

CO₂ 捕集分离的功能离子液体及材料研究进展*

曾少娟 孙雪琦 白银鸽 白璐 郑爽
张香平 张锁江*

(中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室 离子液体清洁过程北京市重点实验室 北京 100190)

摘要 CO₂ 排放是一个严峻的全球性问题, 要实现我国双碳战略目标, CO₂ 捕集技术不可或缺. 离子液体作为一类新型分离介质, 因其特有的低挥发性、良好的气体溶解性和结构可设计性等优势, 在 CO₂ 捕集分离领域备受关注. 重点讨论了近五年来所报道的氨基和非氨基功能离子液体、离子液体复配溶剂、离子液体杂化吸附和膜材料在 CO₂ 捕集分离方面的研究进展, 总结了氨基、电负性等功能位点对 CO₂ 分离性能及机理的影响规律, 以及功能离子液体在复配溶剂、吸附和膜材料中发挥的作用, 并对离子液体法 CO₂ 捕集技术的未来发展方向和前景提出了展望.

关键词 离子液体; CO₂ 捕集; 吸收; 吸附; 膜分离

Research Progress of CO₂ Capture and Separation by Functionalized Ionic Liquids and Materials*

Zeng, Shaojuan Sun, Xueqi Bai, Yingge Bai, Lu Zheng, Shuang
Zhang, Xiangping Zhang, Suojian*

(Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract CO₂ emission is a serious global problem. CO₂ capture technology is indispensable to achieve the strategic goals of carbon peaking and carbon neutrality in China. Ionic liquids as new media have attracted much attention in the field of CO₂ capture and separation due to their unique advantages of low volatility, good gas solubility and structure designability. This review focuses on research progresses of amino and non-amino functionalized ionic liquids, ionic liquid hybrid solvents, ionic liquid modified adsorbents and membranes for CO₂ capture and separation reported in the past five years. The influence of amino groups and electronegative functional sites on CO₂ separation performance and mechanism, and the role of functionalized ionic liquids in hybrid solvents, adsorbents and membranes were summarized. Finally, the future development direction and prospect of ionic liquid-based CO₂ capture technologies were also proposed.

Keywords ionic liquids; CO₂ capture; absorption; adsorption; membrane separation

1 引言

二氧化碳(CO₂)大量排放引发的严重气候问题已受到世界各国的广泛关注, CO₂ 减排已成为全球面临的巨大挑战. 美国、欧盟、日本等国家设立了多项重大研究计划持续支持碳减排研究, 并提出 2050 年碳中和的目标. 我国 CO₂ 年排放总量居世界首位, 习近平总书记在联合国生物多样性峰会上也郑重宣布“中国 CO₂ 排放力争于 2030 年前达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和”. CO₂ 捕集技术是我国碳中和目标实现不可或缺的中长期技术.

众多 CO₂ 捕集分离方法中, 醇胺溶液吸收法是应用

最为广泛和成熟的技术, 主要利用伯、仲或叔氨等碱性基团与 CO₂ 的强化学作用实现 CO₂ 高效捕集, 但同时也存在再生能耗高、吸收剂损失严重的问题, 导致 CO₂ 捕集技术成本大幅增加, 极大制约了大规模推广应用. 因此, 高效、低能耗和低成本的 CO₂ 捕集分离新技术成为发展趋势和研究热点. 离子液体具有酸碱极性可调、阴阳离子协同、氢键-静电-离子簇耦合、结构可设计等特点, 在 CO₂ 捕集分离方面展现出很好的应用潜力^[1]. 离子液体高的内聚能赋予其极低挥发性, 可从源头上消除吸收剂挥发带来的污染和损耗; 同时离子液体无汽化热、比热容低, 可降低解吸能耗^[2]; 更重要的是不同阴阳离子组合、特定结构设计可定向调控离子液体酸碱性、

*Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: sjzhang@ipe.ac.cn

Received March 3, 2023; published April 26, 2023.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2022YFB4101701), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22122814, 21890764) and the Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (No. 2018064).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(No. 2022YFB4101701)、国家自然科学基金(Nos. 22122814, 21890764)和中国科学院青年创新促进会(No. 2018064)资助.

及其与 CO₂ 间氢键、化学等作用, 可精准识别 CO₂ 分子, 实现高效高选择性分离^[3].

自 1999 年 Blanchard 等^[4]首次在 Nature 报道常规离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆])具有较高的 CO₂ 溶解度后, 离子液体捕集分离 CO₂ 研究受到了广泛关注. 研究表明, 常规离子液体主要通过阴阳离子与 CO₂ 间的静电力、范德华力、氢键等物理作用吸收 CO₂, 所以低压条件下 CO₂ 吸收容量十分有限. 为了提高 CO₂ 吸收性能, 基于阴阳离子上氨基与 CO₂ 间的不同化学作用: 阳离子上氨基与 CO₂ 以 2:1 物质的量比反应生成氨基甲酸盐; 阴离子上氨基与 CO₂ 以 1:1 化学计量比反应生成氨基甲酸盐^[5], 系列单氨基、双氨基、氨基酸类等功能离子液体相继开发. 为了提高 CO₂ 吸收量的同时降低解吸能耗, 在阴离子上引入 N 或 O 等活性位点, 唑类、苯酚类、羟基吡啶类等弱碱性非氨基功能离子液体也被设计合成, 突破了等物质的量 CO₂ 吸收. 如王从敏团队^[6]基于吡啶环上 N 原子和酚羟基上的 O 原子与 CO₂ 间的多位点协同作用, 羟基吡啶离子液体三己基十四烷基季磷 2-羟基吡啶盐([P₆₆₆₁₄][2-Op])对 CO₂ 吸收量达 1.58 mol CO₂/mol IL. 王键吉团队^[7]通过阴离子结构预组织, 设计合成了具有 3 个活性位点的酰亚胺类离子液体三丁基乙基季磷琥珀酰亚胺盐([P₄₄₄₂][Suc]), 常温常压下在质量分数为 10% 的 CO₂ 浓度下吸收量也可达 1.65 mol CO₂/mol IL. 然而离子液体的功能化也衍生出新的问题: 离子液体自身粘度较高, 如目前报道最高 CO₂ 容量的[P₄₄₄₂][Suc]粘度为 998 mPa·s (20 °C); 或吸收过程中离子液体-CO₂ 体系形成复杂的氢键网络结构导致粘度剧增, 如氨基酸类离子液体粘度 300~900 mPa·s (25 °C), 吸收 CO₂ 后粘度呈指数增长至 17000~100000 mPa·s, 严重影响其传质效果, 限制了在吸收分离中应用. 为了解决上述问题, 将功能离子液体与有机溶剂、水等结合形成低粘度离子液体复配溶剂, 或与多孔材料、聚合物结合设计出离子液体吸附材料和膜材料, 不仅可有效避免直接吸收粘度增加的问题, 还可发挥吸附/膜材料结构可调优势, 强化 CO₂ 精准分离.

本综述以离子液体为核心, 重点总结和评述了近五年来功能离子液体、离子液体复配溶剂、离子液体修饰的吸附材料和膜材料在 CO₂ 捕集分离方面的研究进展, 并对该领域未来发展方向提出了展望.

2 功能离子液体捕集分离 CO₂ 研究

工业上应用较为广泛的 CO₂ 吸收剂主要为醇胺溶液, 主要利用醇胺中碱性氨基与 CO₂ 间的强化学作用实现 CO₂ 捕集. 借助这一思想, 在离子液体中引入碱性基团通过化学作用来实现 CO₂ 高效吸收, 开发了系列功能离子液体, 主要包括氨基(单氨基、双氨基和多氨基)和非氨基两大类, 总结的典型阴阳离子结构如图 1.

2.1 氨基功能离子液体 CO₂ 捕集

2.1.1 阳离子氨基功能化

2001 年, Bates 等^[8]将氨基引入咪唑阳离子中, 设计合成了单氨基功能离子液体 1-(1-氨基丙基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐([NH₂p-bim][BF₄]). 在 22 °C 和 0.10 MPa 下, 该离子液体对 CO₂ 吸收量接近 0.50 mol CO₂/mol IL (CO₂ 质量分数为 7.40%), 远超过常规离子液体的吸收性能. 通过红外和核磁表征结果提出了离子液体与 CO₂ 之间可能的反应机理(图 2), 认为该离子液体阳离子上氨基与 CO₂ 以 2:1 物质的量比发生化学反应生成氨基甲酸盐, 且通过加热或减压方式将 CO₂ 解吸出来, 展现了较好循环可逆性.

基于此思路, Lashani-zadehgan 等^[9]也将氨基引入阳离子, 合成了单氨基离子液体 3-氨基-1-丁基咪唑双三氟甲基磺酰基亚胺([Amim][Tf₂N]). 从 CO₂ 吸收等温线分析发现, 吸收过程中存在物理和化学吸收, 其中低压(≤0.11 MPa)下[Amim][Tf₂N]表现出明显化学吸收, 而在较高压力(0.11~0.80 MPa)下主要是物理吸收. 所以在 35 °C 条件下[Amim][Tf₂N]对 CO₂ 质量吸收量较常规离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰基亚胺([Bmim][Tf₂N])分别提高 7.8 倍(0.11 MPa)和 3.5 倍(0.80 MPa), 且在 105 °C 和真空条件下可实现再生. 基于氨基与 CO₂ 间的化学作用, Pan 等^[10]研究了单氨基阳离子功能离子液体 1-氨基-3-咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺([APmim][Tf₂N])对含低浓度 CO₂ 模拟烟气的吸收性能. 结果发现, 当模拟烟气中 CO₂ 浓度为 33.7% (体积分数)[其余 4.5% (体积分数) O₂, 61.8% (体积分数) N₂]时, 30 °C 下[APmim][Tf₂N]对 CO₂ 吸收量为 0.038 mol CO₂/mol IL, 仅为纯 CO₂ 气体吸收量的 12.8%, 表明低浓度 CO₂ 条件下单氨基离子液体对 CO₂ 的捕集优势并不明显. Wu 等^[11]以双叔氨化合物和有机羧酸反应合成了叔氨基功能离子液体. 为了解决纯离子液体体系高粘度的问题, 研究了叔氨基离子液体水溶液对 H₂S 和 CO₂ 吸收性能及机理. 在 25 °C 和 0.10 MPa 下, 随着水含量从 40% (质量分数)增加到 70% (质量分数), 双(2-二甲氨基乙基)醚醋酸盐([BDMAEE][Ac])水溶液对 CO₂ 溶解度从 0.926 降至 0.430 mol CO₂/mol IL, 而 H₂S 溶解度变化不大, 所以导致 H₂S/CO₂ 选择性略有增加. 其原因是水的引入会促进叔氨基团与 CO₂ 的反应, 而对 H₂S 吸收无明显影响(图 3), 因此可通过调节水或离子液体含量实现 H₂S 和 CO₂ 选择性分离.

为了进一步提高 CO₂ 吸收性能, 在阳离子上引入两个或多个氨基功能结构形成新型氨基离子液体逐渐成为研究热点. Zhang 等^[12]设计合成了双氨基阳离子的咪唑类离子液体 1,3-双(2-乙氨基)-2-甲基咪唑溴盐. 由于该离子液体粘度极大, 在 30 °C 时为 71.25 Pa·s, 因此采用该离子液体水溶液来吸收 CO₂. 在 30 °C 和 0.10 MPa 条件下, 10% (质量分数)离子液体水溶液吸收量达到 1.05

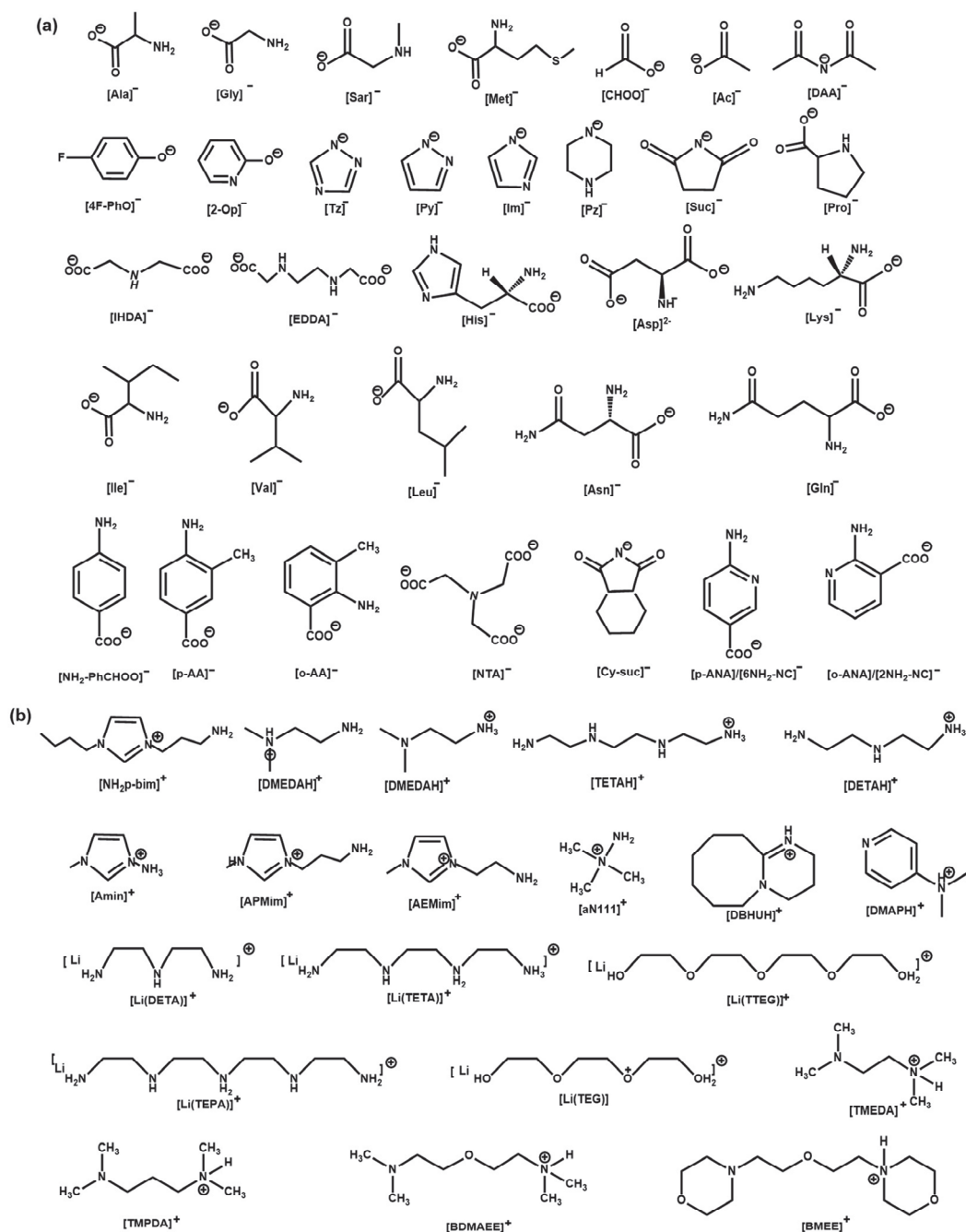


图1 用于CO₂捕集的代表性功能阴离子(a)和阳离子(b)结构

Figure 1 The structures of functionalized anions (a) and cations (b) for CO₂ capture

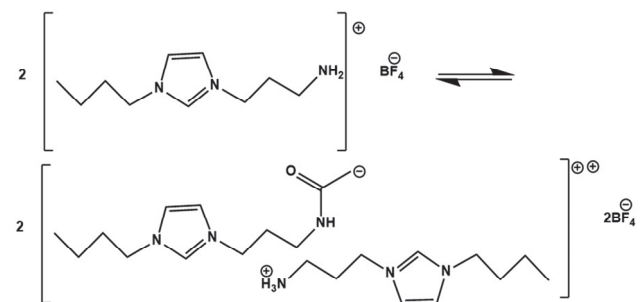


图2 [NH₂p-bim][BF₄]与CO₂的反应机理^[8]

Figure 2 Proposed reaction mechanism of CO₂ with [NH₂p-bim][BF₄]^[8]

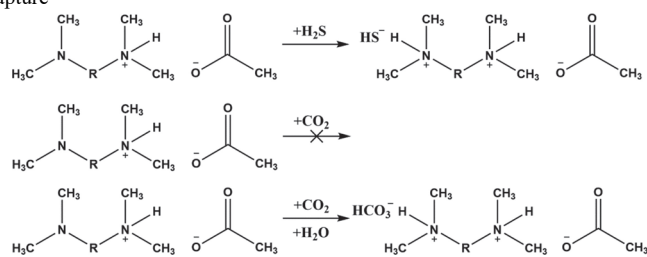


图3 H₂S和CO₂与叔氨基功能离子液体的反应机理^[11]

