

# 离子液体固定 CO<sub>2</sub> 及其转化利用的研究进展

袁晓亮<sup>1</sup>, 张延强<sup>2</sup>, 兰玲<sup>1</sup>, 张锁江<sup>2</sup>

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100029; 2. 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, 北京 100080)

**摘要:** 综述了新型绿色溶剂离子液体在 CO<sub>2</sub> 固定和转化利用领域的应用研究进展. 根据离子液体的结构特征和 CO<sub>2</sub> 的固定机理, 离子液体固定 CO<sub>2</sub> 可以分为常规离子液体固定、功能化离子液体固定和离子液体固定转化. 常规离子液体固定 CO<sub>2</sub> 为物理作用过程, 功能化离子液体固定 CO<sub>2</sub> 为化学作用过程, 而离子液体固定转化 CO<sub>2</sub> 的过程在固定 CO<sub>2</sub> 的同时又实现了 CO<sub>2</sub> 从工业废气直接到有用化学品的转变. 因此, 设计合成高效的功能化离子液体来实现 CO<sub>2</sub> 的固定转化一体化将具有重要的意义.

**关键词:** 离子液体; CO<sub>2</sub>; 固定; 转化; 功能化

**中图分类号:** TQ028.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2008)02-0409-08

## 1 前言

离子液体<sup>[1-3]</sup>是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的在室温或接近室温下呈液体状态的盐, 具有熔点低、不易挥发、液态温度范围宽及电导率高等优良特性, 且其物理、化学性质可以通过改变阴阳离子的结构来实现, 即具有结构可调性. 离子液体的特殊结构决定了其具有独特的性质, 使其广泛应用于许多领域, 如: 由于溶解能力强、几乎不挥发, 所以作为优良的绿色溶剂用于有机合成<sup>[4]</sup>中; 由于蒸汽压低、热稳定性好, 作为萃取剂应用于萃取分离<sup>[5]</sup>中; 电导率高和电化学窗口宽等特性使其广泛应用于电化学研究中. 由于结构可调, 可在离子液体的基本结构上引入功能化基团, 形成具有特定功能的功能化离子液体<sup>[6]</sup>. 随着功能化离子液体的提出和发展, 使离子液体研究不再拘泥于从性质到应用的模式, 而开始了因应用研究而设计性质及结构的阶段.

近年来, CO<sub>2</sub> 引起的气候变暖已经成为全球最关注的环境问题之一<sup>[7]</sup>, 解决 CO<sub>2</sub> 的温室效应问题已经刻不容缓. 而从资源化角度讲, CO<sub>2</sub> 又是一种安全丰富的碳资源<sup>[8-11]</sup>, 如气体 CO<sub>2</sub> 可用作气体肥料、杀菌气等; 超临界 CO<sub>2</sub> 可用于食品、医药等行业中; 固体 CO<sub>2</sub> (干冰) 可用于人工降雨、混凝土生产、环境保护等. 因此从工业废气中固定、回收 CO<sub>2</sub> 具有重大的意义. 现有的 CO<sub>2</sub> 固定技术<sup>[12]</sup>有生物法、物理法和化学法等, 但都具有一定的局限性, 如碳资源的浪费及有机溶剂的挥发导致环境污染、设备腐蚀、后处理复杂等问题. 由于离子液体蒸汽压低及溶解能力强等特性, 利用离子液体固定 CO<sub>2</sub> 已经引起众多学者关注. 离子液体固定 CO<sub>2</sub> 有以下特点: CO<sub>2</sub> 的资源化利用替代传统的抛弃法; 离子液体性

质稳定、不挥发, 可循环使用; 过程中不使用水, 避免二次污染, 同时有效防止设备腐蚀. 研究表明, 离子液体具有良好的吸收溶解 CO<sub>2</sub> 的能力, 且在某些 CO<sub>2</sub> 转化反应中也表现出了高效的催化或助催化性能.

根据离子液体的结构特征和固定 CO<sub>2</sub> 的机理, 离子液体固定 CO<sub>2</sub> 可以分为常规离子液体固定 CO<sub>2</sub>、功能化离子液体固定 CO<sub>2</sub> 和离子液体固定转化 CO<sub>2</sub>. 常规离子液体固定 CO<sub>2</sub> 主要是通过离子液体和 CO<sub>2</sub> 之间的物理作用, 相关研究主要围绕离子液体与 CO<sub>2</sub> 的相平衡展开; 功能化离子液体一般具有碱性基团, 可以通过化学反应固定 CO<sub>2</sub>, 此类离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 能力强; 离子液体固定转化 CO<sub>2</sub> 是利用离子液体作催化剂或助催化剂, 将 CO<sub>2</sub> 固定的同时转化为有用的化学品. 本工作从这三方面对离子液体固定 CO<sub>2</sub> 进行系统综述.

## 2 常规离子液体固定 CO<sub>2</sub>

常温常压下 CO<sub>2</sub> 在常规离子液体(如咪唑离子液体)中的溶解度较小, 所以 CO<sub>2</sub> 与常规离子液体的相关研究主要为高压下的相平衡研究, 包括 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度、热力学性质以及超临界 CO<sub>2</sub> 和离子液体的性质研究等方面.

