

## 技术进展

# 离子液体中二氧化碳的溶解度研究进展

于世昆, 伍艳辉

(同济大学化学系, 上海 200092)

**摘要:** 室温离子液体具有独特的气体选择溶解性, 在二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的捕集和分离中有很好的应用前景。综述了近年来CO<sub>2</sub>在不同离子液体中的溶解度研究进展, 比较了CO<sub>2</sub>在常规离子液体和功能型离子液体中的不同溶解机制, 分析、归纳了向离子液体中引入不同官能团对CO<sub>2</sub>溶解性能的影响规律, 指出了离子液体捕集CO<sub>2</sub>的未来研究方向。

**关键词:** 室温离子液体; 二氧化碳; 溶解度; 捕集

中图分类号: TQ013

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0018-05

## Progress in solubility of carbon dioxide in ionic liquid

YU Shi-kun, WU Yan-hui

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Due to their preferential solubility for specific gases, the room temperature ionic liquids have exhibited excellent application prospects in capture and separation of carbon dioxide. The research progress in solubility of carbon dioxide in different ionic liquids is reviewed, the mechanisms of carbon dioxide dissolution in conventional ionic liquids and task-specific ionic liquids are compared. The effects of different functional groups on the performance of carbon dioxide dissolution are analyzed, and the trend of carbon dioxide capture with ionic liquids is indicated.

**Key words:** room temperature ionic liquids; carbon dioxide; solubility; capture

随着世界范围内工业化进程的加快, 越来越多化石燃料的燃烧以及绿色植被减少, 大气中CO<sub>2</sub>含量逐年增加, 引起全球气候变暖等一系列严重问题, 许多国家和机构对CO<sub>2</sub>捕集技术高度关注。工业上捕集CO<sub>2</sub>以化学吸收法为主, 目前使用的常规吸收剂存在吸收效率高但同时再生能耗高[如一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)], 或者再生能耗低但同时吸收效率低[如甲基二乙醇胺(MDEA)]的特点, 并且传统有机溶剂如醇胺等腐蚀性强、易挥发。因此, 研究者试图找到一种同时满足“高吸收率和高吸收负荷、低能耗、低腐蚀性”的吸收剂。

室温离子液体作为一种新兴的绿色溶剂, 具有很高的热稳定性, 而且蒸汽压很小。近年来发现, CO<sub>2</sub>在离子液体中的溶解度比其他气体大得多, 用室温离子液体替代传统有机溶剂用于CO<sub>2</sub>的吸收是目前CO<sub>2</sub>分离技术的研究热点。研究CO<sub>2</sub>在离子液体中的溶解度对设计与合成吸收CO<sub>2</sub>容量较大的新型离子液体有指导意义, 可促进CO<sub>2</sub>捕集技术的发展。另一方面, 也有利于离子液体与超临界CO<sub>2</sub>组成的新萃取体系的发展, 在该体系中进行均相催化反应, 可以实现催化反应与分离过程的耦合。

## 1 室温离子液体概述

室温离子液体<sup>[1]</sup>(RTILs)是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的在室温或接近室温条件下呈液体状态的盐, 具有熔点低、不易挥发、液态温度范围宽及电导率高等优良特性, 其物化性质可以通过改变阴、阳离子的结构来实现。离子液体的性质稳定, 可循环使用, 一般不会导致设备腐蚀, 其应用领域广阔, 可以用作复杂有机反应均相催化剂的溶剂、气液相分离的介质以及太阳能电池的电解质等。

Brennecke 课题组<sup>[2]</sup>2002年首次系统报道了CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等9种气体在离子液体中的溶解度, CO<sub>2</sub>的溶解度比其他非极性气体(如N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO等)或低碳烃类气体(如CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等)大得多。根据离子液体的结构特征和固定CO<sub>2</sub>机理的不同, 可分为常规离子液体和功能型(任务专一)离子液体。

## 2 CO<sub>2</sub>在常规离子液体中的溶解度

常规离子液体的阳离子一般为含氮或磷的有机大离子, 如咪唑离子、季铵离子、吡啶离子和季磷

收稿日期: 2010-07-14

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(10ZR1432000)

作者简介: 于世昆(1985-), 男, 硕士生, yusk99@126.com; 伍艳辉(1972-), 女, 博士, 副教授, 主要从事膜分离及催化反应研究, 通讯联系人, 021-65982298, wuyanhui@tongji.edu.cn。

