

利用离子液体固定和转化二氧化碳 研究进展

王晓刚, 张笃敏, 罗 县, 邓小杰, 林国标

(四川省核工业地质调查院, 四川 成都 610061)

摘要:介绍了近几十年来离子液体作为吸收剂、催化剂或助剂固定/转化 CO₂ 的发展历程及其特点,并阐述了 CO₂ 在离子液体中高溶度机制。系统分析了传统离子液体(如咪唑盐型、磺酸盐型、铵盐型、吡咯烷盐型离子液体)和任务专一型离子液体对 CO₂ 的吸收性能,评价了 CO₂ 与环氧化物、炔丙基醇和胺在离子液体中转化时的诸多优点,并指明了离子液体固定/转化 CO₂ 的今后发展方向和发展重点。

关键词:离子液体;二氧化碳;固定;转化

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)02-0018-06

Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids

WANG Xiao-gang, ZHANG Du-min, LUO Tan, DENG Xiao-jie, LIN Guo-biao

(Sichuan Nuclear Geology Institute, Chengdu 610061, China)

Abstract: In this paper, the latest progress in the fixation and conversion of carbon dioxide (CO₂) using ionic liquids as absorbents, catalysts or promoters, and the mechanisms of remarkable solubility are summarized. The absorption performance of conventional ionic liquids (for example, imidazolium-type, sulfonate-type, ammonium salt-type, pyrrolidinium-type) and task-specific ones is systematically investigated, the conversion of CO₂ with epoxides, propargyl alcohols and amines in ionic liquids is critically evaluated, and the significant advantages in the fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids are demonstrated. Furthermore, its development direction and emphases are indicated.

Key words: ionic liquid; carbon dioxide; fixation; conversion

利用 CO₂ 作为新的碳源,开发绿色合成工艺已引起普遍关注^[1]。综合利用 CO₂ 并使之转化为附加值较高的化工产品,不仅为 C₁ 化学工业提供了廉价易得的原料,开辟了一条极为重要的非石油原料化学工业路线,而且在减轻全球温室效应方面也具有重要的生态与社会意义。在最近几年,应用环境友好的离子液体作为催化剂、助剂或选择性溶剂,在 CO₂ 有机合成反应中取得了重大进展^[2-3]。研究者都期望能利用离子液体的诸多优点,开发出低能耗、高效率的固定和转化 CO₂ 工艺。

1 用离子液体固定/转化 CO₂

根据离子液体的结构特点和固定/吸收机制,离子液体可分为传统离子液体(咪唑盐型、吡咯烷盐型、铵盐型、磺酸盐型等离子液体)和任务专一(功能型)离子液体 2 种。传统离子液体能吸收/固定较少的 CO₂,因为在 CO₂ 和离子液体之间是物理作用;含有碱性基团的任务专一型离子液体比传统离子液体

封存更多的 CO₂,是因为在 CO₂ 和离子液体碱性基团之间发生了化学交互作用或反应。

1.1 咪唑盐型离子液体

1.1.1 CO₂ 在咪唑盐型离子液体中的溶度

Blanchard 等^[4]在压力 0.1 ~ 10 MPa 时,分别测定了 CO₂ 在 [bmim]PF₆、[omim]PF₆、[omim]BF₄、[bmim]NO₃、[emim]EtSO₄、[N-bupy]BF₄ 一系列咪唑盐型离子液体中的溶度。在 313 K 时,CO₂ 在离子液体中溶度大小顺序为:[bmim]PF₆/[omim]PF₆ > [omim]BF₄ > [N-bupy]BF₄ > [bmim]NO₃ > [emim]-EtSO₄。Kamps 等^[5]在温度 293 ~ 393 K、压力 ≤ 9.7 MPa 条件下,对 CO₂ 在离子液体[bmim][PF₆]中的溶度进行了研究,发现溶度压力与亨利常数有关。Kumelan 等^[6]在温度 293 ~ 413 K、压力 ≤ 10 MPa 条件下,测定 CO₂ 在离子液体[hmim][Tf₂N]中的溶度约 4.7 mol/kg。