### 2.1 CO<sub>2</sub> 和咪唑类离子液体二元体系的相平衡

Brennecke 课题组为该方面的研究做出了杰出贡献. 1999 年, Blanchard 等<sup>[13]</sup>报道 CO<sub>2</sub> 在离子液体中具有较大的溶解度, 如在 8.3 MPa 时 CO<sub>2</sub> 的溶解度达到 0.75, 而离子液体在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度小于 10<sup>-5</sup>, 利用此性质可实现离子液体从超临界 CO<sub>2</sub> 中萃取其他物质. 此后, Blanchard 等<sup>[13-15]</sup>、Anthony 等<sup>[16,17]</sup>及 Aki 等<sup>[18]</sup>先后报道了高压下 CO<sub>2</sub> 在离子液体 [C<sub>2</sub>mim]SO<sub>4</sub>, [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>,

[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>, [C<sub>4</sub>mim][DCA], [C<sub>4</sub>mim][NO<sub>3</sub>],  
 [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>4</sub>mim][Methide], [C<sub>6</sub>mim]PF<sub>6</sub>,  
 [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>8</sub>mim]BF<sub>4</sub>,  
 [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]和[N-bupy]BF<sub>4</sub> 中的溶解度. 图 1(a)为 3

个不同温度下, CO<sub>2</sub> 在离子液体[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的溶解度; 同时, 系统地研究了离子液体的阴阳离子结构对 CO<sub>2</sub>和离子液体体系的高压相行为的影响, 结果如图 1(b) 所示.

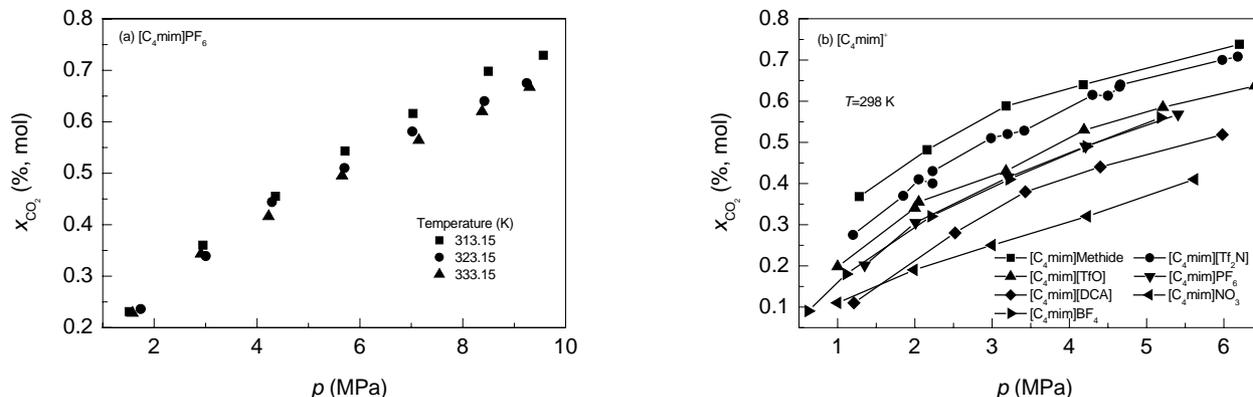


图 1 不同温度下 CO<sub>2</sub> 在离子液体[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub><sup>[15]</sup>及阳离子为[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup><sup>[18]</sup>的离子液体中的溶解度  
 Fig.1 Solubility of CO<sub>2</sub> in [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub><sup>[15]</sup> and in ionic liquid [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup><sup>[18]</sup> at different temperatures

结果表明, CO<sub>2</sub> 的溶解度随阳离子的烷基链长的增大而升高, 且 CO<sub>2</sub> 在阴离子为氟化物的离子液体中的溶解度大于在其他几种离子液体中的溶解度.

为了实现从其他气体中分离 CO<sub>2</sub>, Anthony 等<sup>[17]</sup>比较了 CO<sub>2</sub> 与 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 等气体在 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的溶解情况(图 2), 并计算了相关的亨利系数及溶解焓、溶解熵等热力学性质. 实验结果表明, 在所研究的气体中 CO<sub>2</sub> 在离子液体 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的溶解度最大且与离子液体的作用力最强, 其次是 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Ar 和 O<sub>2</sub> 溶解度较小且结合力弱, CO, H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的溶解度都小于仪器测定范围.

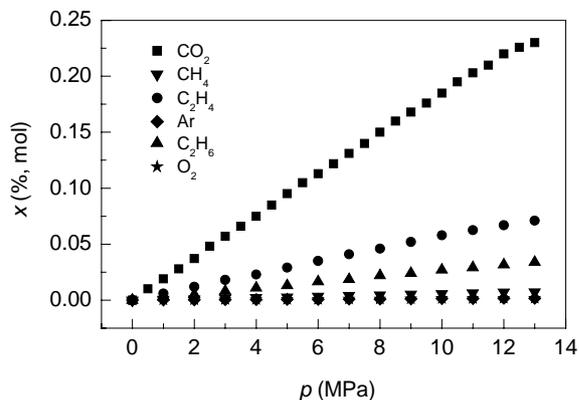


图 2 298 K 时几种气体在 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中溶解度的比较<sup>[17]</sup>  
 Fig.2 Comparison of the solubility of gases in [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> at 298 K<sup>[17]</sup>

Yuan 等<sup>[19-21]</sup>对 CO<sub>2</sub> 和离子液体二元体系也做了相

关的研究, 并针对 CO<sub>2</sub> 在 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的溶解情况做了较全面的测定, 图 3 为此二元体系的溶解度三维关系图.