离子等,阴离子主要为四氟硼酸 $[\text{BF}_4]^-$ 、六氟磷酸 $[\text{PF}_6]^-$ 、硝酸 $[\text{NO}_3]^-$ 、氰胺 $[\text{dca}]^-$ 和双(三氟甲磺酰亚)胺 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 等。常规离子液体固定 $\text{CO}_2$ 主要是利用离子液体特有的氢键网络结构以及阴离子与 $\text{CO}_2$ 之间的弱 Lewis 酸碱作用,将 $\text{CO}_2$ 置于离子液体的网络空隙中固定<sup>[3]</sup>。常温、常压下,1 mol 常规离子液体大约能够吸收 0.02 mol  $\text{CO}_2$  气体<sup>[4]</sup>。

## 2.1 咪唑盐离子液体

常规离子液体中,咪唑盐离子液体的物理、化学结构易于调整,黏度低,对 $\text{CO}_2$ 的吸收容量大,许多文献报道咪唑盐离子液体可表现出较好的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 分离效果<sup>[5-6]</sup>。研究发现, $\text{CO}_2$ 在咪唑盐离子液体中的溶解度与离子液体阴、阳离子的结构(见表1)有关。

表1 几种常规离子液体的阳离子、阴离子结构式

离子	结构式
阳离子	
	咪唑离子      季铵离子      吡啶离子      季磷离子
阴离子	
	$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ $[\text{Nmes}_2]^-$ $[\text{dca}]^-$ 以及 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 等

### 2.1.1 阴离子对 $\text{CO}_2$ 溶解度的影响

通过溶解度测试实验、光谱学研究以及分子模拟计算等发现, $\text{CO}_2$ 在咪唑盐离子液体中的溶解度大小主要取决于 $\text{CO}_2$ 与阴离子之间相互作用的强弱<sup>[7]</sup>。Anthony等<sup>[5,8]</sup>通过实验和分子模拟研究了 $\text{CO}_2$ 在咪唑盐离子液体中的溶解度变化规律,发现 $\text{CO}_2$ 在常规离子液体中溶解度大小主要由阴离子决定,如与 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{BF}_4]^-$ 相比, $\text{CO}_2$ 在含 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的离子液体中的溶解度更高,当阳离子基团较小时,此规律更为明显。量子化学计算<sup>[9]</sup>证明, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 中的 $\text{S}=\text{O}$ 基团能够与 $\text{CO}_2$ 中的碳原子发生 Lewis 酸碱作用,从而增强了对 $\text{CO}_2$ 的亲合力。

Kazarian等<sup>[10]</sup>用红外光谱法(ATR-IR)研究了 $\text{CO}_2$ 与1-丁基-3-甲基咪唑氟磷酸盐 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 相平衡的作用机理,发现 $\text{CO}_2$ 与 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 也存在弱 Lewis 酸碱作用, $\text{CO}_2$ 在 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 中的弯曲振动出现了不同程度的裂分,这可能是阴离子中的氟原子作为一种 Lewis 碱与 $\text{CO}_2$ 发生作用的结果。

阴离子中含氟的离子液体对 $\text{CO}_2$ 的吸收能力强于不含氟离子液体,且氟原子数越多 $\text{CO}_2$ 的溶解度越大,这主要是由 $\text{CO}_2$ 与阴离子之间的 Lewis 酸碱作用及 $\text{CO}_2$ 与主链中含氟阴离子之间的相互作用决定的<sup>[6-7]</sup>。Mellein等<sup>[7]</sup>研究了25℃时 $\text{CO}_2$ 在 $[\text{bmim}]^+$ 为阳离子、阴离子不同的咪唑盐离子液体中的溶解度,其溶解度顺序为: $[\text{Tf}_3\text{C}]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{PF}_6]^- \sim [\text{BF}_4]^- > \text{氰胺}[\text{dca}]^- > [\text{NO}_3]^-$ 。Pringle等<sup>[11]</sup>实验比较了 $\text{CO}_2$ 在 $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、1-乙基-3-甲基咪唑双(甲磺酰亚)胺 $[\text{emim}][\text{Nmes}_2]$ 中的溶解度,也发现了类似规律。

