

离子液体-超临界二氧化碳两相体系 研究进展

王晓刚¹, 刘宗耀²

(1. 四川省核工业地质调查院, 四川 成都 610061;

2. 机械工业第四设计研究院环保所, 河南 洛阳 471039)

摘要: 简要介绍了离子液体-二氧化碳(IL-CO₂)两相体系及 IL 面临的挑战。综述了利用 CO₂ 从 ILs 回收溶质、从有机溶剂中分离 IL、IL-CO₂ 体系的高压相行为、ILs 在 CO₂ 相的溶度和 IL-SCCO₂ 体系分子水平的交互作用几个方面, 讨论了压力、温度、阴离子的性质和阳离子烷基链长度对 CO₂ 溶度的影响, 对尚存在的问题提出了建议, 并对两相体系的发展方向进行了展望。

关键词: 离子液体; 超临界 CO₂; 两相体系; 溶度; 高压相行为

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)05-0030-09

Research advances in biphasic ionic liquids-supercritical CO₂ systems

WANG Xiao-gang¹, LIU Zong-yao²

(1. Sichuan Nuclear Geology Institute, Chengdu 610061, China; 2. Scivic Engineering Corporation, Luoyang 471039, China)

Abstract: In this paper, the IL-CO₂ biphasic systems and essential challenges for using ILs in chemical industries are summarized. Recovery of solutes from ILs with CO₂, separation of ILs from organic solvents by CO₂, high-pressure phase behavior of IL-SCCO₂ systems, solubility of ILs in CO₂ phase, and the interaction of the IL-SCCO₂ system at molecular level are also included. The effects of pressure, temperature, nature of anion and the alkyl chain length of cation on the solubility of CO₂ reported by various studies are discussed and summarized. Furthermore, the proposal for solving existing problems and the promising future of IL-SCCO₂ biphasic systems are presented.

Key words: ionic liquid; supercritical carbon dioxide; biphasic system; solubility; high-pressure phase behavior

绿色化学的目标就是开创清洁和更加可持续性化学, 最近几年受到越来越多的关注。绿色化学致力于寻求可选性、环境友好的反应媒介取代传统的有机溶剂, 同时也有助于提高反应速率、降低反应温度, 使反应具有良好的选择性。对于安全和绿色化学工艺来说, 应尽可能不使用溶剂。但是多数化学工艺依赖于溶剂, 某些溶剂可溶于水, 但为经济或生态原因考虑需要分离出来, 依靠环境可行的工艺将溶剂循环回收再利用。水、全氟烃和超临界流体(SCFs)都是绿色化学的可选溶剂, 其中最具前景的绿色化学产品是离子液体(ILs)和超临界 CO₂(SCCO₂)^[1-2]。

1 ILs-SCCO₂ 体系

ILs 作为绿色溶剂的主要特性是挥发性低, 但是该优点在产品的分离和回收过程中成为劣势。从 IL 中回收溶质存在几个技术难题: 通过蒸馏或简单蒸发从 IL 中析出挥发性产品。但是, 非挥发性或热敏产品不能从 IL 中分离出来。不能与水混合的 ILs, 可用水从 IL 进入水相萃取分离出水溶性溶质,

但该方法不适用于亲水性 ILs^[3]。当然, 采用有机溶剂如己烷和甲苯可有效地从 IL 中回收产品, 但这种方法明显与绿色技术目标相悖^[4]。而且, 相之间的交叉污染是存在的另一个问题。最终, 另一种绿色溶剂的发现解决了现存的所有问题: 超临界流体 SCFs。

在所有的 SCFs 中, SCCO₂ 因价格低廉和易于获取的优点成为 IL 的最佳伙伴, 并且 2 种环境友好溶剂联合具有多种应用, 挥发性和非极性 SCCO₂ 与非挥发性和极性的 ILs 可形成不同的两相体系。产品回收工艺体系基于的原理是 SCCO₂ 可溶于 ILs, 而 ILs 不溶于 SCCO₂^[5]。由于多数有机化合物可溶解于 SCCO₂, SCCO₂ 在 ILs 具有高溶解度, 这些产品就从 ILs 转移到超临界相。

2 IL-CO₂ 体系高压相行为

对于从 IL 中回收溶质, SCCO₂ 萃取是一个可行的方法。但是, 对 IL-CO₂ 体系相行为的认识是该方法学的前提。SCCO₂ 分散在 IL 相不仅使溶质得以

接触,而且也降低了IL的黏性,增加了传质过程。

早期研究IL-CO₂的相行为证明了该体系是不寻常的两相体系。尽管大量的CO₂溶解入IL富相,降低了IL的黏度,但在CO₂富相检测不到[bmim][PF₆]^[5]。Blanchard等^[6]认为,即使压力在

