

功能化碱性离子液体在吸收 CO₂ 领域的研究进展

张文林, 陈瑶, 高展艳, 靳斐, 张佳莉, 李春利*

(河北工业大学化工学院, 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

摘要: 综述了近年来离子液体吸收 CO₂ 的研究进展, 介绍了咪唑类碱性功能化离子液体吸收二氧化碳的机理、研究进展, 评述了传统离子液体的咪唑类离子液体和吡啶类离子液体、氨基功能化离子液体、氨基酸基功能化等离子的最新研究进展及其优缺点。介绍了常规离子液体和功能型离子液体的不同溶解机制, 阐述了增加溶剂对离子液体黏性的改良, 指出离子液体制备工艺的改进方向, 介绍了本课题组的工作进展, 展望了离子液体的发展方向和重点。

关键词: 离子液体; 二氧化碳; 功能化; 咪唑; 吸收

中图分类号: TQ217; X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0041-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.009

Progress of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption

ZHANG Wen-lin, CHEN Yao, GAO Zhan-yan, JIN Fei, ZHANG Jia-li, LI Chun-li*

(School of Chemical Engineering, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The application of ionic liquid in CO₂ absorption is introduced. The mechanism and the research progress of imidazoles alkaline functional ionic liquids are reviewed. The latest development of traditional imidazole ionic liquids, pyridine ionic liquid, amino-functionalized ionic liquids, amino acid ionic liquids and other functional ionic liquid are summarized. Their advantages and disadvantages are analyzed. The different dissolution mechanism between conventional ionic liquids and functional ionic liquid is also described. The methods for improvement of the viscosity of ionic liquid are provided. The development directions of ionic liquids and their preparation technologies in the future are also discussed.

Key words: ionic liquids; carbon dioxide; functionalization; imidazole; absorption

日新月异的全球工业改变着人们的生活, 然而工业发展对能源的需求加重了化石资源的消耗, 导致能源开发利用的范围不断扩大、数量不断增加。尾气的排放、绿色植被的减少都使得大气中 CO₂ 含量不断增加, 虽然 CO₂ 的制暖能力低于其他气体, 但它的寿命很长, 使得 CO₂ 成为导致温室效应的主要气体。要想有效地降低大气中 CO₂ 的含量就必须控制工业废气的排放, 所以对工业废气中 CO₂ 的吸收和储存是目前降低大气中的 CO₂ 浓度, 降低温室效应危害的有效方法之一^[1]。

离子液体(ionic liquids, ILs)^[2]是一种环境友好的“绿色溶剂”、催化剂^[3-4]和吸收剂, 其不易挥发、蒸汽压低且热稳定性好。离子液体的分子结构具有可设计性, 向离子液体的阴离子或者阳离子连接特定功能的官能团, 就可以得到不同应用目的的功能化离子液体^[5], 例如氨基功能化离子液体可以作为

溶剂和吸收剂来吸收并固定 CO₂。因此通过对其结构和性质的精细调控, 引入特定结构的功能化基团, 可实现对特定气体的选择性溶解^[6]。本文中综述了近年来国内外功能化碱性离子液体吸收 CO₂ 的最新研究进展。

1 离子液体

离子液体在室温下或接近室温下呈液体状态, 在 300~400℃ 较高温度域内仍具有良好的热稳定性^[2]。离子液体与无机溶液的本质区别在于, 其由有机或无机阴离子和有机阳离子组成, 是当下一种热门的新型溶剂, 在很多制药领域、气体吸收领域等都得到广泛的应用, 被称为 21 世纪绿色溶剂^[2]。

1.1 离子液体按阴阳离子分类

Walden 等^[7]最先发现了硝酸乙基胺离子液体, 之后大量可以稳定存在于空气和水中的离子液体被

收稿日期: 2016-06-12; 修回日期: 2016-12-08

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2015118)