Schilderman 等^[7]研究发现,离子液体[emim][Tf₂N]对于 CO₂ 气体也具有极好的吸收能力:当 CO₂ 摩尔

分数为 12.3% ~ 59.3%、温度为 310 ~ 450 K、压力 ≤ 15 MPa 的条件下, CO₂ 溶度最高可达到约 60% (摩尔分数)。而且, CO₂ 在离子液体 [emim][Tf₂N] 中的溶度远远高于离子液体 [emim][PF₆], CO₂ 浓度越高, 该差异越明显。CO₂ 在离子液体 [emim][Tf₂N] 中的溶度随着压力的增加及温度的降低而增加。因此, 咪唑型离子液体 [emim][Tf₂N] 在吸收处理 CO₂ 方面具有极好的潜力。

1.1.2 CO₂ 在咪唑盐型离子液体中的溶解机制

通过对离子液体微观结构和交互作用的研究, 可从本质上了解和掌握离子液体的宏观性质。Cadena 等^[8]通过实验和分子模型, 研究了 CO₂ 在咪唑型离子液体中的溶解机制, 发现阴离子对 CO₂ 溶度的影响更大。Scovazzo 等^[9]以溶度参数和正规溶液理论 (RST) 为基础, 对 CO₂ 在 [bmim][PF₆]、[emim][Tf₂N]、[emim][CF₃SO₃]、[emim][dca]、[thtdp][Cl] 5 种不同室温离子液体中的溶度进行了模拟。实验发现, 在低摩尔分数 (< 0.05) 时, CO₂ 溶度与 Raoult's law 存在正偏差, 且 CO₂ 溶度趋势和室温离子液体 (RTIL) 溶度参数相关性很强, 表明 CO₂/RTIL 的配位作用不是唯一控制 CO₂ 溶度的因素, RTIL 的气化能和摩尔体积才是决定因素。

Shah 等^[10]在温度 298 ~ 343 K 的条件下, 对离

子液体 [bmim][PF₆] 进行 Monte Carlo 模拟, 发现体积性质与实验数据具有一致性, 而吸收的亨利常数、焓和焓与实验数据相反, 由于过高估计了 CO₂ 和离子液体之间的相互作用力, 使得模拟 CO₂ 吸收的亨利常数比实验数据稍大。Bhargava 等^[11]采用密度泛函理论对 CO₂ 分子和室温离子液体中各阴离子之间的相互作用力进行了研究, 发现在对含多核阴离子的复合体的研究中, CO₂ 选择与它位置邻近的阴离子, 这样碳原子就能与阴离子的 2 个电负性原子相结合。对所有多原子阴离子, 该位置和方向具有最低的能量结构。在含有该类型阴离子的离子液体中, CO₂ 与阴离子氟配位的结合能与实验测定的 CO₂ 溶度是相反的, 这可能是与阴离子接近的 CO₂ 的首选位置影响了 CO₂ 的溶度。

Li 等^[12]以 ZnCl₂ 与 [bmim]Br 复合体为催化剂, 对 CO₂、环氧丙烷合成环状碳酸酯的机制进行研究, 发现环氧化物的配体首先通过取代一个 1-丁基-3-甲基咪唑溴化物配合基, 同时亲质子进攻解离的 [bmim]Br 在空间位阻较小的 C 原子, 与环氧化物反应后形成活性物。CO₂ 插入到活性物的 Zn—O 键, 最终形成环状碳酸酯。

对于了解 CO₂ 在咪唑盐型离子液体中的溶解性能, 这些微观研究提供了极具价值的信息。通过利用

(上接第 17 页)

[8] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003(1): 23 - 28.

[9] Derek Mccracken. Lithium minerals mining annual review[M]. London: Mining Journal, 1998: 93 - 94.

[10] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展[J]. 盐湖研究, 2000, 8(1): 1 - 16.

[11] 郑绵平. 青藏高原盐湖自然资源研究的新进展[J]. 地球学报, 2001, 22(2): 97 - 102.

[12] 肖明顺. 智利锂公司(SCL)简介[J]. 新疆有色金属, 1997(1): 49 - 51.

[13] Bach R O. Lithium: Current applications in science medicine and technology[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 1985: 47 - 59

[14] 曹菲, 于莘明. 我国第一个盐湖提锂工程投产[N]. 科技日报, 2004 - 11 - 05.

[15] 杨华建, 赵志远. 西台吉乃尔已成为我国最大的锂盐生产基地[N]. 青海日报, 2007 - 01 - 14.

