

用于脱除酸性气体的离子液体型吸收剂 研究进展

焦真, 陈志明

(东南大学化学化工学院, 江苏南京 210096)

摘要:介绍了近年来针对二氧化碳、二氧化硫等酸性气体脱除领域的离子液体型吸收剂的研究进展, 阐述了这些离子液体型吸收剂吸收酸性气体不同的机理, 评价了常规离子液体、功能化离子液体和离子液体型聚合物等吸收剂的优缺点, 对离子液体型吸收剂用于实际应用尚存在的问题提出了建议, 并对其发展前景进行了展望。

关键词:离子液体; 酸性气体; 吸收剂; 二氧化碳; 二氧化硫

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0024-04

Research progress in ionic-liquid absorbent for acidic gases removal

JIAO Zhen, CHEN Zhi-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The development of ionic-liquid absorbers for the removal of acidic gases such as carbon dioxide and sulfur dioxide is introduced. The absorption mechanisms of these absorbers also are introduced. The advantages and shortcomings of conventional ionic liquid, functional ionic liquid, and ionic-liquid polymer absorbers are evaluated. Furthermore, the proposal of solving the problems for their application and the prospect of its development direction are presented.

Key words: ionic liquid; acidic gas; absorber; carbon dioxide; sulfur dioxide

众所周知,酸性气体脱除技术是一项关乎能源高效利用、清洁生产和循环经济、化工过程增产节能等方面的关键技术, 社会和经济意义重大, 已成为具有全球性的研究课题。目前, 酸性气体的脱除方法主要有化学吸收法^[1]、物理吸附法^[2]、低温分离法^[3]、膜分离法等^[4], 其中化学吸收法尤以有机胺溶液为吸收剂的化学吸收法为目前最常用的方法, 也已有较为成熟的过程工艺。但有机胺的挥发性使得传统的有机胺溶液吸收技术在节能、环保、经济性等各个方面还存在一些难以克服的技术问题, 绿色化程度也较低。因此开发新型吸收剂一直是酸性气体脱除研究领域的热点之一。离子液体(IL)是指在室温及相邻温度下完全由离子组成的有机液体物质, 作为绿色化学的代表物之一, 离子液体由于有着几乎没有蒸气压、热稳定性和化学稳定性好、不可燃、可设计性等特点, 在有机化学反应、液体萃取、气体分离、电化学等领域具有极大的潜在应用^[5-6]。在酸性气体脱除领域, 离子液体几乎没有挥发性的特点使其与传统的吸收溶液相比具有先天的优势, 这主要体现在在吸收过程中, 离子液体不会进入气相, 由此带来 2 方面的优点: 一方面, 离子液体不会因为

自身的挥发带来损失; 另一方面, 净化后的气体以及解吸得到的气体中也不会含有吸收液组分, 能够得到较纯净气体。同时, 离子液体所具有的可设计性特点使其能够按照实际需要设计并开发对目标吸收气体具有高吸收容量和高选择性的功能化离子液体。因此, 离子液体在酸性气体吸收分离方面具有重要的潜在应用价值。目前研究最为热门的离子液体型酸性气体吸收剂为针对二氧化碳以及二氧化硫的吸收剂, 本文将从这两方面介绍离子液体型酸性气体吸收剂的开发进展, 并展望其今后的发展方向。

1 用于脱除二氧化碳的吸收剂研究进展

1.1 常规离子液体型吸收剂

自 Blanchard 等^[7-8]发现了二氧化碳能大量溶解在离子液体而离子液体几乎不溶于二氧化碳之后, 离子液体用于二氧化碳吸收方面的研究引起了诸多研究者的注意。在之后的几年中, Brennecke 教授领导的课题组在离子液体中的气体溶解度领域进行了大量卓有成效的工作。研究结果表明, 二氧化碳在 1-甲基-3-丁基咪唑氟磷酸盐([bmim][PF₆])中的溶解度较大, 乙烯与乙烷次之, 氩气和氧气的溶

