光谱仪(美国尤尼克斯公司);3) React-IRTM型红外光谱分析仪(瑞士梅特勒-托勒多公司),其分辨率为 16 cm⁻¹,每分钟扫描次数 256 次,扫描波数范围 650~4 000 cm⁻¹;4) STA409PC 型同步热分析仪(德国耐驰公司),样品在氩气和氧气的混合气流下升温,升温速率为 10 ℃ · min⁻¹,气流量为 135 mL · min⁻¹;5) TP320 型电导率仪(北京时代新维设备有限公司).

1.2 可调性离子液体的合成

有机超强碱和氟代醇通过质子转移反应得到可调性离子液体. 可调性离子液体的阳离子由超强碱 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)和四甲基胍(TMG)提供,阴离子由氟代醇 2,2,2-三氟乙醇和 2,2,3,3-四氟丙醇提供,合成[DBUH][TFE],[DBUH][TFP],[TMGH][TFE],[TMGH][TFP]4 种可调离子液体,其反应方程式,如图 1 所示. 图 1 中:R 为 CF₃CH₂ 或 CHF₂CF₂CH₂ 基团.

以极性可调离子液体[TMGH][TFP]为例,表示由 TMG 夺取 TFP 中羟基上的质子形成^[21],其合成方法如下:1) 准确称取 57.59 g (0.5 mol)的 TMG 加入烧瓶中,开动搅拌,设定转速为 150 r · min⁻¹并通入 N₂ 保护;2) 在搅拌过程中,将 68.65 g (0.52 mol)的 TFP 缓慢滴加到反应釜中;3) 维持温度不超过 5 ℃,滴加完 TFP 后停止冷却,继续搅拌 3 h,以保证 TMG 完全质子化;4) 反应结束后,将混合液放入真空干燥箱内,设定真空干燥箱的温度为 60 ℃,真空度为 99.32 kPa,真空干燥 24 h,脱除过量的 TFP,留下的无色油状液体即为极性可调离子液体[TMGH][TFP].

利用卡尔费休水分仪,对上述 4 种可调性离子液体中水的质量比进行测定,所测得质量比的值均在 1 050~1 350 μg · g⁻¹之间.

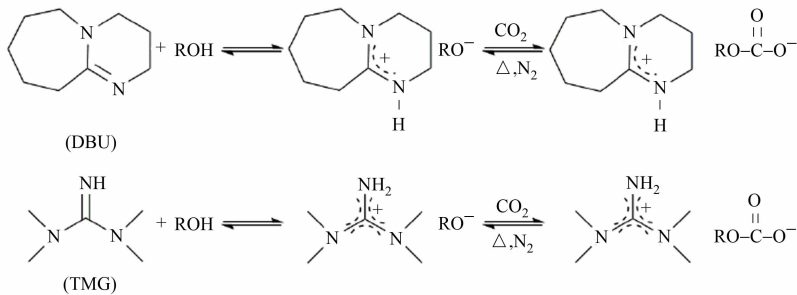


图 1 可调性离子液体的合成及与 CO₂ 的反应过程

Fig. 1 Synthesis process and reaction of switchable ionic liquids with CO₂

1.3 CO₂ 吸收装置及实验步骤

利用体积法原理在搭建的实验装置上对可调性离子液体吸收 CO₂ 的过程进行测量,如图 2 所示。图 2 中:1 为吸收器;2 为储罐;3 为 CO₂;4 为缓冲罐;5 为真空泵;6,7,8 为针状阀;9,10 为球阀;11,12 为压力传感器;13 为压力表。

具体实验步骤如下:1) 将质量为 m_0 , 相对分子量为 M , 体积为 V_1 的可调性离子液体加入体积为 V_0 的吸收器中密封,再把吸收器和体积为 V_2 的储罐放入恒温油浴中;2) 打开阀门 8 和 9,并启动真空泵,将吸收器、储罐和缓冲罐抽真空,之后关闭阀门 8 和 9;3) 设置恒温油浴的温度为 θ ,并保温 10 min;4) 打开阀门 7,向储罐内通入适量的 CO₂,使储罐内的压力为 P_1 ,关闭阀门 7;5) 调节球阀 9 的大小,让储罐内的 CO₂ 缓慢进入吸收器,关闭球阀 9,开启磁力搅拌器。为保证吸收器内 CO₂ 的压力达到实验设定的测定压力 P_2 ,多次调节球阀 9 向吸收器内导入气体。当吸收器内 CO₂ 的压力保持在 P_2 不再变化时,则表示此压力下的 CO₂ 在可调性离子液体中的溶解达到平衡。此时,记录下储罐内的气体压力为 P_3 。