### 2.1.2 咪唑阳离子对 $\text{CO}_2$ 溶解度的影响

$\text{CO}_2$ 在咪唑盐离子液体中的溶解度大小主要由阴离子决定,但对于阴离子相同的离子液体, $\text{CO}_2$ 的溶解度也会随阳离子中咪唑环取代基的不同而变化。咪唑环的烷基取代基长度和C2位的氢原子对 $\text{CO}_2$ 在离子液体中的溶解度有较大影响。

(1)咪唑环烷基取代基长度的影响。一般情况下, $\text{CO}_2$ 在离子液体中的溶解度随咪唑环烷基取代基的增长而增大。Raeissi等<sup>[12]</sup>研究了烷基取代基长度的不同对 $\text{CO}_2$ 在1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体中溶解度的影响,发现 $\text{CO}_2$ 的溶解度几乎随咪唑环烷基链长度增加而线性增加。咪唑盐离子液体的密度随咪唑环上烷基取代基的增长而减小,烷基链较长的离子液体自由体积相对较大,增加了 $\text{CO}_2$ 的溶解度<sup>[6]</sup>。Blanchard等<sup>[13]</sup>研究了高压条件下 $\text{CO}_2$ 在阴离子相同的2种离子液体中的溶解度,在温度为40℃、压力为7.033 MPa时, $\text{CO}_2$ 在 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 中的溶解度为0.616(摩尔分数),而在 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中的溶解度为0.628(摩尔分数),离子液体咪唑环烷基取代基越长, $\text{CO}_2$ 在其中溶解度越大。

(2)咪唑环C2位取代基的影响。咪唑环C2位的氢原子可与含极性基团的溶质形成氢键,促进溶质在离子液体中的溶解。通过比较相关离子液体的 Kamlet-Taft 参数(包括氢键的酸度 $\alpha$ 、氢键的碱度 $\beta$

和极化率  $\pi^*$ ), 发现当咪唑盐离子液体咪唑环 C2 位的氢原子存在时, 离子液体可与溶质形成强烈的氢键作用<sup>[14]</sup>。Anthony 等<sup>[5]</sup>对咪唑环 C2 位氢原子性质进行了较系统的研究, 用甲基取代 [bmim]<sup>+</sup> 阳离子 C2 位的氢原子, 会减弱 CO<sub>2</sub> 与相应阴离子之间的相互作用。Brennecke 等<sup>[6]</sup>比较了 CO<sub>2</sub> 在 1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰亚)胺 [hmim][Tf<sub>2</sub>N] 以及 C2 位的氢原子被甲基取代的 [hmmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度, 发现高压条件下 [hmim][Tf<sub>2</sub>N] 对 CO<sub>2</sub> 的吸收容量高于 [hmmim][Tf<sub>2</sub>N]。计算机模拟表明, 与 [hmim]<sup>+</sup> 相比, [hmmim]<sup>+</sup> 的咪唑环 N3、C2 位供电子的甲基有效地保护了 N3 位, 导致 [hmmim]<sup>+</sup> 更稳定, 不易与 CO<sub>2</sub> 发生作用。

## 2.2 季磷盐离子液体

季磷盐离子液体<sup>[15]</sup>是另一种可用于 CO<sub>2</sub> 分离的离子液体, 它的阳离子是烷基阳离子, 黏度大于咪唑盐离子液体, 摩尔体积也比咪唑盐离子液体大, 其成本低于咪唑盐离子液体。有学者研究发现, CO<sub>2</sub> 在季磷盐离子液体中的溶解度高于 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 以及 He 等小分子气体<sup>[15]</sup>。

Ferguson 等<sup>[15]</sup>用滞留时间法 (lag-time technique) 研究了 CO<sub>2</sub> 气体在几种季磷盐离子液体中的渗透速率、溶解度和扩散速率, 发现 30℃、常压条件下 CO<sub>2</sub> 在季磷盐离子液体中的溶解度与咪唑盐离子液体的基本相同。Carvalho 等<sup>[16]</sup>研究了 CO<sub>2</sub> 在三己基十四烷基磷双(三氟甲磺酰亚)胺 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度, 实验发现高压条件下 CO<sub>2</sub> 在 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度大于在咪唑盐离子液体中的溶解度, 如 88.52℃、3.7445 × 10<sup>8</sup> Pa 时, CO<sub>2</sub> 在离子液体 [P<sub>6,6,6,14</sub>][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度为 0.879 (摩尔分数)。