40 MPa的情况下,该体系仍保留2个明显的相。因此,[bmim][PF₆]-CO₂高压相行为不同于任何普通的有机液体-CO₂体系。表1概括了近年来研究过的IL-气体系相行为,包括常用的IL和气体类型、实验条件、基本结果和相关参数。

表1 IL-气体系相行为

体系	温度/℃	压力/MPa	结果	参考文献
[bmim][PF ₆]-CO ₂	40,50,60	≤9.3	CO ₂ 在IL中的溶度随着压力的增加而增加	[5]
[C ₈ -mim][PF ₆]-CO ₂			CO ₂ 在IL富相的溶度随着温度升高而降低	
[C ₈ -mim][BF ₄]-CO ₂			CO ₂ 溶度依赖于阳离子和阴离子的性质	
[bmim][NO ₃]-CO ₂			含有氟化阴离子的ILs,CO ₂ 在IL富相的溶度最高	
[bmim][EtSO ₄]-CO ₂			所有的ILs的相行为的一般趋势几乎都可以明确	
[N-bupy][BF ₄]-CO ₂				
[bmim][PF ₆]-CO ₂	10,25,50	≤1.3	CO ₂ 在[bmim][PF ₆]中的溶度最高,且水和CO ₂ 相互作用最强,然后是C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₆ 、CH ₄ 。Ar和O ₂ 在IL中的溶度都很低,且和IL没有交互作用	[7-9]
[bmim][PF ₆]-C ₂ H ₄				
[bmim][PF ₆]-C ₂ H ₆				
[bmim][PF ₆]-CH ₄				
[bmim][PF ₆]-Ar				
[bmim][PF ₆]-O ₂				
[bmim][PF ₆]-CO				
[bmim][PF ₆]-N ₂				
[bmim][PF ₆]-H ₂				
[bmim][PF ₆]-CO ₂	20~120	≤9.7	随着CO ₂ 在IL中数量的增加,总压呈线性增加	[8]
[bmim][BF ₄]-CO ₂	30~70	大气压	CO ₂ 在IL中的溶度比O ₂ 多1个数量级	[9]
[bmim][BF ₄]-O ₂			CO ₂ 在IL中的溶度随温度的升高而降低,O ₂ 在IL中的溶度随着温度的升高略微增加	
			在[bmim][PF ₆]中获得了类似的结果	

(上接第29页)

- [31] Okada T, Xie G, Meeg M. Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(14/15): 2141 - 2155.
- [32] Cao J, Djilali N. Numerical modeling of PEM fuel cells under partially hydrated membrane conditions[J]. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 2005, 127(1): 26 - 36.
- [33] Meier F, Eigenberger G. Transport parameters for the modeling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1731 - 1742.
- [34] Fimrite J, Carnes B, Struchtrup H, et al. Transport phenomena in polymer electrolyte membranes: II. Binary friction membrane model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(9): A1815 - A1825.
- [35] Liu F Q, Lu G Q, Wang C Y. Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 287: 126 - 131.
- [36] Gurau V, Liu H, Kakac S. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells[J]. *AIChE Journal*, 1998, 44(11): 2410 - 2422.
- [37] Um S, Wang C Y. Three-dimensional analysis of transport and electro-

chemical reactions in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 125: 40 - 51.

- [38] Meng H, Wang C Y. Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 3331 - 3343.
- [39] Berning T, Djilali N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell: A parametric study[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124: 440 - 452.
- [40] Guvelioglu G H, Stenger H G. Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147: 95 - 106.
- [41] Meng H. A three-dimensional mixed-domain PEM fuel cell model with fully-coupled transport phenomena[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164: 688 - 696.
- [42] 詹志刚. 质子交换膜燃料电池中水传输机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
- [43] Djilali N. Computational modeling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities[J]. *Energy*, 2007, 32: 269 - 280. ■

续表

体系	温度/°C	压力/MPa	结果	参考文献
[bmim][PF ₆]-CO ₂	25, 40, 60	≤15	CO ₂ 溶度强烈依赖于阴离子类型	[10]
[bmim][BF ₄]-CO ₂			CO ₂ 在 IL 中的溶度随着烷基链长度的增加而增加	
[bmim][TFO]-CO ₂			当 CO ₂ 增加时, 所有的 ILs 扩大了一个相对小的数量	
[bmim][NO ₃]-CO ₂				
[bmim][methide]-CO ₂				
[bmim][DCA]-CO ₂				
[bmim][TF ₂ N]-CO ₂				
[hmim][TF ₂ N]-CO ₂				
[omim][TF ₂ N]-CO ₂				
[hmmim][TF ₂ N]-CO ₂				
[emim][PF ₆]-CHF ₃	36.15 ~ 94.35	1.6 ~ 51.6	超临界 CHF ₃ 在 [emim][PF ₆] 中的溶度非常高。在低 CHF ₃ 浓度(摩尔分数 < 0.5), 平衡压随着 CHF ₃ 浓度的增加呈线性增加, 进一步再增加 CHF ₃ 浓度, 平衡压出现急剧增加	[11]
[emim][PF ₆]-CO ₂	35 ~ 93	1.49 ~ 97.10	与 [emim][PF ₆] 相比, CO ₂ 更易溶于 [bmim][PF ₆] [emim][PF ₆]-CO ₂ 一般的相行为和 [bmim][PF ₆]-CO ₂ 完全类似 [emim][PF ₆]-CO ₂ 体系和 [emim][PF ₆]-CHF ₃ 的相行为不同 在高压下, CHF ₃ 比 CO ₂ 更容易溶于 IL 与超临界 CO ₂ 相比, IL 也更容易溶于超临界 CHF ₃	[12]
[hmim][PF ₆]-CO ₂	25.16 ~ 90.43	0.64 ~ 94.60	CO ₂ 在 [hmim][PF ₆] 中的溶度要高于 [emim][PF ₆] [emim][PF ₆]-CO ₂ 一般的相行为和 [hmim][PF ₆]-CO ₂ 类似 IL 在 SCCO ₂ 相的溶度很低, 几乎检测不到	[13]
[bmim][PF ₆]-CO ₂	25	≤1	非随机晶格流体模型被应用于预测 CO ₂ 在 ILs 中的溶度	[14]
[C ₆ mim][PF ₆]-CO ₂				
[emim][BF ₄]-CO ₂				
[C ₆ mim][BF ₄]-CO ₂				
[emim][TF ₂ N]-CO ₂				
[C ₆ mim][TF ₂ N]-CO ₂				
[bmim][PF ₆]-CO ₂	40 ~ 90	≤97	低压下, CO ₂ 溶度较好	[15]
[emim][PF ₆]-CO ₂			烷基链长度和 CO ₂ 溶度呈线性相关	
[hmim][PF ₆]-CO ₂				
[hmim][BF ₄]-CO ₂	20 ~ 95	0.54 ~ 100	与 [hmim][BF ₄] 相比而言, CO ₂ 更易溶于 [hmim][PF ₆]	[16]
[hmim][PF ₆]-CO ₂				
[bmim][BF ₄]-CO ₂	5.32 ~ 95.07	0.587 ~ 67.62	低压下, CO ₂ 在 [bmim][BF ₄] 中的溶度较高。但高压下, 该溶度急剧降低。[bmim][BF ₄]-CO ₂ 体系的相行为与 [hmim][BF ₄]-CO ₂ 体系类似。与 [bmim][BF ₄] 相比而言, CO ₂ 更易溶于 [hmim][BF ₄]	[17]
[omim][BF ₄]-CO ₂	29.85 ~ 89.95	0.1 ~ 100	低压下、低摩尔分数(摩尔分数 < 0.6)时, CO ₂ 在该 IL 中的溶度较高。摩尔分数大于 0.6 时, CO ₂ 完全溶解, 压力急剧增加。CO ₂ 溶度随着温度升高而轻微降低。随着烷基链长度的增加, CO ₂ 在 IL 中的溶度增加。建议今后重点研究阴离子(阳离子 [omim] 不变)对 CO ₂ 溶度的影响	[18]