解度较小,而一氧化碳、氢气和氮气的溶解度非常小,因此,单从选择性上分析,[bmim][PF₆]是一种很好的二氧化碳吸收剂^[9]。对这一实验结果的量子化学计算表明,常规离子液体对二氧化碳的相对高溶解能力是由于离子液体的阴离子与二氧化碳之间相互作用的结果,而阳离子的结果对吸收性能的影响有限^[10],这一工作为开发更好性能的离子液体指明了方向。

除 Brennecke 教授领导的课题组外,众多学者开展了二氧化碳在各种实验条件下在咪唑类、吡咯类、季铵类等各种常规离子液体中溶解度的测定工作,在实验测定和理论计算上均证明了这些常规离子液体可用于二氧化碳的吸收富集工作^[11-12]。但遗憾的是,即使不计离子液体吸收剂的成本问题和黏度问题,其在常压左右的实验条件下极低的吸收容量(例如在常温常压下,[hmim][PF₆]离子液体仅能吸收质量分数为 0.0881% 的二氧化碳^[8])使常规离子液体在工业中的应用前景堪忧。

1.2 目标功能型离子液体

虽然普通离子液体由于吸收容量过低,实际应用有一定困难,但幸运的是,离子液体可设计性的特点使得可以将一些对吸收有促进作用的特征官能团引入其中,用以提高离子液体对目标气体的吸收性能,这种为达到某种特定目的而设计开发的离子液体称为功能化离子液体。

例如, Bates 等^[13]借鉴有机胺吸收二氧化碳的原理,将氨基官能团引入到离子液体中,合成了一种新型的功能化离子液体——1-(3-丙胺基)-3-丁咪唑四氟磷酸盐([pNH₂bim][BF₄]),从吸收机理分析,该离子液体主要通过其含有的氨基官能团吸收二氧化碳,因此其吸收行为为化学反应吸收而非常规离子液体的物理吸收。因此,吸收容量必将大大提高,其理论吸收量达到 0.5 mol/mol。在常温常压下进行的实验表明,该离子液体吸收二氧化碳的饱和和质量分数可达 7.4%,与理论吸收量接近,显然该离子液体的吸收量远大于传统型离子液体的吸收量。与有机胺类似,吸收饱和后的离子液体可在 80~100℃ 的真空条件下解吸,经 5 次吸收/解吸循环后,该离子液体的吸收性能并没有明显降低。这一工作不仅大幅提高了离子液体型二氧化碳气体吸收剂的实用可能,也为今后新型离子液体型吸收剂的开发指明了方向,但黏度问题可能将是其在实际应用过程中很难克服的障碍。与此类似, Lee 等^[14]合成了 3 种含醇胺官能团的离子液体(如图 1 所示)

以提高离子液体吸收二氧化碳的能力。吸收二氧化碳的实验表明,仅用质量分数为 10% 的该类离子液体水溶液就能达到醇胺类化合物吸收二氧化碳的能力,其中,离子液体(b)具有最好的吸收性能,5 min 就能达到摩尔比为 1:1 的二氧化碳吸收效率,因此可以认为,该工作的改进即是通过离子液体的形式消除了醇胺分子的挥发度,但显然这类离子液体以质量分数计的吸收容量将小于醇胺吸收剂。此外,这种利用离子液体水溶液作为吸收剂的方法虽然在一定程度上解决了离子液体黏度较大的缺陷,但水的存在不仅将消耗解吸过程的大量能耗,同时进行吸收的气体以及解吸后得到的二氧化碳也将添加除水工序。