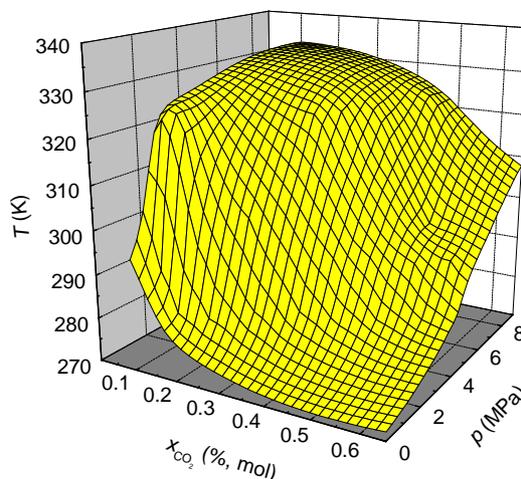


图 3 CO<sub>2</sub> 在离子液体 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的 p-T-x 关联图<sup>[21]</sup>  
 Fig.3 Correlation of p-T-x of CO<sub>2</sub> in ionic liquid [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub><sup>[21]</sup>

Shariati 等<sup>[22,23]</sup>用动态法测定了压力高达 97 MPa 时 CO<sub>2</sub> 与离子液体 [C<sub>2</sub>mim]PF<sub>6</sub>, [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>, [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>, [C<sub>6</sub>mim]BF<sub>4</sub> 和 [C<sub>6</sub>mim]PF<sub>6</sub> 等体系的两相相平衡, 并分析了不同烷基链长和不同阴离子对 CO<sub>2</sub> 在离子液体中溶解度的影响. 结果显示, 同一压力下 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度随烷基链长的增大而升高, 如 333 K, 10 MPa 时 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度与阳离子烷基链长基本呈直线关系. 提出由于烷基链长的增大导致了泡点压力降低, 从而导致 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度较高. 比较

了 CO<sub>2</sub> 在阴离子为 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶解度, 结果表明, CO<sub>2</sub> 在阴离子为 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶解度大于在阴离子为 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶解度, 这种现象可能是由于 CO<sub>2</sub> 与 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的相互作用强于与 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的作用. 同时指出, CO<sub>2</sub> 与离子液体体系和 CHF<sub>3</sub> 与离子液体体系的相平衡行为完全不同. 图 4 为 340 K 时 CO<sub>2</sub>+ [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 体系和 CHF<sub>3</sub>+ [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 体系的相平衡关系比较.

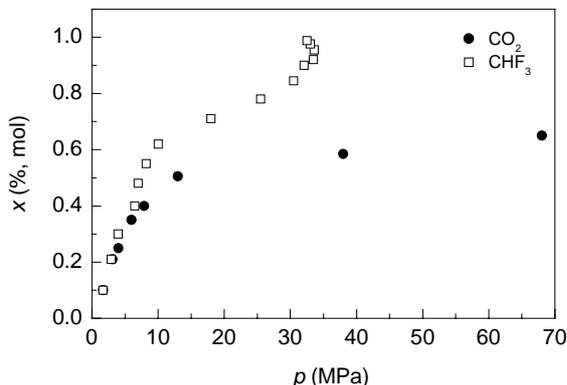


图 4 340 K 时 CO<sub>2</sub> 和 CHF<sub>3</sub> 在离子液体中溶解度的比较<sup>[22]</sup>  
Fig.4 Comparison of the solubility of CO<sub>2</sub> and CHF<sub>3</sub> in ILs at 340 K<sup>[22]</sup>

Zhang 等<sup>[24,25]</sup>及 Liu 等<sup>[26]</sup>主要研究了离子液体与超临界 CO<sub>2</sub> 的相平衡关系, 考察了 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度对离子液体粘度、电导率及体积膨胀率等物性的影响. 结果表明, 随着压力的升高, CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶解度升高, 离子液体的粘度急剧下降, 而电导率和体积膨胀率升高, 但压力大于 10 MPa 后, 这几种物性变化甚小, 基本趋于稳定. 图 5 为离子液体 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 的粘度随 CO<sub>2</sub> 溶解压力的变化关系.

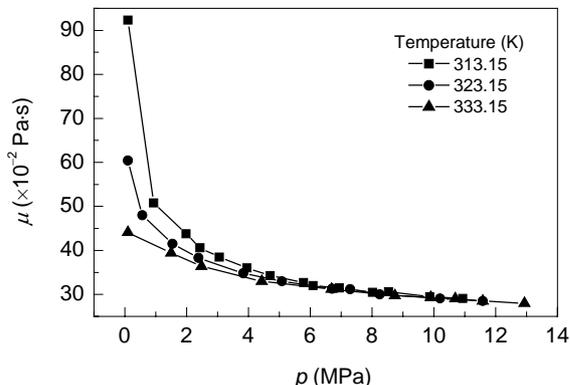


图 5 饱和了 CO<sub>2</sub> 的 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 的粘度 μ 随压力 p 的变化关系<sup>[25]</sup>  
Fig.5 Relation of the viscosity of [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> saturated with CO<sub>2</sub> versus pressure<sup>[25]</sup>

