

功能化离子液体 捕集CO₂研究

周凌云 / 著



科学出版社

功能化离子液体捕集 CO₂ 研究

周凌云 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍了几种成本低、稳定性高、碳捕集能力强的功能化离子液体的合成与制备方法。通过测定 CO₂ 在氟化、醚基化、氨基功能化离子液体中的溶解度及对 N₂、O₂、H₂ 的选择性,考察了这几种功能化基团对其溶解度的影响。用相关模型推算了热力学参数,结合热力学性质对溶解机理进行了研究。

本书适合与碳排放有关的科研人员、行政管理人员及碳排放量较大的企业管理人员阅读,也可作为高等院校环境和化工相关专业教师、学生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

功能化离子液体捕集 CO₂ 研究 / 周凌云著. —北京: 科学出版社, 2018.8
ISBN 978-7-03-055869-5

I. ①功… II. ①周… III. ①离子-液体-应用-温室效应-有害气体-污染防治-研究 IV. ①X511

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 304949 号

责任编辑: 胡云志 滕 云 李丽娇 / 责任校对: 王 瑞
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 8 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018 年 8 月第一次印刷 印张: 8 3/4

字数: 200 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

近年来, CO₂ 的排放量日益增加, 作为主要温室气体之一, CO₂ 的过量排放所引起的温室效应和全球变暖等环境问题也不断加剧。在所有温室气体中, 与臭氧、甲烷、氧化亚氮等相比, CO₂ 的致暖能力低于这些气体, 但 CO₂ 的寿命却比它们长很多, 又由于 CO₂ 排放量远大于以上气体, 因此, CO₂ 是所有温室气体中含量最高、寿命最长并且对温室效应影响最大的气体, CO₂ 对温室效应的贡献率达到 55% 以上。因此二氧化碳捕集技术的研究受到学术界和产业界的高度重视。

以液体为主体的吸收技术和以固体为主体的吸附技术是碳捕集技术的主要组成部分。这其中, 离子液体具有不挥发、不燃烧、热稳定性好、溶解能力强、结构和性质可调节并可循环使用等特性, 在 CO₂ 的吸收/分离领域中展现了广阔的应用前景。

本书结合科研实践和工作经验, 内容全面具体, 条理清晰, 具有很强的应用性。著者针对目前碳捕集领域存在的问题, 利用离子液体结构和性质可调这一特性, 合成了一系列功能化离子液体用于 CO₂ 的吸收。取得成果如下:

(1) 合成了两种新型氟化咪唑离子液体 [C₄mim][CF₃CF₂CF₂COO] 和 [C₄mim][CF₃CF₂CF₂CF₂SO₃], 对 CO₂ 的吸收实验结果表明, 阴离子的羰基化、磺基化和烷基的氟化可以明显增强其对 CO₂ 的溶解度。C—F 基团和 S=O 键的联合作用使 [C₄mim][CF₃CF₂CF₂CF₂SO₃] 表现出与 [C₄mim][TF₂N] 相当的 CO₂ 捕集能力。所研究离子液体对 CO₂/O₂、CO₂/N₂ 和 CO₂/H₂ 表现出良好的溶解选择性。Pitzer 模型和 Krichevsky-Kasarnovsky 方程对实验得出的溶解度数据的关联具有很高的准确度, 且吸收 CO₂ 以后的离子液体可以通过真空加热的方式完全再生。

(2) 合成了基于咪唑的醚基功能化离子液体, 并通过 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 对其进行了结构和性质表征。在不同温度和压力下测定了两种醚基离子液体对 CO₂ 的吸收量, 并用 Pitzer 模型对实验数据进行关联, 得出 CO₂ 在离子液体中的亨利常数、热力学参数等。还进行了醚基离子液体对 N₂ 和 O₂ 吸收的测定, 并与 CO₂ 的吸收量进行对比, 讨论了醚基离子液体对 CO₂ 的吸收选择性。对离子液体的 CO₂ 吸收进行了多次重复测定, 探究了醚基离子液体的再生循环性能。两种醚基离子液体对 CO₂ 的吸收和解吸均进行了对比研究, 并就阴离子对实验结果的影响进行了理论分析。

(3) 合成了基于咪唑的氨基功能化离子液体, 并通过 ¹H NMR、¹³C NMR 及

TGA 对其进行了结构和性质表征,得到了不同离子液体的外延起始分解温度。对氨基酸离子液体的水溶液进行了 CO₂ 吸收测定实验,探究了不同温度、不同浓度的氨基酸离子液体水溶液对 CO₂ 的吸收速率及吸收量的影响。初步分析了反应产物,通过 ¹H NMR、¹³C NMR 及 IR 光谱对反应产物进行了结构表征,对吸收机理进行了简单推测。氨基离子液体水溶液在吸收 CO₂ 的过程中,游离的[Gly]⁻和[Ala]⁻的氨基与 CO₂ 先反应生成氨基甲酸酯,随着反应的进行,氨基甲酸酯将水解生成甘氨酸和 HCO₃⁻。

