

硅胶固载咪唑离子液体的制备及 二氧化碳吸附性能

张 虎,朱佳媚,何凯歌,靳 灿

(中国矿业大学化工学院,江苏 徐州 221116)

摘要:分别采用浸渍法和溶胶-凝胶法将1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体固载在A型和B型硅胶上,并对硅胶固载离子液体样品进行了FTIR、SEM、元素分析和CO₂吸附表征。研究了负载方法、离子液体负载量、孔径分布等对CO₂吸附性能的影响。结果表明:采用溶胶-凝胶法固载的离子液体负载量远远大于浸渍法的;制备的吸附剂均具有发达的微孔结构,且在0.4~0.8 nm有连续的分布;浸渍法制备的硅胶固载离子液体的CO₂吸附性能较优,在273 K,0.1 MPa时,A型硅胶浸渍离子液体和乙醇混合液样品的CO₂吸附量达1.92%。

关键词:离子液体;CO₂;吸附;浸渍法;溶胶-凝胶法

中图分类号:TQ252.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)11-0045-04

Preparation and CO₂ adsorption property of silica gel confined imidazolium ionic liquid

ZHANG Hu, ZHU Jia-mei, HE Kai-ge, JIN Can

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate is immobilized on type-A and type-B silica-gels through impregnation and sol-gel method, respectively. The formed silica gel confined imidazolium ionic liquids are analyzed by FTIR, SEM, elemental analysis and CO₂ adsorption method. The effects of the immobilization method, the loading amount of ionic liquid and pore diameter distribution on CO₂ adsorption property are investigated. The results show that, loading amount of ionic liquid made by the sol-gel method is much larger than that of by the impregnation method. The well-developed pore structure are formed in all silica-immobilized ionic liquids and the pore size distribution (PSD) mainly concentrates in 0.4~0.8 nm. The CO₂ adsorption property of the silica-gel-immobilized imidazolium ionic liquid made through impregnation is superior and the CO₂ adsorption of the mixture of type-A silica-gel-immobilized imidazolium ionic liquid and ethanol can reach 1.92%.

Key words: ionic liquid; CO₂; adsorption; impregnation; sol-gel method

随着工业的发展,人类使用石化等燃料而排放到大气中的CO₂与日俱增,全球环境问题日益严峻^[1-4]。哥本哈根会议上关于温室气体的排放量整体比1990年降低30%~45%的倡议,更使CO₂的减排和回收利用成为一个国际性问题。目前CO₂捕获方法主要有溶剂吸收、变压吸附和膜分离等。在较为成熟的工业CO₂脱除工艺中,应用最为普遍的技术是有机胺水溶液吸收法,但是由于有机胺水溶液易挥发,易产生VOCs的二次污染^[5-6]。另外吸附法分离CO₂技术不含水,具备低能耗的潜力,且吸附剂使用时间长,无腐蚀等优势,已逐渐成为颇具竞争力的CO₂分离回收技术。但是传统吸附剂吸附效率低^[7],因此迫切需要一种新材料来有效地分离CO₂。

离子液体是一种室温下呈液态的有机融盐,具有挥发性低、热稳定性高等特点,用于CO₂吸收时

可避免传统吸收剂所带来的缺点^[8-11]。但是若将离子液体直接用于CO₂分离,由于黏度大、比表面积小,不利于脱吸和回收,因而不利于工业应用。将离子液体固载到有机高分子材料或无机多孔材料上,制得的固载离子液体兼具离子液体和多孔载体材料的特性,有利于扩大比表面积,缩短扩散路径,促进传质和方便重复利用,而且可以采用变压吸附的方法实现大规模的工业应用^[12]。

目前硅胶固载离子液体的研究主要集中于催化和有机合成等领域,将其应用于CO₂分离的研究报道很少。Zhang等^[13]合成了一种碱性离子液体——4-丁基磷氨基酸盐离子液体,并将其固载到硅胶中,在常温常压时,溶解的CO₂与氨基酸盐离子液体的物质的量的比为1:2,即平衡吸附量为50%,吸水后为100%。氨基类等碱性功能化离子液体虽然吸附容量大,但价格高,且化学吸附会导致