作者简介: 张文林(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事分离与纯化技术以及绿色化工方面的研究, 022-60202248, ctstzwl@163.com; 李春利(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为高效分离与节能过程技术, 通讯联系人, ctstlcl@163.com。

合成并应用。离子液体的阳离子由有机离子构成,主要结构包括烷基咪唑类、烷基吡啶类、吡咯类、烷基季铵盐类等(如图 1 所示),其中研究最多的是烷基咪唑类^[8]。



R 代表的是烷基, X 代表卤素离子或者酸根

图 1 离子液体的 4 类阳离子结构式

按照阴离子分类主要有无机离子,如卤素离子,氯离子($[\text{Cl}]^-$)、溴离子($[\text{Br}]^-$)等;含氟非金属离子,四氟硼酸盐 $[\text{BF}_4]^-$ 、六氟硼酸盐 $[\text{PF}_6]^-$ 等;Lewis 酸金属类离子, $[\text{InCl}_4]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{ZnCl}_3]^-$ 、 $[\text{FeCl}_3]^-$ 等;其他阴离子有 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 等。

1.2 离子液体按功能化分类

在离子液体上连接特定功能的官能团可以形成功能化离子液体(functional ionic liquids),如连接羟基、羧基、氨基、氨基酸基等^[2]。阳离子可以通过一步实验连接功能化基团,实验过程更简单、便于操作^[9]。咪唑呈弱碱性、易形成盐,可生成多种咪唑阳离子。目前,研究最多的是在咪唑上引入含氨基的碱性离子液体。

常规离子液体吸收 CO_2 的过程是由物理作用达到的,压力或者温度改变就会影响吸收效果,存在吸收率低且不稳定等缺点。因此可以合成具有特定附加效果的功能型离子液体来提高 CO_2 吸收率,功能型离子液体以化学键与 CO_2 结合,吸收过程更稳定且实现物理吸收和化学吸收相互作用,扩大了吸收量。功能型离子液体已经实现小型化生产,且应用于高精产业,但要应用到大型化工,还需要更多的物化数据和规律性研究等工作,另一方面还需要降低离子液体的制作成本以提高效益。近年来研究者把目光更多地放在氨基咪唑类离子液体,努力达到更大的吸收容量,并提高重复利用率。

1.3 离子液体的其他分类方法

按照离子液体的酸碱性将其分为 Lewis 酸性、Lewis 碱性、Bronsted 酸性、Bronsted 碱性和中性离子液体^[10]。根据离子液体所含咪唑的个数,分为单核咪唑类离子液体、双核咪唑离子液体、三核咪唑离子液体和四核咪唑离子液体等。

2 吸收 CO_2 的技术

二氧化碳不管是对自然界还是对人类来讲都是

重要的资源,尤其是珍贵而广泛的碳资源。高纯度的二氧化碳可作为灭火剂、制造干冰,同时是重要的气体肥料,也被应用于食品保鲜等。从绿色化学的角度出发,为达到节能减排,对二氧化碳的回收十分重要,这也是现今各界工作者所研究的重要主题之一。

2.1 吸收 CO_2 的常规方法

二氧化碳的回收技术有固体变压吸附法、胺化合物吸收法、膜分离法、离子液体吸收法等,各个吸收方法原理及优缺点如表 1 所示^[11]。寻找合适的方法和材料吸收或分离 CO_2 是各国学者一直研究的重要课题。

表 1 多种 CO_2 吸收技术的原理及优缺点

名称	原理	优点	缺点
变压吸附法	利用固体吸附剂对不同气体的选择性	属于干法工艺,整个过程无腐蚀性、能耗低	吸收容量有限、解析频繁
胺化合物吸收法	一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA),与 CO_2 化学反应生成氨基甲酸盐	吸收剂投入成本低,易实现大规模应用	副反应多、产率低、产品分离困难、设备易腐蚀
膜分离法	聚合材料薄膜对不同气体的渗透率差异	膜分离装置简便,投资费用低且能耗低	膜的生产工艺不稳定,难重复,且得到的 CO_2 纯度不高
离子液体吸收法	物理或化学相互作用	对 CO_2 具有很高的选择性	离子液体黏度大