## 3 CO<sub>2</sub> 在功能型离子液体中的溶解度

常温、常压下, CO<sub>2</sub> 在常规离子液体中的溶解度有限, 考虑到离子液体的结构可调性, 可将与 CO<sub>2</sub> 发生特异作用的基团引入到离子液体的阴离子或阳离子上制备功能型离子液体 (TSILs), 增大 CO<sub>2</sub> 的溶解度。目前研究的用于 CO<sub>2</sub> 捕集的功能型离子液体主要是含胺基或含氟烷基 (CF<sub>3</sub>) 等其他亲 CO<sub>2</sub> 基团。

### 3.1 含胺基 (—NH<sub>2</sub>) 的功能型离子液体

#### 3.1.1 咪唑烷基侧链接有胺基的 TSILs

在离子液体的咪唑环上引入胺基, 能够有效增

大 CO<sub>2</sub> 的溶解度。Bates 等<sup>[17]</sup>合成了含胺基 (—NH<sub>2</sub>) 的功能型离子液体 1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐 [apbim][BF<sub>4</sub>], 研究发现, 它对 CO<sub>2</sub> 的吸收容量明显高于常规离子液体 [hmim][PF<sub>6</sub>]。常温、常压下, [hmim][PF<sub>6</sub>] 对 CO<sub>2</sub> 的吸收量为 0.0881% (质量分数), 功能型离子液体 [apbim][BF<sub>4</sub>] 对 CO<sub>2</sub> 的吸收量高达 7.4% (质量分数) 且吸收过程可逆, 离子液体可循环使用。比较 [apbim][BF<sub>4</sub>] 吸收 CO<sub>2</sub> 前后的 FT-IR 和 NMR 谱图, 确定 CO<sub>2</sub> 在 [apbim][BF<sub>4</sub>] 中的吸收为可逆化学吸收, CO<sub>2</sub> 与胺基可逆反应生成了氨基甲酸酯铵盐。

部分功能型离子液体 [apbim][BF<sub>4</sub>] 在未与 CO<sub>2</sub> 气体反应时黏度太大, 与 CO<sub>2</sub> 反应后产生焦油状物质<sup>[3]</sup>, 限制了其作为清洁溶剂捕集 CO<sub>2</sub> 的应用。为了获得较低黏度的阳离子中含胺基的咪唑离子液体, 吴永良等<sup>[18]</sup>依据离子液体黏度随咪唑阳离子取代基碳链长度的延长而增加的规律, 以 *N*-甲基咪唑和 3-溴丙胺氢溴酸盐为原料合成了 1-(1-丙胺基)-3-甲基咪唑溴盐 [apmim]Br, 结果表明该离子液体能够有效溶解 CO<sub>2</sub>。

也有学者针对咪唑烷基侧链接有胺基的功能型离子液体的黏度较大、合成与提纯程序复杂等问题, 将醇胺等有机溶剂溶于常规离子液体中获得黏度适中的 RTIL-醇胺溶液, 用于 CO<sub>2</sub> 的吸收。Noble 等<sup>[3]</sup>将烷基醇胺 (如单乙醇胺 MEA、二乙醇胺 DEA) 溶于含 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 阴离子的离子液体中形成 RTIL-醇胺溶液, 发现溶有单乙醇胺 (MEA) 的离子液体混合液 RTIL-MEA 对 CO<sub>2</sub> 的吸收能力与纯 MEA 吸收 CO<sub>2</sub> 的能力相当。吸收过程中, CO<sub>2</sub> 与 RTIL-MEA 形成不溶物, 吸收速率快且过程可逆, 将吸收有 CO<sub>2</sub> 的 RTIL-MEA 混合液加热到 100℃ 或者降低系统压力, 即可实现 CO<sub>2</sub> 的快速解吸。如果将 CO<sub>2</sub> 与 RTIL-MEA 形成的不溶物先从混合液中分离出来, 再对体系进行加热或降压解吸, 还可以大幅降低能耗。

#### 3.1.2 胍盐离子液体

胍盐阳离子中 3 个氮原子共轭, 正电荷分布于 3 个氮原子和中心碳上, 使其具有良好的热和化学稳定性。Cao 等<sup>[19-20]</sup>用 1,1,3,3-四甲基胍和质子酸通过酸碱中和反应合成了一系列的胍盐离子液体, 其中四甲基胍乳酸盐离子液体 [tmg][L] 对 SO<sub>2</sub> 表现出了很好的吸收效果。Zhang 等<sup>[21]</sup>测定了 CO<sub>2</sub> 在 [tmg][L] 离子液体中的溶解度, 当  $n(\text{CO}_2) : n([\text{tmg}][\text{L}]) = 0.01 : 1$  时, 常温常压下 CO<sub>2</sub> 在