收稿日期:2011-07-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20807056)

作者简介:张虎(1986-),男,硕士生;朱佳媚(1974-),女,博士,副教授,从事绿色化工、有机化学方面的研究工作,0516-83884079, zhujiamei1991@126.com。

CO₂ 脱附能耗增大。因此,选用传统咪唑类离子液体负载于硅胶,考察了负载方法、离子液体负载量、孔径分布等对 CO₂ 吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

A 型硅胶(平均孔径 2.0 ~ 3.0 nm)、B 型硅胶(平均孔径 4.5 ~ 7.0 nm),青岛基亿达硅胶试剂厂生产;氯化 1-丁基-3-甲基咪唑,分析纯,河南利华制药有限公司生产;氟硼酸,化学纯,上海三爱思试剂有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,四川西亚化工股份有限公司生产;其余试剂均为国产市售分析纯试剂;1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸按文献[14]方法合成。

离子液体的结构通过美国 Nicolet 公司生产的 Thermo Scientific Nicolet 380 型 FTIR 红外光谱仪确定;负载量通过 PE-2400 型元素分析仪测定氮含量得到;表观形貌通过 S-3000N 型扫描电子显微镜获得。

CO₂ 吸附等温线采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型吸附仪测定,CO₂ 吸附量由吸附等温线得到,通过密度泛函理论(DFT)模拟确定各样品的孔结构参数。测定时,首先将样品在 100℃ 和高真空中脱气 3 h,以纯 CO₂ 为吸附质,在 0℃ 冰水浴和起始压力为 1.33 μPa 下测定。吸附量是用单位质量样品的 CO₂ 吸附率表示。

1.2 硅胶固载 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 [Bmim]BF₄ 离子液体的制备

1.2.1 浸渍法

硅胶活化:将 A 型和 B 型硅胶分别用研钵磨碎,用 0.30 mm 和 0.63 mm 筛子进行筛分,取直径 0.30 ~ 0.60 mm 颗粒置于坩埚中,在 500℃ 下焙烧 3.5 h 后,放入干燥器内冷却备用。

浸渍:将一定量的离子液体 [Bmim]BF₄ 和适量的无水乙醇缓慢滴加到 2.00 g 活化的硅胶中,室温下搅拌 24 h,过滤,经 110℃ 下真空干燥 3 h,得硅胶固载的 [Bmim]BF₄。制得各样品的硅胶类型、离子液体用量和无水乙醇用量见表 1。

表 1 浸渍法制得样品的硅胶类型、离子液体用量和无水乙醇用量

样品编号	硅胶类型	离子液体用量/g	无水乙醇用量/mL
1	A	0.82	4.30
2	A	10.11	0
3	B	8.00	0

1.2.2 溶胶-凝胶法

将 10 mL 正硅酸乙酯和适量的乙醇加入到 100 mL 烧瓶中,加热至 60℃ 后,立即加入一定量的 [Bmim]BF₄ 离子液体,搅拌混合。然后缓慢滴入 7.5 mL 一定浓度的盐酸,强烈搅拌混合,形成凝胶,在 60℃ 条件下恒温陈化 12 h。固体在 120℃ 下真空干燥 3.5 h,制得固载的 [Bmim]BF₄。制得各样品的盐酸浓度、离子液体用量和无水乙醇用量见表 2。