Figure 3 Reaction mechanisms of H₂S and CO₂ with tertiary-amine functionalized ionic liquids^[11]

mol CO₂/mol IL. 通过光谱表征和量化计算研究了吸收机理, 认为该离子液体的伯氨基首先与CO₂反应生成

了 NHCOOH ; 随后 NHCOOH 又与另一个氨基发生酸碱反应, 每个氨基与 CO_2 反应遵从 2 : 1 的吸收机理。

Simons 等^[13]以二甲基乙二胺和二甲基丙二胺为原料与羧酸通过一步反应, 合成了 2 种双氨阳离子的质子离子液体二甲基乙二胺甲酸盐([DMEDAH][formate])和二甲基丙二胺乙酸盐([DMPDAH][acetate])。结果表明, 在 25 °C 和 0.10 MPa 下, [DMEDAH][formate] 和 [DMPDAH][acetate] 对 CO_2 吸收量分别是 0.118 和 0.156 g CO_2 /g IL, 与工业 30% (质量分数) 乙醇胺(MEA)吸收剂(0.131 g CO_2 /g absorbent)相当, 但该类双氨基质子离子液体对 CO_2 解吸焓较低, 为 $-40 \sim -50$ kJ/mol, 明显低于 30% (质量分数) MEA 解吸焓(-85 kJ/mol), 可实现温和条件如 40 °C 下解吸, 再生能耗较低。量化计算和光谱表征分析表明, 吸收过程中阳离子上伯胺会与 CO_2 反应形成氨基甲酸盐(图 4), 且弱酸性的甲酸或乙酸阴离子会提供一个额外质子受体位点, 所以该类离子液体对 CO_2 吸收量超过 0.50 mol CO_2 /mol IL。

Wang 等^[14]采用廉价易得的聚胺化合物与锂盐为原料, 通过锂离子与聚胺之间的多位点配位作用, 一步合

成了高稳定性的新型多氨基离子液体。与二乙烯三胺(DETA)及三乙烯四胺(TETA)相比, 多氨基功能离子液体双三氟甲烷磺酸二乙烯三胺锂盐([Li(DETA)][Tf₂N])和双三氟甲烷磺酸二乙烯三胺锂盐([Li(TETA)][Tf₂N])的热分解温度可提高 150 °C 以上, 但由于这些离子液体在 CO_2 吸收过程中会形成凝胶甚至固体, 所以导致在 80 °C 和 CO_2 浓度为 10% (体积分数) 条件下, [Li(DETA)][Tf₂N] 和 [Li(TEPA)][Tf₂N] 对 CO_2 吸收量分别仅为 0.70 和 0.72 mol CO_2 /mol IL。为了减小吸收过程中粘度增加对 CO_2 吸收性能影响, 选取了低粘度且高温稳定的双三氟甲烷磺酸三甘醇锂盐[Li(TEG)][Tf₂N] 和双三氟甲烷磺酸三缩四乙二醇锂盐[Li(TTEG)][Tf₂N] 作为降粘物理溶剂, 进一步制备了多氨基混合离子液体体系, 在相同温度和 CO_2 浓度条件下展现较好的 CO_2 吸收性能和循环性。其中 [Li(TEPA)][Tf₂N]/[Li(TEG)][Tf₂N] (质量比 1 : 2) 体系对 CO_2 吸收量可达 1.95 mol CO_2 /mol absorbent。Upadhyayula 等^[15]设计合成了以三乙烯四胺为阳离子, 氮杂环化合物为阴离子的多氨基离子液体, 由于这类多氨基离子液体在 CO_2 吸收过程中粘度增加

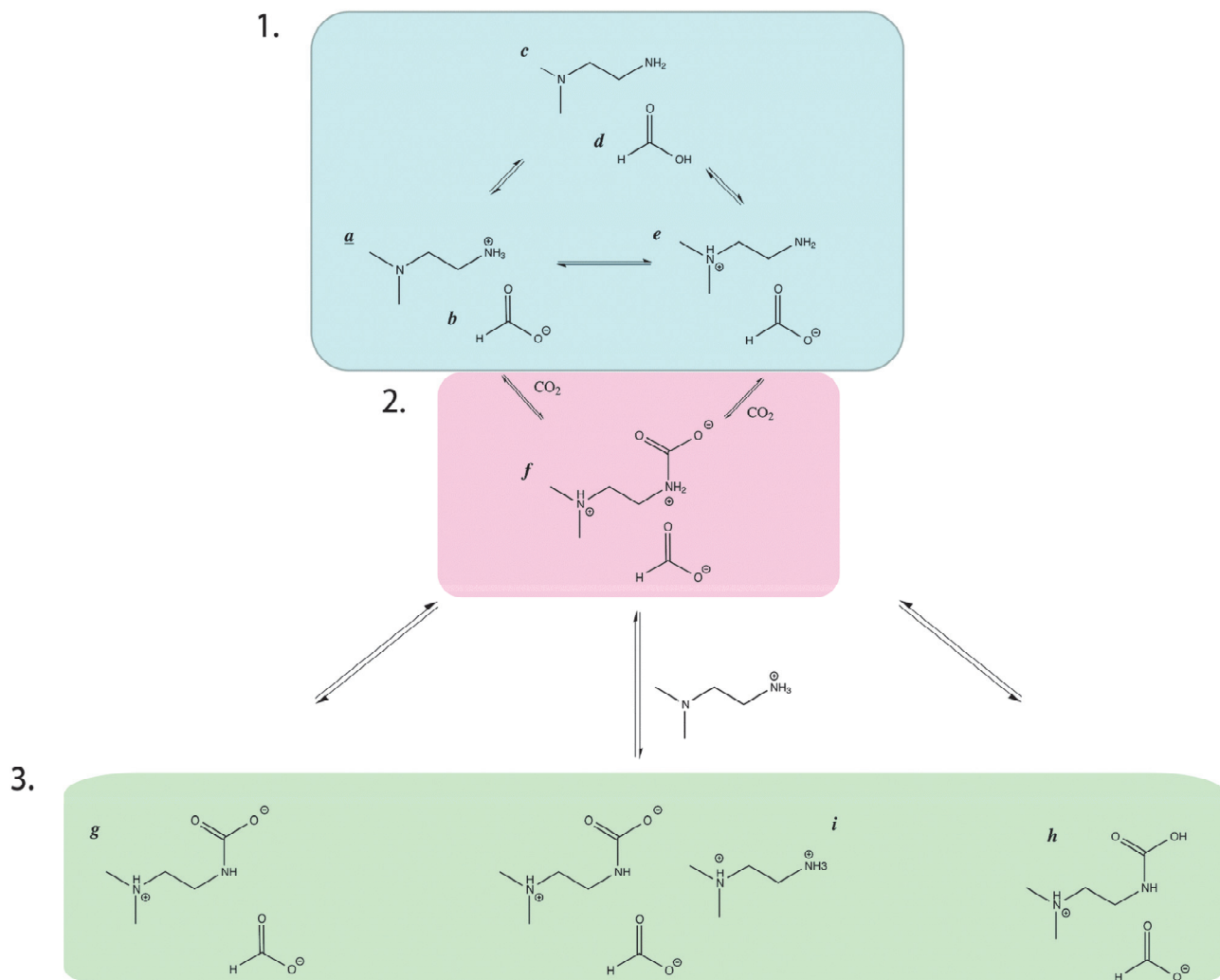


图 4 [DMEDAH][formate]与 CO_2 可能反应路径^[13]

Figure 4 Possible reaction pathways between [DMEDAH][formate] and CO_2 ^[13]

影响 CO₂ 吸收, 所以采用离子液体水溶液研究了 CO₂ 吸收性能. 在 27 °C 和 0.10 MPa 下, 三乙烯四胺吡啶盐([TETAH][Pz])、三乙烯四胺咪唑盐([TETAH][Im])、三乙烯四胺吡啶盐([TETAH][Py])和三乙烯四胺三氮唑盐([TETAH][Tz])四种离子液体水溶液(离子液体浓度 0.50 mol/L)对 CO₂ 吸收量分别为 2.05、1.81、1.73 和 1.50 mol CO₂/mol IL, 吸收-解吸循环效率为 90%~95%. 其中 [TETAH][Pz] 水溶液展现最高 CO₂ 吸收性能, 其原因主要是该离子液体中阴阳离子在含水条件下与 CO₂ 生成了氨基甲酸盐和碳酸氢盐, 且氨基甲酸盐含量更高, 同时水的加入显著降低了该体系空间位阻.

2.1.2 阴离子氨基功能化

为突破阳离子氨基与 CO₂ 之间反应受限于化学计量比 2 : 1 的问题, Brennecke 等^[16]将氨基引入阴离子使其功能化, 合成了两种高吸收容量的氨基酸类离子液体三己基十四烷基季磷脯氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Pro])和三己基十四烷基季磷蛋氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Met]). 在常温常压下这两种离子液体对 CO₂ 吸收量高达 0.90 mol CO₂/mol IL, 实现等物质的量 CO₂ 吸收. 量化计算结果表明, 阳离子上氨基与 CO₂ 有利于生成氨基甲酸盐, 而阴离子上氨基与 CO₂ 作用会形成氨基甲酸(图 5), 氨基甲酸上活性氢与羧酸根形成较为稳定的氢键阻止了氨基甲酸去质子化, 所以无法发生质子转移生成氨基甲酸盐. 红外谱图也进一步证实这一结果, 吸收 CO₂ 后 [P₆₆₆₁₄][Pro] 中对应的 3290 cm⁻¹ 处 N—H 伸缩振动峰消失, 但在 1689 cm⁻¹ 出现了归属于 [Pro]⁻ 与 CO₂ 形成的 COOH 新峰.

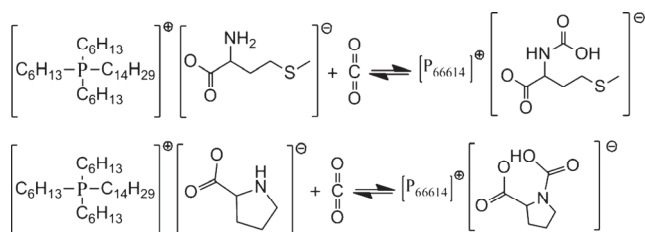


图 5 CO₂ 与 [P₆₆₆₁₄][Met] (上) 和 [P₆₆₆₁₄][Pro] (下) 的反应示意图^[16]
Figure 5 Reaction diagram of CO₂ with [P₆₆₆₁₄][Met] (top) and [P₆₆₆₁₄][Pro] (bottom)^[16]

Brennecke 等^[17]进一步合成六种氨基酸类离子液体, 包括三己基十四烷基季磷甘氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Gly])、三己基十四烷基季磷丙氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Ala])、三己基十四烷基季磷肌氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Sar])、三己基十四烷基季磷缬氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Val])、三己基十四烷基季磷亮氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Leu])和三己基十四烷基季磷异亮氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Ile]). 结果发现在 22 °C 下和常压下, [P₆₆₆₁₄][Ile]、[P₆₆₆₁₄][Sar]和[P₆₆₆₁₄][Ala]三种离子液体对 CO₂ 吸收量均在 0.50~1.00 mol CO₂/mol IL 之间, 表明同时存在 1 : 1 (生成氨基甲酸) 和 1 : 2 (生成氨基甲酸盐) 吸收机理, 提出了两步反应模型; 然而 [P₆₆₆₁₄][Gly] 对 CO₂ 吸收量超过 1.00 mol CO₂/mol IL, 并不符合该模型, 其原因可能是两者间发生了不可逆的副反应. 尽管这些

离子液体表现出较好的 CO₂ 吸收性能, 但吸收 CO₂ 后离子液体体系会形成复杂的氢键网络, 导致粘度增加 48~240 倍, 极大程度上影响其应用. Luo 等^[18]认为粘度大幅增加的原因主要是形成的氨基甲酸阴离子与胺根阳离子之间强的分子间氢键造成, 若在阴离子上引入 N 或 O 等氢键供体, 使其与吸收 CO₂ 后产生的 COOH 形成分子内氢键, 就可避免该类问题. 为此设计合成了吡啶环上同时含有氨基和羧基的阴离子功能化离子液体, 当吡啶环阴离子上氨基与羧基邻位时, 羧基的 O 可与氨基的 H 形成分子内氢键; 吸收 CO₂ 后阴离子形成的 N-COOH 也会与吡啶环形成分子内氢键, 因此减少体系中分子间氢键产生, 使吸收过程中粘度变化不明显. 同时还发现分子间氢键引起的熵效应对 CO₂ 吸收量和吸收焓起着重要作用, 当吡啶环阴离子上氨基与羧基对位时, 在 30 °C 和常压下 CO₂ 吸收量达 0.94 mol CO₂/mol IL, 吸收焓约为 -41 kJ/mol, 可实现 CO₂ 等物质的量可逆吸收.

为了进一步提高 CO₂ 吸收量, 系列双氨基阴离子功能离子液体相继被开发^[19]. Riisager 等^[19a]在氨基酸阴离子上引入氨基, 设计合成了四种双氨基阴离子功能离子液体, 包括三己基十四烷基季铵赖氨酸盐([N₆₆₆₁₄][Lys])、三己基十四烷基季铵组氨酸盐([N₆₆₆₁₄][His])、三己基十四烷基季铵天冬酰胺盐([N₆₆₆₁₄][Asn])、三己基十四烷基季铵谷氨酰胺盐([N₆₆₆₁₄][Gln]). 在 22 °C 和 0.10 MPa 下四种离子液体对 CO₂ 吸收量为 1.00~2.10 mol CO₂/mol IL, 其中 [N₆₆₆₁₄][Lys] 的吸收量最高达 2.10 mol CO₂/mol IL, 远高于三己基十四烷基季磷赖氨酸盐([P₆₆₆₁₄][Lys])的 1.40 mol CO₂/mol IL^[20]. 核磁和原位红外结果表明, [N₆₆₆₁₄][Lys] 中阴离子氨基与 CO₂ 遵循 2 : 1 反应机理形成氨基甲酸(图 6), 且氨基酸中的羧基对 CO₂ 快速吸收起到了重要催化作用, 贡献了 1.80 mol CO₂/mol IL; 对于相同阴离子的季磷类离子液体, 在吸收量达到 0.90 mol CO₂/mol IL 前保持快的吸收速率, 但由于阴离子与 CO₂ 反应得到的氨基甲酸进一步与羧基形成强的氢键, 导致吸收速率变慢阻碍了其催化效果, 即氨基酸阴离子中羧基相对钝化造成了较低吸收量. 为此 Tao 等^[19c]提出了在氨基酸阴离子上引入吸电子基团乙酸根有效活化氨基酸中羧酸根的新策略, 设计合成了一类新型氨基多羧酸的功能离子液体. 在 40 °C 和 0.10 MPa 下三丁基

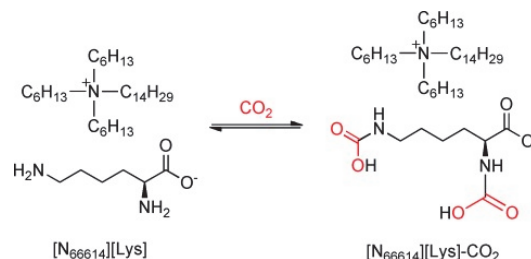


图 6 [N₆₆₆₁₄][Lys] 与 CO₂ 的反应路径^[19a]
Figure 6 The reaction pathway for [N₆₆₆₁₄][Lys] and CO₂^[19a]

乙基季磷亚氨基二乙酸盐([P₄₄₄₂]₂[IDA])对 CO₂ 吸收量可达 1.69 mol CO₂/mol IL, 模拟计算和实验表征结果发现, 吸电子基团的引入降低氨基的负诱导效应, 强化了羧酸根与 CO₂ 相互作用, 使得氨基酸阴离子中氨基和羧酸根多位点协同耦合提高了 CO₂ 吸收性能(图 7)。

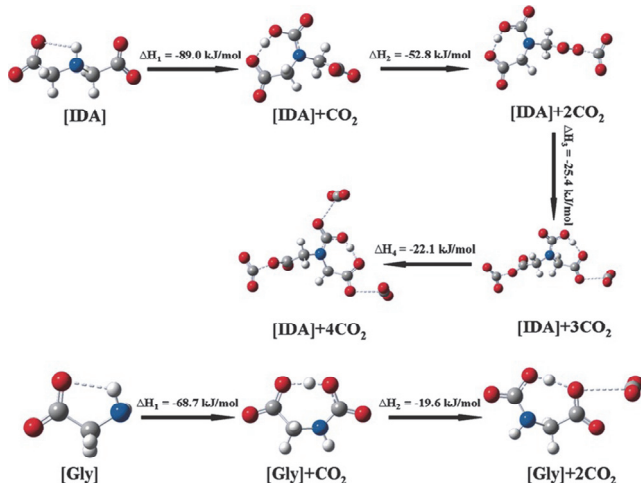


图 7 [IDA][−]和[Gly][−]阴离子与 CO₂ 之间的多位点作用^[19c]
Figure 7 Multiple-site interaction of [IDA][−] and [Gly][−] with CO₂^[19c]