2.1 [bmim][PF₆]-CO₂ 体系

为更好地了解 IL 和 SCCO₂ 工艺, 针对 IL-SCCO₂ 体系相行为进行了广泛研究。在 IL 中对 [bmim]

[PF₆]] 的研究最多, 众多学者都对 [bmim][PF₆]-CO₂ 体系的高压相行为进行了研究^[6-8, 15, 19-20]。

Blanchard 等^[5]采用静态高压相平衡仪器和动态

流仪器分别测量了[*bmim*][*PF*₆]-CO₂体系的高压气-液相行为。在带有玻璃反应池的静态高压气-液平衡釜中载入已知量的IL样品,当加入计量的CO₂时,持续搅拌到平衡。在纯CO₂蒸气相,通过已知加入的CO₂数量,就可以测定IL富相的组成。在平衡周期的末端,通过降压把CO₂从IL相中完全去除。用动态仪器进行同样操作,例如通过一个高压析出器来测定IL在CO₂相的溶度^[5]。Shiflett等^[21]采用重力微量天平测定了CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的气体溶度及扩散率。

Blanchard等^[5]在40、50、60℃,压力≤9.3 MPa条件下,测定了CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度。CO₂在IL富相的溶度随着压力的增加而急剧增加,在40℃、压力9.3 MPa条件下,溶度可达到0.72(摩尔分数)。通常认为,温度升高将导致气体在液体中的溶度降低。实验发现,随着温度的升高,CO₂在[*bmim*][*PF*₆]富相中的溶度降低。但是在该温度和压力范围内,温度对溶度的依赖程度相当小。此外,CO₂溶度很大程度上影响了IL的黏性。Kamps等^[8]在温度293~393 K(间隔20 K)、压力≤9.7 MPa条件下,测定了CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度。Kamps等报道的溶度结果与Blanchard等^[5]报道的溶度结果不一致。

在相似的实验条件下,实验报道的[*bmim*][*PF*₆]-CO₂高压气-液平衡数据存在较大的差异,这可能是由于少量的水溶解到IL样品中所造成的^[5]。Rubero等^[25]对咪唑ILs气-液界面进行研究发现,当IL是干性时,对于亲水性和厌水性ILs,阳离子都对咪唑环平行于表面具有导向作用。当加入水后,对于厌水性液体表面,阳离子对自身进行导向作用,而对于亲水性的液体没有影响。自从注意到水的影响之后,研究者在研究IL-CO₂溶度和平衡时,优先考虑使用在真空、室温下放置几天的经干燥并去除瓦斯的ILs。Karl Fischer在测定溶度数据前,分析计算了ILs干燥和去除瓦斯后的水含量^[5]。结果表明,对于研究中使用的多数IL,当IL放置于大气中时,吸收了双份质量的水,估计[*bmim*][*PF*₆]中的水分质量分数约0.15%。

目前已有许多关于[*bmim*][*PF*₆]-CO₂高压和低压溶度研究的报道,尽管CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的低压溶度数据一致,但是几个研究者对高压溶度数据存在较大的差异^[6,8,15,19-20]。其溶度差异可能归因于所使用的ILs纯度不同。

由于IL-CO₂体系行为不同于其他有机液体-CO₂体系,对详尽的IL-CO₂体系相图也进行了研究。Blanchard等^[22]发现IL与CO₂混合平衡后,具有两相不可混合区,3个浊点分别为1.31%、4.925%和7.15%(摩尔分数)。

McHugh等在高压直到310 MPa条件下,研究了[*bmim*][*PF*₆]-CO₂的相行为,发现2个明显有别的相。Blanchard等^[5]对此进行了补充工作,在宽的压力范围内,对[*bmim*][*PF*₆]-CO₂体系相行为定性。他们注意到即使在极高的压力下,相行为也存在一个大的可混合性间隙。在非常高的压力下,对于有机液体-CO₂体系而言,是不可能存在大的不可混合间隙的,2个明显区别的相的存在可解释为:在纯CO₂相增大高压密度,由于液相没有扩张,两相将不可能变成同样的,也达不到混合临界点。因此,IL-CO₂体系即使在非常高的压力下也能保持两相,尽管CO₂溶度是相当高的,混合后也永远不会变成一个单相。