表 2 溶胶-凝胶法制得样品的盐酸浓度、离子液体用量和无水乙醇用量

样品编号	盐酸浓度/mol·L ⁻¹	离子液体用量/g	无水乙醇用量/mL
4	12	4.60	7.50
5	5	4.60	7.50
6	5	7.07	7.50

2 结果与讨论

2.1 硅胶固载 [Bmim]BF₄ 的表征

2.1.1 红外表征

[Bmim]BF₄、硅胶和硅胶载离子液体的红外光谱如图 1 所示。由图 1 中的曲线 1 可知,3 168 cm⁻¹

佳合成条件下,铑利用率在 99% 以上。

参考文献

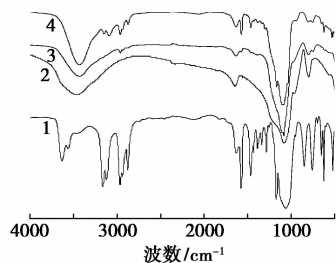
- [1] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 湖南:中南大学出版社,1991:628-632.
- [2] 张娴,卫敏. 烯炔氢甲酰化反应催化剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2004,12(23):7-9.
- [3] Ahmad N, Robinson S D, Uttley M F. Transition-metal complexes containing phosphorusligands, part VII. New and improved syntheses of some triphenylphosphine complexes of Rhodium, Iridium, Ruthenium, and Osmium[J]. J C S Dalton, 1972, (7):834-847. ■

(上接第 44 页)

4 结论

(1) 进行了铑膦络合催化剂合成工艺路线优选,确定以甲醛为还原剂,KOH 为氢源,由 RhCl₃、三苯基膦一步直接合成 HRh(CO)(PPh₃)₃ 催化剂的最佳技术路线。

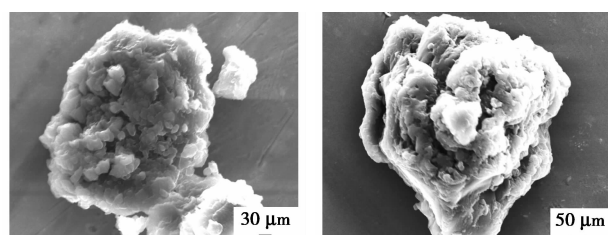
(2) 进行了三苯基膦为配体铑膦络合催化剂合成条件优化,考察了反应温度、反应时间、铑膦比、还原剂用量、氢源用量等因素对铑利用率的影响,在最

1—[Bmim]BF₄; 2—硅胶; 3—样品 3; 4—样品 4图 1 [Bmim]BF₄、硅胶、样品 3 和样品 4 的红外光谱

和 3 121 cm⁻¹ 处是咪唑环上 C—H 伸缩振动吸收峰, 2 967 cm⁻¹ 和 2 875 cm⁻¹ 是侧链烷基 C—H 伸缩振动吸收峰, 1 576 cm⁻¹ 和 1 468 cm⁻¹ 是咪唑环骨架振动, 1 059 cm⁻¹ 是 BF₄⁻ 特征吸收峰, 749 cm⁻¹ 是长链 CH₂ 中 C—H 吸收峰。从分析可知, 合成的离子液体与 [Bmim]BF₄ 结构相符。图 1 曲线 3 和曲线 4 中, 在 2 967 cm⁻¹ 和 2 938 cm⁻¹ 处出现 —CH₃ 和 —CH₂ 吸收峰, 1 576 cm⁻¹ 和 1 468 cm⁻¹ 是咪唑环骨架振动, 749 cm⁻¹ 是长链 CH₂ 中 C—H 吸收峰。对比图 1 中曲线 2, 纯硅胶没有此类特征峰, 可表明通过浸渍法和溶胶-凝胶法都成功制备了固载的 [Bmim]BF₄。

2.1.2 SEM 表征

浸渍法和溶胶-凝胶法制备的硅胶固载离子液体扫描电子显微镜表观形貌如图 2 所示。从图 2 可以明显看出, 2 种颗粒均呈现多孔结构, 浸渍法制备的硅胶固载离子液体孔道特征更明显。



(a) 样品 3

(b) 样品 4

图 2 硅胶固载离子液体的 SEM 照片

2.1.3 元素分析

通过元素分析测定氮含量可得到硅胶固载离子液体的负载量, 如表 3 所示。离子液体浓度、硅胶种类和固载方法对固定化离子液体负载量均有一定影响。浸渍法制备的样品中, 以纯离子液体浸渍制备的样品 1 负载量要大于离子液体-乙醇混合溶剂浸渍的样品 2。这是由于加入乙醇稀释了离子液体,