Scovazzo 等<sup>[27]</sup>测定了 CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在离子液体中的溶解度, 并用正规溶液理论来描述 CO<sub>2</sub> 与离子液体二元体系. 由实验数据得出气体在离子液体中的亨利系数, 并将用于估算熔融盐熔点的 Trouton 定律用于离子液体中. 得出亨利系数与溶解度参数的关系, 即在一定温度下, 气体在相似离子液体中的亨利系数的对数与离子液体的溶解度之差的平方成正比, 如式(1). 其中 H<sub>2</sub> 为气体在离子液体中的亨利系数, δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub> 分别为离子液体 1 和离子液体 2 的溶解度, T 为体系温度, a, b 为关联系数. 图 6 为实验所得 303 K 时 CO<sub>2</sub> 在几种离子液体中的亨利系数与 (δ<sub>1</sub>-δ<sub>2</sub>)<sup>2</sup> 的关系.

$$\ln [H_2] = a + \frac{b(\delta_1 - \delta_2)^2}{T} \quad (1)$$

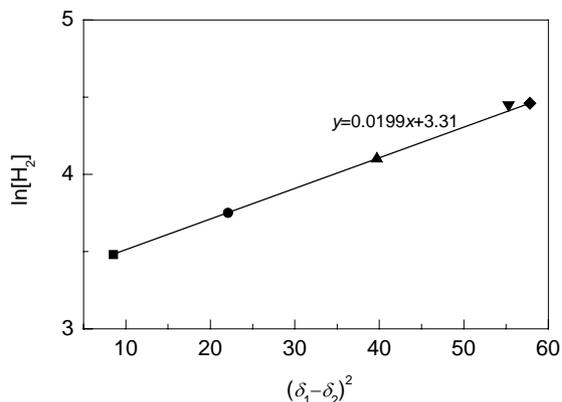


图 6 303 K 时 CO<sub>2</sub> 在几种离子液体中的亨利系数与 (δ<sub>1</sub>-δ<sub>2</sub>)<sup>2</sup> 的关系<sup>[27]</sup>  
Fig.6 Henry's constant of CO<sub>2</sub> in some ionic liquids versus (δ<sub>1</sub>-δ<sub>2</sub>)<sup>2</sup> at 303 K<sup>[27]</sup>

Kumelan 等<sup>[28,29]</sup>测定了温度 293~393 K, 压力 0~9.7 MPa 下, CO<sub>2</sub> 在离子液体 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>, [C<sub>4</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] 和 [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度, 并运用广义亨利定律关联实验数据, 计算出体系的溶解焓、溶解熵和溶解吉布斯自由能等热力学性质, 同时测定了 O<sub>2</sub> 和 CO 在 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 中的溶解度和 H<sub>2</sub> 在 [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度<sup>[30-32]</sup>, 并用热力学模型对其进行关联.

Kazarian 等<sup>[33]</sup>通过研究 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的弯曲振动光谱, 发现在 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 和 [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> 中 CO<sub>2</sub> 的弯曲振动出现不同程度的裂分, 这可能是离子液体的阴离子中的 F 作为一种 Lewis 碱与 CO<sub>2</sub> 作用的原因. 推测 CO<sub>2</sub> 和离子液体阴离子的作用是 O=C=O 的轴垂直排列在 P—F 和 B—F 键周围.

## 2.2 CO<sub>2</sub> 和其他常规离子液体二元体系的相平衡

Yuan 等<sup>[19,20]</sup>研究了高压下 CO<sub>2</sub> 在 8 种醇铵类离子液体和 1 种胍类离子液体中的溶解情况. 实验表明, 高

压下  $\text{CO}_2$  在离子液体中有相当大的溶解度. 利用气体溶解度  $x$  和温度  $T$ 、压力  $p$  之间的函数关系式对所测数据进行了关联, 如式(2), 其中  $a_1, a_2, a_3, a_4$  为关联系数. 根据式(2)关联出  $\text{CO}_2$  与离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  的相平衡关系, 关联结果与实验值(图 3)误差均小于 5%. 对  $\text{CO}_2$  和离子液体体系建立热力学模型, 通过模型计算出溶液的溶解焓、溶解熵、溶解 Gibbs 自由能及溶解热容等热力学性质. 同时研究了离子液体的结构对  $\text{CO}_2$  和离子液体的相平衡关系的影响, 比较了  $\text{CO}_2$  在不同种类离子液体中的溶解度. 所研究的离子液体中,  $\text{CO}_2$  在咪唑离子液体中的溶解度普遍较大, 其次是胍类离子液体 TMGL (1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐), 在醇铵类离子液体中的溶解度较小. 讨论了离子液体结构对  $\text{CO}_2$  在离子液体中的偏摩尔体积、溶解 Gibbs 自由能、溶解焓、溶解熵等热力学性质的影响.

$$\ln x = \ln p + \left( \frac{a_1}{T} - \frac{a_2}{T^{0.25}} \right) p + \frac{1}{2} \left( \frac{3a_1 a_2}{T^{3.5}} - \frac{a_2^2}{T^5} \right) p^2 + \frac{a_3}{T} + a_4 \quad (2)$$

### 2.3 $\text{CO}_2$ 与有机溶剂和离子液体的三元体系的相平衡

相对  $\text{CO}_2$  和离子液体二元体系,  $\text{CO}_2$  与有机溶剂和离子液体组成的三元体系研究较少. Zhang 等<sup>[34-36]</sup>对