[tmg][L]中的溶解度与常规离子液体的相当,但远低于功能型离子液体[apbim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>。高压条件下CO<sub>2</sub>在[tmg][L]中的溶解度略高于在[bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>中的溶解度,表明[tmg][L]对CO<sub>2</sub>的吸收效果还不够好。

Yu等<sup>[22]</sup>用量子化学研究了CO<sub>2</sub>与[apbim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和[tmg][L]中胺基的前线分子轨道作用(FMO),发现CO<sub>2</sub>与离子液体中胺基作用的强弱取决于离子液体中胺基供电子原子的最高占有轨道(HOMO)和CO<sub>2</sub>受电子原子的最低空轨道(LUMO)的重叠程度。研究表明,[tmg]<sup>+</sup>中的碳阳离子强烈的吸电子性减弱了[tmg][L]的胺基与CO<sub>2</sub>的相互作用,[tmg][L]的HOMO轨道与CO<sub>2</sub>的LUMO轨道的能级差为9.53 eV,能级差太大而致使轨道不能有效重叠。[apbim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>分子间的2个氢键使得[apbim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的HOMO轨道与CO<sub>2</sub>的LUMO轨道的能级差为6.07 eV,与[tmg][L]相比能更有效地与CO<sub>2</sub>的LUMO轨道重叠。

### 3.1.3 氨基酸离子液体

氨基酸分子同时含有利于CO<sub>2</sub>吸收的胺基和羧基,可将氨基酸以阳离子或阴离子的形式引入离子液体中,得到用于CO<sub>2</sub>分离的氨基酸离子液体。

Fukumoto等<sup>[23]</sup>合成了以1-乙基-3-甲基咪唑[emim]<sup>+</sup>为阳离子、20种天然氨基酸为阴离子的一系列新型氨基酸离子液体,该类离子液体在室温下呈液态,且可溶于氯仿等多种有机溶剂。Zhang等<sup>[24]</sup>制备了四丁基磷氨基酸盐离子液体[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA],并研究了CO<sub>2</sub>在其中的溶解度。将[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]负载于多孔硅胶上,能够快速可逆吸收CO<sub>2</sub>气体,在无水情况下对CO<sub>2</sub>的吸收量与[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]用量比为1:2(摩尔比);当离子液体中含水质量分数为1%时,[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]能够吸收等物质的量的CO<sub>2</sub>。利用FT-IR、NMR研究发现,[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]吸收CO<sub>2</sub>后减少了1个氨基特征吸收峰,表明CO<sub>2</sub>与[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]中的氨基发生了化学作用。

咪唑烷基侧链接有胺基的TSILs和[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>][AA]对CO<sub>2</sub>的吸收能力明显高于通过物理作用吸收CO<sub>2</sub>的溶剂,但理论上在无水条件下只能以n(TSILs):n(CO<sub>2</sub>)=2:1的比例吸收CO<sub>2</sub>,原子利用率不够高。Gurkan等<sup>[25]</sup>最近合成了以三己基十四烷基磷为阳离子、氨基酸为阴离子的功能型离子液体[P<sub>6,6,6,14</sub>][AA],通过量子化学、FT-IR谱图分析和气体吸收实验研究发现,脯氨酸离子液体

[P<sub>6,6,6,14</sub>][Pro]和蛋氨酸离子液体[P<sub>6,6,6,14</sub>][Met]均能以n(TSILs):n(CO<sub>2</sub>)=1:1比例吸收CO<sub>2</sub>,吸收效率远高于普通的有机胺溶剂。

氨基酸的成本较低,且具有优良的生物降解性和生物活性,种类繁多并且具有稳定的手性中心,因此氨基酸离子液体具有良好的发展前景。

## 3.2 含有其他亲CO<sub>2</sub>基团的TSILs

一般情况下,含胺基的TSILs吸收CO<sub>2</sub>,胺基会与CO<sub>2</sub>反应生成氨基甲酸酯,能够吸收较多的CO<sub>2</sub>,但解吸过程往往需要消耗大量的能量。为降低解吸过程的能耗,研究人员向离子液体中引入与CO<sub>2</sub>发生物理作用的基团,如氟烷基、醚键和氰基等。氟烷基会与咪唑环烷基取代基形成复杂的氢键网络结构,醚键和氰基等基团中的极性原子能够与CO<sub>2</sub>分子中的碳原子发生Lewis酸碱作用。