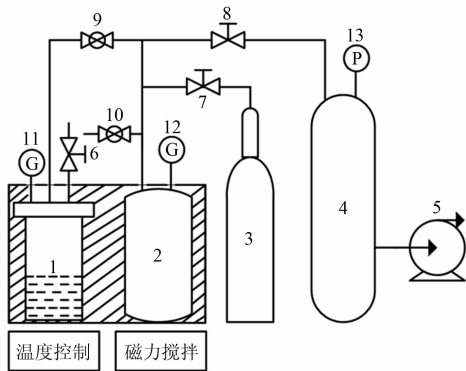


图 2 可调性离子液体吸收 CO₂ 的实验装置

Fig. 2 Experimental apparatus of CO₂ absorption in switchable ionic liquid

在实验温度为 θ ,测试平衡压力为 P_2 的条件下,CO₂ 的摩尔吸收量(S)为

$$S = [(P_1 - P_3)V_2 - P_2(V_0 - V_1)]M/(m_0R\theta). \tag{1}$$

2 结果与讨论

2.1 可调性离子液体的 CO₂ 吸收性能

温度和压力是影响[TMGH][TFP]与 CO₂ 反应平衡的 2 个重要因素。不同温度和不同压力下,[TMGH][TFP]可调性离子液体的 CO₂ 摩尔吸收量,如图 3 所示。

由图 3 可知:随着温度的增加和压力的下降,[TMGH][TFP]的 CO₂ 摩尔吸收量也随之降低。[TMGH][TFP]与 CO₂ 的是一个放热,且体积压缩的反应过程。根据勒夏特列原理,升高温度和降低压力将不利于反应的进行。相较于压力而言,温度对 CO₂ 吸收变化量的影响更大些,这主要是因为反应生成的 R₄C—O—C 键能低,CO₂ 解析温度低(60 ℃)。在测定的温度范围下,升高温度容易使 R₄C—O—C 键更加活泼,不利于反应的进行^[19]。当 CO₂ 的摩尔吸收量超过理论的 1.00 mol · mol⁻¹ 之后,增加压力将很大程度上影响 CO₂ 在[TMGH][TFP]中的物理溶解。

当压力为 0 kPa,温度为 10~30 ℃时,考察可调性离子液体的阴阳离子结构对 CO₂ 摩尔吸收量的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知:当阳离子相同时,以 TFP 为原料合成的可调性离子液体中,CO₂ 摩尔吸收量高于以 TFE 为原料合成的可调性离子液体,如当温度为 20 ℃时,[DBUH][TFP]的 CO₂ 摩尔吸收量为 0.76 mol · mol⁻¹, [DBUH][TFE]的 CO₂ 摩尔吸收量为 0.65 mol · mol⁻¹,这主要是因为 TFP 中吸电子的

氟原子数量多于 TFE,有利于 TFP 中羟基上的 H 被超强碱 DBU 或 TMG 夺走,形成阴离子上更强的电荷密度,因此更加容易与 CO₂ 结合;当阴离子相同时,以 TMG 为原料合成的可调性离子液体中,CO₂ 摩尔吸收量仅略高于以 DBU 为原料合成的可调性离子液体,如当温度为 20 ℃ 时,[TMGH][TFP]的 CO₂ 摩尔吸收量为 0.78 mol · mol⁻¹,[DBUH][TFP]的 CO₂ 摩尔吸收量为 0.76 mol · mol⁻¹,这说明阴离子结构对 CO₂ 摩尔吸收量的影响强于阳离子. 尽管 DBU 的碱度(pK_a=24.33)高于 TMG(pK_a=23.30)^[22],但在相同的氟代醇下,二者都能将氟代醇中羟基上的氢夺走,进而对阴离子与 CO₂ 的反应影响不大. 在常压下,可调性离子液体的 CO₂ 摩尔吸收量介于 0.52~0.97 mol · mol⁻¹之间. 理论上,CO₂ 与阴离子上 O 的负离子结合,可调性离子液体最高的 CO₂ 摩尔吸收量为 1.00 mol · mol⁻¹,但受到粘度及传质的影响,实际的 CO₂ 摩尔吸收量小于 1.00 mol · mol⁻¹.