本书由周凌云撰写,在出版过程中得到河南省科技厅科技攻关项目“固载离子液体硅基介孔材料捕集 CO₂ 研究”(No. 162102310418)和中国博士后科学基金项目“基于氨基酸离子液体的液固相变吸收剂吸收 CO₂ 研究”(No. 2016M592296)的资助,在此表示衷心感谢。

离子液体用于碳捕集的研究发展迅速,限于著者的专业水平,书中疏漏之处在所难免,恳请各位读者批评指正。

周凌云

2018年1月

目 录

第一章 离子液体在碳捕集领域中的应用	1
第一节 二氧化碳捕集的意义	1
第二节 二氧化碳捕集技术	2
一、溶剂吸收法	2
二、吸附法	2
三、膜分离法	3
四、低温蒸馏法	3
第三节 离子液体概述	3
一、离子液体的分类及合成方法	3
二、离子液体的结构及性质	5
三、离子液体的应用研究	7
第四节 离子液体捕集 CO ₂ 的研究现状及进展	8
一、常规离子液体捕集 CO ₂	8
二、功能化离子液体捕集 CO ₂	10
三、支撑离子液体膜捕集 CO ₂	12
四、聚合离子液体捕集 CO ₂	13
五、CO ₂ 在离子液体中吸收性能的物性模型和预测方法	14
六、离子液体与分子溶剂的混合物捕集 CO ₂	16
第五节 离子液体对 SO ₂ 、H ₂ S 等气体的应用	17
第二章 CO ₂ 在两种含氟咪唑离子液体中的溶解行为及其选择性研究	19
第一节 材料与方法	20
一、仪器与试剂	20
二、离子液体的制备	21
三、溶解度测定的实验装置和程序	21
第二节 结果与分析	22
一、溶解度测定方法的准确性验证	22
二、四种气体在两种离子液体中的溶解度实验值	23
三、离子液体的阴离子对 CO ₂ 溶解度的影响	26
四、Pitzer 模型和 Krichevsky-Kasarnovsky 方程与实验数据的关联研究	28

五、离子液体对 CO ₂ 的溶解度选择性·····	33
六、离子液体对 CO ₂ 的溶解热力学性质·····	35
七、离子液体再生性能的测定·····	36
第三节 结论·····	38
第三章 CO₂ 在两种醚基功能化咪唑离子液体中的溶解行为及其选择性研究 ·····	39
第一节 材料与方法·····	40
一、仪器与试剂·····	40
二、溶解度测定的实验装置和程序·····	41
第二节 结果与分析·····	41
一、[EOMmim][PF ₆]和[EOMmim][Tf ₂ N]中 CO ₂ 的溶解度测定·····	41
二、离子液体的阴离子对 CO ₂ 溶解度的影响·····	42
三、Pitzer 模型对实验数据的关联·····	43
四、醚基离子液体对 CO ₂ 的选择性吸收及溶解热力学性质·····	48
五、醚基离子液体的再生循环及性能研究·····	52
第三节 结论·····	55
第四章 胺基功能化离子液体吸收 CO₂ 性能及机理研究 ·····	56
第一节 材料与方法·····	57
一、仪器与试剂·····	57
二、咪唑氨基酸离子液体的合成与表征·····	58
三、CO ₂ 吸收实验装置·····	60
四、溶液的配制·····	61
五、计算方法·····	61
第二节 结果与分析·····	62
一、[Bmim][Gly]和[Bmim][Ala]的水溶液对 CO ₂ 的吸收测定及结果讨论·····	62
二、[Bmim][Gly]和[Bmim][Ala]对 CO ₂ 的吸收机理分析·····	64
第三节 结论·····	69
参考文献 ·····	70
附录 1 ·····	82
附录 2 ·····	100
附录 3 ·····	118

第一章 离子液体在碳捕集领域中的应用

第一节 二氧化碳捕集的意义

温室效应的加剧、全球平均气温的不断升高,已经开始逐渐影响我们人类的正常生活。据专家预测,目前大气中所存在的温室气体(greenhouse gas, GHG)含量每增加一倍,会导致全球平均气温上升 $1\sim 1.45^{\circ}\text{C}$,南北两极将会受到三倍的影响。温室气体的过量排放,引起地球平均气温上升,继而引起冰川融化、海平面上升、全球气候极端性变化、土地沙漠化等一系列严峻的环境问题,生态系统也将遭到破坏并严重影响人类的生活环境,给人类社会带来重大的损失。全球变暖和日益严重的气候环境问题促使科研工作者开发更有效的针对 CO_2 大型点源的碳捕集方法。