目前工业尾气中 CO_2 的吸收主要是应用醇胺溶液,但随着离子液体的发展,大量的研究结果已经表明离子液体对 CO_2 具有很好的溶解能力。且与用醇胺溶液吸收 CO_2 相比,具有以下优势:①离子液体性质稳定,可循环使用;②离子液体蒸气压低,常温常压下不易挥发;③可以通过改变阴阳离子的组成结合特殊官能团,以达到特定的应用目的^[12]。

本课题组合成了 2 种离子液体,分别是单核离子液体 1-(1-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴盐($[\text{NH}_2-\text{C}_3\text{mim}][\text{Br}]$)、双核离子液体双-(3-氨基丙基-1-咪唑)亚乙基二溴盐($(\text{CH}_2)_2[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3]_2[\text{Br}]_2$),热重分析证明 2 种离子液体在小于 300°C 时,都具有较好的热稳定性,具有更广的温度适用空间。在吸收 CO_2 的应用中体现了良好的稳定性。

2.2 传统离子液体吸收 CO_2

离子液体在常压下稳定存在,操作压力选择性

广,有效地降低了操作成本,使操作过程更安全、便捷。各研究者都在探索离子液体吸收CO₂的微观机理,从而设计出低能耗、高收益的吸收工艺。常规离子液体吸收CO₂的能力较功能性离子液体差,是因为其主要是通过与CO₂之间的物理作用来实现吸收的^[2]。

2.2.1 咪唑类离子液体吸收CO₂

Zhang等^[13]筛选17种ILs,测试二氧化碳溶解焓和二氧化碳亨利定律常数并与工业化的混合吸收剂(质量分数为30%的MEA、30%的MDEA和聚乙二醇二甲醚溶液)比较。[Hmpy][NTf₂]显示最低的能源消耗,因此可以用作二氧化碳吸收剂。Cesar等^[14]研究咪唑类离子液体吸收CO₂的机理,结果表明,阴离子对溶解度影响很大,其中含氟离子Tf₂N⁻对CO₂的吸收作用最强。

咪唑阳离子的离子液体比其他离子液体吸收CO₂的能力强,且随咪唑烷基链的增长CO₂的溶解度也增大。这是由于咪唑类离子液体其咪唑环2位上H(如图2)的活性高,使得CO₂能够更好地溶解在咪唑类离子液体中。这不仅深入探讨了二氧化碳吸收情况,也证明了咪唑类离子液体在吸收二氧化碳方面所具有的独特优势,受到越来越多研究者的追捧。

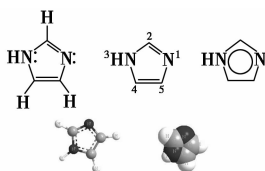


图2 咪唑的3个平面图、连接模型和比例填充模型

当然,CO₂在不同咪唑类离子液体中的溶解情况和溶解程度存在差异,影响吸收效果的因素也有很多。邹婷^[15]的研究含有相同阴离子的情况下,咪唑类离子液体的热稳定性最好,因而其吸收效果更佳。

Raeissi等^[16]用含有不同烷基侧链长度的1-烷基-3-甲基咪唑离子液体来进行CO₂的吸收实验,由于烷基链的增长,导致CO₂的溶解度增加。同时,当压力升高,温度降低时,CO₂在离子液体中的溶解度也呈上升的趋势。传统咪唑类离子液体的溶解效果仅靠物理作用来固载吸收,溶解量有限,溶解度仅为0.10%~0.15%,考虑到离子液体的“结构可调”,可以对其进行功能化设计,制备含特定官能团的高效吸收剂。刘国宇等^[17]发现在一定范围内,