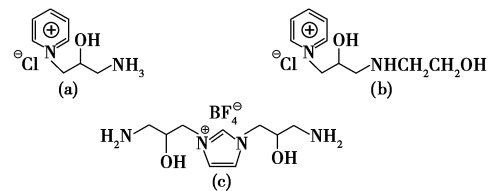


图 1 几种醇胺类离子液体结构式

以上 2 例都是将氨基官能团接到离子液体的阳离子上,可以推断,将氨基官能团接到阴离子上应能达到类似的吸收促进效果。张锁江研究员领导的课题组以季磷阳离子溴盐为原料,用氨基酸与之进行阴离子交换反应,得到阴离子中含有氨基的离子液体(阳离子为四丁基磷,阴离子为氨基乙酸、丙胺酸、丝氨酸和赖氨酸等)^[15]。由于该类离子液体的黏度较大,直接吸收二氧化碳达到平衡的时间过长,因此,将其负载于对二氧化碳吸收惰性的多孔二氧化硅载体后再进行吸收实验。结果显示,负载了该功能化离子液体的二氧化硅可以快速吸收和解吸二氧化碳气体,饱和吸收量约达 0.5 mol/mol,达到了与前述阳离子含氨基的离子液体相似的吸收效果,这或许是使用过程中克服这类离子液体黏度问题的一种可行手段。而在离子液体中加入极少量的水(质量分数 1%)将使离子液体的二氧化碳饱和吸收量增至 1 mol/mol,这一差异是由于反应机理不同所造成的。

1.3 离子液体型聚合物吸收二氧化碳

在某些应用领域,使用固体颗粒比高黏度的液体更为方便。鉴于离子液体对二氧化碳的高吸收性能, Shen 领导的课题组^[16-18]开展了一系列考察离子液体型聚合物吸收二氧化碳的性能的工作,研究结果表明,具有咪唑类离子液体结构的聚合物较其

单体对二氧化碳有更好的吸收容量以及更快的吸收/解吸速率。在这些聚合物中,阴离子为氟磷酸盐($[\text{PF}_6]^-$)的聚合物具有最高的吸收能力,而阴离子为氟硼酸盐($[\text{BF}_4]^-$)和三氟甲基磺酰胺盐($[\text{TF}_2\text{N}]^-$)的聚合物吸收能力相当,次于 $[\text{PF}_6]^-$ 阴离子,这与阴离子对普通离子液体吸收二氧化碳能力的影响有一定的差别。在成功合成了咪唑类离子液体结构聚合物之后,为了进一步提高离子液体结构聚合物吸收二氧化碳气体的能力,该课题组还开发了季铵类离子液体结构聚合物^[19],这种聚合物吸收二氧化碳的能力稍好于咪唑类离子液体结构聚合物。尽管如此,该类聚合物吸收二氧化碳的容量仍然有限,因此直接作为吸收材料使用将受到很大的限制,或许将其用于气体分离膜材料的制备将更有应用前景。显然上述工作都局限于常规离子液体单体,而由功能型离子液体单体聚合得到的聚合物的吸收性能还有待考察。

2 用于脱除二氧化硫的吸收剂研究进展

2.1 离子液体单体吸收剂

在工业生产中,含硫的酸性气体往往较二氧化碳具有更大的危害。含硫酸性气体中尤以二氧化硫最为常见,因此在开发二氧化碳吸收剂的同时,研究者同样致力于合成用于二氧化硫气体吸收的离子液体。Wu 等^[20]用 1,1,3,3-四甲基胍和乳酸为原料合成了用于二氧化硫吸收的功能化离子液体,即 1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐。在 40℃、0.1 MPa 下,将 N_2 和 SO_2 混合气体以 5 mL/min 的流速通过 3.5 g 该功能化离子液体,3 h 即可达到吸收饱和,此时二氧化硫吸收量达到 0.305 g/g (0.978 mol/mol),而常规离子液体 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 在该实验条件下的饱和吸收容量(质量分数)仅为 0.14% 和 0.10%,如此巨大的吸收量差别归功于胍类离子液体中含有的伯胺基与二氧化硫发生化学反应,生成氨基磺酸盐,而常规离子液体仅通过物理吸收方式固定二氧化硫。与二氧化碳吸收剂类似,解吸实验表明,在升温和/或真空条件下,吸收饱和的离子液体可脱除二氧化硫而还原,并用于下次吸收过程,达到循环使用的目的,该吸收/解吸过程的化学方程式如图 2 所示。