由于氨基酸离子液体与 CO₂ 反应化学计量比会因氨基酸阴离子的不同而产生差异, Firaha 等^[21]结合分子动力学和量化计算深入研究了 50 种季磷类或咪唑类氨基酸离子液体与 CO₂ 反应路径(图 8)。对于 1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸盐([C₂C₁Im][Gly]), CO₂ 吸收过程包括了阴离子-CO₂ 产物形成及其与氨基或羧基间的质子转移, 其平衡产物主要是氨基甲酸盐和甘氨酸两性离子, 符合 1:2 吸收机理; 而其它等物质的量吸收的氨基酸类离子液体平衡产物主要是氨基甲酸, 符合 1:1 吸收机理。其中形成阴离子-CO₂ 产物能垒高低是氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的决速步骤, 当平衡产物以氨基甲酸的反式为主时, 则会导致体系粘度增加。Xing 等^[22]建立了一种新型定量分析方法, 将氨基酸离子液体对 CO₂ 吸收量(N_{total})分为三部分: 基于 1:2 反应机理的 CO₂ 吸收量($N_{1:2}$)、基于 1:1 反应机理的 CO₂ 吸收量($N_{1:1}$)和羧基引起的 CO₂ 吸收量(N_{other}), 并结合量化计算深入认识了氨基酸离子液体上氨基周围微小结构差异导致 CO₂ 吸收性能不同的机理。结果表明, 以甘氨酸[Gly][−]或甲磺酸[Met][−]为阴离子的季磷类离子液体吸收量均接近于 1.00 mol CO₂/mol IL, 但其中 20%吸收量是基于 1:2 反应机理, 10%~15%吸收量基于阴离子中羧基与 CO₂ 间的化学作用; 而脯氨酸阴离子[Pro][−]的季磷类离子液体对 CO₂ 吸收量主要基于 1:1 反应机理。这是因为[Pro][−]-CO₂ 形成的氨基甲酸去质子化焓(392.89 kJ/mol)远高于丙氨酸阴离子[Ala][−]-CO₂ 形成的氨基甲酸去质子化焓(327.99 kJ/mol), 且脯氨酸阴离子上氨基周围的特殊刚性环状结构所形成的静电环境, 可有效抑制氨基甲酸去

质子化反应, 实现 CO₂ 等物质的量吸收。当阴离子相同时, 阳离子结构不同会影响离子液体内部阴阳离子间相互作用, 进而影响 CO₂ 吸收量, 如阴阳离子弱作用会增强阴离子碱性, 强化 CO₂ 吸收性能。

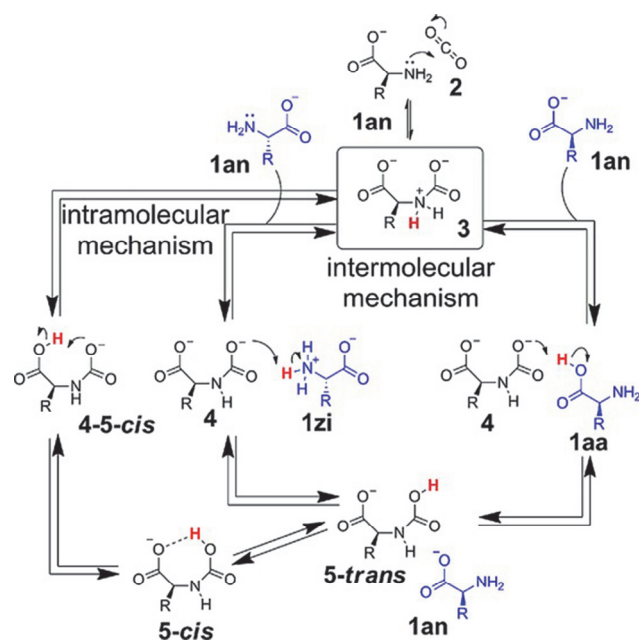


图 8 氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的可能路径^[21]
Figure 8 Possible CO₂ absorption pathways in amino acid ionic liquid^[21]

Izadyar 等^[23]为了获得氨基酸阴离子烷基侧链长度和氨基数量对 CO₂ 吸收的影响规律, 采用量化计算系统研究了四种咪唑类氨基酸离子液体([Emim][X], [X]=甘氨酸根[Gly][−]、丙氨酸根[Ala][−]、赖氨酸根[Lys][−]和精氨酸根[Arg][−])吸收 CO₂ 的热力学和动力学机理, 提出了氨基酸离子液体吸收 CO₂ 的两条反应路径(图 9), 最终产物均为氨基甲酸。结果表明, 路线 B 计算得到的吉布斯自由能 $\Delta G > 0$, 所以从热力学角度分析, 这对反应是不利的。虽然 1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸盐([Emim][Gly])和 1-乙基-3-甲基咪唑丙氨酸盐([Emim][Ala])具有相同氨基数目, 但[Emim][Ala]阴离子长链烷基使其空间位阻大, 所以[Emim][Ala]对 CO₂ 吸收速率小于[Emim][Gly]。相比于阴离子烷基侧链长度, 从动力学角度来看氨基数量对 CO₂ 吸收过程活化能影响更大, 所以阴离子上含有四个氨基的 1-乙基-3-甲基咪唑精氨酸盐([Emim][Arg])活化能最低(125.72 kJ/mol), CO₂ 吸收速率最快, 同时[Emim][Arg]对 CO₂ 吸收焓最高(−46 kJ/mol)。综合考虑热力学和动力学考虑, [Emim][Arg]被认为是 CO₂ 吸收离子液体的最佳选择。Wang 等^[24]设计制备了系列具有不同碱性与空间位阻的阴离子氨基功能离子液体, 研究了阴离子的碱性与空间位阻对促进 -NH₂ 捕获 CO₂ 的重要作用。该类离子液体可通过质子转移和分子内氢键形成结合两分子 CO₂, 突破等物质的

量吸收, 实现 1 : 2 吸收机理. 以 $[\text{Gly}]^-$ 为例, $[\text{Gly}]\text{-CO}_2$ 和 $[\text{Gly}]\text{-2CO}_2$ 的反应焓分别为 -88.9 kJ/mol 和 -50.9 kJ/mol , 当反应焓大于 -40 kJ/mol 时, 离子液体通过化学吸收 CO_2 ; 从优化结构可看出, 当与第二个 CO_2 反应时, 氨基甲酸与羧酸根阴离子之间形成分子内氢键. 基于 1 : 2 吸收机理进一步设计合成了 $[\text{P}_{66614}]_2[\text{Asp}]$, 在 30°C 和 0.1 MPa 下 CO_2 吸收容量约 $1.96 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$. Bodo 等^[25]进一步通过模拟计算阐明了氨基酸离子液体吸收 2 个 CO_2 分子的可能路径, 认为第 1 个 CO_2 分子先与氨基酸阴离子上 $-\text{NH}_2$ 反应生成氨基甲酸衍生物, 当阴离子仅有一个 $-\text{NH}_2$ 时, 第 2 个 CO_2 分子只能与剩余 $-\text{NH}$ 作用, 所以反应活性较差; 而当氨基酸阴离子上还有另外 $-\text{NH}_2$ 时, 很容易与第 2 个 CO_2 分子作用, 实现 2 mol CO_2 吸收.

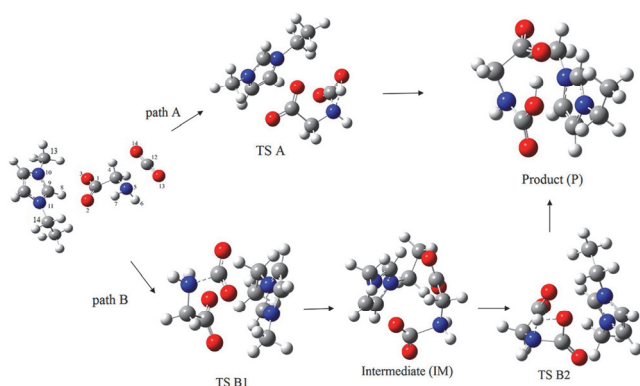


图9 氨基酸离子液体吸收 CO_2 的反应机制^[23]

Figure 9 Reaction mechanism of CO_2 absorption by amino acid ionic liquid^[23]

2.1.3 阴阳离子氨基功能化

基于离子液体结构可调和设计的特点, Zhang 等^[26]将氨基分别引入阴离子和阳离子中, 设计合成了阴阳离子双氨基离子液体 3-丙氨基-三丁基季膦氨基酸盐 $([\text{AP}_{4443}][\text{AA}])$. 该类离子液体热稳定性好, 但粘度较高, 最高约 $1985 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (25°C), 因此将该类离子液体负载在 SiO_2 上用于 CO_2 吸附, 常温常压下 CO_2 吸附量可达 $1.00 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$. 如按阴阳离子上的氨基与 CO_2 分别 2 : 1 和 1 : 1 的吸收机理来看, 阴阳离子双氨基离子液体对 CO_2 理论吸收量应该是 $1.50 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$, 但实验结果远未达到理论值. Matsuyama 等^[27]以氨基功能化的季铵化合物为阳离子, 氨基酸为阴离子, 合成了双氨基离子液体三甲基氨基铵甘氨酸盐 $([\text{aN}_{111}][\text{Gly}])$ 吸收 CO_2 , 并与不同分子尺寸的单氨基离子液体(四甲基铵甘氨酸盐 $[\text{N}_{1111}][\text{Gly}]$ 和四丁基铵甘氨酸盐 $[\text{N}_{4444}][\text{Gly}]$) 进行性能对比. 结果表明, 当氨基酸离子液体尺寸减小时, 其物质的量和自由体积减小, 单位体积的氨基数量会增加, 所以 CO_2 吸收量增加. 在 70°C , 0.10 MPa 和 100% 相对湿度下, 具有两个氨基的 $[\text{aN}_{111}][\text{Gly}]$ 对 CO_2 吸收量接近 $1.20 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$, 高于单氨基离子液体 (0.80

$\text{mol CO}_2/\text{mol IL}$). 由于少量水不仅可有效降低氨基离子液体粘度, 还可促进 CO_2 吸收, 进一步研究了干气和湿气条件下 $[\text{aN}_{111}][\text{Gly}]$ 、 $[\text{N}_{1111}][\text{Gly}]$ 和 $[\text{N}_{4444}][\text{Gly}]$ 对 CO_2 吸收机理(图 10). 研究发现, 阴离子 $[\text{Gly}]^-$ 与 CO_2 反应过程在无水 and 有水条件下分别是 -42.42 和 -38.35 kJ/mol , 均是放热反应, 水的加入有利于形成更灵活的六元环过渡态结构, 从而大幅降低阴离子 $[\text{Gly}]^-$ 与 CO_2 反应能垒 (77 kJ/mol); 而阳离子 $[\text{aN}_{111}]^+$ 与 CO_2 反应过程仅在有水条件下的反应为放热反应, 且反应能垒在无水 and 有水条件下分别较阴离子 $[\text{Gly}]^-$ 与 CO_2 反应能垒高 27 和 12 kJ/mol , 说明氨基酸阴离子的高 CO_2 吸收性能主要是低的反应能垒造成的, 氨基阳离子 $[\text{aN}_{111}]^+$ 适用于湿气环境或烟气等条件下对 CO_2 进行吸收^[28].

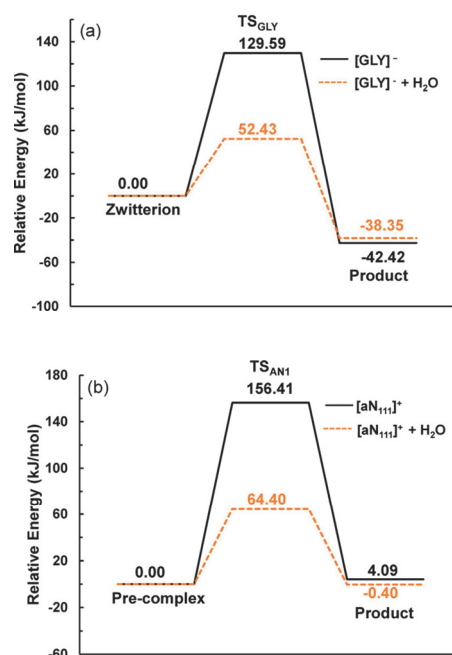


图10 $[\text{Gly}]^-$ (a) 和 $[\text{aN}_{111}]^+$ (b) 有水 and 无水条件下 CO_2 反应路径^[28]

Figure 10 CO_2 absorption energies of $[\text{Gly}]^-$ (a) and $[\text{aN}_{111}]^+$ (b) in the presence and absence of water^[28]

Jing 和 Zhou 等^[29]以赖氨酸为阴离子, 氨基化的咪唑为阳离子, 设计合成了两种多氨基离子液体, 1-氨基乙基-3-甲基咪唑赖氨酸盐 $([\text{C}_2\text{NH}_2\text{mim}][\text{Lys}])$ 和 1-氨基丙基-3-甲基咪唑赖氨酸盐 $([\text{APmim}][\text{Lys}])$. 在 40°C 和常压条件下, $[\text{C}_2\text{NH}_2\text{mim}][\text{Lys}]$ 和 $[\text{APmim}][\text{Lys}]$ 水溶液 (离子液体浓度 0.50 mol/L) 不仅展现高的 CO_2 吸收量, 分别为 1.60 和 $1.80 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$, 而且在 50°C 时 $[\text{APmim}][\text{Lys}]$ 水溶液 (0.50 mol/L) 粘度仅为 $0.80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 约为乙醇胺溶液的 1.25 倍, 低于很多纯离子液体体系, 120°C 解吸率可达 99% 以上. 在有水条件下, $[\text{APmim}][\text{Lys}]$ 与 CO_2 反应首先生成氨基甲酸盐, 随着吸收体系变得饱和, 水解反应增强, 最后形成碳酸盐或碳酸氢盐(图 11). Jing 等^[30]进一步通过量化计算筛选设计了以赖氨酸为阴离子, 含有不同数量氨基基团的季铵为阳

离子的多氨基离子液体. 实验结果发现, 在 40 °C 和常压条件下, 三乙烯四胺赖氨酸盐([TETAH][Lys])和二乙烯三胺赖氨酸盐([DETAH][Lys])对 CO₂ 吸收量分别为 2.59 和 2.13 mol CO₂/mol IL, 五次循环吸收-解吸后解吸效率均在 98% 以上, 验证了计算结果可靠性. 并通过核磁表征分析了 CO₂ 吸收过程中离子液体结构的变化, 发现多氨基离子液体吸收 CO₂ 机理与氨基酸类离子液体机理类似, 均符合两性离子机理.

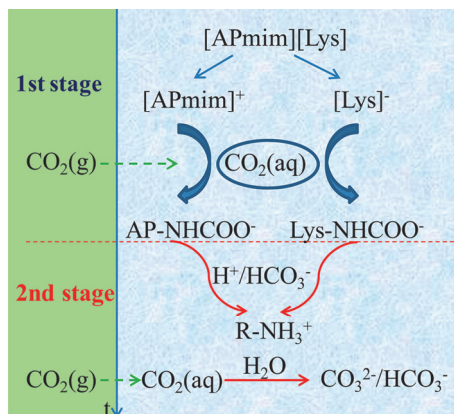


图 11 [APmim][Lys]水溶液吸收 CO₂ 的反应机理^[29a]

Figure 11 Reaction mechanism of CO₂ capture in [APmim][Lys] solution^[29a]

2.2 非氨基功能离子液体 CO₂ 捕集

与常规离子液体相比, 氨基功能离子液体在 CO₂ 吸收性能上更具优势, 甚至可实现超物质的量吸收, 但该类离子液体合成过程较为复杂, 不仅本身粘度较高, 而且吸收后由于在正负离子间形成更强的氢键作用导致其粘度剧增, 严重影响其传质效果, 另外氨基与 CO₂ 较强的化学作用也会加大解吸的难度. 针对这些问题, 将醚基、酚羟基、羧酸根、唑基等功能基团或电负性位点引入到阴离子中, 开发了系列新型非氨基离子液体.

2.2.1 物理吸收的阳离子非氨基功能离子液体

为了解决功能离子液体本身粘度高影响气液传质的问题, Zeng 等^[31]通过调控离子液体阳离子侧链柔性, 实现了降粘和提高 CO₂ 分离性能的目的. 他们将不同的醚烷侧链引入吡啶阳离子, 设计合成了低粘、高 CO₂ 选择性的醚基离子液体, 并获得了醚基数量和醚烷侧链长度对离子液体粘度和 CO₂/CH₄ 选择性、吉布斯自由能、溶解焓、溶解熵等热力学性质的影响规律. 研究发现醚基的引入不仅增加了阳离子侧链柔性、提高旋转自由度和灵活性, 大幅降低了离子液体粘度, 降幅高达 43%; 同时还增加了离子液体自由体积和极性, 两者竞争作用不同程度降低了 CO₂ 和 CH₄ 溶解度, 导致 CO₂/CH₄ 选择性平均提高近 50%, 从而揭示了离子液体与 CO₂ 间物理相互作用及自由体积共同决定 CO₂ 物理溶解的本质. Wang 等^[32]基于此策略也设计合成了两种咪唑类醚基离子液体选择性分离 CO₂, 同样也发现醚基

的引入对 CO₂ 溶解度没有明显影响, 但极大提高了 CO₂/N₂ 和 CO₂/O₂ 选择性. Kanakubo 等^[33]将醚基分别引入阴阳离子中, 设计合成了不同类型的醚基离子液体. 研究发现, 醚基的引入不仅可提高离子液体生物可降解性、降低粘度, 而且与阳离子相比, 阴离子上引入醚基可有效提高 CO₂ 溶解度.