升高温度离子液体溶解性较高,离子液体胶束性随咪唑上连接基不同而不尽相同。比如随着咪唑上长烷烃链碳数的不同,胶束化能力不同,即溶解度不同。

2.2.2 吡啶类离子液体吸收CO₂

马士越等^[18]合成了溴代N-丁基吡啶离子液体([bpy]Br)产率达到98.12%,CO₂吸收容量随混合液体中离子液体质量分数的增加而增加,随着CO₂流量的增加,离子液体达到饱和所需要的时间缩短,但其吸收负荷仍小于0.16 mol/mol,吸收容量低。

吡咯类离子液体和磺酸类离子液体等,在吸收CO₂方面也有相应进展,但综合考虑热稳定性和吸收容量,咪唑类离子液体更具有发展潜力。

2.3 功能型离子液体吸收CO₂

功能型离子液体通过官能团与CO₂发生交互作用或化学反应,与常规离子液体相比,具有吸收过程更稳定,吸收容量更大的特点,因而更容易实现大规模工业应用。

2.3.1 氨基碱性功能化离子液体吸收CO₂

碱性离子液体选择性好、可循环使用且回收容易,具有无机碱和有机溶剂的优点。随着碱性离子液体在有机合成和催化领域中的应用越来越广泛,如果能够深入了解碱性离子液体的组成、结构对其碱性性质的影响并与其催化性能进行关联,就能够进一步对具有应用前景的新型碱性离子液体的设计、合成、筛选等过程提供借鉴与指导。Cesar等^[19]提出将氨基连接到离子液体上,并证明氨基官能团可以显著提高吸收CO₂的能力。因此,发展表征碱性离子液体的碱性理论与技术显得尤为重要。Xu等^[20]在研究如何有效地增强离子液体的碱性实验中发现,氨基连接到离子液体的阴离子上比连接到其阳离子上能更好地改善碱性,并证明降低阴离子和阳离子的相互作用也可以增强碱性。

Bates课题组^[21]通过氨基与CO₂之间的化学作用来增大CO₂的选择吸收量,其作用机理如图3,该机理表明,[NH₂-p-bim][BF₄]在常温常压下的CO₂吸收量接近0.5 mol/mol。但是这种离子液体黏度比较大,吸收效率较低。

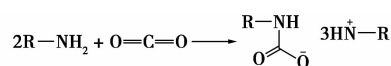


图3 氨基与CO₂反应方程式

刘海燕等^[22]合成氨基双咪唑离子液体1,4-二(溴化3-乙氨基咪唑)丁烷,进行吸收CO₂的实验后

发现吸收效果为 1 mol/mol。实验只证明化学吸收比物理吸收量多,但未就功能化离子液体吸收 CO₂ 物理吸收和化学吸收所占比例进行讨论。继而刘海燕^[23]合成季戊四咪唑(如图 4),熔点为 121.2 ~ 121.9℃。其 3 位上的咪唑可以继续连接氨基。将来可以继续研究四氨基吸收 CO₂ 效果。

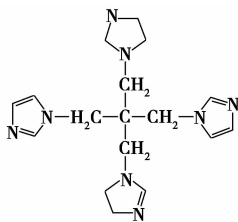


图 4 季戊四咪唑

本课题组对开发合成的双核含氨基碱性离子液体双-(3-氨基丙基-1-咪唑)亚乙基二溴盐 (CH₂)₂ [NH₂-C₃min]₂ [Br]₂ 吸收 CO₂ 的过程进行高斯软件模拟,结果显示,该离子液体吸收 CO₂ 后,分子能量没有发生明显损失,且 CO₂ 以较稳定的化学键与-NH₂ 相结合,吸收过程更稳定。根据吸收原理,双核离子液体 (CH₂)₂ [NH₂-C₃min]₂ [Br]₂ 具有 2 个氨基,吸收量为单核离子液体 [NH₂-C₃mim] [Br] 吸收量的 2 倍,但实验结果为,双核离子液体的吸收量为单核离子液体吸收量的 1.6 ~ 1.7 倍。经分析是由于双核离子液体黏性高、流动性差导致的,所以后续工作需要进一步改良其流动性。