Anthony等^[7]报道了不同气体(CO₂、乙烯、乙烷、甲烷、Ar、O₂、CO、H₂、N₂)在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度和亨利常数,其中CO₂的溶度最高,且和[*bmim*][*PF*₆]的相互作用最强。CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度数据和Blanchard等^[5]报道具有很好的一致性,尽管在这些实验中使用的技术不同。而且,Baltus等^[23]报道了Kamps等^[8]数据的亨利常数,与Anthony等^[7]获得的一致。

Aki等^[10]研究了CO₂在咪唑基ILs的高压相行为,并与当前文献中[*bmim*][*PF*₆]-CO₂体系的相行为和其他溶度数据进行了比较。在25℃、低压条件下,CO₂在[*bmim*][*PF*₆]的溶度结果与Anthony等^[7]和Kamps等^[8]的研究结果具有良好的一致性。在40℃、低压条件下,CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度数据与以前Kamps等^[8]、Blanchard等^[5]、Liu等^[19]的报道的数据有良好的一致性,但是高压条件下的差异较大。Aki等认为在其先前工作^[5]中,由于没有考虑到样品中的杂质和退化产品,才导致出现数据的差异。

在40℃、所有压力条件下,Aki等^[10]和Liu等^[19]报道的溶度数据具有良好的一致性。但是,Aki等^[10]和Kamps等^[8]报道的数据不一致。2个学者都同意在低压下的结果,但是在高压下具有明显的差异:在约4.3 MPa时,Aki等^[10]测定CO₂在[*bmim*][*PF*₆]中的溶度为0.43,但是同样条件下

Kamps 等^[8]报道的 CO₂ 溶度为 0.38。

Shariati 等^[15]比较了 [bmim][PF₆]-SCCO₂ 体系相行为与当前文献报道的数据的差异。在压力 ≤ 97 MPa, 测定了 CO₂ 在 [bmim][PF₆] 中的溶度。在 323.15 K, CO₂ 在 [bmim][PF₆] 溶度数据与 Blanchard 等^[5]、Anthony 等^[24]、Shariati 等^[15] 结果具有良好的一致性。在 333.15 K, 与 Blanchard 等^[6]、Kamps 等^[8]、Liu 等^[19] 的溶度数据进行了比较。尽管实验方法不完全相同, 在 333.15 K, Shariati 等^[13] 和 Kamps 等^[8] 之间的结果具有良好的一致性; Blanchard 等^[5] 和 Liu 等^[19] 的溶度数据结果与 Shariati 等^[15] 的数据具有很大的差异, 尤其是在高压时。Shariati 等^[15] 报道了三相液-液-气 (LLV) 平衡的存在, 同时也发现 CO₂ 在 [bmim][PF₆] 中溶度较高, 且烷基链长度和 CO₂ 溶度之间线性相关。

2.2 其他的 IL-CO₂ 体系

不同类型 ILs 的高压相行为类似于 [bmim][PF₆]。Blanchard 等^[5] 研究了 CO₂ 和 6 种不同的 ILs: [bmim][PF₆]、[C₈-mim][PF₆]、[C₈-mim][BF₄]、[bmim][NO₃]、[emim][EtSO₄]、[N-bupy][BF₄] 的高压相行为。在 40、50、60℃, 压力 ≤ 9.3 MPa 条件下, 研究了 CO₂ 在不同 ILs 中的溶度, 重点研究 CO₂ 和用不同的阳-阴离子结构的 ILs 之间的交互作用。CO₂ 在含有 [PF₆]⁻ 的 ILs 富相溶度最大, 之后的顺序是: [bmim][PF₆] 和 [C₈-mim][PF₆] > [C₈-mim][BF₄] > [N-bupy][BF₄] > [bmim][NO₃] > [emim][EtSO₄]^[5], CO₂ 在 [emim][EtSO₄] 中的溶度最低。

CO₂ 在 ILs 中的溶度随压力的增加而增加。但一定量的 CO₂ 溶解在液相时有明显变化, Blanchard 等^[6] 研究发现, 在 7 MPa 条件下, CO₂ 在 [emim][EtSO₄] 中的溶度是 0.36 (摩尔分数), [C₈-mim][PF₆] 是 0.63。尽管只是摩尔分数数据差异, 但是在 [bmim][PF₆]-CO₂ 体系中, CO₂ 在 IL 相溶度随着温度变化有轻微变化。由于几乎所有的 ILs 的相行为是类似的, 很容易推断出 SCCO₂ 不仅能从 [bmim][PF₆] 中回收溶质, 而且也从各种 ILs 中回收溶质。

为了解阴离子对 IL-CO₂ 体系相行为的影响, Blanchard 等^[5] 对具有同一阳离子的 2 对 ILs 进行了比较: [C₈mim][PF₆]-[C₈mim][BF₄] 和 [bmim][PF₆]-[bmim][NO₃]。在 40℃ 的 [C₈mim] 盐中, 把阴离子 [PF₆]⁻ 改变为 [BF₄]⁻, 导致 CO₂ 溶度约降低了 8%。CO₂ 在 [bmim][NO₃] 中的溶度约 25%, 小于

[bmim][PF₆]。实验和分子模拟研究发现, IL 的阴离子对 CO₂ 的溶度起决定作用, 阳离子起次要作用。Cadena 等^[20] 认为, 改变咪唑阳离子对 CO₂ 在 IL 中的溶度的影响相对较小。