2.2.2 化学吸收的 O 电负性位点离子液体

利用碱性可调的非氨基阴离子与 CO₂ 化学作用强化 CO₂ 捕集分离也成为目前热点, 如在阴离子中引入酚羟基、羧基等 O 电负性位点, 通过 O 电负性位点与 CO₂ 化学反应实现 CO₂ 高效可逆吸收. Wang 等^[34]以三己基十四烷基氢氧化膦([P₆₆₆₁₄][OH])与含有不同取代基的苯酚为原料, 通过阴离子交换制备了系列酚基离子液体, 研究了取代基类型、位置和数量对离子液体物性和 CO₂ 吸收性能的影响. 研究表明, 无论是吸电子或给电子基团均会提高离子液体粘度, 且取代基数量越多, 粘度越大. 如三己基十四烷基季膦 4-氯苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-Cl-PhO])、三己基十四烷基季膦 4-三氟甲基-苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-CF₃-PhO])和三己基十四烷基季膦 4-硝基-苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-NO₂-PhO])的粘度都高于三己基十四烷基季膦苯酚盐[P₆₆₆₁₄][PhO]; 离子液体粘度随着阴离子上 -Cl 基团数量的增加而增大. 同时吸电子基团会提高离子液体稳定性, 而给电子基团则会降低其稳定性, 苯酚环上 -Cl 基团越多, 离子液体稳定性越高. 如三己基十四烷基季膦 4-氯-苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-Cl-PhO])和[P₆₆₆₁₄][4-NO₂-PhO]的分解温度分别为 277 和 292 °C, 而三己基十四烷基季膦 4-甲氧基-苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-MeOPhO])分解温度只有 217 °C. 当吸电子基团 -CF₃ 和 -NO₂ 分别取代阴离子 4-位上 H 时, CO₂ 吸收量从 0.85 mol CO₂/mol IL 降至 0.61 和 0.30 mol CO₂/mol IL, 取代基吸电子基团越强, CO₂ 吸收能力越低; 而 -Me 取代阴离子 4-位上的 H 时会增加 CO₂ 吸收量, 三己基十四烷基季膦 4-甲基-苯酚盐([P₆₆₆₁₄][4-Me-PhO])对 CO₂ 吸收量为 0.91 mol CO₂/mol IL. 另外 -Cl 取代基的位置和数量对 CO₂ 吸收性能有显著影响, 如[P₆₆₆₁₄][4-ClPhO]对 CO₂ 吸收容量明显高于三己基十四烷基季膦 3-氯苯酚盐([P₆₆₆₁₄][3-Cl-PhO])和三己基十四烷基季膦 2-氯苯酚盐([P₆₆₆₁₄][2-Cl-PhO]), 且苯酚环中 -Cl 基团取代基越多, CO₂ 吸收能力越小. 机理研究表明, 不同取代基会改变酚基离子液体中氧原子上 Mulliken 电荷, 从而影响阴离子碱性, 阴离子 pK_a 值增大, 离子液体热稳定性减小, 但 CO₂ 吸收量增加.

Wu 等^[35]以 N,N-二甲基-1,3-丙二胺(DMAPA)和氟取代苯酚为原料, 一步合成了四种二氨基离子液体吸收 CO₂. 研究表明, CO₂ 吸收性能与氟取代苯酚的 pK_a 值有关. 4-氟苯酚阴离子[4F-PhO]⁻的碱性最大, N,N-二甲基-1,3-丙二胺 4-氟苯酚盐([DMAPAH][4F-PhO])与 CO₂ 作用最强, CO₂ 吸收量最高. 在 30 °C 和 0.10 MPa 下,

[DMAPAH][4F-PhO]对 CO₂ 吸收量为 0.86 mol CO₂/mol IL. 阴离子中 O 电负性位点与 F 原子分别与 CO₂ 形成较强的化学和物理作用, 二者协同增强了离子液体对 CO₂ 吸收性能, 且通过加热和减压方式可实现离子液体再生循环. Wang 等^[36]将羧基引入到苯环阴离子中, 设计合成了不同阴离子结构的季膦类肉桂酸盐离子液体. 在 20 °C 和 0.10 MPa 下, 三己基十四烷基季膦类肉桂酸盐 ([P₆₆₆₁₄][CIN]) 对 CO₂ 吸收量为 0.67 mol CO₂/mol IL; 在阴离子苯环上引入甲基后, 三己基十四烷基季膦 2-甲氧基肉桂酸盐 ([P₆₆₆₁₄][2-OMeCIN]) 对 CO₂ 吸收量可提高为 0.73 mol CO₂/mol IL; 但苯环上引入三氟甲基后, 三己基十四烷基季膦类 4-三氟甲基肉桂酸盐 ([P₆₆₆₁₄][4-CF₃CIN]) 对 CO₂ 吸收量降至 0.47 mol CO₂/mol IL. 这表明苯环上引入给电子取代基会增加 CO₂ 吸收量, 而吸电子取代基则会降低 CO₂ 吸收量, 且苯环上甲基取代基邻位或对位对 CO₂ 吸收量影响不大.

另外, 在阴离子上引入多个 O 电负性位点也是进一步提高 CO₂ 吸收性能的有效途径. 考虑到柱芳烃具有多个羧基基团, 且具有对称的柱状结构, Wang 等^[37]以柱[5]芳烃为阴离子, 具有长烷基侧链且结构不对称的季膦类为阳离子, 设计合成了一类室温呈液态, 具有多个羧基位点和空腔结构的新型离子液体. 由于 CO₂ 与阴离子羧基间的多位点作用和柱芳烃阴离子形成的可容纳气体分子空穴结构, 在 50 °C 和 0.10 MPa 下, 三己基十四烷基季膦类柱[5]芳烃盐 ([P₆₆₆₁₄][DCP5]) 对 CO₂ 吸收量为 0.55 mol CO₂/mol IL, 远高于非环状单体类似物 [P₆₆₆₁₄][DC](CO₂ 吸收量为 0.29 mol CO₂/mol IL) (图 12), 同时表现出优异热稳定性及循环性能.

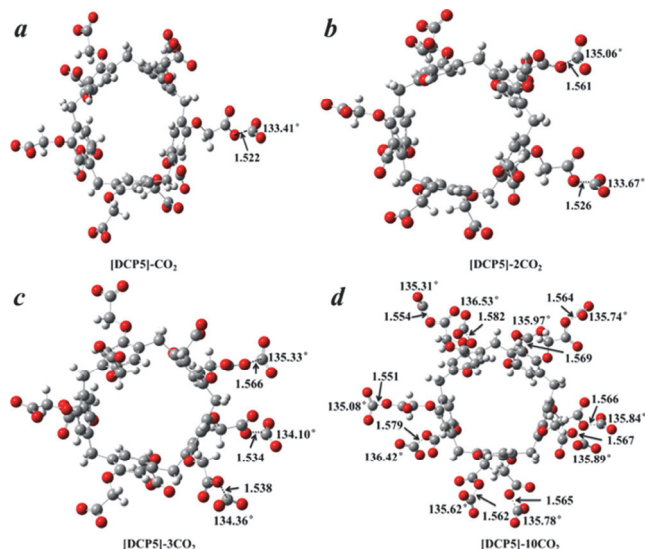


图 12 [DCP5][−]与 CO₂ 之间的多位点作用^[37]

Figure 12 Multiple-site interactions between the [DCP5][−] and CO₂^[37]

2.2.3 化学吸收的 N 电负性点离子液体

非氨基阴离子上引入 N 电负性位点, 与 CO₂ 化学作用形成可逆的氨基甲酸盐, 也是提高 CO₂ 吸收性能的策略之一. Wang 等^[38]提出了通过离子液体阴离子碱性调

控 CO₂ 吸收焓的新策略. 研究发现, 阴离子 pK_a 值与离子液体对 CO₂ 吸收焓呈线性关系, 即阴离子 pK_a 值增加, 离子液体对 CO₂ 吸收焓增大. 如含有 N 电负性位点的 [Tetz][−]、[Triz][−] 和 [Im][−] 阴离子对应的 pK_a 值分别为 8.20, 13.90 和 18.60, 其对应的离子液体 CO₂ 吸收焓分别为 −19.10, −56.40 和 −89.90 kJ/mol, 其中以 [Tetz] 为阴离子的离子液体对 CO₂ 吸收焓接近于物理焓值, 23 °C 和 0.10 MPa 下吸收量仅为 0.08 mol CO₂/mol IL, 而碱性较强的 [Triz][−] 和 [Im][−] 离子液体对 CO₂ 吸收量分别为 0.95 和 1.00 mol CO₂/mol IL, 可实现 CO₂ 等物质的量可逆吸收. 进一步 Wang 等^[39]利用超强碱跟弱质子供体如咪唑、三氟乙醇、吡咯烷酮等合成了系列超强碱质子型离子液体. 该类离子液体合成方法简单, 粘度较低, 在 23 °C 和 0.10 MPa 下, 7-甲基六元二环胍三氟乙醇盐 ([MTBDH][TFE]) 和 7-甲基六元二环胍咪唑盐 ([MTBDH][Im]) 均可实现等物质的量吸收, 吸收量分别为 1.13 和 1.03 mol CO₂/mol IL. 量化计算和光谱研究结果表明, 该类离子液体主要靠阴离子与 CO₂ 间化学作用实现 CO₂ 捕集, 超强碱阳离子的存在为弱质子供体与 CO₂ 反应提供驱动力. 但该类离子液体热分解温度均不超过 200 °C, 其中 [MTBDH][TFE] 在 86 °C 就开始发生分解. Brennecke 等^[40]以碱性化合物 2-氰基吡咯 ([2CNpyr])、3-三氟甲基吡唑 ([3CF₃pyra])、3-甲基-5-三氟甲基吡唑 ([3CH₃5CF₃pyra]) 和 4-硝基吡唑 ([4NO₂pyra]) 为阴离子, 三乙基辛烷基季膦 ([P₂₂₂₈]) 为阳离子, 设计合成了 4 种非质子杂环阴离子的季膦类离子液体. 结果表明, 季膦类离子液体对 CO₂ 吸收量遵循阴离子碱性顺序: 三乙基辛烷基季膦 2-氰基吡咯盐 ([P₂₂₂₈][2CNpyr]) > 三乙基辛烷基季膦 3-三氟甲基吡唑盐 ([P₂₂₂₈][3CF₃pyra]) > 三乙基辛烷基季膦 3-甲基-5-三氟甲基吡唑盐 ([P₂₂₂₈][3CH₃5CF₃pyra]) > 三乙基辛烷基季膦 4-硝基吡唑盐 ([P₂₂₂₈][4NO₂pyra]). 在 23 °C 和 0.10 MPa 下, [P₂₂₂₈][2-CNpyr] 对 CO₂ 吸收量约 0.95 mol CO₂/mol IL, 而 [P₂₂₂₈][4-NO₂pyra] 对 CO₂ 吸收量不超过 0.10 mol CO₂/mol IL. 机理研究发现, 非质子杂环阴离子能通过季膦类阳离子形成氢键, 从而触发阳离子烷基侧链 α 位酸性 H 的去质子化, 进而促进阳离子与 CO₂ 的络合作用. 其中阴离子碱性和空间效应会影响阴离子上电负性 N 原子与阳离子 α 位酸性质子的接近程度, 进而影响与 CO₂ 反应形成叶立德.

咪唑类离子液体是 CO₂ 捕集分离领域中最常见离子液体, 其吸收 CO₂ 存在两种途径: 一是碱性阴离子直接与酸性 CO₂ 反应生成氨基甲酸盐; 二是咪唑阳离子中的酸性 C2-H 被碱性阴离子脱除形成卡宾, 并与 CO₂ 结合生成咪唑羧酸盐^[41], 但后者吸收量低且不易解吸^[42]. 据此, Wang 等^[43]提出了降低阴离子碱性、增大阳离子空间位阻调节咪唑类离子液体结构, 减少卡宾-CO₂ 络合物形成的新策略. 设计合成了以三氮唑为阴离子, 以具有空间位阻大的烷基基团的咪唑环为阳离子的离子液

体 1-异丙基-3-甲基咪唑三氮唑盐([Ipimim][Triz]), 在 20 °C 和 0.10 MPa 下 CO₂ 吸收量为 0.91 mol CO₂/mol IL, 对应质量吸收量为 0.21 g CO₂/g IL. 随着阳离子空间位阻增加, CO₂-[Ipimim][Triz] 间作用能较 CO₂-1-乙基-3-甲基咪唑三氮唑盐([Emim][Triz]) 稍有提高, 对应的吸收量也有所提高. 另外, CO₂ 选择性分离对天然气净化提质至关重要. 不仅要求吸收剂具有高的 CO₂ 吸收量, 同时也要具有高的 CO₂/CH₄ 选择性. Wu 等^[44]设计合成了四种唑类质子型离子液体, 系统研究了在 25~60 °C 和 0~0.50 MPa 条件下 CO₂ 和 CH₄ 在这类离子液体中的溶解度和分离性能. 结果表明, 在 25 °C 和 0.10 MPa 下, 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯 1,2,4-三氮唑([DBNH][1,2,4-triz]) 对 CO₂/CH₄ 选择性高达 199, 为天然气脱碳提供了新型吸收剂.

基于 N 和 O 电负性位点的协同作用, Wang 等^[45]还设计合成了以酰亚胺为功能阴离子, 三丁基乙基季磷([P₄₄₄₂]⁺) 为阳离子的多位点离子液体, 并对其 CO₂ 吸收性能进行研究. 在 20 °C 和 0.10 MPa 下, 以 1,2-环己烷二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺为阴离子的 3 种季磷类离子液体三丁基乙基季磷 1,2-环己烷二甲酰亚胺盐([P₄₄₄₂][Cy-Suc]⁻)、三丁基乙基季磷琥珀酰亚胺盐([P₄₄₄₂][H-Suc]⁻) 和三丁基乙基季磷邻苯二甲酰亚胺盐([P₄₄₄₂][Ph-Suc]⁻) 对 CO₂ 吸收量分别为 2.21, 1.85 和 1.40 mol CO₂/mol IL. 结合实验表征与量化计算分析了造成 CO₂ 吸收性能不同的原因, 发现三种阴离子 [Cy-Suc]⁻、[H-Suc]⁻ 和 [Ph-Suc]⁻ 上 N 原子的 NBO 电荷分别为 -0.686、-0.678 和 -0.676, 表明随着阴离子上给电子基团增加, 吸电子基团存在会减少 N 位点的负电荷, 降低 2 个 C=O 位点的活性, 如在 [Cy-Suc]⁻ 和 [Ph-Suc]⁻ 上 O 原子的 NBO 电荷分别为 -0.690 和 -0.661. 因此 [Cy-Suc]⁻ 阴离子上的 O=C—N—C=O 位点较 [Ph-Suc]⁻ 阴离子上的相同位点更活跃. 由于 CO₂ 会与阴离子上三个活性位点作用, 所以 [P₄₄₄₂][Cy-Suc] 吸收 CO₂ 过程可分为三个阶段: N···CO₂ 作用, N···CO₂···O 作用和物理作用(图 13), 且吸收焓约 -35.0 kJ/mol, 6 次循环

吸收-解吸后仍保持着高 CO₂ 吸收量和较快吸收速率, 具有良好循环性能.

离子液体再生一般是通过高温或减压的方式, 为避免在循环过程中再生能耗高的缺陷, 刺激响应离子液体应运而生, 其结构和物化性质随外界因素(如温度、pH、CO₂ 或光照)发生明显变化^[46]. Lin 等^[47]报道了通过在阳离子上引入光响应的偶氮苯基团, 阴离子引入 N 电负性位点, 通过可逆反-顺式异构化调节光响应离子液体对 CO₂ 吸收, 将引入到阳离子上制备光响应离子液体, 通过紫外光照实现光响应离子液体顺-反式结构可逆转变, 改变构型和聚集状态, 调控 CO₂ 吸收容量和粘度. 在 20 °C 和 0.10 MPa 下, 反式结构的离子液体对 CO₂ 吸收量为 0.92 mol CO₂/mol IL, 紫外光照射后转变成顺式结构的离子液体, 吸收量降为 0.63 mol CO₂/mol IL. 量化计算与实验结果表明, CO₂ 吸收性能的显著差异主要源于熵效应, 是由反式-顺式异构化过程中分子构型聚集态变化引起. 在紫外光和蓝光交替照射下可实现具有不同吸收能力的离子液体反-顺式结构可逆切换, 为利用可再生能源实现离子液体高效低能耗 CO₂ 吸收-解吸提供新方法.

3 功能离子液体混合溶剂捕集分离 CO₂ 研究

尽管功能离子液体为高效低能耗 CO₂ 捕集过程提供了新机遇, 但在工业应用中仍面临成本较高, 粘度与传统有机胺吸收剂仍存在数量级的差异, 导致传质效率低等问题. 除了调控离子液体自身结构来提高 CO₂ 捕集性能和粘度之外, 开发离子液体复配溶剂也引起了国内外研究学者的关注. 通过将离子液体与其他溶剂如有机胺等复配, 可保留离子液体高容量、低能耗的优势, 降低溶剂再生热负荷^[48]; 同时离子液体性质稳定可减少溶剂损失和对装置腐蚀^[49]; 更重要的是复配溶剂粘度低, 传质效率可与传统有机胺吸收剂相当. 因此, 使用离子液体复配溶剂捕集 CO₂ 是实现工业化应用最有前景的途径之一^[50]. 根据溶剂组成, 离子液体复配溶剂可分为离子液体含水溶剂、离子液体无水溶剂和离子型低共熔溶剂, 下面将对三类离子液体溶剂研究进展进行论述.