双核咪唑离子液体碱性明显优于单核咪唑离子液体,并且可以配合更多的阴离子,改善阳离子分子结构。OH⁻ 吸附的阴离子数量越多,其碱性越强,离子液体的碱性相应也增强,另外单核离子液体的碱性位密度及强度也因其结构的局限而相对不高。所以研究者期望设计更强碱性、更稳定的离子液体。

王从敏^[24]研究得到氨基功能离子液体本身存在黏度高等缺点,而在吸收 CO₂ 的过程中黏度剧烈增加,其本质原因是分子间稠密的氢键网络结构。为此设计了含氨基的不同结构的阴离子来吸收,从而改变氢键的形成方式,达到吸收容量高、吸收焓低的特点。

碱性离子液体的化学作用是通过碱性官能团与 CO₂ 的化学反应实现的,由于离子液体黏度大、流动性差制约了其工业化应用。增加稀释剂可以改良离子液体的黏性。Wang 等^[25]混合了传统离子液体和功能离子液体,表明混合物有良好的流动性和平滑转移二氧化碳的能力。

近年来,制备离子液体的重点逐步转变为增强离子液体的碱性、改良其黏度。本课题组制备的离子液体主要框架是含有碱性的双咪唑结构,支链为含有碱性的双氨基,具有较强的碱性,并在离子液体的制备过程中引入了微波反应等辅助手段,大大缩短反应时间,提高反应速率,所得离子液体产率高,原料利用率高,无副产物。由于不使用溶剂,合成的离子液体较易提纯,与常规方法相比反应速率提高约 12 倍,反应时间也大大减少至几分钟。目前需要解决的是反应较难控制,有副反应发生等问题。

2.3.2 氨基酸基功能化离子液体吸收 CO₂

氨基酸基功能化离子液体具有较强的碱性。近几年,在吸收 CO₂ 领域愈发表现出其优势。汪志平^[26]进行了氨基酸基功能化离子液体吸收 CO₂ 容量研究(如表 2),表明三己基十四烷基磷甲硫氨酸 ([P₆₆₆₁₄][Met]) 和三己基十四烷基磷脯氨酸 ([P₆₆₆₁₄][Pro]) 的吸收量接近 1 mol/mol。但都具有吸收和解析 CO₂ 的时间较长等问题,所以仍需要加入溶剂来降低黏度。

表 2 氨基酸离子液体对 CO₂ 的各吸收量 mol/mol

离子液体 种类	CO ₂ 总 吸收量	不同吸收机理下 CO ₂ 的吸收量		
		RNHCO ₂ ⁻ /ENH ₃ ⁺ ①	RNHCO ₂ H ^②	By COO ⁻ ③
[P ₄₄₄][Ala]	0.77	0.44	0.12	0.21
[P ₄₄₄][Ile]	0.85	0.28	0.44	0.13
[P ₄₄₄][Gly]	0.86	0.32	0.36	0.18
[P ₄₄₄][Met]	0.93	0.26	0.48	0.19
[P ₄₄₄][Pro]	0.77	0.06	0.71	—④
[P ₆₆₆₁₄][Gly]	0.97	0.24	0.52	0.21
[P ₆₆₆₁₄][Met]	0.99	0.22	0.56	0.21
[P ₆₆₆₁₄][Pro]	1.10	0.03	0.94	0.13
[P ₄₄₄][Tau]	0.52	0.24	0.28	—④
[P ₄₄₄][Lys]	0.45	0.21	0.24	—④
[P ₄₄₄][Sar]	0.75	0.13	0.62	—④

注:①CO₂、IL 摩尔比 1:2 吸收机理下 CO₂ 的吸收量;②CO₂、IL 摩尔比 1:1 吸收机理下 CO₂ 的吸收量;③COO⁻ 为位点的化学吸收机理下 CO₂ 的吸收量;④[P₆₆₆₁₄][Pro]、[P₄₄₄][Tau]、[P₄₄₄][Lys] 和 [P₄₄₄][Sar] 因吸收 CO₂ 后黏度过高而导致 CO₂ 的吸收量达不到饱和吸收(吸收温度 25℃)^[26]。