[bmim][BF₄] 是应用最广泛的 ILs。Husson-Borg 等^[9] 在 303 ~ 343 K、大气压条件下, 研究了 CO₂ 在 [bmim][BF₄] 中的溶度, 并特别设计了针对具有黏性溶剂的 IL 平衡反应池。Kroon 等^[17] 研究了包括 [bmim][BF₄] 在内的不同 IL-超临界流体体系相行为, 并研究了 [bmim][PF₆]-CO₂ 二元体系的相行为, 在 278.47 ~ 368.22 K、CO₂ 摩尔分数为 10.22% 和 60.17% 时, 测定了其鼓泡点压力。他们发现在低压下 CO₂ 的溶度较高, 但压力升高后溶度急剧降低。对获得的 [bmim][BF₄]-CO₂ 与 [hmim][BF₄]-CO₂ 二元体系相行为数据进行分析, 研究烷基链长度对相行为的影响^[16], 结果表明, 大的烷基团导致鼓泡点压力降低。因此, CO₂ 在咪唑 IL 中具有较高的溶度, 从而与 [bmim][BF₄] 相比 CO₂ 更易溶于 [hmim][BF₄]。

Shariati 等^[12] 在 308.14 ~ 366.03 K、1.49 ~ 97.10 MPa 条件下, 研究了 [emim][PF₆]-CO₂ 二元体系相行为, 通过测定鼓泡点压力, 并与 [bmim][PF₆]-CO₂ 体系进行比较, 来了解烷基链长度对 CO₂ 溶度的影响。由于 [bmim][PF₆] 中的丁基大于 [emim][PF₆] 中的乙烷基, CO₂ 在 [bmim][PF₆] 中比在 [emim][PF₆] 中溶度更高。而且, 在 333.15 K 下, [emim][PF₆]-CO₂ 相行为类似于 [bmim][PF₆]-CO₂ 的相行为。

Aki 等^[10] 在 25、40、60℃, 压力 ≤ 15 MPa 条件下, 研究了 CO₂ 在 10 种不同的咪唑基 ILs 中的溶度。实验发现, 对于研究用的所有 ILs, CO₂ 在咪唑基 ILs 的溶度随着压力增加而增加、随着温度的升高而降低。此外他们还研究了不同阴离子 DCA、[NO₃]⁻、[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[TFO]⁻、[TF₂N]⁻、[methide]⁻ 对 CO₂ 溶度影响, 发现 CO₂ 的溶度强烈依赖选择的阴离子类型。Kazarian 等^[25] 用光谱研究发现, CO₂ 在 ILs 中的溶度依赖于阴离子类型。

CO₂ 在 [NO₃]⁻ 和 [DCA]⁻ 2 个非含氟阴离子 ILs 中的溶度较低; 含 [PF₆]⁻、[TFO]⁻、[TF₂N]⁻、[methide]⁻ 阴离子 ILs 的溶度最高。Aki 等^[10] 在 25、40、60℃ 条件下, 研究了 CO₂ 在 [bmim][TF₂N]⁻、[hmim][TF₂N]⁻、[omim][TF₂N]⁻ 中的溶度, 并研究了阳离子烷基链长度对其溶度的影响。研究发现, 在整个压力条件下, CO₂ 溶度随着烷基链长度的增加而提高, 并且压力

进一步升高时更加明显。该结论与之前 Shariati 和 Peters^[12-13]的研究结果一致。Blanchard 等^[5]报道了含有[PF₆]⁻的 ILs,当烷基链长度从丁基增加到辛基时,CO₂ 溶度也随之增加。随着烷基链长度的增加,咪唑基 ILs 的密度降低。较长烷基链的咪唑基 ILs 具有更多的空间体积,从而 CO₂ 溶度更大。因此,通过增加阳离子烷基链长度,可增加 CO₂ 在 IL 中的溶度。

Constantini 等^[16]为了研究阴离子对溶度的影响,研究了[hmim][BF₄]-SCCO₂ 二元混合体系的相行为,并与[hmim][PF₆]-SCCO₂ 二元体系的实验结果进行了对比。尽管二元体系相行为是类似的,但是 CO₂ 在[hmim][PF₆]⁻中的溶度仍高于[hmim][BF₄]⁻,这主要是由于 CO₂ 和[PF₆]⁻阴离子间具有较大的交互作用。

Gutkowski 等^[18]在压力为 0.1~100 MPa、温度为 303~363 K、CO₂ 摩尔分数为 0.10~0.75 的条件下,研究了[omim][BF₄]-CO₂ 二元体系的高压相行为,并与 Blanchard 等^[5]的结果进行了对比。尽管 2 个研究中 CO₂ 摩尔分数差异大于 0.6,但他们都提出在较高 CO₂ 摩尔分数情况下,当压力快速增加时,存在一个特殊的相行为^[18]。

当气体溶解在液相中,液相通常发生膨胀。随着 CO₂ 扩散,ILs 显示出轻微的膨胀,该行为不同于一般的离子液体-CO₂ 体系。事实上,CO₂ 在液体中扩散扩大了液体,并减少了溶剂浓度。但是,ILs 没有沿袭该趋势,归因于强烈的库仑力及 ILs 的离子性质。ILs 没有发生膨胀,受 IL 中离子间交互作用的影响很小。因此,IL-CO₂ 体系具有大的不可混合区并缺乏液相膨胀,与其他有机液体-CO₂ 体系具有极大的不同。Shariati 和 Peters^[11]研究了[emim][PF₆]-超临界三氟甲高压相行为。