$\text{CO}_2$  与有机溶剂和离子液体的三元相平衡关系进行研究, 讨论了有机溶剂对离子液体与  $\text{CO}_2$  体系的调节作用. 实验结果表明, 当体系中存在极性有机溶剂(如乙醇、丙酮)时, 有利于离子液体溶于超临界  $\text{CO}_2$  中, 尤其有机溶剂在  $\text{CO}_2$  相中的浓度超过 10%(mol)时, 离子液体溶解加剧, 而非极性有机溶剂(如正己烷)即使浓度大于 30%(mol)时, 离子液体在  $\text{CO}_2$  中的溶解也非常有限. 此外, Scurto 等<sup>[37,38]</sup>也研究了  $\text{CO}_2$ -ILs-有机物三相体系的性质, 以此为依据利用超临界  $\text{CO}_2$  分离离子液体和水或有机化合物, 并运用分子模拟来解释  $\text{CO}_2$  在离子液体中有较大溶解度的原因, 其结果与实验推断一致.

### 2.4 含水量对 $\text{CO}_2$ 和离子液体二元体系相平衡的影响

离子液体的含水量是离子液体相关研究中不可回避的问题. Blanchard 等<sup>[15]</sup>和 Aki 等<sup>[18]</sup>分别深入研究了含水量对  $\text{CO}_2$  在离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  和  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  中溶解度的影响, 如图 7 所示. 从图可明显看出, 离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  中水分的存在使  $\text{CO}_2$  在其中的溶解度降低, 推测是由于水分的存在使  $\text{CO}_2$  转化为碳酸而降低了溶液的 pH 值; 而  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Nf}_2\text{T}]$  中的水分对  $\text{CO}_2$  的溶解度没有影响, 可能的原因在于水和  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  之间任何氢键都不能减弱阴离子  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  和  $\text{CO}_2$  之间的相互作用.

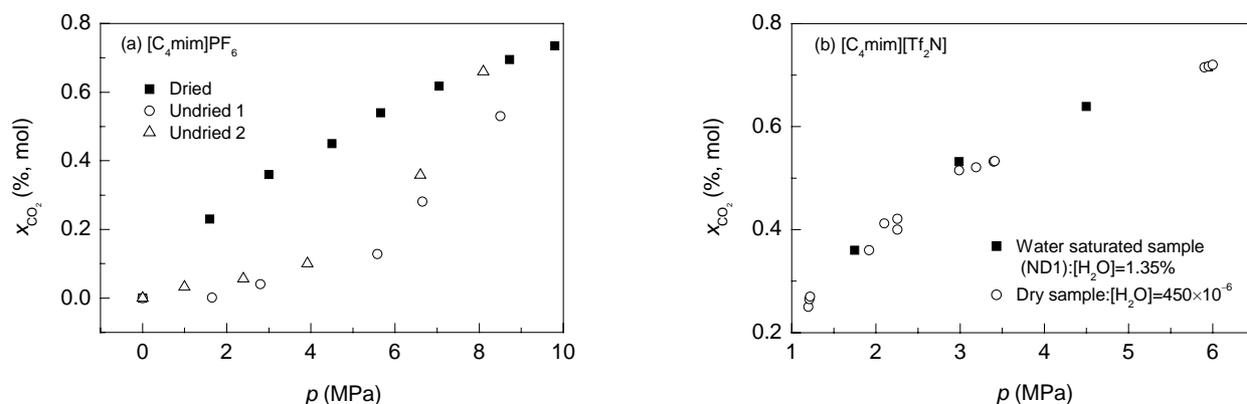


图 7 含水量对  $\text{CO}_2$  在  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  中<sup>[15]</sup>和  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  中<sup>[18]</sup>溶解度的影响  
Fig.7 Effect of water content in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ <sup>[15]</sup> and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ <sup>[18]</sup> on the solubility of  $\text{CO}_2$

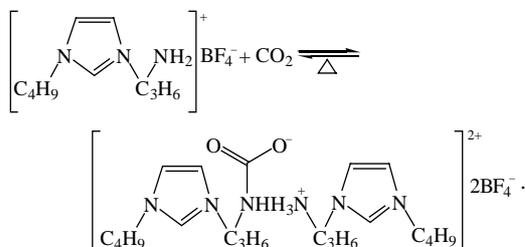
此外, 其他学者<sup>[39-43]</sup>也对  $\text{CO}_2$  与离子液体的相平衡进行了大量的相关研究, 测定了  $\text{CO}_2$  在许多离子液体中的溶解度, 并研究了相关热力学性质.