2.4 综合利用离子液体吸收 CO₂

Xie 等^[27]研究 CO₂ 与 2-(叔丁基氨基)乙醇的反应机理。利用高分辨质谱验证了乙二醇中的一 OH 攻击 CO₂ 形成羧基碳酸阴离子,由此推测 2-(叔丁基氨基)乙醇的水溶液或者乙二醇溶液与

CO₂反应主要是叔丁基官能团的作用。实验证明,叔丁基不活化链烷醇氨的—OH基,主要是阻止氨基甲酸酯的形成,但不活化链烷醇氨—OH基的活性,所以叔丁基可以作为氨基甲酸酯的抑制剂。这为未来设计氨基类离子液体如何保护氨基提供了理论基础。

张筱丽^[28]考察不同摩尔浓度配比的甘氨酸钠(SG)和离子液体([Bmim]BF₄)对CO₂的吸收速率、吸收容量和再生效率的影响,从而确定甘氨酸钠和离子液体摩尔比为4:1时综合吸收效果最佳。实验证明,混合溶液不仅吸收速率快,吸收容量和再生效率也较高。

阳涛等^[29]探究了CO₂在不同含水量的1-氨基-3-甲基咪唑溴盐水溶液中的溶解性能,表明,当水的质量分数达到60.84%以上时离子液体吸收CO₂的能力和速率可以得到显著改善。

总之,大多数传统离子液体对CO₂的吸收率远低于功能型离子液体对CO₂气体的吸收率,吸收容量和吸收速率相差也很大,这主要与功能型离子液体上引入的特定基团有关。目前针对酸性气体CO₂的吸收主要通过引入碱性官能团(如氨基—NH₂)并设法增强其碱性来实现,而要达到最佳吸收效果,通常需要混合相应溶剂使其达到最佳脱碳效果。本课题组在综合考虑各优势后,目前所做工作是合成新型功能化双咪唑双氨基离子液体^[30],通过改进合成流程,引入微波等辅助方法,大大缩短反应时间、提高产率,在吸收CO₂的实验中,适当增加了溶剂,改善其黏性,更符合工业化发展的要求。

3 结论

离子液体作为一种环境友好的绿色吸收剂,具有挥发性低、热稳定性高、可回收等优点,将逐渐取代传统的剧毒、对环境有害的挥发性有机溶剂,大量应用到化工生产过程中。与传统离子液体相比,功能型离子液体吸收CO₂是通过物理和化学相互作用实现的,吸收速率、吸收容量和再生效率都各具优势,吸收结果更稳定。

本课题组合成的新型功能化双咪唑双胺基型碱性离子液体,利用微波工艺省去了溶剂的使用,顺应了绿色化学的趋势,而且比较了有氨基和无氨基2种条件下吸收容量的关系,即化学吸收和物理吸收在吸收过程中的影响比例,并在吸收过程中加入适当溶剂,改变其黏度和流动性,取得了较好效果,为工业化应用奠定了一定基础。