2.3 IL 在 CO₂ 中的溶度

带有高压反应池的动力学仪器常用于检测

[bmim][PF₆]⁻在 CO₂ 富相的溶度^[6]。在 40℃ 和 13.79 MPa 条件下,通过加入 0.5866 mol 的 CO₂ 到 [bmim][PF₆]⁻中,测定了 [bmim][PF₆]⁻在 CO₂ 富相的溶度。UV-可见分析仪无法检测到吸收峰,表明 [bmim][PF₆]⁻在 CO₂ 相溶度少于 5×10⁻⁷。IL 在 CO₂ 相溶度极小有 2 个原因:IL 极低的蒸气压和 CO₂ 相在不能充分溶解在溶剂化物离子中。

尽管 IL 在 SCCO₂ 中的溶度是极低的甚至检测不到,在工业应用中,SCCO₂ 相可包含一些其他的组成如反应物、产品,都可以作为助溶剂明显增强 SC-CO₂ 溶解到 IL 中的能力。因此,在一些条件下,IL 溶解在 CO₂ 富相的数量不能被忽略。为避免交叉污染,必须了解 IL 在 SCCO₂/有机化合物的混合物中的溶度。Wu 等^[26]首次研究了有机化合物对 IL 在 CO₂ 相的溶度的影响。将 [bmim][PF₆]⁻在 SCCO₂ 中的溶度,与在 SCCO₂-乙醇、SCCO₂-丙酮、SCCO₂-N-正己烷混合物中的溶度进行了对比研究。早期研究结果表明,IL 在 SCCO₂ 中的溶度是极低的,但是通过加入乙醇和丙酮,IL 溶度急剧增加。随着 SCCO₂ 中有机化合物的摩尔分数超过 10%。添加乙醇和丙酮,可使 IL 溶度增强,这归因于 2 个化合物和 IL 之间强极性产生了强烈的交互作用。丙酮的极性比乙醇的强,IL 在 SCCO₂-丙酮体系的溶度比在 SCCO₂-乙醇体系的高;由于 N-正己烷是非极性物质,其对 IL 在 SCCO₂ 相的溶度的影响很有限。Wu 等^[27]认为助溶剂对于提高 ILs ([bmim][PF₆]⁻和 [bmim][BF₄]⁻) 在 SCCO₂ 中溶度的能力顺序为:乙腈>丙酮>甲醇>乙醇>N-正己烷。助溶剂偶极矩的顺序与该顺序一样。以上结果表明,有机化合物的极性对溶度起决定作用。Wu 等强调,如果体系包含足够多的极性有机化合物,在一定的浓度条件下,IL 溶解在 SCCO₂ 富相的数量是重要的。Blanchard 等^[5]、Wu 等^[26-27]研究的有关体系组成、实验条件和基本结果详见表 2。

表 2 IL 在 CO₂ 中的溶度

体系	温度/℃	压力/MPa	结果	参考文献
[bmim][PF ₆]-CO ₂	40	13.79	[bmim][PF ₆] ⁻ 在 SCCO ₂ 中溶度是极低的,SCCO ₂ 常用于回收溶解在 IL 中的溶质,没有任何交叉污染	[6]
[bmim][PF ₆]-CO ₂	40,55	12~15	通过加入丙酮和乙醇,IL 在 SCCO ₂ 相的溶度增强	[26]
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -乙醇				
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -丙酮		15		
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -正己烷				

续表

体系	温度/℃	压力/MPa	结果	参考文献
[bmim][PF ₆]-CO ₂	40		通过加入有机助溶剂, IL 在 SCCO ₂ 相的溶度可明显增强	[27]
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -乙腈				
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -甲醇				
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -乙醇-正己烷				
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -丙酮-正己烷				
[bmim][PF ₆]-CO ₂ -乙醇-丙酮				
[bmim][BF ₄]-CO ₂				
[bmim][BF ₄]-CO ₂ -乙醇				

Liu 等^[19]在不同的条件下,对 IL-CO₂-甲醇体系的相行为和混合物黏度进行了研究。Zhang 等^[28]对 IL-CO₂-水体系的相行为进行了研究;之后,在 313.15 K、宽的压力范围内,该团队对 [bmim][PF₆]-CO₂-丙酮体系的相行为进行了研究。Zhang 等^[29]研究了不同相组分之间的分配系数,发现随着压力增加,CO₂ 分配系数降低,但丙酮分配系数随着压力增加而增加。

2.4 IL-CO₂ 分子水平的交互作用

Kazarian 等^[30]认为 CO₂ 和 [bmim][PF₆] 及 [bmim][BF₄] 中的阴离子形成了弱 Lewis 酸-碱复合物,并且与 [bmim][BF₄] 的交互作用更强。与 PF₆⁻ 相比而言,CO₂ 与 BF₄⁻ 结合得到的 Lewis 碱更强。此外,随着阴离子尺寸的增加,交互作用力有所降低。但是,各种研究结果表明,CO₂ 在 [bmim][PF₆] 中溶度要高于 [bmim][BF₄]。因此,交互作用力不是决定 CO₂ 在 ILs 中的溶度的唯一因素。他们认为,IL 中的自由体积起到一定的作用^[31]。阳-阴离子交互作用力在 IL 的影响下,阴离子内部较弱的交互作用将导致获得更多的自由体积。

Kazarian 等^[25]通过 ATR-IR 光谱研究证明,高压 CO₂ 降低了 ILs 的熔化温度,并研究了 CO₂ 压力对 [hmim][PF₆] 相行为的影响,结果表明在 7 MPa 下,CO₂ 将 IL 的熔点从 75℃ 降至 50℃。该结果是由于在阴离子和 CO₂ 之间受到弱的 Lewis 酸-碱交互作用的影响,P-F 键垂直于 O=C=O 轴,由此降低了而不是增强了 P-F 键和阳离子之间作用力,CO₂ 在 IL 中扰乱了阳离子-阴离子和 tail-tail 交互作用,在降低熔点的机制中不仅是作为杂质而存在。