### 3.2.1 阳离子含氟的功能型离子液体

CO<sub>2</sub>在含氟阴离子的离子液体中的溶解度大于不含氟离子液体,而向咪唑盐离子液体的阳离子中引入含氟基团也能增强其对CO<sub>2</sub>的吸收能力。Baltus等<sup>[26]</sup>通过实验和计算关联得到,CO<sub>2</sub>在1-正辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺)胺[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]和[C<sub>8</sub>F<sub>13</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]中的亨利常数分别为(30±1)×10<sup>5</sup>、(4.5±1)×10<sup>5</sup> Pa,发现CO<sub>2</sub>在含氟阳离子的离子液体中的溶解度明显高于相应不含氟的离子液体。

在含氟离子液体中,由于氟原子与咪唑环烷基取代基上的氢原子之间能够形成复杂的氢键网络结构,这是阳离子含氟离子液体有效吸收CO<sub>2</sub>分子的原因<sup>[4]</sup>。但并非离子液体含有的氟原子数越多,对CO<sub>2</sub>的亲合力越大。通过量子化学方法<sup>[27]</sup>发现,每种碳氟化合物均存在一最优氟原子数,此时化合物对CO<sub>2</sub>的亲合力最强、CO<sub>2</sub>的溶解度最大,而大于这个最优值会导致对CO<sub>2</sub>亲合力的减弱。

### 3.2.2 含醚键、氰基等极性基团的功能型离子液体

在咪唑盐离子液体的阳离子中引入醚键,会提高烷基链的移动性,获得较大的自由体积。此外,醚键中的氧原子与CO<sub>2</sub>分子中的碳原子存在Lewis酸碱作用,有助于改善CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的分离效果<sup>[6]</sup>。Bara等<sup>[28]</sup>将聚乙二醇PEG(聚合度n=1,2,3)引入到咪唑阳离子上制得了含醚键的功能型离子液体1-聚乙二醇-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)胺[P<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N],在1×10<sup>5</sup> Pa、40℃时,CO<sub>2</sub>在[P<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]中的溶解度与在[C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]中的溶解度相当,但由于极性基团(醚键)排斥N<sub>2</sub>、

CH<sub>4</sub>, 使 [P<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 对 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的理想分离因子比 [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 增大了 25% ~ 75%。

类似地, 氰基中的氮原子也可与 CO<sub>2</sub> 分子中的碳原子发生 Lewis 酸碱作用, 向离子液体结构中引入氰基也能提高 CO<sub>2</sub> 的吸收选择性<sup>[29]</sup>。

#### 4 结语

离子液体作为一种新兴的绿色溶剂, 是现阶段化学化工领域的研究热点。但目前对离子液体结构和物理化学性质的关系研究还不够完善, 离子液体的成本相对较高, 用于 CO<sub>2</sub> 气体分离的研究还处于实验阶段, 要使其应用于实际的 CO<sub>2</sub> 分离过程, 需要对离子液体中 CO<sub>2</sub> 的溶解度、离子液体的黏度等其他相关性进一步研究。

首先, 采用量子化学方法和分子动力学方法对功能型离子液体与 CO<sub>2</sub> 的相互作用进行计算, 优化对 CO<sub>2</sub> 具有特异捕集作用的离子液体结构。其次, 通过基团贡献法和状态方程模拟计算 CO<sub>2</sub> 等小分子气体在功能型离子液体中的相平衡以及离子液体的黏度、密度, 筛选出对 CO<sub>2</sub> 吸收能力强、黏度适中且成本较低的离子液体。第三, 采用先进的实验手段如原位红外或 NMR 等对 CO<sub>2</sub> 与离子液体的相互作用进一步揭示清楚。另外, 可以考虑将离子液体和其他常规吸收剂组合使用, 以降低过程成本, 因此需要对混合吸收剂与 CO<sub>2</sub> 相互作用的热力学性质进行模拟计算。