参考文献

- [1] 郎生鲁. 全球变暖与二氧化碳减排[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 1-12.
- [2] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 张文林, 孙如意, 孟楠. 离子液体催化合成对叔丁基邻苯二酚[J]. 化工进展, 2011, 30(S2): 130-132.
- [4] Zhang Wenlin, Yue Ying, Su Weiyi, *et al.* Metal chlorides or sulfuric acid in ionic solvents catechol to p-tert-butylcatechol[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 65: 113-116.
- [5] 杨珍珍. 功能化离子液体在二氧化碳吸收、活化及化学转化中的应用[D]. 天津: 南开大学, 2013.
- [6] 姚淑梅, 王晓刚, 张辉, 等. 离子液体固定化利用CO₂研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 640-647.
- [7] Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de St. -Petersbourg (St. Petersburg.)*, 1914, 8(6): 405-422.
- [8] 刘红霞, 徐群. 烷基咪唑类离子液体的合成及应用[J]. 中国医药工业杂志, 2006, 37(9): 644-648.
- [9] 李雪辉, 赵东滨, 费兆福, 等. 离子液体的功能化及其应用[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36(3): 181-196.
- [10] 柏杨, 曹晓燕, 代军. 离子液体分类、合成、表征及应用研究[J]. 当代化工, 2010, 39(4): 445-448.
- [11] 晏水平, 方梦祥, 张卫风, 等. 烟气中CO₂化学吸收法脱除技术分析与发展[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 1018-1024.
- [12] 李翠娜, 贺高红, 李祥村, 等. 功能化离子液体用于CO₂吸收和分离的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 709-714.
- [13] Zhang Yingying, Ji Xiaoyan, Xie Yujiao, *et al.* Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation[J]. *Applied Energy*, 2016, 162(1): 1160-1170.
- [14] Cesar Cadena, Jennifer L Anthony, Jindal K Shah, *et al.* Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(16): 5300-5308.
- [15] 邹婷. 功能化离子液体的合成、表征及性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [16] Raeciss S, Peters J. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide family[J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54(2): 382-386.
- [17] 刘国宇, 顾大明, 刘海燕, 等. 系列离子液体型 Gemini 咪唑表面活性剂在水溶液中的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2012, 70(1): 6-14.
- [18] 马士越, 李谦定, 王甜甜, 等. 溴代N-丁基吡啶离子液体的合成及吸收CO₂性能研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2016, 31(1): 116-120.
- [19] Cesar Cadena, Edward J Maginn. Molecular simulation study of some thermophysical and transport properties of triazolium-based ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18026-18039.
- [20] Xu Dan, Yang Qiwei, Su Baogen, *et al.* Enhancing the basicity of ionic liquids by tuning the cation-anion interaction strength and via the anion-tethered strategy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(4): 1071-1079.

超过液体总量 50% 的生物油产率; -20℃ 将未能完全冷凝的热解气冷凝下来, 得到几乎所有乙酸和超过 80% 的水分。

随着生物质热解反应温度的改变, 热解焦油的化学特性也会发生改变, 不同温度段下会产生一系列不同种类的物质, 总结如表 1 所示^[2]。

表 1 不同热解温度下焦油主要成分

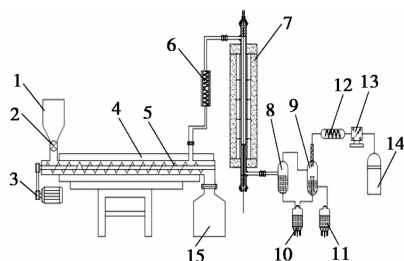
温度/℃	400	500	600	700	800	900
种类	混合的碳氢化合物	酚醚	烷基酚类物质	杂环醚	环芳烃	重环芳烃

生物质热解过程中 500℃ 焦油产物最多, 当温度达到 600℃ 以上时焦油会发生二次裂解反应, 生成二次焦油。二次焦油成分更加复杂, 大约有 100 多种, 其中苯、蔡、甲苯、二甲苯、苯乙烯、酚和苟的含量较多, 大于 5%。随着温度的继续升高焦油裂解反应会加剧, 高温下焦油会分解成 CO、CH₄、H₂ 等小分子气体, 并会随温度、空速等外部反应条件的改变影响焦油裂解率, 焦油的裂解性为化学法除焦油的研究提供了理论依据^[4-5]。