联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)的第四次评估报告^[1]指出,由于人为 CO_2 排放的结果,全球大气中 CO_2 浓度约从工业化前的 280ppmv ^①上升至2005年的 379ppmv ,而目前大气中 CO_2 浓度约为 390ppmv 。由于化石燃料的使用,全球每年的 CO_2 排放量约从1970年的21亿吨年排放量增长到2004年的38亿吨年排放量,增长了约80%^[2]。这表示2004年人为的温室气体(GHG)排放量占总排放量的77%,这其中接近60%(每年大于10亿吨 CO_2)是由大型固定排放源排放的,如电力行业、天然气加工行业、炼油、化工和石化行业、钢铁行业、水泥生产等行业。如果短期内没有引进更好的技术支持或者由政府发布与能源有关的温室气体排放的有效政策,来自化石燃料燃烧的 CO_2 排放量预计将从2004年的26亿吨上升至2030年的37亿~40亿吨,预计将上升50%以上,甚至可能更高^[1,3]。因此,减缓这种趋势的进一步发展变得更具挑战性,温室气体的这种排放现状得到了全球性关注。1992年,联合国在里约热内卢召开了地球峰会。1997年通过了具有重大意义的《联合国气候变化框架公约》(UNFCCC)——《京都议定书》。2010年12月,联合国气候变化大会又在墨西哥坎昆召开,对从大的点源(如燃煤发电厂、天然和合成的天然气处理厂及水泥厂)释放的 CO_2 进行捕集与封存(carbon capture and storage, CCS)被认为是应对全球变暖和气候变化问题的主要策略。目前,CCS的焦点主要还是针对燃煤发电厂。CCS主要包括四个步骤: CO_2 捕集、压缩、运输和储存。

从燃煤发电厂的 CO_2 点源进行碳捕获包括三种方法:燃烧前、燃烧后和富氧

^① ppmv 表示体积上的百万分之一。

燃烧^[4-6]。燃烧前捕集适用于整体煤气化联合循环 (integrated gasification combined cycle, IGCC) 的工厂, 而富氧燃烧和燃烧后捕集适用于常规燃煤或燃气发电厂。目前, 这三种方法都还无法应对燃煤发电厂的碳捕集问题, 主要存在以下三个问题: ①这些方法还没有被证明可以成功应用于大型电厂; ②在不扩大规模的情况下, 为了满足 CO₂ 捕集所需电力和蒸汽能量, 电厂发电能力将会因此下降约三分之一; ③如果扩大规模, 在目前这个开发阶段, 成本效益将受到极大影响^[7]。因此, 对碳捕集技术进一步深入研究引起越来越多的重视。目前, 从混合气体中分离捕集 CO₂ 的技术主要包括: 吸附、吸收、低温冷凝及膜分离技术^[8,9]。

第二节 二氧化碳捕集技术

一、溶剂吸收法

溶剂吸收法分为物理吸收和化学吸收两种。物理吸收法是利用 CO₂ 分子在吸附剂中具有较大的溶解度而达到分离目的。化学吸收法则是利用 CO₂ 分子和吸附剂发生化学反应而达到分离回收的目的。吸收在化工行业中是一种常见的过程, 在吸收法碳捕集技术中, 有机胺化学吸收法是最有效而且较为经济的一种处理方法^[10-12]。

目前广为使用的碳捕集技术是基于胺的再生化学吸收过程, 吸收剂主要选用胺的水溶液, 如单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、二甘醇胺 (DGA)、*N*-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)。溶液吸收法用于从天然气、炼油厂尾气和合成气处理中气流的 CO₂ 捕集时^[13-15], 气流一般处于高压下。然而, 使用化石燃料的电厂大量的烟道气是在较低的压力下和在 100~150℃ 的温度范围内流动的, 给这项碳捕集工艺带来了巨大的挑战。此外, 硫氧化物、氮氧化物及烟道气中存在的显著氧分压都是利用胺吸收工艺用于从烟道气流中进行 CO₂ 捕获的不可忽视的问题。

有机胺水溶液具有一定程度的挥发性, 这一方面会导致对 CO₂ 吸收能力的下降, 另一方面会对环境造成一定的危害。此外, 有机胺对工业设备的腐蚀及所带来的维护问题也不容忽视。因此, 开发新的能够选择性地从烟气中有效分离捕集 CO₂ 的绿色溶剂具有重要的意义。