## 3 功能化离子液体固定 $\text{CO}_2$

### 3.1 含有 $-\text{NH}_2$ 的功能化离子液体

离子液体最突出的特性就是结构可调性, 即可以根据一定的目的设计合成具有一定性能的离子液体, 即功能化离子液体. 根据  $\text{CO}_2$  为酸性气体这一点, Bates 等<sup>[44]</sup>

合成了含有  $-\text{NH}_2$  官能团的功能化离子液体  $[\text{apbim}]\text{BF}_4$  [1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐], 发现它对  $\text{CO}_2$  的吸收较常规离子液体效果好得多. 在常温常压下, 该离子液体吸收  $\text{CO}_2$  高达 7.4%(w), 也就是说  $\text{CO}_2$  的摩尔分数  $x_{\text{CO}_2}=0.5$ , 吸收随时间的变化如图 8.  $\text{CO}_2$  在该离子液体中的吸收为化学吸收, 具有可逆性, 在一定的温度 (353~373 K) 下可以释放出  $\text{CO}_2$ , 离子液体则可循环利用, 吸收反应如下:



而不含—NH<sub>2</sub>官能团的离子液体, 如[C<sub>6</sub>mim]PF<sub>6</sub>, 在常温常压下吸收 CO<sub>2</sub> 仅为 0.0881% (ω). 这一研究结果表明, 功能化离子液体有望代替目前工业上广泛使用的醇胺类有机溶剂用于吸收分离、脱除气体中 CO<sub>2</sub>, 以及富集 CO<sub>2</sub> 作为碳源转化利用.

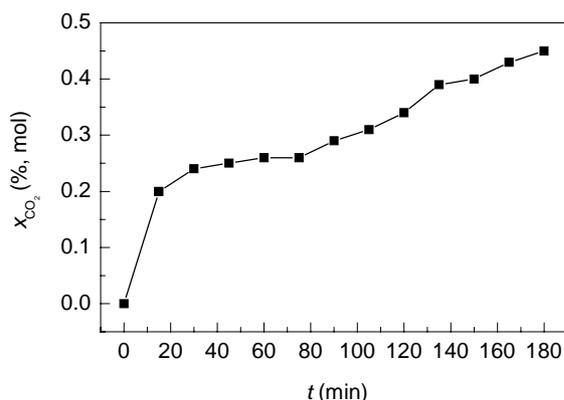


图8 [apbim]BF<sub>4</sub> 吸收 CO<sub>2</sub> 的量随时间的变化<sup>[44]</sup>  
Fig.8 Dissolution of CO<sub>2</sub> in [apbim]BF<sub>4</sub> as a function of time<sup>[44]</sup>

Yu 等<sup>[45]</sup>用量子化学及分子动力学对[apbim]BF<sub>4</sub> 高效吸收 CO<sub>2</sub> 进行了吸收理论的探讨, 通过计算得出 CO<sub>2</sub> 和[apbim]BF<sub>4</sub> 的能级差仅为 6.07 eV, 因此 CO<sub>2</sub> 能很好地溶于离子液体[apbim]BF<sub>4</sub> 中.

根据 Yu 等<sup>[45]</sup>对[apbim]BF<sub>4</sub> 的分子模拟分析及 CO<sub>2</sub> 与氨基结合的解释, Zhang 等<sup>[46]</sup>也合成了一系列带有氨基的离子液体—氨基酸离子液体. 由于所合成离子液体的粘度较大, 所以将离子液体涂在多孔的硅凝胶表面, 使其在硅凝胶表面形成一层薄膜, 整个实验循环 4 次. 这种实验方法与直接将 CO<sub>2</sub> 气体通入离子液体中进行吸收相比, 吸收更加快速、稳定且吸附—解吸过程可逆, 吸收剂可循环使用, 所吸收的 CO<sub>2</sub> 和离子液体的摩尔比可达到 1:1. 吸收机理如下, 吸收随时间的变化如图 9.

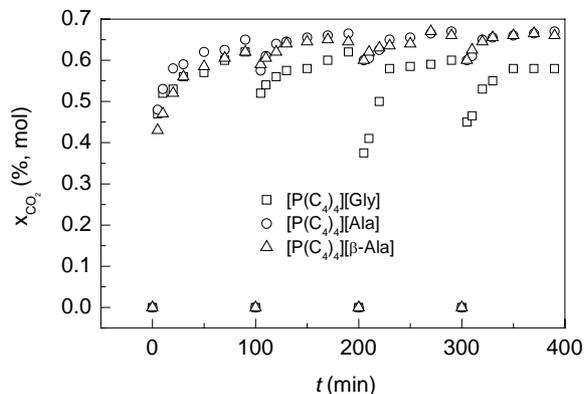
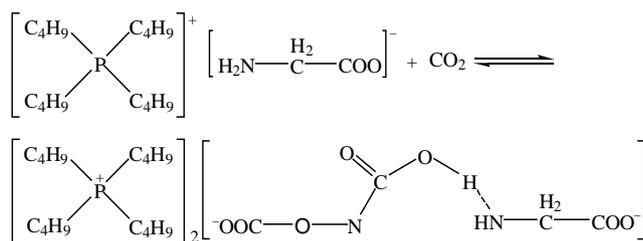


图9 氨基酸离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程<sup>[46]</sup>  
Fig.9 Adsorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquid<sup>[46]</sup>

### 3.2 离子液体聚合物

Tang 等<sup>[47-49]</sup>合成了离子液体聚合物 PVBIH, PVBIT, PBIMT, 研究了这几种离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸附过程. 图 10 为 CO<sub>2</sub> 在 PVBIT 和 PBIMT 中的吸附(78.97 kPa CO<sub>2</sub>) 和真空下脱附过程, 图中显示, CO<sub>2</sub> 在其中有相当大的溶解度, 达到 0.0175 或 0.021, 且吸附在大约 30 min 内完成, 15 min 完全脱附. 将 CO<sub>2</sub> 在这几种离子液体中的吸附—脱附过程与在常规咪唑离子液体[C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> 和单体离子液体 BIMT, VBIT, VBIH 中的溶解—解吸进行了比较, 结果表明 PVBIH, PVBIT, PBIMT 对 CO<sub>2</sub> 的吸附效果比其他离子液体高出 1 倍左右, 而且吸附脱附速度也远高于常规离子液体和单体离子液体.