3.1 离子液体含水复配溶剂

将离子液体直接与水复配得到离子液体-水复配溶剂, 可大大降低离子液体吸收剂粘度, 提高 CO₂ 捕集效率. Romanos 等^[51]结合重量分析仪和原位拉曼光谱, 研究了水对 1-丁基-3-甲基咪唑三氟基甲烷盐([C₄C₁im][TCM]) 和 1-辛基-3-甲基咪唑三氟基甲烷盐([C₈C₁im][TCM]) 对 CO₂ 吸收性能的影响. 结果表明, CO₂ 在这两种离子液体中的溶解是物理吸收过程, 少量水的存在可显著提高离子液体对 CO₂ 溶解度(提高 4 倍)和扩散系数(提高 10 倍), 这是因为水的存在增加了离子

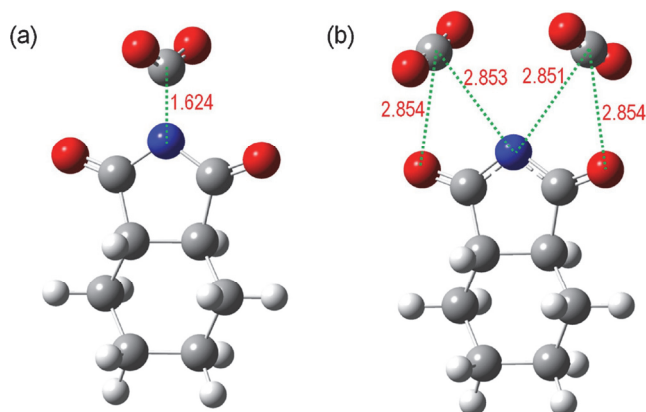


图 13 [P₄₄₄₂][Cy-Suc] 多位点协同吸收 CO₂ 的机理^[45]
Figure 13 CO₂ absorption mechanism by [P₄₄₄₂][Cy-Suc] through multiple-site cooperative interactions^[45]

液体自由体积, 进而提高对 CO_2 溶解能力; 当在高水含量条件下, CO_2 溶解过程会把水置换出来, 使离子液体保持较好 CO_2 溶解能力. Aparicio 等^[52]采用分子动力学模拟方法研究了水含量对亲水离子液体 2-羟乙基三甲基乳酸铵盐([HE3MA][LAC])和三(2-羟乙基)甲基硫酸铵盐([3HEMA][MS])捕集 CO_2 性能的影响. 结果表明, 水分子可与离子液体阴阳离子之间形成氢键, 调控离子液体体系的物性, 但对 CO_2 在离子液体周围分布无影响, 因此水分子不会降低 CO_2 吸收性能.

除了物理吸收的离子液体之外, 为了进一步提高对 CO_2 吸收量, 化学吸收的功能离子液体-水复配体系引起重视. 李天成等^[53]设计合成了氨基亲水型离子液体 1-(1-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴盐([NH₂-C₃mim][Br]), 离子液体-水复配体系在常温常压下对 CO_2 的吸收量为 0.45 mol CO_2 /mol IL, 远优于传统的热钾碱和复配醇胺吸收剂, 且离子液体与水复配后可降低吸收剂成本, 较改良热钾碱液和活化复配醇胺的成本可降低 10%~15%. Zhang 等^[54]将氨基酸功能离子液体与水形成复配溶剂后, 显著降低体系的粘度, 加快了 CO_2 复配溶剂中的扩散传质, 且离子液体复配体系在经过多次循环之后仍有较好循环性能, 30 °C 和 0.10 MPa 条件下 60% (质量分数) 1,4-双(3-甲基咪唑)丁烷脯氨酸盐([BismimC₄][Pro]₂)溶液对 CO_2 吸收量达 1.52 mol CO_2 /mol IL. Dupont 等^[55]合成了阴离子为乙酸根、咪唑的咪唑类功能离子液体, 其水溶液中与 CO_2 会发生可逆反应生成 CO_2 -咪唑加合物、碳酸氢盐, 在 25 °C 和 2.0 MPa 条件下, 离子液体与水的物质的量比为 1:10 时, 离子液体-水复配体系对 CO_2 的质量吸收量达 0.10 g CO_2 /g absorbent, 优于传统烷醇胺或碱性水溶液.

Zheng 等^[56]测定了在 35 °C 和 0~0.35 MPa 下 3-(二甲胺)-1-丙胺([DMA]⁺)阳离子的质子离子液体对 CO_2 吸收性能. 研究表明, 70% (质量分数) 氟化 3-(二甲胺)-1-丙胺([DMAH][F])水溶液对 CO_2 吸收量和吸收速率均优于 60% (质量分数) 和 80% (质量分数) [DMAH][F] 水溶液, 其对 CO_2 的溶解度比在纯 [DMAH][F] 高, 这意味着水对 CO_2 吸收有积极作用; 在 35 °C 和 0.10 MPa 下, [DMAH][F] 溶液对 CO_2 溶解度为 3.62 mol CO_2 /kg absorbent (0.61 mol CO_2 /mol absorbent), 分别比 MEA (2.73 mol CO_2 /kg absorbent) 和 DEA (2.17 mol CO_2 /kg absorbent) 水溶液的吸收量增加了 33% 和 67%, 远远优于传统的胺溶液和文献报道的其他 ILs. Zeng 等^[57]设计合成了四甲基胍咪唑盐([TMGH][Im])、四甲基胍吡咯盐([TMGH][Pyr])和四甲基胍苯酚([TMGH][PhO])三种离子液体, 系统研究了阴离子、温度、 CO_2 分压和含水量对 CO_2 吸收性能的影响. 结果表明, 质子型离子液体碱度越大, 其对 CO_2 吸收性能越好. 在 40 °C 和 0.10 MPa 下, [TMGH][Im] 可吸收 0.154 g CO_2 /g IL. 在 0~20% (质量分数) 含水量范围内, 水的加入对 CO_2 吸收性能有积极影响, 当含水量为 7% (质量分数) 时, 吸收率最高为

0.186 g CO_2 /g IL, 但水的加入会导致离子液体体系对 CO_2 吸收-解吸循环性降低, 这是因为 [TMGH][Im] 可与 CO_2 反应可生成可逆的氨基甲酸盐, 而水的存在会改变反应路径生成较为稳定的咪唑化合物和碳酸盐体系(图 14). Chen 等^[58]设计合成了含 3 种阴离子为乙氧基乙酸酯([EOAc]⁻), 阳离子为 3-(二甲氨基)-1-丙胺([DMAH]⁺)、*N,N*-二乙基乙二胺([DEEDAH]⁺)、*N,N*-二甲基乙二胺([DMEDAH]⁺)的功能质子型离子液体, 在纯离子液体中加入 10% (质量分数) 水形成离子液体溶液. 在 30~60 °C 和 0.12 MPa 下, 测定了 CO_2 在三种离子液体水溶液(90% (质量分数) 3-(二甲氨基)-1-丙胺乙氧基乙酸酯盐([DMAH][EOAc]), 90% (质量分数) *N,N*-二甲基乙二胺乙氧基乙酸酯盐([DEEDAH][EOAc]) 和 90% (质量分数) *N,N*-二甲基乙二胺乙氧基乙酸酯盐([DMEDAH][EOAc]) 中的溶解度, 其中 CO_2 在 90% (质量分数) [DMAH][EOAc] 中的溶解度达 2.44 mol CO_2 /kg absorbent.

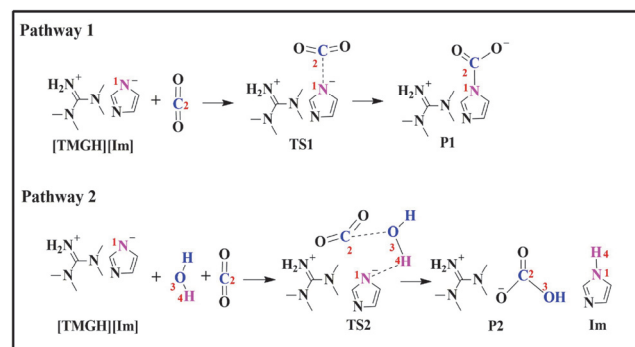


图 14 [TMGH][Im] 和 [TMGH][Im]-H₂O 体系的 CO_2 吸收途径^[57]
Figure 14 CO_2 absorption pathways of [TMGH][Im] and [TMGH][Im]-H₂O systems^[57]

除了离子液体-水二元复配之外, 将离子液体、有机胺和水复配, 既可保留有机胺吸收剂吸收容量高、吸收速率快的优势, 同时可减少有机胺吸收剂中水的含量, 有效降低溶剂再生能耗, 是离子液体复配吸收剂的一个重要发展方向. Huang 等^[59]研究了阴离子为三氟乙酸根([TFA]⁻), 阳离子为 3-氨基-1-丙醇([3-AP]⁺)、*N*-甲基二乙醇胺([MDEA]⁺)的离子液体对 CO_2 的吸收能力, 并与水、MEA 和 MDEA 等不同溶剂复配形成了离子液体溶剂用于 CO_2 吸收. 结果表明, 离子液体与 MDEA 共混后吸收量提高到 0.93 mol CO_2 /mol absorbent, 远高于离子液体水溶液(小于 0.30 mol CO_2 /mol absorbent). Li 等^[60]将 1-羟乙基-3-甲基咪唑赖氨酸离子液体([C₂OHmim][Lys])与 MDEA 复配得到 MDEA/[C₂OHmim][Lys]/水复配溶剂, 在 50 °C 和 0.015 MPa 下 CO_2 吸收量为 0.75 mol CO_2 /mol IL, 吸收速率优于 MDEA 水溶液, 这是由于离子液体促进了 MDEA 对 CO_2 吸收反应. 本团队^[61]将超强碱离子液体(1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯咪唑盐, [HDBU][Im])、MEA 和

水复配得到离子液体复配溶剂, CO_2 吸收性能具有较大提升, 其中 40 °C 条件下 30% (质量分数) MEA+10% (质量分数) [HDBU][Im]+60% (质量分数) H_2O 对 CO_2 吸收量达 0.145 g CO_2 /g absorbent, 且吸收 CO_2 前后粘度分别为 2.312 和 3.534 mPa·s, 与有机胺吸收剂相当, 展现了较好应用潜力. Ma 等^[62]采用氨基离子液体(1-(3-氨基丙基)-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, [Apmim][BF₄])与有机醇胺(MEA 和 DEEA)的复配溶剂([Apmim][BF₄]-MEA-DEEA)用于 CO_2 捕集, 发现加入[Apmim][BF₄]可有效提高 CO_2 吸收量, 这是由于功能离子液体与醇胺之间的协同作用导致(图 15), 即吸收剂中[Apmim][BF₄]既可作为碱参与 MEA 两性离子(MEA^+COO^-)的去质子化反应生成有机胺氨基甲酸盐(MEACOO^-), [Apmim][BF₄]也可与 CO_2 反应生成离子液体氨基甲酸盐([Ap-NHCOO]⁻); 氨基甲酸盐(MEA^+COO^- 和[Ap-NHCOO]⁻)中 H 质子可进一步结合水分子形成水合氨基甲酸盐, 进而发生分子内水解, 实现 MEA 和[Apmim][BF₄]的再生同时生成 HCO_3^- ^[63]. 此外, DEEA 作为质子受体可以与质子化的季铵盐([Ap-NH₃⁺])反应实现[Apmim][BF₄]的再生, 同时也能与 MEA 两性离子(MEA^+COO^-)反应生成 MEACOO^- .

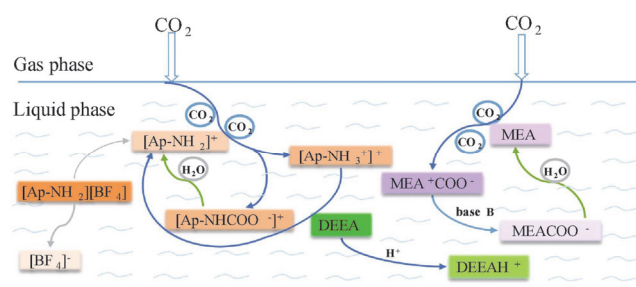


图 15 [Apmim][BF₄]-MEA-DEEA- H_2O 协同强化 CO_2 捕集机理^[62]
Figure 15 Co-enhancement mechanism of CO_2 capture by [Apmim][BF₄]-MEA-DEEA- H_2O ^[62]

3.2 离子液体无水复配溶剂

无水吸收剂能大幅减少溶剂再生的汽化潜热, 降低再生能耗, 成为当前 CO_2 捕集吸收剂的重要方向. 将离子液体与有机胺等溶剂复配得到离子液体非水吸收剂, 不仅具有高的 CO_2 吸收量^[64], 也具有较纯离子液体低粘度, 利于 CO_2 传质. 因此, 开发性能优异、成本低廉的离子液体非水复配溶剂成为 CO_2 捕集领域的研究热点.

将常规离子液体与有机胺复配是最早报道的离子液体非水溶剂. Dean 等^[50a]在 2008 年报道了 MEA 和离子液体 1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酸盐([Hmim][Tf₂N])与 1-羟乙基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酸盐([EmimOH][Tf₂N])的复配溶剂吸收 CO_2 , 研究发现, 离子液体的加入可促进醇胺对 CO_2 吸收, 使复配体系中醇胺对 CO_2 吸收量达到理论值 0.5 mol CO_2 /mol MEA. Xiao 等^[65]研究了醇胺(MEA、MDEA)和咪唑类离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[Bmim][BF₄], 1-丁基-3-

乙基咪唑四氟硼酸盐[Beim][BF₄], 1-丁基-3-丙基咪唑四氟硼酸盐[Bpim][BF₄]和 1-丁基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐[Bbmim][BF₄])二元非水溶剂对 CO_2 吸收性能. 研究表明, 阳离子碳链长度的增加可提高离子液体的热稳定性、粘度和 CO_2 吸收量, 其中 MEA/离子液体复配溶剂对 CO_2 吸收量可达 0.12 g CO_2 /g absorbent, 较纯离子液体可提高 5 倍以上; 而 MDEA/[Bmim][BF₄]和[Beim][BF₄]对 CO_2 最大吸收量分别为 0.052 和 0.051 g CO_2 /g absorbent, 比纯离子液体提高了 2.5 倍以上.

常规离子液体在复配溶剂中主要起稀释剂的作用, 以物理吸收 CO_2 为主, 对复配溶剂中 CO_2 吸收容量提升作用不明显. 将功能离子液体与有机胺复配, 可大幅提高溶剂对 CO_2 吸收量. Huang 等^[66]将含有多氨基的聚乙烯亚胺(PEI)和对 CO_2 具有较好化学亲和性的 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([Emim][Ac])混合形成的新型吸收剂(PEI-[Emim][Ac])用于 CO_2 捕集, 获得了较好的 CO_2 吸收效果, 在 25 °C 和 0.10 MPa 下, PEI-[Emim][Ac]体系(质量比 1 : 4)对 CO_2 吸收量为 3.81 mol CO_2 /kg absorbent, 且 PEI-[Emim][Ac]体系对 CO_2 吸收率较纯 PEI 显著提高. Li 等^[67]系统研究质子型离子液体与胺混合溶剂对 CO_2 吸收性能, 在 50 °C 和 0.10 MPa 下 3-二甲胺-1-丙胺乙酸盐([DMAHA][Ac])/乙二胺(EDA)体系对 CO_2 吸收量为 0.295 g CO_2 /g absorbent.

功能离子液体除了与有机胺复配, 还可与其它溶剂如醇类和物理吸收离子液体复配, 提高对 CO_2 分离性能. Qi 等^[68]将聚乙二醇 400 (PEG400)与氨基酸离子液体复配, 大幅降低了离子液体粘度, 促进了气液传质, 提高了对 CO_2 吸收分离性能, 在 60 °C 和 0.10 MPa 下, CO_2 / H_2 理想选择性达到 110. Liu 等^[69]提出了由四乙烯胺 5-氨基-4-咪唑碳酰胺盐/正丙醇/乙二醇([TEPAH][AICA]/NPA/EG)组成复配溶剂, 该溶剂对 CO_2 吸收量为 1.78 mol CO_2 /mol absorbent, 再生能耗为 2.30 GJ/t CO_2 , 较 MEA 水溶液低 39.5%, 经过 10 次循环后再生效率仍大于 88%. 机理研究表明, CO_2 吸收过程中 5-氨基-4-咪唑碳酰胺阴离子([AICA]⁻)中的 N 原子会与 CO_2 结合形成氨基甲酸盐, 进一步氨基甲酸盐与醇结合形成烷基碳酸盐, CO_2 与烷基碳酸盐的键能小于氨基甲酸盐和碳酸氢盐, 这也是非水吸收剂[TEPAH][AICA]/NPA/EG 再生能耗低于醇胺水溶液的主要原因之一(图 16). Li 等^[70]将离子液体双(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯)二甲基乙内酰脲([(DBUH)₂][Dhyd])与 EG 复配得到离子液体非水溶剂([(DBUH)₂][Dhyd]-EG), 其 CO_2 吸收量和吸收速率较[(DBUH)₂][Dhyd]均有大幅提升, 在 20 °C 和 0.10 MPa 下 CO_2 吸收量为 0.11 g CO_2 /g absorbent. 此外, Shahraki 等^[71]研究了化学吸收离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim][Ac])和物理吸收离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄])组成的二元混合离子液体对

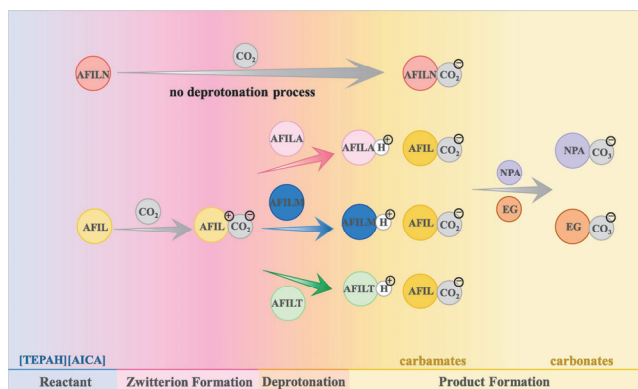


图 16 [TEPAH][AICA]/NPA/EG 溶液的 CO₂ 捕获机制

Figure 16 CO₂ capture mechanism of the [TEPAH][AICA]/NPA/EG solution

AFILN represented the N atom of [AICA][−]; AFILT, AFILM and AFILA represented the amino groups of [TEPAH]⁺, imidazole ring and amide, respectively.^[69]

CO₂ 溶解度. Wu 等^[72]将[Bmim][Ac]和氨基功能离子液体 1-氨基乙基-3-甲基四氟硼酸盐([NH₂emim][BF₄])复配来提高吸收剂对 CO₂ 捕集性能, 其对 CO₂ 吸收能力较单一离子液体均有所提升, 且在 SO₂ 存在条件下 CO₂ 吸收量也能达 0.40 mol CO₂/mol IL.