二、吸附法

吸附同样也可以分为物理吸附和化学吸附。前者的吸附剂和 CO₂ 分子之间的作用力以分子间的范德华力为主, 后者以分子间的化学键为主。该过程与吸收过程是不同的, 吸附只发生在表面, 而在吸收过程中, CO₂ 分子从液体表面扩散到

内部。由于吸附过程是放热的，因此吸附剂的再生可以通过升温进行脱附。吸附过程所需要的能量较低，因此可以避免吸收过程中耗能多的缺点。吸附是在固态吸附剂表面选择性吸附气体混合物中的 CO_2 分子的过程，即使 CO_2 分子浓度很低，也可以被这些具有选择性的材料捕集。混合气体中被吸附分子的性质（分子大小、分子量和极性）及吸附剂的表面性质（极性、孔径大小和孔容）决定了吸附量。因此，研制出高容量、高效率的吸附剂是吸附法实现工业化吸附 CO_2 的关键性问题。

三、膜分离法

膜分离法是利用聚合材料制成的薄膜对不同气体组分的渗透率不同而达到分离回收的方法。成本较低，但是所得到的气体纯度较低。膜分离法有以下的优点：①对于平衡过程来说，膜分离法具有较高的分离能效；②现有的技术可直接应用于工业上，从天然气中回收 H_2 并捕集 CO_2 ；③由于其堆积密度大，装置规模可以较小。将 CO_2 从 N_2 中分离已经得到了广泛的研究，并得到应用，用于膜分离的膜要具有较高的 CO_2 渗透率和较高的 CO_2/N_2 选择性。但是，由于发电厂排出的烟道气流速很大，对其进行处理就需要具有很大面积的膜，实际上增加了捕集技术的成本。膜分离法的另外一个缺点就是需要巨大、昂贵且耗能的压缩设备。

四、低温蒸馏法

低温蒸馏是一个空气分离过程，混合物中气体组分通过冷凝实现分离。低温是通过一个闭合的循环制冷系统获得的，该系统由压缩机、焦耳-汤姆孙阀(JTV)、多级热交换器和膨胀机组成。当混合气体通过不同温度的冷阱时，具有不同冷凝点的空气组分在相应温度的冷阱中各自被冷凝从而达到分离的目的。目前用于 CO_2 捕集的技术都是在常压下进行的，因此， CO_2 要被压缩到运输和储存的级别。低温法可以以液体的形式捕集 CO_2 ，更有利于运输、储存。此外，该工艺减少了水的消耗、化学试剂的使用及腐蚀等相关问题。

第三节 离子液体概述

一、离子液体的分类及合成方法

(一) 离子液体的组成及分类

离子液体(ionic liquid, IL)、超临界 CO_2 和双水相被称为三大绿色溶剂，具

有非常广阔的应用前景。离子液体是室温下的熔融盐，通常由有机阳离子与无机或有机阴离子构成，具有很多优良特性，如化学稳定性和热稳定性好、饱和蒸气压极低、可设计性佳、溶解能力强、易于再生循环利用及电化学窗口宽等^[16]，被认为是环境友好溶剂和绿色反应介质。随着 1998 年绿色化学概念的提出，作为新型的溶剂和反应介质，离子液体研究逐渐成为全球关注的热点研究之一，很多科研工作者纷纷投入该绿色溶剂的研究中来。

离子液体的种类很多，按照阳离子结构不同来分，主要有咪唑类、吡啶类、季铵类、季膦类、胍类^[17, 18]等，其中咪唑类研究较多^[19-22]。构成离子液体的阴离子种类较多，主要有四氟硼阴离子 (BF_4^-)、六氟磷阴离子 (PF_6^-)、双三氟甲磺酰亚胺阴离子 (TF_2N^-)、三氟甲磺酸阴离子 (CF_3SO_3^-)、七氟丁酸阴离子 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$)、甲磺酸阴离子 (CH_3SO_3^-)、卤素离子等。当常规离子液体的性能达不到科研或生产应用的需求时，人们根据离子液体结构可调的性质，将一些特殊的官能团引入常规离子液体的阴离子或阳离子上，称为功能化离子液体 (task specific ionic liquid, TSIL)。近期，人们开发出很多新型的功能化离子液体，如咪唑氨基酸离子液体、醚基离子液体、腈类离子液体、羟基离子液体、羧基离子液体等，与常规离子液体相比，功能化离子液体一般黏度较大^[23-28]。

(二) 离子液体的合成

离子液体的合成方法主要分为一步法和两步法，其中两步法又称为间接合成法。一步法主要是利用酸碱中和反应一步合成目标离子液体，常用的还有季铵化反应，见图 1-1。除此之外，烷基咪唑与甲醛、乙二醛、伯胺、四氟硼酸等原料的水溶液也能够经过一步反应直接生成咪唑类离子液体。有些研究表明^[29, 30]，在离子液体的一步法合成过程中，运用超声波或微波等辅助手段可以加速反应的进行，并提高产物的纯度和产率。