2.5 ILs-SCCO₂ 萃取应用

研究者发现利用 SCCO₂ 可从 ILs 中萃取出非挥发性有机化合物,且污染小。Blanchard 等^[22]合成了在水和氧气存在条件下稳定的 [bmim][PF₆]。选用具有代表性的化合物萘,他们不仅研究了 [bmim]

[PF₆] 和 CO₂ 的相行为,同样也研究了萘、[bmim][PF₆]-CO₂-萘三元体系。结果表明,CO₂ 富相没有受到明显污染。并证明了 CO₂ 在 [bmim][PF₆] 中具有较高的溶度(在 8 MPa 压力时摩尔分数达到 0.6)。在采用 CO₂ 萃取 IL 后,在 13.8 MPa、40℃ 条件下,在析出物中没有检测到 [bmim][PF₆],表明其溶度(摩尔分数)低于 10⁻⁵。与该结果相反,CO₂ 和传统有机溶剂混合后导致明显的液体在 CO₂ 相的溶度。摩尔分数为 0.12 的萘混入 [bmim][PF₆] 中,在 13.8 MPa 和 40℃,用 CO₂ 萃取,回收率可达 94%~96%。

在 22℃、98 kPa 的室温条件下,也可以测定有机物在 [bmim][PF₆] 中的溶度^[6]。在封闭容器内搅拌 IL-溶质混合物,可避免空气和水蒸气的污染。研究结果表明,有机物分子内交互作用力具有较大的偶极矩,例如,通常显示为完全混溶或者在 [bmim][PF₆] 中的溶度很高。除苯酚以外,固体有机溶质的溶度低于液体有机物的溶度。溶度测定结果表明,等摩尔质量和极性的非芳香类化合物在 [bmim][PF₆] 中的溶度要低于芳香类化合物。

对于热敏感或非挥发性物质,采用 SCCO₂ 从 IL 中回收产品是一个很好的可选择方法。高沸点溶质也可以用 SCCO₂ 从 IL 中回收。Blanchard 等^[6]研究了从 [bmim][PF₆] 中萃取高沸点(230℃)有机液体 1,4-丁二醇,与其他液体溶质相比,该高沸点溶质具有同样的溶度和萃取能力。因此,SCFE 技术适合于从 ILs 中回收各类化合物。

Scurto 等^[32]证明了在 SCCO₂ 存在条件下,甲醇和 [C₄mim][PF₆] 能形成三相。尽管在 IL 中原始溶液很稀,SCCO₂ 在 IL 中形成一个额外液相——富相。此外,他们^[33]在 293 K、CO₂ 压力为 4.9 MPa 的条件下,证明了从水溶液通过应用 SCCO₂ 分离厌水性和亲水性咪唑基 ILs 是可能的,并从 IL-饱和水溶液中分离出 [bmim][PF₆]。

用 SCCO₂ 从 IL 回收有机化合物的体系组分、实验条件、主要结果和相关参考见表 3。

表3 用SCCO₂从IL回收有机化合物

体系	溶质	温度/℃	压力/MPa	结果	参考文献
[bmim][PF ₆]-CO ₂	萘	25~40	≤40	CO ₂ 在[bmim][PF ₆]中具有较高的溶度。两相不能完全混溶。CO ₂ 可用于从IL萃取萘、模型溶质	[22]
[bmim][PF ₆]-CO ₂	苯、氯苯、苯酚、苯甲醚、苯胺、乙酰苯、安息香酸、苯甲酸甲酯、苯甲酰胺、苯甲醛、正己烷、环己胺、1,4-丁二醇	40	13.8	CO ₂ 能从IL萃取多种有机溶质。采用CO ₂ 消除了在产品回收中的IL污染,所有的有机溶质回收率大于95%。分子内交互作用力对有机溶质和[bmim][PF ₆]在IL中的溶度有影响,但这些交互作用力不能限制回收的程度	[5]

2.6 IL-SCCO₂体系其他应用

Keskin等^[34]论述了ILs在许多工业领域应用的潜在优势,如催化反应、液-液萃取、气体分离等。在意识到IL-SCCO₂体系及其优点之后,众多学者都开始对IL-CO₂二元体系进行研究:不发生任何交叉污染的情况下,利用SCCO₂从IL中萃取溶质^[5,22]。采用SCCO₂从ILs分离有机溶剂^[32]、利用CO₂从水溶液分离厌水性和亲水性咪唑基ILs,过去一直都是IL-SCCO₂体系重要的应用领域。

最近,在室温条件下,利用ILs来溶解土壤污染物,再利用SCCO₂萃取回收这些污染物,最终达到清洗污染土壤的目的^[35]。通常选用萘作为土壤污染物的模型代表,[bmim][PF₆]作为IL。实验结果表明,利用[bmim][PF₆]可以清洗土壤污染物中的萘,土壤中萘残留量低于可允许的污染限制。该研究是首次在文献中报道研究的土壤/模型-污染物/IL/SCCO₂体系。

3 结语

(1)IL-SCCO₂两相体系具有价格低、无毒、不燃、可再生、易与生成物分离等诸多优点,且反应与分离可以实现一体化,节约能量,作为一种绿色的介质,在化学反应和萃取分离方面有着广阔的应用前景。

(2)近年来,对IL-SCCO₂两相体系的研究备受关注,但其仍存在一些缺点:反应中需要使用耐高压设备,且ILs的物理性质、化学性质和毒理数据还不完善。目前研究者正在朝这方面努力,期望研究出真正“绿色”的ILs。此外,ILs的成本问题在很大程度上抑制了ILs在许多商业中的应用,希望在今后