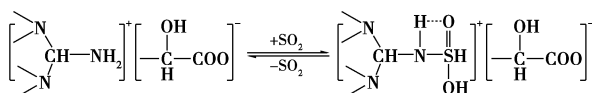


图 2 胍类离子液体吸收/解吸二氧化硫机理

令人意外的是,虽然这种离子液体同样含有氨基,但其吸收二氧化碳的能力很弱,在常温常压下仅能吸收质量分数为 0.25% 的二氧化碳,大大低于前述含氨基的功能型离子液体。有研究者利用量子化学计算的方法对这种差别进行了确认和解释^[21],这一现象说明,离子液体的吸收性能不仅取决于其含有的特征官能团,还与其分子结构有密切的关系。

随后报道的研究表明,以 $[\text{TF}_2\text{N}]^-$ 为阴离子的某些咪唑类和吡啶类常规离子液体同样能达到与胍类离子液体相似的 SO_2 吸收能力^[22],与胍类离子液体相比,这些常规离子液体的优势在于吸收二氧化硫的机理为物理吸收过程,因此解吸过程所需的能耗显然将大大低于胍类等基于化学吸收的离子液体的能耗,这对实际应用更有吸引力,但 $[\text{TF}_2\text{N}]^-$ 阴离子高昂的价格导致的离子液体成本问题将成为其应用最大的障碍。

虽然上述离子液体均能有效地脱除二氧化硫,但成本问题都是这些离子液体应用的共同障碍。为此,借鉴目前工业中脱除酸性气体最常用的试剂是有机胺的经验,结合离子液体可设计的特点,研究者开发了乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和 *N,N*-二甲基乙醇胺等为阳离子,甲酸、乙酸和乳酸等为阴离子的一系列醇胺类离子液体^[23]。实验结果表明,这些醇胺类离子液体均能有效地进行二氧化硫的吸收-解吸过程,饱和吸收容量都能达到 1 mol/mol 左右,其中,乙醇胺乳酸盐的吸收容量最大,可达 1.063 mol/mol。这类离子液体合成过程简单,原料成本较低,具有一定的实用前景,但其黏度较大的功能型离子液体的通病同样将给实用带来障碍。

2.2 离子液体型聚合物吸收剂

鉴于在离子液体型二氧化碳吸收剂的研究过程中发现的聚合物较单体具有更好的吸收容量和吸收速率,以及胍类离子液体可选择性吸收二氧化硫的特点,李伯耿教授领导的课题组^[24]开发了以胍类离子液体为单体,采用自由基聚合方法得到了离子液体聚合物,这种聚合物的二氧化硫吸收实验表明,与二氧化碳离子液体型聚合物吸收剂相似,胍类离子液体聚合物较之单体同样具有更好的吸收容量和更高的吸收速率,而在高温和/或减压条件下,聚合物吸收的二氧化硫几乎完全解吸,从而实现吸收剂的循环利用。与 Tang 报道的二氧化碳离子液体型聚合物吸收剂的低吸收容量相比,这种二氧化硫吸收剂的吸收容量可达到 0.3 g/g,因此可望在实际过程中直接作为吸收剂使用。

3 结语与展望

由于离子液体的可设计性,在酸性气体吸收领域,理论上可设计无穷多种离子液体,因此如何进行有效的设计和筛选,减少实验工作量是开发过程必须面对的问题。目前,一般通过现有常规吸收剂所含的官能团来进行经验选择,但利用量子化学理论计算判断离子液体吸收性能的工作已开始开展,相信这种理论计算的方法将越来越普遍地用于吸收剂的设计和筛选中,从而加快研究进度,减少实验工作量。