#### 参考文献

- [1] 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 等. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1.
- [2] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 7315 - 7320.
- [3] Camper D, Bara J E, Noble R D, et al. Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO<sub>2</sub> [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 8496 - 8498.
- [4] 侯亚伟. 功能化离子液体的制备、性能及应用的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2009.
- [5] Cadena C, Anthony J L, Brennecke J F, et al. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids? [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5300 - 5308.
- [6] Muldoon M J, Anderson J L, Brennecke J F, et al. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2007, 111: 9001 - 9009.
- [7] Mellein B R, Saurer E M, Brennecke J F, et al. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 20355 - 20365.
- [8] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 6366 - 6374.
- [9] Raveendran P, Wallen S L. Cooperative C—H O hydrogen bonding in CO<sub>2</sub>-Lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 12590 - 12599.
- [10] Kazarian S G, Briscoe B J, Welton T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: In situ ATR-IR study of CO<sub>2</sub> dissolved in two ionic liquids at high pressures [J]. Chem Commun, 2000, 20: 2047 - 2048.
- [11] Pringle J M, Deacon G B, MacFarlane D R, et al. The effect of anion fluorination in ionic liquids-physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts [J]. New J Chem, 2003, 27: 1504 - 1510.
- [12] Raeissi S, Peters J. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family [J]. J Chem Eng Data, 2009, 54: 382 - 386.
- [13] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> system [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 2437 - 2444.
- [14] Crowhurst L, Mawdsley P R, Welton T, et al. Solvent-solute interactions in ionic liquids [J]. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5: 2790 - 2794.
- [15] Ferguson L, Scovazzo P. Solubility, diffusivity, and permeability of gases in phosphonium-based room temperature ionic liquids: Data and correlations [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 1369 - 1374.
- [16] Carvalho P J, Marrucho I M, Aznar M, et al. High carbon dioxide solubilities in trihexyltetradecylphosphonium-based ionic liquids [J]. J of Supercritical Fluids, 2010, 52: 258 - 265.
- [17] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(6): 926 - 927.
- [18] 吴永良, 焦真, 张志炳, 等. 用于 CO<sub>2</sub> 吸收的离子液体的合成、表征及吸收性能 [J]. 精细化工, 2007, 24(4): 324 - 327.
- [19] Gao H X, Han B X, Li J Ch, et al. Preparation of room-temperature ionic liquids by neutralization of 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidine with acids and their use as media for Mannich reaction [J]. Synthetic Communications, 2004, 34(17): 3083 - 3089.
- [20] Wu W Z, Han B X, Gao H X, et al. Desulfurization of flue gas: SO<sub>2</sub> absorption by an ionic liquid [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 2415 - 2417.
- [21] Zhang S J, Yuan X L, Zhang X P, et al. Solubilities of CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidium lactate at elevated pressures [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50: 1582 - 1585.
- [22] Yu G R, Zhang S J, Mori R, et al. Design of task-specific ionic liquids for capturing CO<sub>2</sub> [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 2875 - 2880.
- [23] Fukumoto K, Yoshizawa M, et al. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2398 - 2399.

## 1 微生物源纤维素酶主导的活性蛋白协同木质纤维素水解

### 1.1 纤维素酶自身组分的协同作用

纤维素酶一般含有 3 个组分:①外切  $\beta$ -1,4-葡聚糖酶或纤维二糖水解酶(CBH),它沿着纤维素链行进,从还原端或非还原端水解结晶纤维素,释放纤维二糖;②内切  $\beta$ -1,4-葡聚糖酶(EG),它作用于纤维素链上的  $\beta$ -1,4-葡聚糖苷键,随机水解无定形纤维素,释放纤维寡糖形成新的还原端;③ $\beta$ -1,4-葡萄糖苷酶(BGL)或纤维二糖酶(CB),主要水解纤维二糖、纤维寡糖和其他低聚糖,产生葡萄糖。酶解过程中,这些纤维素酶组分通过互相提供新可及部位、除去障碍和消除产物抑制等多种方式协同作用于纤维素底物,从而提高酶解转化率。

纤维素酶协同机制非常复杂,目前在纤维素水解过程中已发现的纤维素酶协同作用方式有:①内切-外切的协同作用,发生在内切葡聚糖酶与外切葡聚糖酶之间;②外切-外切的协同作用,发生在分别作用于纤维素链还原端与非还原端的外切葡聚糖酶之间;③内切-内切的协同作用,发生在不同内切葡聚糖酶之间;④内切或外切酶与  $\beta$ -葡萄糖苷酶的协同作用,即消除内、外切酶终产物纤维二糖反馈抑制的影响;⑤催化结构域-结合结构域的协同或 2 个催化结构域之间的分子内部协同;⑥纤维素-酶-微生物的协同;⑦近距离协同作用,由形成的纤维素酶复合物产生。