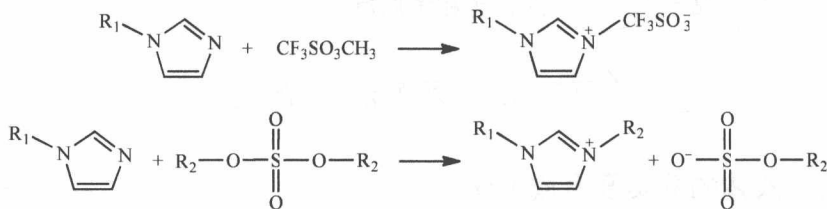


图 1-1 一步法合成离子液体的路线图

离子液体的两步法合成以二烷基咪唑为例：第一步为烷基化反应，卤代烷烃 RX 和烷基咪唑反应生成目标阳离子的卤化物。第二步为离子交换反应，通常用

含有目标阴离子的无机盐与第一步中产物进行反应，置换出卤素离子，分离纯化后得到终产物，如图 1-2 所示。

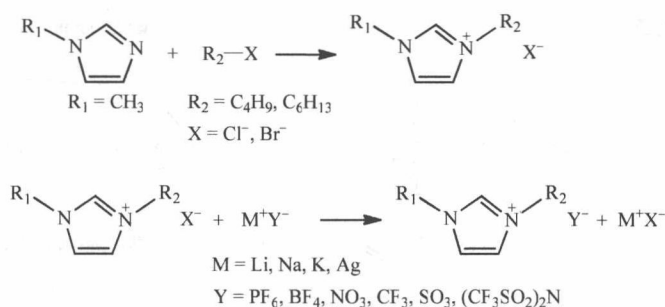


图 1-2 两步法（间接法）合成离子液体的路线图

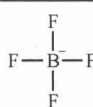
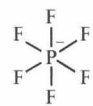
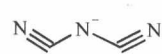
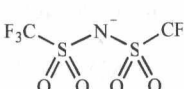
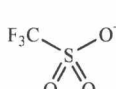

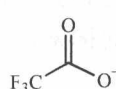
二、离子液体的结构及性质

离子液体由阴阳离子构成，从理论上讲，不同阴阳离子的组合能达到成千上万种，对于特定的阳离子，通常情况下都能找到合适的阴离子相匹配，来构成离子液体。常见离子液体的阴阳离子结构及简称见表 1-1 和表 1-2^[31]。

表 1-1 常见离子液体的阳离子结构

阳离子名称	结构式	英文名称及简写
咪唑阳离子		imidazolium, $[\text{R}_1\text{R}_2\text{im}]^+$
吡啶阳离子		pyridinium, $[\text{RPy}]^+$
季铵阳离子		tetraalkylammonium, $[\text{N}_{1234}]^+$
季膦阳离子		tetraalkylphosphonium, $[\text{P}_{1234}]^+$
胍类阳离子		guanidinium, $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{GR}_5\text{R}_6]^+$

表 1-2 常见离子液体的阴离子结构

阴离子名称	结构式	英文名称及简写
四氟硼酸阴离子		tetrafluoroborate, [BF ₄] ⁻
六氟磷酸阴离子		hexafluorophosphate, [PF ₆] ⁻
二氰胺阴离子		dicyanamide, [N(CN) ₂] ⁻
双三氟甲磺酰亚胺阴离子		bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [Tf ₂ N] ⁻
三氟甲磺酸阴离子		trifluoromethylsulfonate, [TfO] ⁻
硫氰根离子		thiocyanate, [SCN] ⁻
三氟乙酸阴离子		trifluoroacetate, [CF ₃ CO ₂] ⁻

阴阳离子结构不同及取代基结构不同,造成不同种类的离子液体具备不同的物理化学性质。离子液体的可设计性不仅体现在结构上,也体现在性质和功能方面。所以能够通过不同的取代基来修饰离子液体的结构,从而使之具备某种特殊的性质和用途,以达到科研和应用需求。因此,离子液体结构与性质之间的关系,也是一项重要的研究课题。用来评价离子液体性质的重要指标主要有:熔点、热稳定性、密度、黏度、玻璃化转变温度、液体温度范围、溶解度等。