的研究工作中更加注重考虑ILs成本/利润的经济性。

(3)目前,对IL-SCCO₂与其他物质共存时两相体系的相态和热力学性质的研究相对较少,这将制约该体系的进一步应用,也是值得深入研究的一个方面。有些气体,如氢气、氧气、CO等在IL中的溶解度很小,可能影响IL-SCCO₂两相体系中均相反应的速度。此外,研究新型功能型IL或在IL中加入助溶剂来调整离子液体与不同反应物的溶解性,也将是研究的重点之一。

参考文献

- [1] Short P L. Out of the ivory tower and into the chat rooms: Are we giving in too much to technology? [J]. Chem Eng News, 2006, 84: 15 - 21.
- [2] Seda K, Defne K T. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications[J]. J of Supercritical Fluids, 2007, 43(1): 150 - 180.
- [3] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction[J]. Chem Commun, 1998(16): 1765 - 1766.
- [4] Zhao H, Xia S, Ma P. Use of ionic liquids as green solvents for extractions[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2005, 80: 1089 - 1096.
- [5] Blanchard L A, Gu Z, Brennecke J F. High pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(12): 2437 - 2444.
- [6] Blanchard L A, Brennecke J F. Recovery of organic products from ionic liquids using supercritical carbon dioxide[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(1): 287 - 292.
- [7] 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.
- [8] Kamps A P S, Tuma D, Xia J, et al. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆][J]. J Chem Eng Data, 2003, 48(3): 746 - 749.
- [9] Husson-Borg P, Majer V, Gomes M F C. Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function

- of temperature and at pressures close to atmospheric pressure [J]. *J Chem Eng Data*, 2003, 48(3): 480 – 485.
- [10] Aki S N V K, Mellein B R, Saurer E M, *et al.* High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(52): 20355 – 20365.
- [11] Shariati A, Peters C J. High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Measurements and modeling of the binary system fluorform + 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *J Supercrit Fluids*, 2003, 25(2): 109 – 117.
- [12] Shariati A, Peters C J. High pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide + 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *J Supercrit Fluids*, 2004, 29(1): 43 – 48.
- [13] Shariati A, Peters C J. High pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Part II I. The binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *J Supercrit Fluids*, 2004, 30(2): 139 – 144.
- [14] Kim Y S, Choi W Y, Jang J H, *et al.* Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 228/229: 439 – 445.
- [15] Shariati A, Peters C J. High pressure phase equilibria of systems with ionic liquids [J]. *J Supercrit Fluids*, 2005, 34(2): 171 – 176.
- [16] Constantini M, Toussaint V A, Shariati A, *et al.* High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Part IV. Binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *J Chem Eng Data*, 2005, 50(1): 52 – 55.
- [17] Kroon M C, Shariati A, Costantini M, *et al.* High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Part V. The binary system carbon dioxide + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *J Chem Eng Data*, 2005, 50(1): 173 – 176.
- [18] Gutkowski K I, Shariati A, Peters C J. High-pressure phase behavior of the binary ionic liquid system 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + carbon dioxide [J]. *J Supercrit Fluids*, 2006, 39(2): 187 – 191.
- [19] Liu Z M, Wu W Z, Han B X, *et al.* Study on the phase behaviors, viscosities, and thermo dynamic properties of CO₂[C₄mim][PF₆] methanol system at elevated pressures [J]. *Chem Eur J*, 2003, 9(16): 3897 – 3903.
- [20] 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.
- [21] Shiflett M B, Yokozeki A. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 44: 4453 – 4464.
- [22] Blanchard L, Hancu A D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquid and carbon dioxide [J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28 – 29.
- [23] Baltus R E, Culbertson B H, Dai S, *et al.* Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with aquartz crystal microbalance [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(2): 721 – 727.
- [24] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F, *et al.* Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(44): 10942 – 10949.
- [25] Kazarian S G, Sakellarios N, Gordon C M. High pressure CO₂-induced reduction of the melting temperature of ionic liquids [J]. *Chem Commun*, 2002, 12: 1314 – 1315.
- [26] Wu W, Zhang J, Han B, *et al.* Solubility of room-temperature ionic liquid in supercritical CO₂ with and without organic compounds [J]. *Chem Commun*, 2003, 12: 1412 – 1413.
- [27] Wu W, Li W, Han B, *et al.* Effect of organic cosolvents on the solubility of ionic liquids in SCCO₂ [J]. *J Chem Eng Data*, 2004, 49(6): 1597 – 1601.
- [28] Zhang Z F, Wu W Z, Gao H X, *et al.* Triphase behavior of ionic liquid-water-CO₂ system at elevated pressures [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 5051 – 5055.
- [29] Zhang Z F, Wu W Z, Wang B, *et al.* High-pressure phase behavior of CO₂/acetone/ionic liquid system [J]. *J Supercrit Fluids*, 2007, 40(1): 1 – 6.
- [30] Kazarian S G, Briscoe B J. Combining ionic liquids and supercritical fluids: In situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures [J]. *Chem Commun*, 2000, 20: 2047 – 2048.
- [31] Gu Z. Environmentally-benign ionic liquid/CO₂ biphasic system for separations and reactions [M] // Welton T. Proceedings of 5th international symposium on supercritical fluids. Atlanta: Blanchard L A & Hancu D, 2000: 567 – 575.
- [32] 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.
- [33] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water [J]. *Chem Commun*, 2003, 5: 572 – 573.
- [34] Keskin S. Cleaning of contaminated soils using ILs and supercritical carbon dioxide [D]. Istanbul: Bogazici University, 2006.
- [35] Brennecke J F, Maginn E J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing [J]. *AIChE J*, 2001, 47: 2384 – 2388. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)