通过不同纤维酶之间的协同作用,在提高糖化效率的同时还可以减少反应中间产物的抑制作用<sup>[19]</sup>,目前已有许多研究者在纤维素酶自身各组分协同作用方面进行着卓有成效的研究<sup>[12,14,20-21]</sup>。

### 1.2 纤维素酶与其他水解酶的协同性

一些研究者在关注木质纤维素-糖平台酶解问题的过程中,逐步认识到不同来源纤维素酶系的不

同酶种类及各组分间的协同能力差异<sup>[12,14]</sup>。于是通过外加木聚糖酶、 $\beta$ -葡萄糖苷酶、果胶酶和阿魏酸酯酶等水解酶作为纤维素酶的辅助酶,对木质纤维素的复合酶水解进行了初步探索<sup>[22-26]</sup>。

Yu 等<sup>[22]</sup>研究了阿魏酸酯酶(*Aspergillus Ferulic Acid Esterase*)和木聚糖酶(*Trichoderma Xylanase*)对纤维素酶水解燕麦壳产糖的影响。结果发现,阿魏酸酯酶单独存在时,仅能使燕麦壳释放出少量阿魏酸(碱粗抽提阿魏酸的 0.8%),但不能使纤维质水解产生还原糖;但添加适量木聚糖酶时,同样的阿魏酸酯酶明显增加了阿魏酸产量(分别为碱粗抽提阿魏酸的 3.8% 和 15.0%)。同时添加阿魏酸酯酶和木聚糖酶时发现,添加木聚糖和阿魏酸酯酶对不同用量的纤维素酶酶解燕麦壳产糖均有显著的促进作用,其中同时添加木聚糖酶和阿魏酸酯酶时,使纤维素酶水解燕麦壳的还原糖产率由独自水解的 38.6% 增加到 73.4%。另外,Tabka 等<sup>[23]</sup>通过用纤维素酶、木聚糖酶、阿魏酸酯酶和氧化还原酶(*laccases from Pycnoporus cinnabarinus*)对汽爆预处理麦草酶解糖化进行研究,发现木聚糖酶和阿魏酸酯酶均能促进纤维素酶酶解麦草,二者共同作用时能使纤维素酶酶解率提高 40% 以上;但添加漆酶反而对纤维素酶酶解起抑制作用,原因可能是漆酶水解麦草释放出的抑制性酚基化合物降低了纤维素酶等水解酶酶活力,替代办法是采用顺次处理法避免漆酶水解物的抑制作用,即首先用漆酶处理,水洗后再添加其他辅助酶来促进纤维素酶酶解。Wilkins 等<sup>[24]</sup>在纤维素酶中补充  $\beta$ -葡萄糖苷酶和果胶酶,比较了这几种酶在不同剂量下对废弃果皮的酶解效率,并优化了酶载量,发现 1 g 干料添加 2 mg 纤维素酶、5 mg 果胶酶和 2.1 mg  $\beta$ -葡萄糖苷酶可得到较高的酶解效率。

Berlin 等<sup>[25]</sup>评估了源于 2 种真菌(*Trichoderma* and *Penicillium* spp)的 7 个纤维素酶制剂对蒸汽汽爆

(上接第 22 页)

[24] Zhang J M, Zhang S J, Dong K, et al. Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. Chem Eur J, 2006, 12: 4021 - 4026.

[25] Gurkan B E, Schneider W F, Brennecke J F, et al. Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 2116 - 2117.

[26] Baltus R E, Culbertson B H, DePaoli D W, et al. Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance[J]. J Phys Chem B, 2004, 108:

721 - 727.

[27] Raveendran P, Wallen S L. Exploring CO<sub>2</sub>-philicity: Effects of step-wise fluorination[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 1473 - 1477.

[28] Bara J E, Carlisle T K, Noble R D, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> separation selectivity in oligo(ethylene glycol) functionalized room-temperature ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 5380 - 5386.

[29] Carlisle T K, Bara J E, Noble R D, et al. Interpretation of CO<sub>2</sub> solubility and selectivity in Nitrile-functionalized room-temperature ionic liquids using a group contribution approach[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 7005 - 7012. ■