[16] 付浩. 盐湖集团万吨级碳酸锂项目启动[N]. 中国化工报, 2007 - 06 - 27.

[17] 常启明. 世界卤水提锂发展概况[J]. 新疆有色金属, 1994(4): 40 - 44.

[18] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989.

[19] 郑绵平. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 2001, 20(1): 181 - 189.

[20] 何力, 陈儒庆, 徐海运, 等. 用吸附法从察尔汗盐湖卤水中提取锂[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 118 - 127.

[21] 张逢星, 李君, 魏小兰, 等. 西部含锂、钾、镁、硼盐湖资源水盐体系相化学研究[J]. 盐湖研究, 2002, 10(3): 20 - 25.

[22] 林峰. 浅谈西藏盐湖等资源中锂铷铯的开发利用研究[J]. 新疆有色金属, 1996(1): 68 - 72.

[23] 张永生, 郑绵平, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15℃ 等温蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(4): 1 - 5.

[24] 乜贞, 郑绵平. 西藏扎布耶盐湖夏季卤水盐田晒制研究[J]. 地球学报, 2001, 22(3): 271 - 275.

[25] 黄维农, 孙之南, 乜贞, 等. 扎布耶盐湖卤水冬季日晒蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(5): 5 - 9.

[26] 衣丽霞, 王学魁, 孙之南, 等. 扎布耶盐湖冷冻后卤水常温(25) 蒸发析盐规律[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(4): 4 - 8.

[27] 杨建元, 张勇, 程温莹, 等. 西藏扎布耶盐湖卤水 25℃ 等温蒸发试验[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(5): 21 - 24.

[28] 桑世华. 五元体系 Li⁺, Na⁺, K⁺//CO₃²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 288 K 稳定及介稳相平衡研究[D]. 成都: 四川大学, 2002.

[29] 曾英, 唐明林, 殷辉安. 四元交互体系 Li⁺, K⁺//CO₃²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 298 K 相平衡研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(5): 665 - 668.

[30] 成怀刚, 孙之南, 王学魁. 利用 Pitzer 理论对 Li₂CO₃ 精制工艺的研究[J]. 化学工程, 2006(1): 68 - 71. ■

计算机模拟技术,从分子水平上可以揭示离子液体的结构-性能之间的内在联系,从本质上设计合理的功能型离子液体。

1.1.3 咪唑盐型离子液体固定/转化 CO₂

许多学者对咪唑盐型离子液体固定/吸收 CO₂ 进行了研究。Chen 等^[13]采用 [bmim][BF₄] 和甲醇钠作催化剂,在 4 MPa、5 h 和 150℃ 的反应条件下,利用环氧丙烷、CO₂ 和甲醇一锅法合成碳酸二甲酯(DMC),DMC 产率达 67.6%,高于以前文献提到过的产率。

在合成碳酸丙二酯的反应中,单独使用 [bmim]BF₄ 不能有效催化环氧丙烷和 CO₂ 之间的环加成反应,而由 ZnCl₂ 和 [bmim]Br 组成的催化体系,在没有任何助剂、温和条件下,碳酸丙二酯产率可达 95%,且催化剂再生 5 次后催化活性损失很少。Li 等^[14]系统地研究了各种咪唑盐 [bmim]X 和吡啶盐 [bpy]Br 对合成碳酸丙二酯的影响,发现阴离子和阳离子类型对催化性能的影响具有决定性,其活性顺序为:咪唑 > Br⁻ > Cl⁻ > BF₄⁻ > PF₆⁻;不同锌盐反应活性顺序为:ZnBr₂ > ZnCl₂ > Zn(OAc)₂ > ZnSO₄。

Tominaga 等^[15]以混合离子液体体系 [bmim]-[Cl + NTf₂] 作为反应介质、Ru 复合体作为催化剂,使 CO₂ 和 1-己烯成功进行了羰基化反应,减少了底基的氢化作用,产率比采用传统有机溶剂更高,并且催化剂经简单的萃取工艺分离后能够多次再生。Peng 等^[16]在 2.5 MPa、110℃ 条件下,以摩尔分数为 2.5% 的 [C₄-mim]BF₄ 作催化剂,使环氧丙烷和 CO₂ 反应 6 h,首次成功合成了碳酸丙二酯。该研究发现, [C₄-mim]BF₄ 有效催化了 CO₂ 和环氧丙烷的环加成反应,此外,阳离子或阴离子的类型对离子液体活性有影响,活性顺序为:咪唑 > 含 BF₄⁻ 的吡啶盐 > Cl⁻ > PF₆⁻。