离子液体的熔点是一项极其重要的指标,一般认为离子液体的熔点取决于阳离子和阴离子的结构及阴阳离子之间的相互作用。通常情况下,阳离子体积越大,电荷分散性越好,熔点也越低。一些研究表明,熔点较低的离子液体往往具有阳离子电荷分布较均匀、分子间作用力较弱及阳离子结构对称性差等特征^[32-34]。例如,烷基取代咪唑离子液体的熔点随取代基碳链长度的变化而变化,随着碳链长度的增加,阴离子[BF₄]⁻、[Cl]⁻和[PF₆]⁻的离子液体熔点呈现出先降低后升高的规律。碳链长度增加导致阳离子结构的对称性降低,所以离子液体的熔点逐渐降低。当碳链长度增加到一定值时,阴阳离子间的作用力主要为范德华力^[35-37],因此离子液体的熔点升高。还有些研究表明,随着阳离子氟化数目的增加,熔点也

会升高^[38]。另外，阴离子也能影响离子液体的熔点，阴离子的配位能力随着体积的增大而减小，配位能力越低，熔点也越低。常见阴离子的熔点高低顺序如下： $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{AlCl}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{CF}_3\text{COO}^-$ ^[39]。但是有些离子液体不存在熔点，当从平衡液态的温度逐渐降温时，并没有晶体出现，而是呈现超冷状态，也就是玻璃态^[40]。

离子液体的热稳定性主要取决于离子液体的内部杂原子与碳原子之间及杂原子与氢键之间的作用力强弱^[41]。作为三大绿色溶剂之一，离子液体要比传统有机溶剂的热稳定性好得多，大多数离子液体的分解温度都高于 300°C ^[42-44]。但是，一些具有特殊官能团的离子液体稳定性较差，例如，一些季铵盐类离子液体的热分解温度还不到 80°C ^[45]。离子液体的密度大部分都在 $1.1\sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，阳离子结构的变化对密度影响不大，一般情况下随着阳离子体积的增大，离子液体的密度略有增加，但不明显。阴离子的变化对密度影响较大，体积小、配位能力强的离子液体密度都比较小^[42, 45]。此外，离子液体还具有不易挥发、溶解能力强等性质。离子液体的蒸气压极低，并且可以通过偶极作用、咪唑环氢键的 $\pi\text{-}\pi$ 作用来溶解多种物质^[46, 47]。离子液体未能广泛应用于工业生产的一个制约性因素是黏度。离子液体的黏度影响因素包括氢键力和范德华力，与传统有机溶剂相比，离子液体具有很多独特的优良特性，但是黏度较高一直以来是一个不利因素。随着离子液体阳离子结构烷基侧链长度的增加，溶解能力有所增强，但黏度也有一定程度的增加。在相同阳离子条件下，阴离子体积较大的离子液体，黏度也较大。对于同种离子液体，温度升高，黏度明显降低，反之，则黏度增大^[48, 49]。

离子液体虽然不易挥发，被称为绿色溶剂，但是随着科学研究的深入及工业生产和应用的发展，其毒性也逐渐引起人们的重视。相关研究表明，大多数离子液体的毒性低于易挥发的传统有机溶剂，仅是表现出了对某些生物的抑制作用。由于离子液体饱和蒸气压极低，几乎不会像传统有机溶剂一样对人体产生伤害。离子液体指的是一类物质，其中可能有一些特殊的离子液体毒性比较高，所以，一些研究者提出建议，希望能够使用医学可行的没有毒性的离子液体种类来进行科研或应用^[50]。由于离子液体可设计性强，希望以后能开发出环境更加友好的、对生物体没有伤害的离子液体。

三、离子液体的应用研究

最初离子液体的研究主要集中在电化学领域，1992年以后，对水和空气性质稳定的咪唑类离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ （1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐）成功合成，使得离子液体在化学领域的应用得到了进一步扩展。2000年前后，绿色化学的提出又一次推动了离子液体发展，很多新型离子液体被合成出来，并广泛地应用

到绿色化学化工领域。伴随着功能化离子液体的设计及合成,离子液体的队伍不断壮大,离子液体数据库也开始建立,这些为离子液体的基础研究及应用奠定了坚实的基础^[51]。21世纪以后,在应用研究方面,离子液体又有了新的发展,从最初几个领域逐渐渗透到气体分离、新型能源、功能材料、资源环境、生命科学等领域,引起了全球范围内各国学者的关注。近年来,离子液体的研究除了应用在开发绿色化学领域,还与超临界 CO₂ 技术结合用于难挥发有机物的分离,还用于离子液体膜、化学传感器、电化学分析、锂离子电池的制备及纳米材料制备^[52,53]等。离子液体与新兴学科的结合,很大程度上扩大了离子液体的应用范围。随着离子液体应用研究的发展,已经有基于离子液体的技术发展到工业应用阶段,2003年,通过以离子液体为基础的脱酸工艺技术,德国 BASF 公司第一次实现了离子液体的大规模应用。另外,化学中的经典方法量子化学计算、分子模拟、定量结构-性质相关(QSPR)等^[54-56]也在离子液体领域逐渐得到了应用,可以说,离子液体的基础应用研究已经逐步系统化。预计在不久的将来,新型绿色材料离子液体在工业领域能够得到大规模的应用和发展。