随着硅胶浸没于浸渍液中, 被吸附到硅胶孔道内壁的除离子液体外还有一定量的乙醇分子, 而用纯离子液体浸渍则不会出现此情况。

表 3 硅胶固载离子液体的氮元素含量与离子液体负载量

样品编号	1	2	3	4	5	6
氮元素质量分数/%	1.43	2.52	2.38	7.78	7.57	8.60
离子液体负载量/g·g ⁻¹	0.13	0.26	0.24	1.69	1.57	2.27

对比样品 2 和样品 3, A 型硅胶固载的离子液体负载量略大于 B 型硅胶的负载量。A 型硅胶平均孔径为 2.0~3.0 nm, 比表面积为 650~800 m²/g; B 型硅胶平均孔径 4.5~7.0 nm, 比表面为 450~650 m²/g。由于载体硅胶表面带电性对离子液体的固定有加强作用, 而 A 型硅胶具有较小孔径、更高比表面积, 更易固载离子液体。另一方面, 虽然硅胶的比表面积和孔径等对负载量有一定影响, 但影响不显著。

不同制备方法得到的硅胶固载离子液体负载量差异显著, 溶胶-凝胶法制备的样品 4~样品 6 的负载量均大于浸渍法制备的样品 1~样品 3 的负载量。溶胶-凝胶法制备硅胶固载离子液体时, 强烈搅拌保证了离子液体与正硅酸乙酯均匀混合, 当正硅酸乙酯水解时, 所产生的硅凝胶将大部分离子液体包埋在颗粒内, 因此溶胶-凝胶法制备的固载离子液体的负载量较大; 而浸渍法制备硅胶固载离子液体时, 离子液体仅靠物理吸附作用而附着于硅胶的表面, 由于作用力较小, 附着的离子液体的量变少。

溶胶-凝胶法制备的样品中, 盐酸浓度和离子液体加入量对负载量均有影响。随着盐酸浓度和离子液体浓度的增大, 负载量也随之增加。盐酸主要影响水解反应和缩合反应的速度^[15-16], 盐酸浓度越高, 反应速度越快, 包载的越多, 离子液体的负载量越大。

2.2 硅胶固载 [Bmim]BF₄ 的 CO₂ 吸附性能

2.2.1 固载方法对孔结构和 CO₂ 吸附量的影响

对比分析了 2 种固载方法对 CO₂ 吸附性能的影响。密度泛函理论 (DFT) 基于 Tarazona 状态方程的解可以得到多孔体的吸附等温线而应用于孔结构分析, 因此常用来分析含有微孔结构的多孔材料。各样品在 273 K、0.1 MPa 时的吸附量以及采用 DFT 法模拟确定的孔结构参数如表 4 所示。

表4 硅胶固载离子液体的孔结构参数和CO₂吸附量

样品 编号	孔径分布/nm				累积 孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	累积比 表面积/ m ² ·g ⁻¹	CO ₂ 吸 附质量 分数/%
	0.4 ~ 0.5	0.5 ~ 0.6	0.6 ~ 0.7	0.7 ~ 0.8			
1	19.08%	46.33%	21.72%	12.88%	1.94 × 10 ⁻²	69.8	1.92
2	3.30%	39.56%	22.87%	34.27%	1.10 × 10 ⁻²	34.9	0.96
3	19.54%	41.11%	21.77%	17.58%	1.92 × 10 ⁻²	67.0	1.84
4	14.11%	41.24%	25.48%	19.16%	7.44 × 10 ⁻³	25.1	0.78
5	16.44%	41.03%	28.61%	13.92%	6.92 × 10 ⁻³	24.0	0.71
6	11.59%	56.06%	7.94%	24.41%	7.69 × 10 ⁻³	25.8	0.79