Kim 等^[17]对离子液体在 CO₂、环氧乙烷或环氧丙烷的反应进行了研究,离子液体如 [C₄-mimi]Cl 和 [C₄-mim]Br 通过与 ZnBr₂ 结合,可大大提高其催化活性(尽管 ZnBr₂ 本身对于该反应没有活性),这归因于 ZnBr₂ 和 [C₄-mim]Cl 与 [C₄-mim]Br 反应形成 2(1-丁基-3-甲基咪唑)四卤化锌。咪唑四卤化锌催化活性受卤化物基与锌中心键性质的影响很大,其活性顺序为: [ZnBr₄]²⁻ > [ZnBr₂Cl₂]²⁻ > > [ZnCl₄]²⁻, 这表明卤化物配合基的亲核性起关键作用。

由于 β-碳原子与环氧丙烷或环氧乙烷的反应

活性小,氧化苯乙烯转化为苯乙烯碳酸酯非常困难,高温、反应时间长、CO₂ 压力高,和/或有机溶剂是获得高产率的苯乙烯碳酸酯所必需的。最近, Sun 等^[18]在 80℃ 低反应温度下,由 ZnBr₂ 和 [C₄-mim]Cl 离子液体组成催化体系,反应 1 h,苯乙烯碳酸酯的产率达 93%,选择性 100%。而 ZnBr₂ 和 [C₄-mim]Cl 单独使用,苯乙烯碳酸酯的产率仅有 6%。在氧化苯乙烯和 CO₂ 的耦合反应中,几种金属卤化物和 [C₄-mim]Cl 作为助催化剂使用。金属阳离子的类型对碳酸酯产率的影响很大,其活性顺序为: Zn²⁺ > Fe³⁺ > Fe²⁺ > Mg²⁺ > Li⁺ > Na⁺。当 ZnBr₂ 被 ZnI₂、ZnCl₂ 或 ZnO 代替,苯乙烯碳酸酯产率降低。对于咪唑型阳离子,阴离子类型和烷基链长度的不同对转化率和选择性的影响也很大,这归因于 BF₄⁻ 和 PF₆⁻ 离子的非亲核性。此外, [C₄-mim]Cl/ZnBr₂ 摩尔比也对碳酸酯产率有影响,最适宜的摩尔比是 2。

Park 等^[19]以离子液体(阳离子如 [EMIm]、[BMIm] 和 [HMIm]; 阴离子如 Cl⁻、BF₄⁻、PF₆⁻) 作为催化剂,在不用任何溶剂的情况下使 CO₂ 在丙烯基缩水甘油醚(AGE)中反应,发现 AGE 转化率随着离子液体中阳离子大小的增加而增加([EMIm]⁺ < [BMIm]⁺ < [HMIm]⁺)。咪唑盐阳离子与阴离子之间距离较大,在活动的阴离子中显示出更高的活性。催化活性也随着离子液体中阴离子亲核性的增加而增加,即: PF₆⁻ < BF₄⁻ < Cl⁻。

Sima 等^[20]采用离子液体作为催化剂和溶剂,在 170℃ 下考察了多种伯、仲胺同碳酸二甲酯合成苯氨基甲酸酯的反应。研究发现,离子液体在反应中活性高,其中离子液体 [BMIm]Cl 催化丁胺和正己胺的甲氧羰化,胺转化率和氨基甲酸酯选择性达 99%,并且经简单过滤分离回收的离子液体还可反复使用。例如, [EMIm][BF₄] 催化环己胺反应,反复使用 5 次,仍可保持 99% 的转化率和 85.3% 的高选择性。

1.2 用吡咯烷盐型离子液体固定/转化 CO₂

Honga 等^[21]研究了离子液体中阳离子种类对气体溶度的影响。在 300 ~ 345 K,在含有由相同阴离子 [Tf₂N]⁻, 阳离子分别为 [C₁C₂Im]⁺、[C₁C₄pyrr]⁺ 和 [N_{1132-OH}]⁺ 组成的 3 种离子液体中进行了 CO₂ 和乙烷的溶度实验。研究发现,改变阳离子对 CO₂ 溶度的影响小,但很明显。改变阳离子对 2 种气体的影响相似,但是乙烷对 CO₂ 溶度的影响更加显著,离子液体对 CO₂ 溶度影响顺序为: [C₁C₄pyrr][Tf₂N] >