3.3 离子型低共熔溶剂

此外, 离子液体与有机溶剂如胺类、醇类、咪唑等混合, 还可通过氢键作用形成离子型低共熔溶剂 (DESs), 由于制备简单、低粘度、高 CO₂ 吸收容量等优势, 在 CO₂ 捕集领域引起重视.

Cui 等^[73]发现固态咪唑类离子液体与乙二醇形成的离子型低共熔溶剂可有效吸收 CO₂, 其中四乙基季铵咪唑盐([N₂₂₂₂][Im])/EG(物质的量比 1:2)溶剂对 CO₂ 吸收量为 0.94 mol CO₂/mol DES (0.129 g CO₂/g DES). Zeng 等^[74]设计了三种超强碱离子液体([HDBU][Im]、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯咪唑盐[HDBU][Ind]和 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯三氮唑盐[HDBU][Triz])作为氢键受体, EG 作为氢键供体结合形成新型离子型低共熔溶剂, 实现了对 CO₂ 的高效可逆吸收. 结果表明, 在 40 °C 和 0.10 MPa 下, 质量比为 7:3 的[HDBU][Im]-EG 对 CO₂ 吸收量为 0.14 g CO₂/g DES. Yang 等^[75]将 EG 和质子离子液体乙醇胺咪唑盐([MEA][Im])混合制备了低共熔溶剂, 并对其吸收 CO₂ 机理进行研究. 结果表明, CO₂ 不仅与胺基的 MEA, 也会与去质子化的 EG 反应, 生成氨基甲酸酯和碳酸盐, 分别提出了 CO₂ 与 DESs 的反应机理的两个反应途径: 一种途径是[ME-AH]⁺阳离子被[Im][−]阴离子去质子化, 导致形成中性分子 MEA, 然后与 CO₂ 反应形成氨基甲酸酯; 另一种途径是 EG 被[Im][−]去质子化, 去质子化的 EG(HO-CH₂-CH₂-O[−])与 CO₂ 结合, 形成碳酸盐(图 17).

此外有机胺也可作为氢键供体与离子液体形成

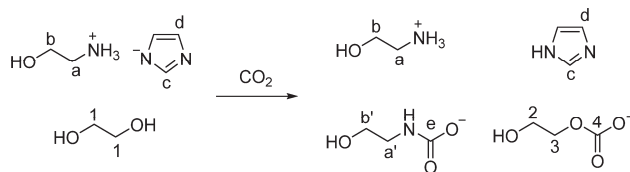


图 17 CO₂ 与[MEA][Im]-EG (1:3) 的反应^[75]

Figure 17 The reaction between CO₂ and [MEA][Im]-EG (1:3)^[75]

DESs. Haider 等^[76]以季铵类离子液体(四丁基季铵溴盐[N₄₄₄₄Br]、苄基三甲基碘化铵氯盐[BTEA]Cl)为氢键受体, 位阻胺(甲氨基乙醇 MAE、2-乙基氨基乙醇 EAE)为氢键供体, 设计合成了四种离子型低共熔溶剂. 该类低共熔溶剂的粘度较 CHCl₃/尿素和[Bmim][PF₆]的粘度低近 10 倍; 在 30 °C 和 1.0 MPa 下, MAE-[N₄₄₄₄Br] 对 CO₂ 吸收量最高为 0.106 g CO₂/g DES. Zhang 等^[77]用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)和咪唑(Im)制备得到三元离子型低共熔溶剂(DBN-[Bmim]Cl-Im)用于 CO₂ 捕集. 机理分析表明, DBN-[Bmim]Cl-Im 吸收 CO₂ 过程中, [Im][−] 夺去[Bmim]⁺ 上 C2 位的 H, 使[Bmim]⁺ 和 CO₂ 反应生成[Bmim⁺-COO[−]], 随后[Bmim⁺-COO[−]]和[DBNH]⁺形成二聚物, 从而实现 CO₂ 等物质的量吸收(图 18); 此外, 低共熔溶剂对 CO₂ 吸收焓可通过氢键受体和氢键供体的物质的量比来调节, 如 DBN-[Bmim]Cl-Im (1:1:1)、DBN-[Bmim]Cl-Im (1:2:1)、DBN-[Bmim]Cl-Im (1:1:2) 的吸收焓分别是−74、−130 和−40 kJ/mol, 实现对 CO₂ 再生能耗调控.

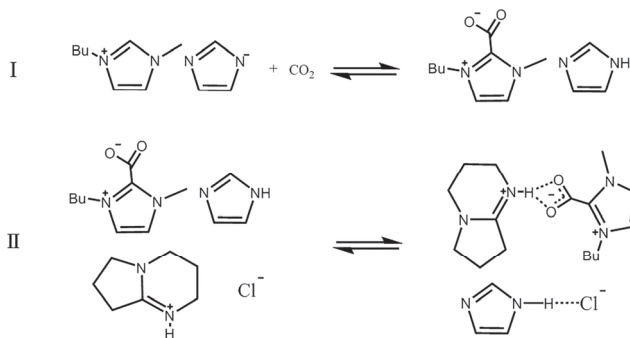


图 18 DBN-[Bmim]Cl-Im (1:1:1) 与 CO₂ 之间的可能机理^[77]

Figure 18 Plausible mechanism between DBN-[Bmim]Cl-Im (1:1:1) and CO₂^[77]

3.4 离子液体相变溶剂

相变离子液体吸收剂被认定为新一代 CO₂ 吸收剂, 其与 CO₂ 反应后会发生从均相变为不相溶两相的转变, 分别为 CO₂ 贫相和 CO₂ 富相^[78], 再生时只需将 CO₂ 富相用于加热, 可有效减小再生吸收剂的体积, 从而减少再生过程能量消耗^[79]. 目前主要通过离子液体与醇胺或其他有机溶剂复制备相变离子液体吸收剂, 用于相变体系的主要为常规离子液体和功能离子液体, 常规离子液体主要作相分离促进剂, 而功能离子液体主要作主吸

收剂, 其中氨基功能离子液体报道较多. 相变离子液体吸收剂根据相变行为的不同主要分为液-液和液-固两类, 液-液相变离子液体体系 CO_2 吸收量较高, 但其 CO_2 富相粘度较大; 而液-固相变离子液体体系吸收产物易于分离, 但存在 CO_2 吸收量较低等问题.

Chen 等^[80]报道了无水二乙烯三胺氢溴酸盐 ([DETAH][Br])-PEG200 吸收剂的相变行为及 CO_2 吸收性能, 在 20 °C 和 0.10 MPa 下, 体系 CO_2 吸收量达到 1.18 mol CO_2 /mol IL. 吸收 CO_2 饱和后的吸收剂在 15 °C 下放置 48 h, 出现液-固两相分层现象. 且吸收剂连续五次吸收-解吸循环后, 吸收量基本不变, 吸收剂循环性能较好. Huang 等^[81]将三乙烯四胺赖氨酸盐 ([TETAH][Lys])、乙醇和水复配制备用于 CO_2 捕集的液-液相变离子液体吸收剂. 在 30 °C 和 0.10 MPa 下, 最佳体系 ([TETAH][Lys]) 的浓度为 0.50 mol/L、水和乙醇体积比为 4:6 对 CO_2 吸收量达 2.35 mol CO_2 /mol IL, CO_2 富相的吸收量约占吸收剂总吸收量的 93%, 且粘度较小仅为 27.95 mPa·s. Jiang 等^[82]将 [N₁₁₁₁][Gly] 溶解在乙醇中, 制成无水液-固相变离子液体吸收剂. 在 30 °C 和 0.10 MPa 下, 体系 CO_2 吸收量为 0.85 mol CO_2 /mol IL. 饱和吸收后吸收剂会发生相变分层现象, 上层为 CO_2 贫相主要为乙醇, 下层为 CO_2 富相. 另外纯离子液体相变体系也被报道, 如 Seo 等^[83]设计合成了四乙基季磷苯并咪唑盐 ([P₂₂₂₂][BnIm]) 相变离子液体, 因其熔点较高, 吸收 CO_2 时容易发生相变. 在 60 °C 下, 固体 [P₂₂₂₂][BnIm] 与 CO_2 反应很快变成液体, 即使冷却到室温, 饱和吸收的 [P₂₂₂₂][BnIm]- CO_2 仍为液体. 在 70 °C 和真空条件下进行解吸, 解吸后 [P₂₂₂₂][BnIm] 从液体变成固体, 因 [P₂₂₂₂][BnIm] 和吸收 CO_2 后的产物熔点存在较大差异, 使 [P₂₂₂₂][BnIm] 在吸收-解吸循环中表现出固-液-固相变现象.

4 功能离子液体杂化材料吸附分离 CO_2 研究

为解决功能离子液体高粘度导致气液传质效果差、气体吸收量低的难题. 近年来, 将功能离子液体与多孔材料相结合来制备功能离子液体杂化材料逐渐成为研究热点. 该材料兼具多孔材料和功能离子液体的优势, 不仅能避免功能离子液体直接吸收 CO_2 造成的高粘度问题, 还能有效提升 CO_2 与其他气体的选择性分离效果, 具有广阔的应用前景. 功能离子液体杂化材料主要分为物理负载型、化学接枝型、封装/多孔/浆料等材料, 下面将具体展开.

4.1 物理负载型离子液体杂化材料

物理负载型离子液体是指离子液体通过范德华力、氢键等非化学键与多孔载体表面结合, 负载完成后在载体表面及孔道内部形成具有一定厚度离子液体层的吸附剂. 该合成方法操作简单, 能使离子液体性质得到完

整保留. 用于制备物理负载型离子液体的功能离子液体主要包括氨基、羧基和氨基酸等功能化离子液体.

Han 等^[84]制备了一种具有壳-夹层-核结构的 IL-ZIF-IL 复合材料, 该种材料由氨基功能离子液体三乙烯四胺乳酸 ([TETA][L]) 和 ZIF-8 组成. 在 25 °C 和 0.10 MPa 条件下, 该材料展现出较高的 CO_2 吸附量为 1.53 mmol CO_2 /g adsorbent, 相较于纯 ZIF-8 (0.71 mmol CO_2 /g adsorbent) 提高了 2 倍以上, 且 10 次吸脱附循环后吸附量保持稳定. 经分析可知, IL-ZIF-IL 外壳的 [Teta][L] 和 ZIF-8 内核的 [Teta][L] 对提高 CO_2 选择性吸附起着关键作用, 且 ZIF-8 可提供骨架来防止离子液体聚集, 解决了离子液体高粘度导致的传质问题. Zhang 等^[85]制备的硅负载多氨基功能离子液体材料四乙基五胺硝酸盐 ([TEPA][NO₃])@SBA-15, 在 60 °C 和 0.015 MPa 下, 也表现出较高的 CO_2 吸附量 (2.15 mmol CO_2 /g adsorbent).

除氨基离子液体外, 羧基功能离子液体在提高 CO_2 选择性和吸附量方面也起着重要作用. Mohamedali 等^[86]将羧基功能离子液体引入 ZIF-8, 得到了 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([Emim][Ac])@ZIF-30 剂, 由于 CO_2 与羧基的化学相互作用, 显著提高了 CO_2 吸附量和 CO_2/N_2 选择性, 在 50 °C 和 0.01 MPa 下 CO_2/N_2 选择性达到了 105. Karousos 等^[87]利用酸浸渍的 1-己基-3-甲基咪唑二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺醋酸盐 ([Hmim][Ac]) 和 [Emin][Ac] 两种杂化吸附剂研究了 SO_2/CO_2 选择性, 在 50 °C 和 0.10 MPa 下, SO_2/CO_2 选择性为 396, 选择性得到显著提高. Reed 等^[88]将四丁基铵乙酸盐 ([N₄₄₄₄][Ac]) 负载于纤维素上得到的复合材料 [N₄₄₄₄][Ac]@纤维素, 在环境温度和 0.30 MPa 下, CO_2 吸附量最高可达 0.72 mmol CO_2 /g adsorbent.

对于负载型氨基酸离子液体, 由于小尺寸阴离子具有较小的空间位阻效应, 有利于 CO_2 扩散与孔隙中的活性位点接触提高吸附量, 甚至在低浓度 CO_2 捕集领域展现出广阔的应用前景. Raja Shahrom 等^[89]合成的 1-乙烯苄基三甲基铵甘氨酸盐 [vbtma][Gly]@活性炭 (AC) 在 25 °C 和 0.10 MPa 下表现出最高吸附量为 1.51 mmol CO_2 /g adsorbent, 为纯活性炭吸附量的 19 倍. Zeng 等^[90]将四乙基铵甘氨酸盐 ([N₂₂₂₂][Gly]) 与 SBA-15 相结合, 合成了系列微-介多级孔材料. 当离子液体含量达到 60% (质量分数) 时, [N₂₂₂₂][Gly]@SBA-15 中构筑出全新的超微孔结构并具有出色的低浓度 CO_2 吸附性能, 且循环 5 次后性能保持稳定. 在 40 °C 和 0.00005 MPa 下, CO_2 吸附量为 1.45 mmol CO_2 /g adsorbent, 在 15 °C 和 0.0005 MPa 下, CO_2/N_2 选择性为 11545, 是目前文献报道的最高值. 进一步结合模拟计算发现, 功能离子液体的化学位点与微-超微孔结构效应协同作用增加了 CO_2 吸附量. 此外, [N₂₂₂₂][Gly]@PDVB、1-氨基-3-甲基咪唑赖氨酸盐 ([AEmim][Lys])@PMMA、偏二甲基乙二胺乙酸盐

([dmedah][PR])@AC 和 1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸盐([Emim][Gly])@F600-90 等物理负载型氨基酸功能化离子液体也表现出较高的 CO_2 吸附性能^[91].

4.2 化学接枝型离子液体杂化材料

接枝法(也称嫁接法)是常见的化学负载法之一,即通过化学反应将离子液体阴离子或阳离子键合到载体上.该方法制备的负载型离子液体能够更好保持载体结构,保证离子液体的分散性,且化学键结合使得制备的吸附剂更稳定,有利于吸附剂循环使用.用于制备接枝型离子液体的功能离子液体主要包括氨基酸、氨基、羧基及阴离子功能化的功能离子液体.

Hiremath 等^[91d]将四种氨基酸类离子液体 1-甲基-3-乙基咪唑氨基酸([Bmim][AA])(AA=赖氨酸 Lys、甘氨酸 Gly、丙氨酸 Ala 或脯氨酸 Pro)固定在有序介孔二氧化硅(Ordered Mesoporous Silica, OMS)上,得到目标的 CO_2 固体吸附剂.结果表明, CO_2 吸附性能随着离子液体改性材料吸附能的增加而增加,在 25 °C 和 0.10 MPa 下, [Bmim][Lys]-OMS 表现出最佳的 CO_2 吸附性能为 0.61 mmol CO_2/g adsorbent, 且该吸附剂循环 10 次后吸附量保持稳定.此外, Yuan 等^[92]将氨基功能离子液体聚(1-氨基乙基-3-乙烯基咪唑溴化物)(P[ViEtIm]Br)接枝到含有羟基的钛酸盐纳米管(TiNTs)上,也表现出很好的 CO_2 吸附能力为 2.43 mmol CO_2/g adsorbent. 醚基和羧基功能离子液体也被用来合成化学接枝型离子液体,如 Sun 等^[93]将含醚基和羧基的功能离子液体 1-(2-羧甲基)-3-甲氧基乙基咪唑溴化物([C_mMOEim][Br])与 MA-OH 结合形成[C_mMOEim][Br]-MA, 研究了其对 CO_2/N_2 选择性.在 25 °C 和 0.10 MPa 下, CO_2 吸附量为 2.02 mmol CO_2/g adsorbent, CO_2/N_2 选择性为 30, 较载体吸附量提高 1.5 倍, 选择性提高 3 倍, 且 10 次循环后性能保持良好.另外, 大孔阴离子交换树脂[IRA-900][Cl]其比表面积较大具有极高的负载能力被广泛应用于气体吸附领域. Wang 等^[94]将功能化阴离子基团固定到多孔树脂中, 成功合成了具有阴离子功能化大孔离子交换树脂[IRA900][An]以提高 CO_2 吸附性能.结果表明, 随着阴离子碱性的增强, [IRA900][An]对 CO_2 吸附性能遵循以下顺序: [Triz]⁻ > [PhO]⁻ > [Bentriz]⁻ > [Tetz]⁻ > [Cl]⁻. 在 20 °C 和 0.10 MPa 下, [IRA-900][Triz]对 CO_2 吸附量最高为 4.27 mmol CO_2/g adsorbent, 且 20 次循环中仅有 3% 损失量, 循环解吸性能保持良好.