2 催化裂解法除焦油的研究

高温裂解法是利用较高的温度环境, 使大分子焦油裂解成小分子气体, 研究表明, 温度越高焦油的裂解程度越大, 周劲松等^[1]利用碳化硅这种惰性材料填充催化炉进行焦油高温裂解实验, 研究表明, 随着温度的升高焦油的裂解率会随之升高, 但是在 900℃ 以下时裂解率只有 60% 左右。高温裂解焦油需要温度达到 1 100℃ 以上才能取得显著的效果, 但是对设备的材质及承受高温的能力等有很高的要求, 并且还需要良好的密封和保温, 在现实的工业生产中不具有经济性。

催化裂解法就是利用催化剂的作用, 降低焦油转化中需要的活化能, 进而减小焦油热裂解所需的温度, 使焦油在 750 ~ 900℃ 时就可可在短时间内达到 99% 以上的裂解率的一种方法。如图 1 所示, 搭载连续式生物质热解炭化设备进行焦油去除的催化裂解装置, 该装置工作过程, 前端热解设备将生物质原料进行热解炭化, 生物炭由集炭仓收集, 而热解气则通过预热器输送到催化裂解炉内。裂解炉内可以装入特定的催化剂, 反应器中心布置一个热电偶用于测量反应器内裂解温度, 通过调节气体流量来控制热解气在裂解炉内的气相停留时间和空速, 同时可以在炉内通入水蒸汽等催化介质, 使之达到最佳催化裂解效果所需的外部环境。炉子进出口都设有取样点, 包括焦油在内的所有热解气成分在裂解炉的高温及催化剂作用下进行催化裂解, 焦油及大分子化合物则迅速分解为 CO、CO₂、CH₄、H₂ 等小分子气体, 通过对比分析前后端的气体组分评价催化剂的裂解效果^[6-9]。



1—料斗; 2—关风器; 3—调频电机; 4—加热炉; 5—输料螺旋; 6—预热器; 7—催化裂解炉; 8—油气分离器; 9—三相分离器; 10—储油罐; 11—储水罐; 12—冷凝器; 13—尾气表; 14—储气罐; 15—集炭仓

图 1 生物质焦油催化裂解实验系统图

目前国内外对催化裂解除焦油的研究较多, 国外主要的研究机构有瑞典的 TPS AB 和 KTH, 芬兰

of Fuel Chemistry & Technology, 2012, 40(10): 1264 - 1268.

- (上接第 45 页)
- [21] Bates Eleanor D, Mayton Rebecca D, Ioanna Ntai, *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926 - 927.
- [22] 刘海燕, 赵秀丽, 李睿. Gemini 胺功能离子液体吸收 CO₂ 的研究 [J]. *化学工程师*, 2011, 186(3): 9 - 11.
- [23] 刘海燕. 枝状低聚咪唑表面活性剂的合成与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [24] 王从敏. 氢键在功能化离子液体吸收 CO₂ 中的作用研究 [C]. 中国化工学会年会, 2015.
- [25] Wang Mei, Zhang Liqi, Liu Hao, *et al.* Studies on CO₂ absorption performance by imidazole-based ionic liquid mixtures [J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2012, 40(10): 1264 - 1268.
- [26] 汪志平. 氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的机理及 CO₂ 辅助的反萃取过程 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [27] Xie Hongbin, Wei Xiaoxuan, Wang Pan, *et al.* CO₂ Absorption in an alcoholic solution of heavily hindered alkanolamine: Reaction mechanism of 2-(tert-butylamino) ethanol with CO₂ revisited [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(24): 6346 - 6353.
- [28] 张筱丽. 氨基酸盐/离子液体混合水溶液吸收 CO₂ 的研究 [C]. 2014 中国环境科学学会学术年会, 2014.
- [29] 阳涛, 毕崑, 郭开华. 1-氨基丙基-3-甲基咪唑溴功能型离子液体对 CO₂ 的吸收性能 [J]. *化工学报*, 2012, 63(10): 3152 - 3157.
- [30] 张文林, 钱浩智, 李俊飞, 等. 一种新型含氨基双核碱性离子液体及其制备方法和应用: CN, 104876874A [P]. 2015 - 09 - 02. ■