$[C_1C_2Im][Tf_2N] > [N_{1132-OH}][Tf_2N]$ 。对这2个反应体系来说,溶度随着温度升高而降低。尽管变化阳离子对溶度的影响比变化阴离子的小,但也是值得注意的。Anthony等^[22]发现,2种气体在以吡咯烷盐为底基的离子液体的溶度要高于以铵盐为底基的离子液体。2种气体在 $[C_1C_4pyrr][Tf_2N]$ 中的溶度没有随着温度的变化而发生明显变化,而在离子液体 $[C_1C_2Im][Tf_2N]$ 中有明显变化。

1.3 用铵盐型离子液体固定/转化 CO₂

季铵盐型离子液体也可以催化 CO₂ 转化成为环状碳酸酯。Caló等^[23]报道,在大气压力下,以熔融四丁基溴化铵(TBAB)和/或四丁基碘化铵(TBAI)作为溶剂和催化剂,有效促进了该反应,可得到满意产率的氨基甲酸酯。由于卤化物离子亲核性的差异,使TBAI显示出比TBAB更高的活性。反应速度很大程度上依靠阳离子的结构和阴离子亲核性,因此,在咪唑、噻唑、吡啶和四烷基季铵盐的反应中,反应速度明显不同。前3种盐对催化合成环状碳酸酯的性能较差,而四烷基季铵盐的有效活性来自于大量的四面体铵离子,其作用力使卤化物离子更容易远离阳离子,导致在阳离子和阴离子之间静电相互作用较弱,从而使阴离子更具有亲核性。Sun等^[24]以廉价的离子液体TBAB和叔丁基过氧化氢(70%水, TBHP,作为氧化物)为催化剂,采用苯乙烯和压缩的CO₂一锅法耦合合成苯乙烯环状碳酸酯。研究发现,离子液体的结构和阴离子的亲核性对苯乙烯环状碳酸酯的产率具有很强的影响,并且TBAB是最有效的催化剂。

Lu等^[25]报道了Salen-AlCl和TBAI组成的催化体系显示出比单独使用SalenAlCl或TBAI具有更高的活性,这是金属催化剂和季铵盐之间协同效应的结果。Lu等^[26]研究表明,由四配位基的Schiff-base铝复合体(SalenAlCl)和四烷基卤化铵组成的催化体系,对CO₂和环氧化物反应起到很强的积极作用。其反应机制是在环氧化物开环后插入Al-Cl键,随后CO₂插入Al-O键,就得到烷氧基联合体。

1.4 磺酸盐型离子液体

1.4.1 CO₂在磺酸盐型离子液体中的溶度

最近,也有学者对CO₂在磺酸盐型离子液体中的溶度进行了研究。Zhang等^[27]在温度为305~325 K、压力为4~9 MPa时,对CO₂在磺酸盐离子液体如 $[P_{6,6,6,14}][C_{12}H_{25}PhSO_3]$ 和 $[P_{6,6,6,14}][MeSO_3]$ 中的溶度进行了研究。实验发现,CO₂在2种磺酸盐型离子液体中的溶度差异变化不大,但是CO₂在

$[P_{6,6,6,14}][MeSO_3]$ 中的溶度要高于在 $[P_{6,6,6,14}][C_{12}H_{25}PhSO_3]$ 中的,该现象与亨利常数有关,其亨利常数随着温度的升高而增加,这和Alvaro的发现结果一致。同时也发现,CO₂在磺酸盐型离子液体中的溶度一般低于在咪唑盐型离子液体中的溶度。

1.4.2 磺酸盐型离子液体固定/转化 CO₂

Gu等^[28]实验发现,在 $[BMIm][PhSO_3]/CuCl$ 催化体系中,炔丙基醇和CO₂反应可高产率生成 α -亚甲基环状碳酸酯,唯一的副产物是3-羟基-3-甲基-2-丁酮,这主要归因于 α -亚甲基环状碳酸酯在离子液体中是通过水解产生的。该方法具有反应条件温和、速度快、产率高、离子液体催化体系可以循环利用等优点。