第四节 离子液体捕集 CO₂ 的研究现状及进展

在上述二氧化碳捕集技术中,吸收和吸附法由于简便、易于操作、能耗和费用相对低等优点受到重视。针对目前广为使用的胺吸收液化学吸收法存在的易腐蚀、易挥发和溶剂回收能耗大等问题,人们正在致力于 CO₂ 捕集新材料的开发,如沸石、金属有机框架(MOF)材料、高碱性吸附剂及其他一些混合系统。在吸附法中,对于碳基和硅基介孔材料在碳捕集领域的应用,相关研究者也表现出了相当大的兴趣。在溶剂吸收法中,离子液体由于几乎不挥发等独特的优点得到了广泛研究,被认为是一种极具潜力的碳捕集吸收剂。本书中,我们重点对作为吸收剂的离子液体在碳捕集领域的应用进行阐述。

离子液体是由阴、阳离子构成,在低于 100℃ 的温度范围内呈液态的有机盐。离子液体的蒸气压极低、不易挥发、不易燃、热稳定性好、溶解能力强、结构和性质可调节,并可循环使用^[57]。这些特性使离子液体在替代传统挥发性有机胺溶剂方面展现了广阔的应用前景,从而受到学术界和产业界的高度重视。近十年来,国内外在用离子液体捕集 CO₂ 方面开展了卓有成效的工作,并取得了许多有价值的成果^[58-60]。

一、常规离子液体捕集 CO₂

1999年,Blanchard等^[61]首次报道了 CO₂ 在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

([C₄mim][PF₆]) 离子液体中有较高的溶解度, 但[C₄mim][PF₆]几乎不溶于 CO₂ 这一现象。之后, 该课题组^[20]又系统研究了 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[C₈mim][PF₆]、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[C₈mim][BF₄]、1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐[C₄mim][NO₃]、1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐[C₂mim][EtSO₄]和 *N*-丁基吡啶四氟硼酸盐[*N*-bupy][BF₄]在高压条件下对 CO₂ 的吸收。同样发现, 大量的 CO₂ 可以溶解在离子液体中, 而离子液体在 CO₂ 中的溶解度却很小。自此, 用离子液体捕集 CO₂ 的研究引起学术界和工业界的高度关注。

在用常规离子液体捕集 CO₂ 方面, 基于[PF₆]⁻、[BF₄]⁻和双三氟甲磺酰亚胺[Tf₂N]⁻的咪唑盐是最常用的离子液体。除了这些传统的咪唑盐类离子液体外, 近年来国内外又陆续研发了一些新型室温离子液体。Yuan 等^[62]合成并研究了八种醇铵盐类离子液体对 CO₂ 的溶解性能, 发现与咪唑盐离子液体相比, CO₂ 在这些离子液体中的溶解度较低。但是, 吡咯烷盐离子液体对 CO₂ 具有较好的吸收效果^[63-65]。总的来看, 这些离子液体对 CO₂ 的溶解是一个物理吸收过程。与同类有机溶剂相比, 室温离子液体对 CO₂ 均有较好的溶解性能。

为了研究离子液体对 CO₂ 的选择性分离能力, Anthony 等^[66]测定了 CO₂、C₂H₄、C₂H₆、CH₄、Ar、O₂、CO、H₂ 和 N₂ 等 9 种气体在[C₄mim][PF₆]中的溶解度, 发现与其他气体相比, CO₂ 的溶解度最大, 表明[C₄mim][PF₆]可以选择性地吸收烟气中的 CO₂。Anderson 等^[67]测定了 CO₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、O₂ 和 N₂ 等 6 种气体在 1-己基-3-甲基吡啶双三氟甲磺酰亚胺([C₆mpy][Tf₂N])中的溶解度, 他们的实验结果也表明, 离子液体在选择性捕集 CO₂ 方面具有较大的潜力。