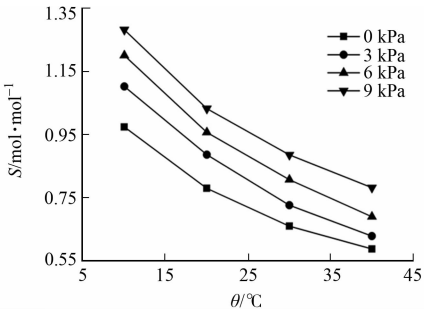


图 3 不同表压下[TMGH][TFP]的 CO₂ 摩尔吸收量与温度关系

Fig. 3 Relationship between CO₂ molar absorption capacity in [TMGH][TFP] and temperature at different gauge pressures

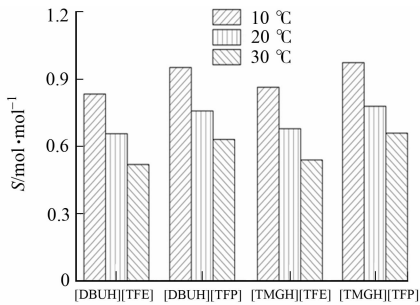


图 4 可调性离子液体的离子结构对 CO₂ 摩尔吸收量的影响

Fig. 4 Effect of ion structure of switchable ionic liquids on CO₂ molar absorption capacity

2.2 可调性离子液体与 CO₂ 的反应机制

选取吸收性能最好的[TMGH][TFP]为研究对象,以在线红外和核磁为表征手段,考察可调性离子液体与 CO₂ 的反应机理.[TMGH][TFP]与 CO₂ 反应的红外光谱图,如图 5 所示.图 5 中:A 为吸光度; σ 为波数.

由图 5 可知:当 CO₂ 通入[TMGH][TFP]后,在 1 694,1 571 cm⁻¹处出现 2 个新的红外吸收峰,且峰强度随着 CO₂ 通入时间的增加而增强,当 CO₂ 吸收达到饱和时,峰强度保持不变;1 694,1 571 cm⁻¹ 两处的新峰分别归属于与 CO₂ 反应后新生成的阴离子[CHF₂CF₂CH₂OCOO]⁻ 中的伸缩振动(C=O)和自由阳离子[TMGH]⁺ 中的伸缩振动(C=NH⁺). 这些峰可以与离子液体[TMGH][CF₃COO]⁻ 的伸缩振动(C=O)(1 683 cm⁻¹)和伸缩振动(C=NH⁺)(1 571 cm⁻¹)相类比^[23-24]. 1 593 cm⁻¹ 处的红外吸收峰归属于[TMGH]⁺...[TFP]⁻ 氢键离子对中的伸缩振动(C=NH),另外,1 593 cm⁻¹ 处的吸光度随着 1 694,1 571 cm⁻¹ 两处吸光度的增加而下降.

[TMGH][TFP]与 CO₂ 反应前、后的¹³C 核磁谱图,如图 6 所示.图 6 中: δ 为化学位移.由图 6 可

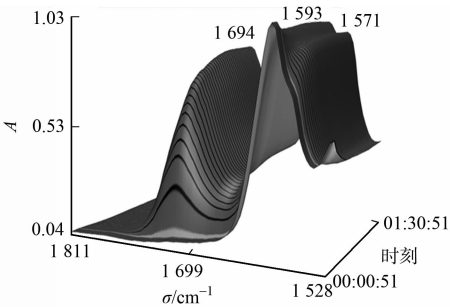


图 5 [TMGH][TFP]与 CO₂ 反应的红外光谱变化
Fig. 5 Variation of IR spectra for reaction of [TMGH][TFP] with CO₂

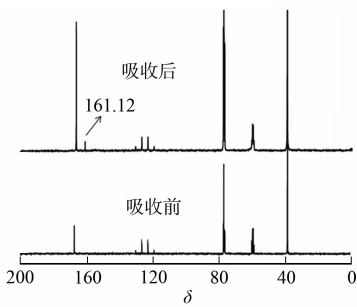


图 6 [TMGH][TFP]吸收 CO₂ 前、后的¹³C NMR 图
Fig. 6 ¹³C NMR spectra of [TMGH][TFP] before and after CO₂ absorption