4.3 封装/多孔等离子型杂化吸附材料

除了物理负载型和化学接枝型离子液体外, 封装功能离子液体和多孔功能离子液体也是常见的高效 CO_2 吸附剂. 常用于制备封装型离子液体胶囊的功能离子液体主要有氨基酸、羧基等功能离子液体. Santiago 等^[95]发现, 与单纯的氨基酸功能离子液体相比, 封装后可有效克服离子液体高粘度导致低吸附量低的难题. 在 30 °C 和 0.10 MPa 下, 含有 60% (质量分数)离子液体的

封装 1-丁基-3-甲基咪唑甘氨酸盐([Bmim][Gly])、封装 1-丁基-3-甲基咪唑脯氨酸盐([Bmim][Pro])和封装 1-丁基-3-甲基咪唑蛋氨酸盐([Bmim][Met]) CO_2 吸附量分别为 1.44, 1.18 和 0.76 mmol/g adsorbent. 此外, 封装羧基类离子液体也能有效提高 CO_2 吸附量. Mohamedali 等^[96]合成了一种以 MCM-41 分子筛为壳层, 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim][Ac])为内核的封装离子液体. 在 30 °C 和 0.02 MPa 下, 该封装离子液体的 CO_2 吸附量为 0.85 mmol CO_2/g adsorbent, 比未封装前提高了 600%. Lee 等^[97]提出使用封装离子液体来捕集空气中低浓度的 CO_2 (体积分数 $\approx 0.5\%$). 将 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 2-氰基吡咯盐([Emim][2-CNpyr])与聚氨酯和 GO 纳米片壳层相结合, 合成了一种反应性封装离子液体. 在 25 °C 和 0.0005 MPa 下, 离子液体封装量为 50~60% (质量分数)的封装[Emim][2-CNpyr]的 CO_2 吸附量可达 1.30 mmol CO_2/g adsorbent. 与商业 13X 吸附材料相比, 该封装离子液体具有更高稳定性、循环性和优异的低压 CO_2 吸附量, 在低浓度 CO_2 分离领域展示巨大潜力.

多孔功能离子液体是多孔液体的一种, 也是具有稳定孔隙结构且呈现宏观流动状态的一类新型功能离子液体材料. 多孔离子液体中的特殊微腔结构有助于气体吸收, 但受限于合成难度, 目前多孔功能离子液体报道较少且仍处于实验室研究阶段. 基于相似相溶原理与位阻效应, Zhao 等^[98]在室温下构筑了一种新型多孔氨基功能离子液体(图 19). 采用一步法合成了 [M2070][IPA] 聚离子液体后, 选择带有末端氨基的聚醚胺(D2000)对带有羧基的 UIO-66 多孔空腔进行改性. 由于 D2000 和 [M2070]⁺具有相似的聚醚结构, D2000 改性后的 UIO-66 可很好分散在 [M2070][IPA] 中, 因此合成的多孔离子液体 UIO-66-liquid/[M2070][IPA] 在室温下稳定性良好. 由于功能离子液体的尺寸大于 UIO-66 多孔空腔, 因此该多孔功能离子液体中的多孔空腔得到了很好保留, 也表

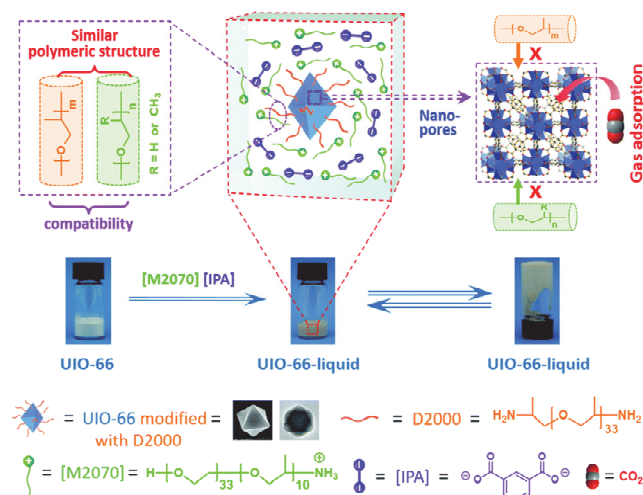


图 19 多孔离子液体 UIO-66-liquid/[M2070][IPA] 的构筑原理及对 CO_2 吸附过程^[98]

Figure 19 Construction principle and CO_2 adsorption process of porous ionic liquid UIO-66-liquid/[M2070][IPA]^[98]

现出了高的 CO₂ 分离性能. 在 25 °C 和 1.00 MPa 下, 由于 UIO-66-liquid/[M2070][IPA] 的永久纳米多孔结构和高比表面积, CO₂ 吸附量为 1.66 mmol CO₂/g adsorbent, 是纯离子液体的 3 倍.

作为功能离子液体拓展应用的一个重要分支, 功能离子液体杂化材料不仅利用了离子液体功能基团对 CO₂ 的高亲和性和多孔材料孔道发达和高比表面积的优势, 同时离子液体可均匀分散在多孔载体表面, 缩短了与 CO₂ 分子的传质距离, 在 CO₂ 选择性分离方面具有广阔应用前景. 但深入认识功能离子液体结构-性能和多孔载体材料纳微结构-性能关系、功能离子液体与纳微结构材料的协同作用等仍是未来研究的重点.

5 功能离子液体膜材料分离 CO₂ 研究

由于离子液体的结构可设计性、对不同气体的高亲和性和选择性以及不易挥发等特性, 不仅作为气体吸收溶剂展现出良好的前景, 尤其是膜材料分离气体方面引起极大关注. 离子液体支撑液膜、聚离子液体膜、离子液体共混膜等被相继开发用于 CO₂ 等气体的分离纯化, 其中离子液体共混膜可结合离子液体、聚合物以及多孔材料等优势, 是一种高效 CO₂ 分离的方法, 已成为目前的研究热点^[99]. 常规咪唑类离子液体是共混膜材料中研究最为广泛的一类, 而随着具有更高 CO₂ 吸收量的功能离子液体的深入研究, 功能离子液体共混膜近年来也不断兴起.

5.1 功能离子液体二元共混膜

对于离子液体二元共混膜, 引入的离子液体存在于聚合物链段间, 有效地解决了支撑液膜在高压下活性组分流失的问题, 且根据离子液体与 CO₂ 作用原理的不同, 对应膜材料的分离机理也不同^[100]. 功能离子液体的结构及含量会极大地影响共混膜的 CO₂ 分离性能, Dai 等^[101]制备了无缺陷的氨基离子液体三乙烯四胺三氟乙酸盐([TETA][Tfa])/Pebax2533 复合膜, 选择层厚度约 500 nm, 随离子液体含量的增加, 膜材料的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性显著增加. 在加湿条件下, 离子液体氨基和 CO₂ 的可逆相互作用, 促进了 CO₂ 在膜中的传输, 且随相对湿度增加, CO₂ 通量由 250 GPU 提升至 567 GPU, 当相对湿度为 75% 时, CO₂/N₂ 选择性为 45. Moghadam 等^[102]开发了基于氨基酸离子液体四丁基季膦脯氨酸盐([P4444][Pro])的凝胶膜, 该类离子液体也可作为 CO₂ 传输载体, 对应的膜材料气体分离性能也遵循促进传递机理, 但湿度变化对凝胶膜分离性能的影响较小. 在 30 °C, 相对湿度为 70%, CO₂ 分压仅为 0.1 kPa 时, 膜材料 CO₂ 渗透性高达 50000 Barrer, CO₂/N₂ 选择性高达 8100, 远超传统的促进传递膜. 离子液体本身的特性也会显著影响膜材料的气体分离性能, 如 Jiang 等^[103]向 Pebax2533 中引入了阴离子带电负性基团的功能离子

液体, 研究了离子液体含量、粘度、CO₂ 吸收量对膜材料气体分离性能的影响, 结果表明高 CO₂ 吸收量和低粘度的[TMGH][Im]/Pebax 共混膜表现出较高的 CO₂ 渗透性, 且在典型的烟气组成条件下(0.015 MPa), CO₂ 渗透性为 197.3 Barrer, CO₂/N₂ 的理想选择性约为 30. 虽然共混膜的气体分离性能随离子液体含量的增加而增加且趋向于离子液体, 但高含量的离子液体共混膜的机械性能和稳定性也趋向于液态的离子液体^[104]. 因此, 需要在分离性能和机械性能间寻求一个最佳的离子液体添加含量.

5.2 功能离子液体三元共混膜

向功能离子液体-聚合物膜中引入填料(如金属有机框架材料 MOFs、分子筛等), 制备得到的三元共混膜, 也称为离子液体混合基质膜, 可进一步提高膜材料的气体分离性能, 同时增加稳定性, 是目前研究的热点^[105]. 引入的离子液体可作为界面粘结剂, 增强相容性, 减少填料和聚合物基质的界面缺陷, 提高分离选择性. 如 Han 等^[106]采用物理浸渍的方法先将功能离子液体([TMGH][Im]和[TMGH][PhO])负载于多孔材料 ZIF-67, 然后引入到自聚微孔聚合物基质(PIM-1)中, 结果表明, 负载功能离子液体的混合基质膜的界面相容性得到了明显改善, 且由于功能离子液体和 CO₂ 的可逆相互作用, 获得的混合基质膜的选择性高于纯膜和直接三元共混的膜材料, 其中 10% (质量分数)[TMGH][Im]@ZIF-67/PIM 膜对 CO₂ 渗透性是纯膜的 2.5 倍, 高达 12848.5 Barrer. 类似地, Hu 等^[107]开发了[P₆₆₆₁₄][2-OP]@NH₂-SAPO-34/Pebax/PEGDME 混合基质膜, 研究发现使用功能离子液体修饰后, 膜材料的界面缺陷减少, 气体分离性能明显改善. 不同于物理浸渍方法, 化学接枝法利用化学反应将功能离子液体接枝于填料表面, 进而与聚合物共混制备膜材料. 如 Ilyas 等^[108]采用该方法将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷醋酸盐([APTMS][Ac])接枝于分子筛 4A 表面, 相比于未接枝的填料, 离子液体功能化填料的孔容和比表面积显著降低, 且由于分子筛甲氧基和醋酸阴离子液体高 CO₂ 亲和性的协同作用, 对应膜材料的 CO₂ 选择性大幅提升. 此外, 受限于填料孔道内部离子液体可作为孔道填充剂, 从而增加膜材料的筛分能力. 如 Ma 等^[109]将氨基功能离子液体 1-丁基-3-氨基咪唑双三氟甲烷磺酸盐([C₃NH₂Bim][Tf₂N])引入 NH₂-MIL-101(Cr) 的孔道内, 使得填料的气体筛分能力显著增强, 且由于 MOF 材料和功能离子液体的相互作用使得离子液体的 CO₂ 位点被充分暴露, 且修饰后填料和 CO₂ 的可逆相互作用促进了 CO₂ 在膜中的传输, 抑制了 N₂ 的传输, 所制备的混合基质膜兼具高 CO₂ 渗透性和选择性(图 20). 总的来说, 离子液体混合基质膜发展迅速, 实现离子液体、填料、聚合物基质三者之间的匹配设计和优化, 开发满足工业需求的膜材料, 系统研究真实条件下膜材料的分离性能仍是未来研究重点.

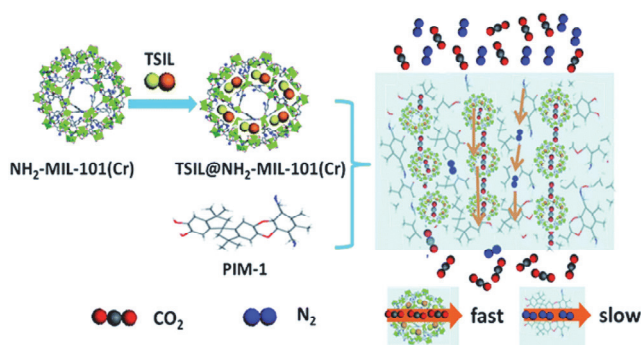


图 20 TSIL@NH₂-MIL-101(Cr)/PIM-1 膜分离 CO₂^[109]

Figure 20 TSIL@NH₂-MIL-101(Cr)/PIM-1 membrane for CO₂ separation^[109]

6 结论与展望

离子液体作为一类新型分离介质,因其特有的低挥发性、良好的气体溶解性和结构可设计性等优势,在 CO₂ 捕集分离领域备受关注. 本文重点讨论了近 5 年来所报道的功能离子液体及复配溶剂、离子液体修饰的吸附材料和膜材料对 CO₂ 分离性能及机理的研究进展,为离子液体在 CO₂ 捕集分离积累了基础数据和理论依据. 但现有研究大多处于实验室阶段,要实现离子液体 CO₂ 捕集分离的工业应用,还需要开展如下工作:

(1) 深入认识 CO₂ 分离机理是离子液体功能定向设计的关键. 除了常规实验表征,还需开发适用于离子液体气液固体系的原位动态表征方法,并结合分子动力学模拟、量化计算等手段,研究离子液体阴阳离子、功能基团及与其他溶剂、多孔材料、聚合物等耦合效应对 CO₂ 溶解、吸附、渗透等的影响机制,尤其是离子液体在不同分离体系中的作用,建立离子液体微观结构与 CO₂ 分离性能间的定量关系,为功能离子液体及材料设计提供理论指导.

(2) 满足 CO₂ 捕集应用需求的功能离子液体吸收剂和材料是未来关注的重点. 离子液体工业应用的瓶颈之一是粘度高、传质效率低,目前虽通过阴阳离子结构设计获得了粘度较低的离子液体,但与水、有机溶剂等常规溶剂相比,粘度仍存在数量级差异;与其他常规有机溶剂复配可降低体系粘度,但难以发挥离子液体独特优势. 因此,需要深入认识离子液体体系粘度的影响机制,设计得到和传统溶剂粘度相当的离子液体. 同时离子液体修饰改性的固体材料在吸附和膜分离方面展现了越来越大的应用潜力,但现有离子液体吸附和膜分离材料涉及功能离子液体种类有限,需在现有基础上进一步拓展阴阳离子种类及其与材料结合方式,使离子液体改性功能材料更加多样化,拓宽其应用领域.

(3) 加强真实工况下离子液体溶剂及材料在 CO₂ 捕集分离放大研究,推动离子液体工业应用. 针对实际工业过程中不同浓度、不同来源的 CO₂,如烟气中 CO₂ 分压较低(体积分数 10%~15%)、且含有 SO₂、O₂ 和水等

其它复杂组分;油田伴生气中 CO₂ 分压高,且浓度波动范围大(体积分数 30%~70%),研究真实条件下离子液体对 CO₂ 连续吸收-解吸性能及长期循环稳定性,从单一工艺逐步向吸收、吸附和膜分离组合技术发展,获得优化工艺,形成离子液体强化 CO₂ 捕集新过程. 同时分离对象还可拓展到极低浓度、竞争反应、结构高度相似等体系和高纯/超纯产品生产,满足不同气源分离需求.

作者简介



曾少娟, 2007 年在东华大学获硕士学位, 同年进入中国科学院过程工程研究所工作, 2016 年获中国科学院过程工程研究所博士学位, 现为中国科学院过程工程研究所研究员. 主要研究方向: 离子液体构效关系、功能离子液体/材料设计合成和气体分离应用.



张锁江, 1986 年获河南大学学士学位; 1994 年获浙江大学博士学位, 之后进入北京化工大学做博士后; 1995 年获得日本文部省奖学金在日本留学; 2001 年回国进入中国科学院过程工程研究所工作, 2010 年任中国科学院过程工程研究所所长, 2015 年当选为中国科学院院士. 主要研究方向: 离子液体与绿色过程, 包括离子液体的分子设计、规模制备和清洁工艺.

References

- [1] (a) Mohammad, A.; Kibum, K.; Cong, L.; Addepalli, A. *Science* **2016**, 353, 467. (b) Hirunsit, P.; Soodsawang, W.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 8238. (c) Alvarez-Guerra, M.; Albo, J.; Alvarez-Guerra, E.; Irabien, A. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2574. (d) Rosen, B.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M.; Zhu, W.; Whipple, D.; Kenis, P.; Masel, R. *Science* **2011**, 334, 643.
- [2] (a) Zeng, S.; Dong, H.; Bai, Y.; Zhang, X.; Zhang, S. *Green Chem. Eng.* **2020**, 1, 1. (b) Wu, Y.; Xu, J.; Mumford, K.; Stevens, G.; Fei, W.; Wang, Y. *Green Chem. Eng.* **2020**, 1, 16. (c) Li, B.; Wang, C.; Zhang, Y.; Wang, Y. *Green Energy Environ.* **2021**, 6, 253.
- [3] (a) Wu, Y.; Ding, Y.; Xu, J.; Wang, Y.; Mumford, K.; Stevens, G.; Fei, W. *Green Energy Environ.* **2021**, 6, 291. (b) Liu, Y.; Dai, Z.; Zhang, Z.; Zeng, S.; Li, F.; Zhang, X.; Nie, Y.; Zhang, L.; Zhang, S.; Ji, X. *Green Energy Environ.* **2021**, 6, 314. (c) Zhang, S.; He, H.; Zhou, Q.; Zhang, X.; Lu, X.; Tian, Y. *Green Chem. Eng.* **2022**, 3, 1.
- [4] Blanchard, L.; Hancu, D.; Beckman, E.; Brennecke, J. *Nature* **1999**, 399, 28.
- [5] Eleanor, D.; Bates, R.; Ioanna, N.; James, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926.
- [6] Luo, X.; Guo, Y.; Ding, F.; Zhao, H.; Cui, G.; Li, H.; Wang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 7053.