Baltus 等^[68]利用石英晶体微平衡法测定了低压条件下 CO₂ 在一系列咪唑盐类离子液体中的溶解度。实验结果表明, 对于给定阴离子[Tf₂N]⁻的咪唑盐离子液体, CO₂ 的溶解度随着咪唑阳离子上烷基链的增长而增大, 而且 CO₂ 在含氟离子液体[C₈F₁₃mim][Tf₂N]中的溶解度要远远高于在不含氟离子液体[C₈mim][Tf₂N]中的溶解度。Chen 等^[69]也通过测定 CO₂ 在[C₄mim][BF₄]、[C₆mim][BF₄]和[C₈mim][BF₄]中的溶解度, 考察了烷基取代基的链长对 CO₂ 溶解度的影响。尽管 CO₂ 的溶解度也随着烷基链的增长而增大, 但是溶解度的变化很小。关于阳离子的氟化对 CO₂ 吸收效果的影响, Anderson 课题组^[67, 70]做了较系统的研究。结果表明, 在 25℃, CO₂ 在下述离子液体中的溶解度大小顺序为[C₈H₄F₁₃mim][Tf₂N] > [C₆H₄F₉mim][Tf₂N] > [C₆mim][Tf₂N]。总的来看, 增加烷基链上氟原子的数量确实可以增加 CO₂ 的溶解度, 但效果并不十分明显。

Cadena 等^[19]通过测定 CO₂ 在[PF₆]⁻、[BF₄]⁻、[Tf₂N]⁻等阴离子分别与[C₄mim]⁺和[C₄mmin]⁺等阳离子构成的 6 种离子液体中的溶解度发现, 离子液体的阴离子对 CO₂ 溶解度的影响更大, 其中[Tf₂N]⁻对 CO₂ 的亲合力最强。分子模拟研究也得到了类似的结论, 说明与阳离子相比, 离子液体的阴离子与 CO₂ 的相互作用占主导地

位。Aki 等^[21]也研究了基于[C₄min]⁺的离子液体的阴离子对 CO₂ 吸收性能的影响，发现离子液体的溶解性能按照以下顺序依次增加：[NO₃]⁻<[DCA]⁻（二氰胺）<[BF₄]⁻~[PF₆]⁻<[CF₃SO₃]⁻（三氟甲磺）<[Tf₂N]⁻（双三氟甲磺酰亚胺）<[methide]⁻（三三氟甲磺甲烷）。由此可见，阴离子中氟的含量越高（主要指有机氟的含量），CO₂ 的溶解度也就越大，这一结论已被多个研究小组所证实^[70-73]。因此，离子液体阴、阳离子的氟化成为提高 CO₂ 溶解度的常见手段。考虑到阴离子与 CO₂ 之间的相互作用对 CO₂ 的溶解起关键作用，阴离子的氟化更引起关注^[74-76]。

综上所述，常规离子液体可以有效溶解 CO₂，并对 CO₂ 具有较好的选择性分离效果。但是，由于这些离子液体与 CO₂ 之间只是一般的物理作用，吸收量有限，即便是氟化离子液体也无法与有机胺溶液对 CO₂ 的吸收性能相抗衡，这是常规离子液体在捕集 CO₂ 方面所存在的主要问题。

二、功能化离子液体捕集 CO₂

受有机胺水溶液对 CO₂ 化学吸收的启发^[77]，Bates 等^[78]首次在咪唑阳离子的烷基链上引入碱性的一NH₂ 基团，合成了功能化离子液体 1-(3-丙氨基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐[NH₂p-bim][BF₄]，并参考 Crooks 和 Donnellan^[79]的理论研究成果提出了该功能化离子液体与 CO₂ 的作用机理（图 1-3）。这种功能化离子液体阳离子上的氨基与 CO₂ 以 2：1 的摩尔比反应生成氨基甲酸盐，这与 CO₂ 和有机胺水溶液的作用机理类似。在 3h 的接触时间里，CO₂ 在离子液体中的吸收量几乎达到了 CO₂ 生成氨基甲酸盐的最大理论吸收量（0.5mol CO₂/mol IL），这与商用有机胺（如单乙醇胺）溶液吸收 CO₂ 的量相当。此外，CO₂ 的吸收过程是可逆的，通过加热可以使 CO₂ 从离子液体中释放出来。再生的离子液体在五次循环使用中几乎没有任何损失。

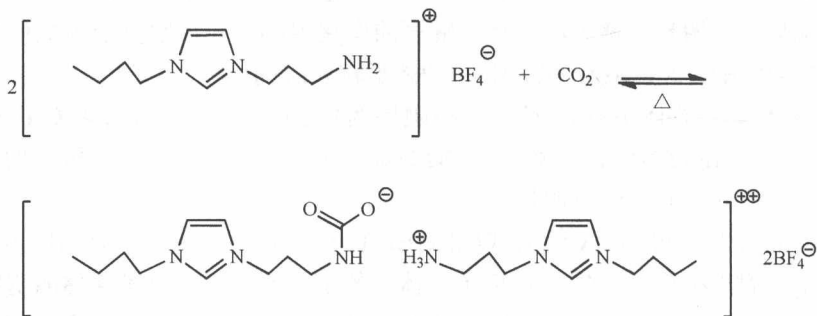


图 1-3 [NH₂p-bim][BF₄]捕集 CO₂ 的可能机理^[78]