知:[TMGH][TFP]与 CO₂ 反应后,在 161.12 处发现新的¹³C 核磁峰,这归属于新生成阴离子[CHF₂CF₂CH₂OCOO]⁻上的羰基碳,该峰可与离子液体[DBUH][CH₃CH₂OCOO]⁻的羰基碳 158.60 相类比^[25]. [TMGH][TFP]与 CO₂ 反应后,阳离子[TMGH]⁺上夺氢质子的化学位移从 7.26 向低场 7.61 移动,说明阳离子的去屏蔽作用增强,阳离子正电荷密度增加.综合 CO₂ 吸收前、后的红外光谱与¹³C NMR 变化发现,CO₂ 不仅与[TMGH][TFP]反应生成[TMGH][TFPCO₂],而且 CO₂ 促进可调性离子液体的结构从氢键离子对向自由离子转变.

2.3 可调性离子液体的物性变化

CO₂ 吸收前后,正庚烷在[TMGH][TFP]中的溶解度变化,如图 7 所示.由图 7 可知:CO₂ 吸收前,低极性的正庚烷能完全溶解在[TMGH][TFP]中.当 CO₂ 以 30 mL·mol⁻¹的流速通入 5 min 后,混合体系发生分相.顶相是低极性的正庚烷,底相是与 CO₂ 反应后的[TMGH][TFP].针对这个现象,进一步考察可调性离子液体吸收 CO₂ 前后的极性与电导率变化.

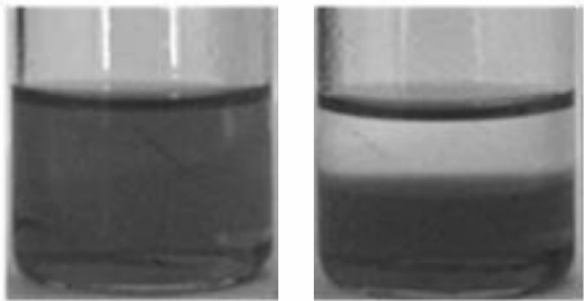
以荧光致色染料尼罗红为极性指示剂,利用紫外光谱测定可调性离子液体吸收 CO₂ 前、后的极性变化.当尼罗红溶解在高极性的介质中,它的紫外最大吸收峰会向高波数移动^[26-29].CO₂ 吸收前后,尼罗红在 4 种可调性离子液体中的紫外最大吸收峰(λ_{max}),以及在 25 ℃时,可调性离子液体吸收 CO₂ 前后的电导率,如表 1 所示.表 1 中:γ 为电导率.

由表 1 可知:可调性离子液体的极性与阳离子有直接的影响关系,阴离子对极性的影响不大.如 [TMGH][TFE]和[TMGH][TFP]的极性低于[DBUH][TFE]和[DBUH][TFP],具有相同阳离子的可调性离子液体极性相似.由于离子液体中氢键的存在,有效中和了氟代醇的氢键给予能力和超强碱(DBU, TMG)的氢键接受能力,因而,可调性离子液体的极性要低于纯的氟代醇和纯的超强碱.在与 CO₂ 作用前,可调性离子液体的极性大致介于丙酮(λ_{max} = 529.7 nm)和二甲基甲酰胺(λ_{max} = 541.4 nm)之间^[30];与 CO₂ 作用后,尼罗红的 λ_{max} 向高波数移动,可调性离子液体的极性大致介于二甲基甲酰胺和乙醇(λ_{max} = 548.7 nm)之间^[31],这表明吸收 CO₂ 增加了可调性离子液体的极性.

由表 1 还可知:可调性离子液体的电导率也与阳离子有直接关系,阴离子对电导率的影响不大.如 [TMGH][TFE]和[TMGH][TFP]的电导率高于[DBUH][TFE]和[DBUH][TFP],具有相同阳离子的可调性离子液体的电导率接近.与 CO₂ 反应后,可调性离子液体的电导率均有一定程度的增加,这进一步说明吸收 CO₂ 促进了可调性离子液体从氢键离子对向自由离子的转变,增加了可导电离子的数量,进而带来的是体系离子强度的增大.[TMGH][TFP]吸收 CO₂ 前后,[TMGH][TFP]的极性和离子强度增加,这是导致低极性的正庚烷从[TMGH][TFP]中分相出来的主要原因.