总之,由于内部交互作用物理性质的存在,尽管它比CO₂在传统有机溶剂如庚烷、环己胺、苯等中的溶度更高一些,但是用咪唑型的离子液体和磺酸盐型离子液体对CO₂固定/转化仍受一定的限制。在室温和大气压下,CO₂在传统离子液体中的平衡溶度为0.10%~0.15%,这对于工业捕获CO₂应用明显太低了。

1.5 用功能型离子液体固定/转化 CO₂

考虑CO₂在咪唑型、磺酸盐型、铵盐型、吡咯型离子液体中的固定/转化非常受限制,很有必要开发新的、对CO₂固定/转化具有特定功能的离子液体。

Bates等^[29]用功能型离子液体 $[pabim]BF_4$ 来捕获CO₂,CO₂在该离子液体中的饱和浓度达到7.4%(质量分数),其反应机制是:CO₂分子袭击N原子的自由电子对,形成了1个新的-COO基,同时另一个 $[pabim]^+$ 的-NH₂基接受1个H⁺,并变成-NH₃⁺基。

Zhang等实验研究表明,胍离子液体如1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐(TMGL),仅能吸收/固定0.25%(质量分数)的CO₂,远低于根据CO₂和-NH₂基之间吸收摩尔比为1:2的吸收量,其原因是TMGL的HOMO-5(最高被占用分子轨道)和CO₂的LUMO(分子最低空余轨道)存在FMO(前线轨道),能隙较大(9.53 eV),远远大于 $[pabim]BF_4$ 的HOMO和CO₂的LUMO之间的能隙(6.07 eV)。碳阳离子减弱了TMGL的HOMO-5能量,削弱了其亲核性,结果导致TMGL不能有效地和CO₂反应。

1.6 用聚合型离子液体固定/转化 CO₂

Blasig等^[30]对聚合离子液体也进行了相关研究。实验发现,在348 K和1.5 MPa时,CO₂在含有

胺基的 2 个聚离子液体 P[VBtMA][BF₄] 和 P[MATMA][BF₄] 的溶度比在双酚 A 聚砜中的溶度高。在同一温度和压力下, CO₂ 在 P[VBtMA][BF₄] 中的溶度也比在 P[MATMA][BF₄] 的高。

Tang 等^[31] 实验发现, 离子液体单体的聚合体, 如在 333 K 的二甲基甲酰胺(DMF) 溶液中, 用偶氮二异丁腈(AIBN) 作引发剂, 由相应的离子液体单体通过自由基聚合而成的聚[1-(4-苯乙烯基)-3-丁基咪唑四氟硼酸酯](PVBIT)、聚[1-(4-苯乙烯基)-3-丁基咪唑四氟磷酸酯](PVBPH)、聚[2-(1-丁基咪唑-3)-甲基丙烯酸乙酯四氟硼酸酯](PVBMT) 等, 比室温离子液体[bmim][BF₄] 对 CO₂ 的吸收能力更强, 室温下呈现固态的大量聚合体离子起到吸收 CO₂ 的关键作用。对 CO₂/N₂/O₂ 混合气体的吸收实验发现, 聚合体只选择性吸收 CO₂ 气体, 并且离子聚合体对 CO₂ 的吸收及解吸速度比离子液体更快, 吸附/解吸也是完全可逆的, 这些特性使得聚合离子液体作为固态吸收剂和膜材料来分离 CO₂ 具有很好的前景。

1.7 离子液体应用到电化学方法中固定/转化 CO₂

由于离子液体具有导电性, 可取代传统的电解液, 且具有电化学视窗较广的优点, 也可以固定/转化 CO₂。Feroci 等^[32] 在含有胺的、CO₂ 饱和的 [BMIm]BF₄ 溶液中, 添加 EtI 作为烃化剂, 选择不同阴极(Cu、Pt、Ni 等) 还原 CO₂ 合成有机碳酸酯的电化学方法已经取得成功。该反应在 CO₂ 压力为 0.1 MPa、温度 55℃ 下, 就可以得到高产率的碳酸酯。例如: 采用 Pt 为阴极, 当电容为 3.0 F/mol 时, 碳酸酯的产率达 80%, 而且随着电量的增大, 产率也有所增加, 当电容为 4.0 F/mol 时, 碳酸酯产率为 82%。为使该法能够普遍应用, 对采用不同种类的室温离子液体及烃化剂有待进一步研究。