- [7] Huang, Y.; Cui, G.; Zhao, Y.; Wang, H.; Li, Z.; Dai, S.; Wang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13293.
- [8] Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 926.
- [9] Zareickordshouli, F.; Lashani-zadehgan, A.; Darvishi, P. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2016**, *53*, 328.
- [10] Pan, L.; Shi, W.; Li, B.; Wei, X. *J. Therm. Sci.* **2021**, *30*, 1780.
- [11] Huang, K.; Zhang, J.; Hu, X.; Wu, Y. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 14060.
- [12] Zhang, J.; Jia, C.; Dong, H.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhang, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 5835.
- [13] Simons, T.; Verheyen, T.; Izgorodina, E. I.; Vijayaraghavan, R.; Young, S.; Pearson, A.; Pas, S.; MacFarlane, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1140.
- [14] Shi, G.; Zhao, H.; Chen, K.; Lin, W.; Li, H.; Wang, C. *AIChE J.* **2019**, *66*, 1.
- [15] Tiwari, S.; Pant, K.; Upadhyayula, S. *J. CO₂ Util.* **2021**, *45*, 101416.
- [16] Gurkan, B.; de la Fuente, J.; Mindrup, E.; Ficke, L.; Goodrich, B.; Price, E.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116.
- [17] Brett, F.; Juan, C.; Burcu, E.; David, J.; Erica, A.; Huang, Y.; Brennecke, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 111.
- [18] (a) Luo, X.; Ding, F.; Lin, W.; Qi, Y.; Li, H.; Wang, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 381. (b) Luo, X.; Fan, X.; Shi, G.; Li, H.; Wang, C. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2807.
- [19] (a) Saravanamurugan, S.; Kunov-Kruse, A.; Fehrmann, R.; Riisager, A. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 897. (b) Sistla, Y.; Khanna, A. *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 268. (c) Chen, F.; Huang, K.; Zhou, Y.; Tian, Z.; Zhu, X.; Tao, D.; Jiang, D.; Dai, S. *CIESC J.* **2016**, *55*, 7166.
- [20] Goodrich, B. F.; de la Fuente, J.; Gurkan, B.; Lopez, Z.; Price, E.; Huang, Y.; Brennecke, J. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9140.
- [21] Firaha, D.; Kirchner, B. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1591.
- [22] Yang, Q.; Wang, Z.; Bao, Z.; Zhang, Z.; Yang, Y.; Ren, Q.; Xing, H.; Dai, S. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 806.
- [23] Rezaeian, M.; Izadyar, M.; Nakhaei Pour, A. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 5721.
- [24] Luo, X.; Lv, X.; Shi, G.; Meng, Q.; Li, H. R.; Wang, C. *AIChE J.* **2019**, *65*, 230.
- [25] Onofri, S.; Bodo, E. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 5611.
- [26] Zhang, Y.; Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Fan, W.; Zhang, X. *Chemistry* **2009**, *15*, 3003.
- [27] Kasahara, S.; Kamio, E.; Shaikh, A. R.; Matsuki, T.; Matsuyama, H. *J. Membr. Sci.* **2016**, *503*, 148.
- [28] Shaikh, A.; Karkhaneechi, H.; Kamio, E.; Yoshioka, T.; Matsuyama, H. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27734.
- [29] (a) Zhou, X.; Jing, G.; Liu, F.; Lv, B.; Zhou, Z. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 1793. (b) Zhou, Z.; Zhou, X.; Jing, G.; Lv, B. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 7489.
- [30] Jing, G.; Qian, Y.; Zhou, X.; Lv, B.; Zhou, Z. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *6*, 1182.
- [31] Zeng, S.; Wang, J.; Bai, L.; Wang, B.; Gao, H.; Shang, D.; Zhang, X.; Zhang, S. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 6039.
- [32] Zhou, L.; Fan, J.; Shang, X.; Wang, J. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *59*, 28.
- [33] (a) Kanakubo, M.; Makino, T.; Taniguchi, T.; Nokami, T.; Itoh, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 525. (b) Makino, T.; Kanakubo, M.; Masuda, Y.; Umecky, T.; Suzuki, A. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *362*, 300.
- [34] Wang, C.; Luo, H.; Li, H.; Zhu, X.; Yu, B.; Dai, S. *Chemistry* **2012**, *18*, 2153.
- [35] Zhao, T.; Zhang, X.; Tu, Z.; Wu, Y.; Hu, X. *J. Mol. Liq.* **2018**, *268*, 617.
- [36] Chen, K.; Mei, K.; Li, H.; Wang, C. *CIESC J.* **2016**, *67*, 623.
- [37] Lin, W.; Cai, Z.; Lv, X.; Xiao, Q.; Chen, K.; Li, H.; Wang, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 16894.
- [38] Wang, C.; Luo, H.; Jiang, D.; Li, H.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4918.
- [39] Wang, C.; Luo, H.; Jiang, D.; Li, H.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978.
- [40] Oh, S.; Morales-Collazo, O.; Keller, A. N.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 8877.
- [41] Seo, S.; DeSilva, M. A.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 14870.
- [42] Baj, S.; Krawczyk, T.; Dabrowska, A.; Siewniak, A.; Sobolewski, A. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 2295.
- [43] Mei, K.; He, X.; Chen, K.; Zhou, X.; Li, H.; Wang, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8066.
- [44] Zhang, X.; Xiong, W.; Peng, L.; Wu, Y.; Hu, X. *AIChE J.* **2020**, *66*, 103319.
- [45] Huang, Y.; Cui, G.; Wang, H.; Li, Z.; Wang, J. *J. CO₂ Util.* **2018**, *28*, 299.
- [46] (a) Qiao, Y.; Ma, W.; Theyssen, N.; Chen, C.; Hou, Z. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6881. (b) Nobuoka, K.; Kitaoka, S.; Yamauchi, T.; Haran, T.; Ishikawa, Y. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 433. (c) Shi, Y.; Xiong, D.; Wang, H.; Zhao, Y.; Wang, J. *Langmuir* **2016**, *32*, 6895. (d) Fiorentini, E.; Escudero, L.; Wuilloud, R. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, *410*, 4715.
- [47] Lin, W.; Pan, M.; Xiao, Q.; Li, H.; Wang, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3346.
- [48] Zhang, F.; Gao, Y.; Wu, X.; Ma, J.; Wu, Y.; Zhang, Z. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 371.
- [49] Hasib-ur-Rahman, M.; Larachi, F. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 11443.
- [50] (a) Dean, C.; Jason, E.; Douglas, L.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8496. (b) Ahmady, A.; Hashim, M.; Aroua, M. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 763. (c) Taib, M.; Murugesan, T. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181*, 56. (d) Zhao, Y.; Zhang, X.; Zeng, S.; Zhou, Q.; Dong, H.; Tian, X.; Zhang, S. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3513. (e) Ahmady, A.; Hashim, M.; Aroua, M. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *309*, 76. (f) Aziz, N.; Yusoff, R.; Aroua, M. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *322*, 120. (g) Gao, Y.; Zhang, F.; Huang, K.; Ma, J.; Wu, Y.; Zhang, Z. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2013**, *19*, 379.
- [51] Romanos, G.; Zubeir, L.; Likodimos, V.; Falaras, P.; Kroon, M.; Iliev, B.; Adamova, G.; Schubert, T. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 12234.
- [52] Aparicio, S.; Atilhan, M. *Chem. Phys.* **2012**, *400*, 118.
- [53] Li, T.; Chen, B.; Piao, X. *CIESC J.* **2013**, *64*, 600 (in Chinese). (李天成, 陈彬, 朴香兰, 化工学报, **2013**, *64*, 600.)
- [54] Zhang, Y.; Yu, P.; Luo, Y. *Chem. Eng. J.* **2013**, *214*, 355.
- [55] Simon, N.; Zanatta, M.; Dos Santos, F.; Corvo, M.; Cabrita, E.; Dupont, J. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4927.
- [56] Zheng, W.; Zhang, F.; Wu, Y.; Hu, X. *J. Mol. Liq.* **2017**, *243*, 169.
- [57] Li, F.; Bai, Y.; Zeng, S.; Liang, X.; Wang, H.; Huo, F.; Zhang, X. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2019**, *90*, 102801.
- [58] Wei, L.; Guo, R.; Tang, Y.; Zhu, J.; Liu, M.; Chen, J.; Xu, Y. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *239*, 116531.
- [59] Shohrat, A.; Zhang, M.; Hu, H.; Yang, X.; Liu, L.; Huang, H. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2022**, *119*, 103709.
- [60] Li, W.; Wen, S.; Shen, L.; Zhang, Y.; Sun, C.; Li, S. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 10813.
- [61] Wang, K.; Li, T.; Li, Y.; Bai, Y.; Zeng, S.; Ren, B.; Zhang, X.; Dong, H. *Chin. J. Proc. Eng.* **2022**, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220622.1123.004.html> (in Chinese). (王凯旋, 李涛, 李玉, 白银鸽, 曾少娟, 任保增, 张香平, 董海峰, 过程工程学报, **2022**, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20220622.1123.004.html>)
- [62] Ma, D.; Zhu, C.; Fu, T.; Ma, Y.; Yuan, X. *Chem. Eng. J.* **2021**, *417*, 129302.
- [63] Zheng, W.; Huang, K.; Wu, Y.; Hu, X. *AIChE J.* **2018**, *64*, 209.
- [64] (a) Sun, X.; Waters, K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1910. (b) Zhang, Z.; Hu, S.; Song, J.; Li, W.; Yang, G.; Han, B. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 234.
- [65] Xiao, M.; Liu, H.; Gao, H.; Olson, W.; Liang, Z. *Appl. Energy* **2019**, *235*, 311.
- [66] Zhang, J.; Peng, H.; Liu, Y.; Tao, D.; Wu, P.; Fan, J.; Huang, K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 9369.
- [67] Li, C.; Zhao, T.; Yang, A.; Liu, F. *ACS Omega* **2021**, *6*, 34027.
- [68] Li, J.; Dai, Z.; Usman, M.; Qi, Z.; Deng, L. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2016**, *45*, 207.
- [69] Liu, F.; Shen, Y.; Shen, L.; Zhang, Y.; Chen, W.; Wang, Q.; Li, S.; Zhang, S.; Li, W. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *275*, 119123.
- [70] Li, F.; Zeng, S.; Bai, Y.; Dong, H.; Wang, H.; Ji, X.; Zhang, X. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 8526.
- [71] Shaahmadi, F.; Hashemi Shahraki, B.; Farhadi, A. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 584.
- [72] Wu, G.; Liu, Y.; Liu, G.; Pang, X. *Molecules* **2020**, *25*, 1.
- [73] Cui, G.; Lv, M.; Yang, D. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1426.
- [74] Yan, H.; Zhao, L.; Bai, Y.; Li, F.; Dong, H.; Wang, H.; Zhang, X.; Zeng, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 2523.
- [75] Cheng, J.; Wu, C.; Gao, W.; Li, H.; Ma, Y.; Liu, S.; Yang, D. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 1893.

- [76] Haider, M.; Kumar, R. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *248*, 117055.
- [77] Zhang, N.; Huang, Z.; Zhang, H.; Ma, J.; Jiang, B.; Zhang, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 13321.
- [78] Lian, S.; Song, C.; Liu, Q.; Duan, E.; Ren, H.; Kitamura, Y. *J. Environ. Sci.* **2021**, *99*, 281.
- [79] Xu, M.; Wang, S. *CIESC J.* **2018**, *69*, 1 (in Chinese). (许咪咪, 王淑娟, 化工学报, **2018**, *69*, 1.)
- [80] Chen, Y.; Hu, H. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 5363.
- [81] Huang, Q.; Jing, G.; Zhou, X.; Lv, B.; Zhou, Z. *J. CO₂ Util.* **2018**, *25*, 22.
- [82] Jiang, W.; Wu, F.; Gao, G.; Li, X.; Zhang, L.; Luo, C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 129897.
- [83] Seo, S.; Simoni, L. D.; Ma, M.; DeSilva, M.; Huang, Y.; Stadtherr, M.; Brennecke, J. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 5968.
- [84] Han, G.; Yu, N.; Liu, D.; Yu, G.; Chen, X.; Zhong, C. *AIChE J.* **2020**, *67*, 1.
- [85] Zhang, W.; Gao, E.; Li, Y.; Bernards, M. T.; He, Y.; Shi, Y. *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 606.
- [86] Mohamedali, M.; Ibrahim, H.; Henni, A. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 817.
- [87] Karousos, D.; Vangeli, O.; Athanasekou, C.; Sapalidis, A.; Kouvelos, E.; Romanos, G.; Kanellopoulos, N. *Chem. Eng. J.* **2016**, *306*, 146.
- [88] Reed, D.; Dowson, G.; Styring, P. *Front. Energy Res.* **2017**, *5*, 1.
- [89] Raja Shahrom, M.; Nordin, A.; Wilfred, C. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 103319.
- [90] Zheng, S.; Zeng, S.; Li, G.; Yao, X.; Li, Z.; Zhang, X. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138736.
- [91] (a) Erto, A.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Balsamo, M.; Lancia, A.; Montagnaro, F. *J. Colloid Interf. Sci.* **2015**, *448*, 41. (b) Xu, W.; Zhang, J.; Cheng, N.; Li, Z.; Lan, H.; Jiang, W.; Huang, K.; Peng, H.; Du, J. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, *125*, 115. (c) Huang, Z.; Karami, D.; Mahinpey, N. *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *167*, 198. (d) Hiremath, V.; Jadhav, A.; Lee, H.; Kwon, S.; Seo, J. *Chem. Eng. J.* **2016**, *287*, 602.
- [92] Yuan, J.; Fan, M.; Zhang, F.; Xu, Y.; Tang, H.; Huang, C.; Zhang, H. *Chem. Eng. J.* **2017**, *316*, 903.
- [93] Sun, L.; Yin, M.; Tang, S. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105829.
- [94] He, X.; Mei, K.; Dao, R.; Cai, J.; Lin, W.; Kong, X.; Wang, C. *AIChE J.* **2017**, *63*, 3008.
- [95] Santiago, R.; Lemus, J.; Moya, C.; Moreno, D.; Alonso-Morales, N.; Palomar, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14178.
- [96] Mohamedali, M.; Ibrahim, H.; Henni, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *294*, 109916.
- [97] Lee, Y.; Edgehouse, K.; Klemm, A.; Mao, H.; Pentzer, E.; Gurkan, B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, *12*, 19184.
- [98] Zhao, X.; Yuan, Y.; Li, P.; Song, Z.; Ma, C.; Pan, D.; Wu, S.; Ding, T.; Guo, Z.; Wang, N. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13179.
- [99] (a) Friess, K.; Izak, P.; Karaszova, M.; Pasichnyk, M.; Lanc, M.; Nikolaeva, D.; Luis, P.; Jansen, J. *Membranes* **2021**, *11*, 1. (b) Shafie, S.; Md Nordin, N.; Racha, S.; Bilad, M.; Othman, M.; Misdan, N.; Jaafar, J.; Putra, Z.; Wirzal, M. *J. Mol. Liq.* **2022**, *358*, 119192.
- [100] Gao, H.; Bai, L.; Han, J.; Yang, B.; Zhang, S.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12671.
- [101] Dai, Z.; Bai, L.; Hval, K. N.; Zhang, X.; Zhang, S.; Deng, L. *Sci. China: Chem.* **2016**, *59*, 538.
- [102] Moghadam, F.; Kamio, E.; Matsuyama, H. *J. Membr. Sci.* **2017**, *525*, 290.
- [103] Jiang, H.; Bai, L.; Yang, B.; Zeng, S.; Dong, H.; Zhang, X. *Chin. J. Chem. Eng.* **2022**, *43*, 169.
- [104] Pishva, S.; Hassanajili, S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**, *107*, 180.
- [105] Ahmad, N.; Leo, C.; Mohammad, A.; Shaari, N.; Ang, W. *Int. J. Energ. Res.* **2021**, *45*, 9800.
- [106] Han, J.; Bai, L.; Jiang, H.; Zeng, S.; Yang, B.; Bai, Y.; Zhang, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *60*, 593.
- [107] Hu, L.; Cheng, J.; Li, Y.; Liu, J.; Zhang, L.; Zhou, J.; Cen, K. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *410*, 249.
- [108] Ilyas, A.; Muhammad, N.; Gilani, M.; Vankelecom, I.; Khan, A. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *205*, 176.
- [109] Ma, J.; Ying, Y.; Guo, X.; Huang, H.; Liu, D.; Zhong, C. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7281.

(Cheng, F.)