3 结论

- 1) 常压下,可调性离子液体的 CO₂ 摩尔吸收量最高可达 0.97 mol·mol⁻¹,其中,阴离子的结构对 CO₂ 摩尔吸收量的影响强于阳离子.
- 2) 温度和压力是影响 CO₂ 摩尔吸收量的 2 个主要因素,但温度对 CO₂ 摩尔吸收变化量的影响强



(a) 吸收前 (b) 吸收后

图 7 25 ℃时,CO₂ 吸收前、后正庚烷在 [TMGH][TFP] 中的溶解变化

Fig. 7 Solubility of heptane in [TMGH][TFP] before and after CO₂ absorption at 25 ℃

表 1 可调性离子液体吸收 CO₂ 前后的电导率和极性变化
Tab. 1 Conductivities and polarities of switchable ionic liquids before and after CO₂ absorption

吸收剂	γ/μS·cm ⁻¹		λ _{max} /nm	
	吸收前	吸收后	吸收前	吸收后
[DBUH][TFE]	148	406	541.1	552.2
[DBUH][TFP]	91	188	541.5	548.2
[TMGH][TFE]	411	811	536.1	543.8
[TMGH][TFP]	432	582	536.7	543.3

于压力.

3) CO_2 不仅与阴离子反应,生成烷基碳酸盐,而且也促进可调性离子液体的结构从氢键离子对向自由离子转变.

4) 可调性离子液体吸收 CO_2 后,体系的极性和离子强度的增加将导致溶解在可调性离子液体中的低极性物质被分离.

参考文献:

- [1] MATHIAS P M,AFSHAR K,ZHENG Feng,*et al.* Improving the regeneration of CO_2 -binding organic liquids with a polarity change[J]. *Energy and Environmental Science*,2013,6(7):2233-2242. DOI:10. 1039/C3EE41016A.
- [2] HASHIM H,DOUGLAS P,ELKAMEL A,*et al.* Optimization model for energy planning with CO_2 emission considerations[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2005,44(4):879-890. DOI:10. 1021/ie049766o.
- [3] YANG Zhenzhen,ZHAO Yanan,HE Liangnian. CO_2 chemistry: Task-specific ionic liquids for CO_2 capture/activation and subsequent conversion[J]. *RSC Advances*,2011,1(4):545-567. DOI:10. 1039/C1RA00307K.
- [4] BATES E D,MAYTON R D,NTAI I,*et al.* CO_2 capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*,2002,124(6):926-927. DOI:10. 1021/ja017593d.
- [5] CAMPER D,BARA J E,GIN D L,*et al.* Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO_2 [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2008,47(21):8496-8498. DOI:10. 1021/ie801002m.
- [6] ZHANG Suojiang,CHEN Yuhuan,LI Fuwei,*et al.* Fixation and conversion of CO_2 using ionic liquids[J]. *Catal Today*,2006,115(1/2/3/4):61-69. DOI:10. 1016/j. cattod. 2006. 02. 021.
- [7] HASIB-UR-RAHMAN M,BOUTELDJA H,FONGARLAND P,*et al.* Corrosion behavior of carbon steel in alkanolamine/room-temperature ionic liquid based CO_2 capture systems[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2012,51(26):8711-8718. DOI:10. 1021/ie2019849.
- [8] 孙亚飞,林金清,左霜,等. 功能化季铵盐离子液体在制备生物柴油中的应用[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*,2011,32(6):657-662. DOI:10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2011. 06. 0657.
- [9] 赵强,林金清. 磺酸基功能化季铵盐离子液体催化油酸制备生物柴油[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*,2013,34(6):662-666. DOI:10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2013. 06. 0662.
- [10] BLANCHARD L A,HANCU D,BECKMAN E J,*et al.* Green processing using ionic liquids and CO_2 [J]. *Nature*,1999,399(6731):28-29. DOI:10. 1038/19887.
- [11] KAZARIAN S G,BRISCOE B J,WELTON T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: ATR-IR study of CO dissolved in two ionic liquids at high pressures[J]. *Chem Commun*,2000,2(20):2047-2048. DOI:10. 1039/B005514J.
- [12] CADENA C,ANTHONY J L,SHAH J K,*et al.* Why is CO_2 so soluble in imidazolium-based ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*,2004,126(16):5300-5308. DOI:10. 1021/ja039615x.
- [13] GURKAN B E,DELA FUENTE J C,MINDRUP E M,*et al.* Equimolar CO_2 absorption by anion-functionalized ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*,2010,132(7):2116-2117. DOI:10. 1021/ja909305t.
- [14] JESSOP P G,HELDEBRANT D J,LI Xiaowang,*et al.* Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent[J]. *Nature*,2005,436(7054):1102. DOI:10. 1038/4361102a.
- [15] YAMADA T,LUKAC P J,GEORGE M,*et al.* Reversible, room-temperature ionic liquids: Amidinium carbamates derived from amidines and aliphatic primary amines with carbon dioxide[J]. *Chem Mater*,2007,19(5):967-969. DOI:10. 1021/cm062622a.
- [16] YAMADA T,LUKAC P J,YU Tao,*et al.* Reversible, room-temperature, hiral ionic liquids: Amidinium carbamates derived from amidines and amino-acid esters with carbon dioxide[J]. *Chem Mater*,2007,19(19):4761-4768. DOI:10. 1021/cm0713531.
- [17] YU Tao,YAMADA T,GAVIOLA G C,*et al.* Carbon dioxide and molecular nitrogen as switches between ionic and uncharged room-temperature liquids comprised of amidines and chiral amino alcohols[J]. *Chem Mater*,2008,20(16):5337-5344. DOI:10. 1021/cm801169c.
- [18] YU Tao,YAMADA T,WEISS R G. In situ formation of thermally stable, room-temperature ionic liquids from CS_2 and amidine/amine mixtures[J]. *Chem Mater*,2010,22(19):5492-5499. DOI:10. 1021/cm101316h.