就目前开发的离子液体型酸性气体吸收剂而言,具有特定吸收官能团的功能型离子液体一般具有更好的吸收酸性气体性能,但这些官能团的加入一般都将大大增加离子液体的黏度,这已成为其实际应用必须克服的障碍,利用低黏度的离子液体或其他具有低黏度和低挥发性的液体作为溶剂可能是解决的方法之一。虽然目前已有二元离子液体混合液吸收气体的研究报道^[25],但功能型离子液体与常规的低黏度离子液体混合物的相行为及其吸收酸性气体的工作仍未见报道,这方面的工作有待进行。

除黏度问题外,离子液体的成本和环境影响问题也影响其在实际过程中的使用。因此,开发低成本、可降解的离子液体吸收剂也是研究者必须考虑的因素。目前工业中酸性气体的吸收过程一般采用吸收塔的形式进行,而吸收塔的设计工作需要吸收剂的黏度、热容、表面张力等基础数据,离子液体的这些基础数据的测定也是其实际应用的必经步骤。

参考文献

- [1] 闫志勇,张虹. CO₂ 排放导致的地球升温问题及基本技术对策[J]. 环境科学进展, 1999, 7(6): 175 - 181.
- [2] 唐莉,王宝林,陈健. 应用变压吸附法分离回收 CO₂[J]. 低温与特气, 1998(2): 47 - 52.
- [3] 许阳,毛玉如. 能源洁净利用与 CO₂ 排放控制技术[J]. 能源工程, 2002(4): 11 - 15.
- [4] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 张锁江,吕兴梅,等. 离子液体:从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [6] 邓友全. 离子液体:性质、制备和应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [7] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399: 28 - 29.
- [8] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(12): 2437 - 2444.
- [9] 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(29): 7315 - 7320.
- [10] Cadena C, Anthony J L, Shah J K, *et al.* Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(16): 5300 - 5308.
- [11] 王晓刚,张笃敏,罗县,等. 利用离子液体固定和转化二氧化碳研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 18 - 23.
- [12] 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.
- [13] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(6): 926 - 927.
- [14] Lee H, Demberelynyamba D, Yoon S J. New epoxide molten salts: Key intermediates for designing novel ionic liquids[J]. *Chem Lett*, 2004, 33(5): 560 - 561.
- [15] Zhang J, Zhang S, Dong K, *et al.* Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(15): 4021 - 4026.
- [16] Tang J, Sun W, Tang H, *et al.* Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2037 - 2039.
- [17] Tang J, Tang H, Sun W, *et al.* Poly(ionic liquid)s: A new material with enhanced and fast CO₂ absorption [J]. *Chem Commun*, 2005(26): 3325 - 3327.
- [18] Tang J, Tang H, Sun W, *et al.* Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2005, 43(22): 5477 - 5489.
- [19] Tang J, Tang H, Sun W, *et al.* Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s[J]. *Polymer*, 2005, 46(26): 12460 - 12467.
- [20] Wu W, Han B, Gao H, *et al.* Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(18): 2415 - 2417.
- [21] Wang Y, Wang C M, Zhang L Q, *et al.* Difference for SO₂ and CO₂ in TGML ionic liquids: A theoretical investigation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(39): 5976 - 5982.
- [22] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, *et al.* Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(31): 15059 - 15062.
- [23] 翟林智,钟秦,杜红彩,等. 醇胺类离子液体合成及其烟气脱硫特性[J]. 化工学报, 2009, 60(2): 450 - 454.
- [24] An D, Wu L, Li B G, *et al.* Synthesis and SO₂ absorption/desorption properties of poly(1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate)[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3388 - 3393.
- [25] Finotello A, Bara J E, Narayan S, *et al.* Ideal gas solubilities and solubility selectivities in a binary mixture of room-temperature ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(8): 2335 - 2339. ■