Yang 等^[33] 在温和条件下, 以纯室温离子液体 [bmim][BF₄] 作为反应介质, 将 CO₂ 和环氧化物通过电化学活化作用合成了环状碳酸酯。对于 CO₂ 和环氧丙烷的反应, 表氯醇和氧化苯乙烯[C₄-mim]BF₄ 达到 54%~92% 转化率和 69%~100% 选择性, 最高产率达到 87%。改用 [C₂-mim]BF₄ 或 [BPy]BF₄ 取代 [C₄-mim]BF₄, 选择性几乎没有变化, 但转化率略微降低。但当用 [C₄-mim]PF₆ 作为反应介质时, 得到的转化率较低。这些结果表明, 离子液体中的阳离子和阴离子对环加成反应影响很大。

1.8 离子液体应用到支撑液膜中固定/转化 CO₂

Ilconich 等^[34] 从 He 中分离 CO₂ 时采用支撑离

子液体膜, 在渗透性和选择性上远远超过现有的大多数膜。例如, 在 37℃、CO₂/He 选择性是 8.6 时, CO₂ 的渗透性达到 74.4 MPa。液相时渗透性越高, 支撑离子液体膜的优点就越超过聚合膜, 因为离子液体不挥发, 使得其能够克服支撑液膜的传统问题(溶剂挥发和载体失效)。CO₂ 在离子液体 [hmim][Tf₂N] 中的溶解性比 He 更高。但是溶解性和选择性越大, 越限制离子液体。在离子液体存在时, 在更高的温度下, 聚合物支撑的稳定性也会增强。当温室气体减排计划普遍执行时, 支撑离子液体膜在今后的膜科学中将起到举足轻重的作用。

2 结语

(1) 离子液体具有挥发性低、熔点低、极性高、不可燃性、耐强酸、热稳定性高、导电性高、可再生等优点, 逐渐取代传统易燃、有毒性、侵害环境的挥发性有机溶剂(VOCs), 已被大量应用在化学合成中。由于离子液体可在常压下操作, 不仅成本降低、操作安全, 而且可以消除 VOCs 对环境的污染。研究者都期望能利用离子液体的诸多优点, 发展出耗能低、效率高的 CO₂ 吸收工艺。

(2) 利用计算机模拟技术, 对 CO₂ 在不同类型离子液体中的溶度的微观机制进行研究, 从分子水平上揭示离子液体的结构-性能之间的内在联系, 可解决离子液体的结构/组成与性能之间的定量关系问题。需进一步深入了解 CO₂ 在离子液体中高溶度的潜在机制。根据工业需要, 可以定向设计合成更多的具有任务专一的高效离子液体。

(3) 随着离子液体作为催化剂或助剂或溶剂在有机合成领域的广泛应用, 功能型离子液体在电化学领域及膜领域也开始广泛应用, 在今后的电化学、膜科学中将起到举足轻重的作用, 但其在工业化的广泛应用仍有许多问题需要克服, 有待于进一步研究。

参考文献

- [1] Gibson D H. The organometallic chemistry of carbon dioxide[J]. Chem Rev, 1996, 96(6): 2063 - 2095.
- [2] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. CO₂ as a separation switch for ionic liquid/organic mixtures[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(35): 10276 - 10277.
- [3] Shiflett M B, Yokozeki A. Solubility of CO₂ in room temperature ionic liquid [hmim][Tf₂N][J]. J Phys Chem B, 2007, 111(8): 2070 - 2074.
- [4] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using

- ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399: 28 – 29.
- [5] Kamps A P S, Tuma D, Xia Jianzhong, *et al.* Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆][J]. *J Chem Eng Data*, 2003, 48(3): 746 – 749.
- [6] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, *et al.* Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N][J]. *J Chem Thermodynamics*, 2006, 38(11): 1396 – 1401.
- [7] Schilderman A M, Raeissi S, Peters C J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260(1): 19 – 22.
- [8] 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.
- [9] Scovazzo P, Camper D, Kieft J, *et al.* Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(21): 6855 – 6860.
- [10] Shah J K, Maginn E J. A Monte Carlo simulation study of the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Liquid structure, volumetric properties and infinite dilution solution thermodynamics of CO₂[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 222/223: 195 – 203.
- [11] Bhargava B L, Balasubramanian S. Probing anion-carbon dioxide interactions in room temperature ionic liquids: Gas phase cluster calculations [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 444(4/5/6): 242 – 246.
- [12] Li Fuwei, Xiao Linfei, Xia Chungu, *et al.* Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BmIm]Br catalyst system[J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(45): 8307 – 8310.
- [13] Chen Xiuzhi, Hu Changwen, Su Junhua, *et al.* One-pot synthesis of dimethyl carbonate catalyzed by [bmim]BF₄/CH₃ONa [J]. *Chin J Catal*, 2006, 27(6): 485 – 488.
- [14] Li F W. Catalytic synthesis of carbonyl-containing organic compounds with CO, CO₂ as carbonylation reagents[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [15] Tominaga K I. An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1/2/3/4): 70 – 72.
- [16] Peng J J, Deng Y Q. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids[J]. *New J Chem*, 2001, 25(4): 639 – 642.
- [17] Kim H S, Kim J J, Kim H, *et al.* Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide[J]. *J Catal*, 2003, 220(1): 44 – 46.
- [18] Sun J M, Fujita S, Zhao F Y, *et al.* Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions[J]. *Green Chem*, 2004, 6: 613 – 616.
- [19] Park D W, Mun N Y, Kim K H, *et al.* Addition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether using ionic liquids catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1/2/3/4): 130 – 133.
- [20] Sima T L, Guo S, Shi F. The syntheses of carbamates from reactions of primary and secondary aliphatic amines with dimethyl carbonate in ionic liquids[J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(45): 8145 – 8147.
- [21] Honga G, Jacquemin J, Deetlefs M, *et al.* Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 257(1): 27 – 34.
- [22] Anthony J L, Crosthwaite J M, Hert D G, *et al.* Phase equilibria of gases and liquids with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *ACS Symp Ser*, 2003, 856: 110 – 120.
- [23] Caló V, Nacci A, Monopoli A, *et al.* Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts[J]. *Org Lett*, 2002, 4(15): 2561 – 2563.
- [24] Sun Jianmin, Fujita S I, Bhanage B M, *et al.* Direct oxidative carboxylation of styrene to styrene carbonate in the presence of ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(2): 83 – 87.
- [25] Lu X B, Feng X J, He R. Catalytic formation of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture with tetradentate Schiff-base complexes as catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, 234(1/2): 25 – 33.
- [26] Lu X B, Zhang Y J, Liang B, *et al.* Chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under extremely mild conditions with highly active bifunctional catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 210(1/2): 31 – 34.
- [27] Zhang Suojian, Chen Yuhuan, Ren R X F, *et al.* Solubility of CO₂ in sulfonate ionic liquids at high pressure[J]. *J Chem Eng Data*, 2005, 50(1): 230 – 233.
- [28] Gu Yanlong, Shi Feng, Deng Youquan. Ionic liquid as an efficient promoting medium for fixation of CO₂: Clean synthesis of *r*-methylene cyclic carbonates from CO₂ and propargyl alcohols catalyzed by metal salts under mild conditions[J]. *J Org Chem*, 2004, 69(2): 391 – 394.
- [29] 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.
- [30] Blasig A, Tang Jianbin, Hu Xudong, *et al.* Magnetic suspension balance study of carbon dioxide solubility in ammonium-based polymerized ionic liquids: Poly(*p*-vinylbenzyltrimethyl ammonium tetrafluoroborate) and poly([2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium tetrafluoroborate)[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 256(1/2): 75 – 80.
- [31] Tang J B, Sun W L, Tang H D, *et al.* Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2037 – 2039.
- [32] Feroci M, Orsini M, Rossi L, *et al.* Electrochemically promoted C—N bond formation from amines and CO₂ in ionic liquid BMIm-BF₄: Synthesis of carbamates[J]. *J Org Chem*, 2007, 72(1): 200 – 203.
- [33] Yang H Z, Gu Y L, Deng Y Q, *et al.* Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: Synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions[J]. *Chem Commun*, 2002(3): 274 – 275.
- [34] Iconich J, Myers C, Pennline H, *et al.* Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125°C [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 298(1/2): 41 – 47. ■