- [19] HELDEBRANT D J, YONKER C R, JESSOP P G, *et al.* Organic liquid CO₂ capture agents with high gravimetric CO₂ capacity[J]. *Energy and Environmental Science*, 2008, 1(4): 487-493. DOI: 10. 1039/B809533G.
- [20] WANG Congmin, LUO Huimin, JIANG De'en, *et al.* Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(34): 5978-5981. DOI: 10. 1002/anie. 201002641.
- [21] LIU Zhichang, HU Pengcheng, MENG Xiaohai, *et al.* Synthesis and properties of switchable polarity ionic liquids based on organic superbases and fluoroalcohols[J]. *Chem Eng Sci*, 2014, 108(17): 176-182. DOI: 10. 1016/j. ces. 2013. 12. 040.
- [22] TSUTOMU I. Superbases for organic synthesis: Guanidines, amidines, phosphazenes and related organocatalysts [M]. West Sussex: John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- [23] CORSET J, FROMENT F. Protonation of imines by water in the presence of salts: Role of cooperative effects in water-shared ion-pairs[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(17): 6908-6911. DOI: 10. 1021/j100380a 068.
- [24] HELDEBRANT D J, JESSOP P G, THOMAS C A, *et al.* The reaction of 1,8-diazabicyclo[5. 4. 0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(13): 5335-5338. DOI: 10. 1021/jo050 3759.
- [25] JESSOP P G, ECKERT C A, LIOTTA C L. Switchable solvents and methods of use thereof: US, 8513464[P]. 2007-03-13.
- [26] MELLEIN B R, AKI S, LADEWSKI R L, *et al.* Solvatochromic studies of ionic liquid/organic mixtures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 111(1): 131-138. DOI: 10. 1021/jp0653353.
- [27] REICHARDT C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators[J]. *Chem Rev*, 1994, 94(8): 2319-2358. DOI: 10. 1021/cr00032a005.
- [28] RICHTER-EGGER D L, TESFAI A, FLAMM S J, *et al.* Synthesis and analysis of a solvatochromic dye, 1-(p-dimethylaminophenyl)-2-nitroethylene[J]. *J Chem Educ*, 2001, 78(10): 1375-1378. DOI: 10. 1021/ed078p1375.
- [29] ZHANG Shiguo, QI Xiujuan, MA Xiangyuan, *et al.* Hydroxyl ionic liquids: The differentiating effect of hydroxyl on polarity due to ionic hydrogen bonds between hydroxyl and anions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(11): 3912-3920. DOI: 10. 1021/jp911430t.
- [30] DEYE J F, BERGER T A, ANDERSON A G. Nile Red as a solvatochromic dye for measuring solvent strength in normal liquids and mixtures of normal liquids with supercritical and near critical fluids[J]. *Anal Chem*, 1990, 62(6): 615-622. DOI: 10. 1021/ac00205a015.
- [31] CARMICHAEL A J, SEDDON K R. Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye Nile Red[J]. *J Phys Org Chem*, 2000, 13(10): 591-595.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)