从表4中可看出,浸渍法制备的硅胶固载离子液体的CO₂吸附性能更优,其中样品1在273 K、0.1 MPa时的吸附量达1.92%。这可能是由于浸渍法制备的固载离子液体孔道特征较明显,更有利于CO₂的吸附,这一点从SEM照片中也得以证实。

为了研发更高效的CO₂吸附剂,笔者进一步分析了孔结构与CO₂吸附量之间的关系。从表4还可以看出,浸渍法和溶胶凝胶法所制备的硅胶固载离子液体均具有发达的微孔结构,且在0.4~0.8 nm有连续的分布。其中样品1和样品3的CO₂吸附量较大,由此推测在0.4~0.5 nm范围孔径分布比例越多,且比表面积越大,更有利于提高CO₂的吸附量。采用溶胶-凝胶法制备的3种样品,在0.4~0.5 nm范围孔径分布虽然也在10%以上,但与浸渍法制备的样品相比,比表面积和孔容明显变小,故CO₂吸附量也较小。

此外在浸渍法中,A型硅胶样品1的CO₂吸附量为1.92%,B型硅胶样品3的CO₂吸附量为1.84%,但是样品1中离子液体的用量大约是样品2的1/10。大孔径载体所制备的固定化离子液体的CO₂吸附性能要达到与小孔径载体相近水平,其所需负载离子液体的用量多。因此,小孔径的载体更有利于制备性价比高的硅胶固载离子液体。

3 结语

用浸渍法和溶胶-凝胶法均可制备出硅胶固载[Bmim]BF₄,FTIR分析结果表明离子液体已负载于硅胶上。制备的硅胶固载离子液体均具有发达的微孔结构,且在0.4~0.8 nm有连续的分布。浸渍法制备硅胶固载离子液体的CO₂吸附性能较优。在273 K、0.1 MPa时,A型硅胶浸渍离子液体和乙醇

混合液的CO₂吸附量达到1.92%。

参考文献

- [1] Soosairakasam I R, Veawab A. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 553-562.
- [2] Steeneveldt R. CO₂ capture and storage: Closing the knowing-doing gap[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84(9): 739-763.
- [3] 邝生鲁. 构建新型二氧化碳减排技术体系[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 3-15.
- [4] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO₂ capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 1652-1654.
- [5] Soosairakasam I R, Veawab A. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(4): 553-562.
- [6] 王渊涛, 方诚刚, 张锋, 等. 氨基酸离子液体-MDEA混合水溶液的CO₂吸收性能[J]. 化工学报, 2009, 60(11): 2781-2786.
- [7] Cullinane J T, Rochelle G T. Thermodynamics of aqueous potassium carbonate piperazine and carbon dioxide[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 227: 197-213.
- [8] Wu J, Zhang J, Zhang H, et al. Homogeneous acetylating of cellulose in a new ionic liquid[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(2): 266-268.
- [9] 张普玉, 姜帅, 金邻豫, 等. 离子液体应用研究进展[J]. 精细化工, 2005, 22(5): 324-327.
- [10] Lu R Q, Tangbo H J, Cao Z G. Ab initio calculation of room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chlorocuprate[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16: 70-77.
- [11] Liu Weiwei, Cheng Lingyan, Zhang Yumei, et al. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium; database and evaluation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2008, 140: 68-72.
- [12] 张正敏, 吴林波, 朱世平, 等. 固定化离子液体的制备及其在气体分离中的应用研究[J]. 科技通报, 2009, 25(3): 305-310.
- [13] Zhang J M, Zhang S J, Dong K, et al. Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. Chemistry, 2006, 12: 4021-4026.
- [14] 刘红霞, 徐群. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的合成研究[J]. 化学世界, 2006, (11): 679-681.
- [15] Chen Y H, Zhang S J, Yuan X L, et al. Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids[J]. Thermochimica Acta, 2006, 441: 42-44.
- [16] Walker G M, Weatherley L R. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation[J]. Journal of Chemical Engineering, 2001, 83: 201-206. ■