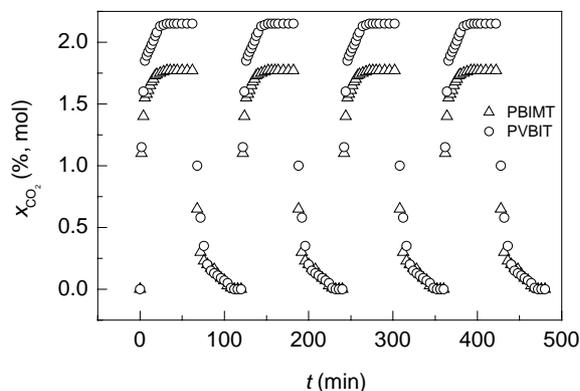


图10 离子液体聚合物 PVBIT 和 PBIMT 对 CO<sub>2</sub> 的吸附—解吸过程<sup>[48]</sup>  
Fig.10 Cycles of CO<sub>2</sub> adsorption and desorption by PVBIT and PBIMT<sup>[48]</sup>

## 4 CO<sub>2</sub> 的固定转化

CO<sub>2</sub> 固定的最终目的是将其再利用, 包括直接利用或转化成有用的化学品. 由于离子液体的优良特性, 常被用作一些反应的介质或催化剂, 所以很多学者<sup>[50-52]</sup>

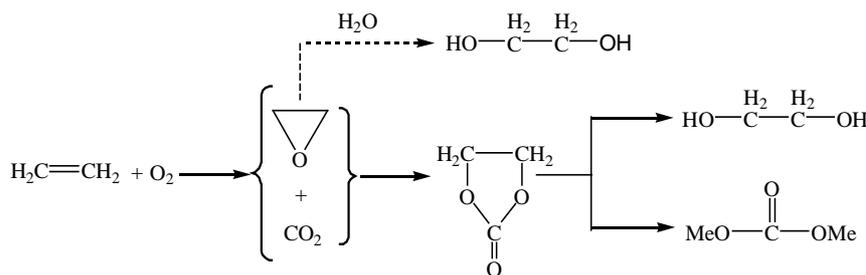
考虑用离子液体作为介质或催化剂,将  $\text{CO}_2$  转化成其他化学品。

目前研究较多的是  $\text{CO}_2$  与环氧化合物的环加成反应合成含有羰基的环状碳酸酯,其中离子液体作为催化剂代替常用的催化剂,生成的环状碳酸酯是纺织、印染、高分子合成及电化学方面非常好的溶剂,也是在药物和精细化工中常见的药物中间体。研究较多的还有  $\text{CO}_2$  与炔醇反应合成饱和环状碳酸酯,其中利用离子液体作为反应介质替代常用的挥发性有机溶剂;离子液体负载其他催化剂,以  $\text{CO}_2$  替代光气( $\text{COCl}_2$ )为羰基化试剂合成脲类化合物或噁唑烷酮类化合物;离子液体为催化剂,以  $\text{CO}_2$  替代  $\text{CO}$  为羰基化试剂与烯炔氢甲酰合成烷基醇;此外,离子液体作为电化学介质,在超临界反应条件下,将  $\text{CO}_2$  电还原为  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  和少量甲醛。

许多研究表明,离子液体作为催化剂能有效地转化  $\text{CO}_2$ ,如 Li 等<sup>[50]</sup>开发的  $\text{ZnCl}_2/[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$  离子液体复合催化剂体系,在温和的条件(373 K, 1.5 MPa)下,催化剂

浓度 0.0175%, 1 h 内碳酸丙烯酯的收率就达到 95%。然而所有的  $\text{CO}_2$  固定反应都是以纯  $\text{CO}_2$  为反应原料,这就需要首先实现工业废气中  $\text{CO}_2$  的固定,然后将其转化。若能在  $\text{CO}_2$  固定的同时将其转化成有用的化学产品或中间体,将具有重大的意义,即在处理废物的同时,考虑到原子经济性等绿色问题。

目前乙二醇的工业生产主要是采用水合环氧乙烷的方法,此过程存在水量大、能耗高及收率低等缺点,而且在原料环氧乙烷的生产过程中又有大量  $\text{CO}_2$  排出。为了减少乙二醇制备中的能源浪费,同时又合理地回收利用  $\text{CO}_2$ ,可将氧化得到的环氧乙烷和该过程中放出的  $\text{CO}_2$  有机地结合利用<sup>[53]</sup>,以离子液体为催化剂,用  $\text{CO}_2$  和环氧乙烷通过环加成生产碳酸乙烯酯,再与甲醇或水交换,这样,不用分离  $\text{CO}_2$  和环氧乙烷就可将  $\text{CO}_2$  固定转化,在得到乙二醇的同时可附加得到碳酸二甲酯,既减少了能耗又避免了  $\text{CO}_2$  的排放。基本原理如下,其中虚线箭头表示原始生产线路,实线箭头表示现有线路:



## 5 展望

随着环境问题和能源危机的日益突出,  $\text{CO}_2$  的固定利用已经成为世界范围内可持续发展的一个研究热点。从环境角度  $\text{CO}_2$  是一种温室气体,但从资源化角度它又是一种丰富安全的碳资源,所以将工业排放的  $\text{CO}_2$  固定利用将具有重要的意义。由于离子液体独特的物理、化学性质,离子液体在  $\text{CO}_2$  的吸收、固定与转化利用中的研究得到了前所未有的发展。常规离子液体是利用其特有的氢键网络结构及阴离子与  $\text{CO}_2$  的特殊作用,将  $\text{CO}_2$  置于离子液体的网状空隙中而被固定,其吸收机理为物理吸收;功能化离子液体是根据  $\text{CO}_2$  的酸性特征而设计的特殊结构的离子液体,吸收机理为化学吸收;而离子液体固定转化  $\text{CO}_2$ ,既通过离子液体将  $\text{CO}_2$  固定,又实现了从工业废气直接到有用化学品的转变。不可避免,离子液体也存在一定的缺点,如粘度较大,降低了  $\text{CO}_2$  的传质过程,价格较高,限制了其工业应用。

总之,离子液体可以很好地用来固定和转化  $\text{CO}_2$ ,目前虽然还多处于实验室阶段,但随着研究的不断深入

和规模化生产,其自身固有的弊端被克服,离子液体将在解决  $\text{CO}_2$  这一世界难题上发挥出愈来愈大的作用,特别是在功能化离子液体固定  $\text{CO}_2$  和离子液体作催化剂固定转化  $\text{CO}_2$  方面更具有良好的发展前景。

### 参考文献:

- [1] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1-6.
- [2] Sawinski W. Room-temperature Ionic Liquids [J]. *Inzynieria Chemiczna I Procesowa*, 2004, 25: 169-181.
- [3] Zhang S J, Chen Y H, Li F W, et al. Fixation and Conversion of  $\text{CO}_2$  Using Ionic Liquids [J]. *Catal. Today*, 2006, 115: 61-69.
- [4] Welton T. Room-temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 2071-2083.
- [5] Wong D S H, Chen J P, Chang J M, et al. Phase Equilibria of Water and Ionic Liquids [Emim]PF<sub>6</sub> and [Bmim]PF<sub>6</sub> [J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2002, 194/197: 1089-1095.
- [6] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, et al. Task-specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions [J]. *Chem. Commun.*, 2001, 135-136.
- [7] Zamostny P, Kukula P, Young J S. Possible Green House Gases and Global Climate Change [J]. *Chem. Listy*, 1999, 93: 238-242.
- [8] 陈洪波,于静. 二氧化碳市场及发展前景 [J]. *化工技术经济*, 2003,

- 21(5): 11–14.
- [9] 悦祥营, 李春姣, 毛英魁. 日光温室增施气肥的方法 [J]. 中国种业, 2005, (6): 53.
- [10] 陈华, 张惠静, 毕颖楠. 超临界二氧化碳技术在医药领域的应用 [J]. 时珍国医药, 2006, (5): 826–827.
- [11] 龚发. 干冰开发前景广阔 [J]. 合作经济与科技, 2001, (10): 29–39.
- [12] 石英杰, 吴昊, 王丽娟, 等. CO<sub>2</sub> 固定化及资源化的技术进展 [J]. 中国环保产业, 2006, (1): 40–42.
- [13] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green Processing Using Ionic Liquids and CO<sub>2</sub> [J]. *Nature*, 1999, 399: 28–29.
- [14] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. High-pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 2437–2444.
- [15] Blanchard L A, Brennecke J F. Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40: 287–292.
- [16] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J, et al. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 6366–6374.
- [17] 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: 7315–7320.
- [18] 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: 20355–20365.
- [19] Zhang S J, Yuan X L, Chen Y H, et al. Solubilities of CO<sub>2</sub> in 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1,1,3,3-Tetramethylguanidium Lactate at Elevated Pressures [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50(5): 1582–1585.
- [20] Yuan X L, Liu J, Zhang S J, et al. Solubilities of CO<sub>2</sub> in Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids at Elevated Pressures [J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 257(2): 195–200.
- [21] 袁晓亮. 离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 的应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2007. 44–86.
- [22] Shariati A, Peters C J. High-pressure Phase Equilibria of Systems with Ionic Liquids [J]. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, 34: 171–176.
- [23] Shariati A, Gutkowski K, Peters C J. Comparison of the Phase Behavior of Some Selected Binary Systems with Ionic Liquids [J]. *AIChE J.*, 2005, 51: 1532–1540.
- [24] Zhang J M, Yang C H, Hou Z S, et al. Effect of Dissolved CO<sub>2</sub> on the Conductivity of the Ionic Liquid [Bmim][PF<sub>6</sub>] [J]. *New J. Chem.*, 2003, 27: 333–336.
- [25] 张建敏. 溶剂-离子液体混合体系的物理化学性质的研究 [D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2003. 46–52.
- [26] Liu Z M, Wu W Z, Han B X, et al. Study on the Phase Behaviors, Viscosities, and Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub>/[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/Methanol System Elevated Pressures [J]. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9: 3897–3903.
- [27] Scovazzo P, Camper D, Kieft J, et al. Regular Solution Theory and CO<sub>2</sub> Gas Solubility in Room-temperature Ionic Liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43: 6855–6860.
- [28] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, et al. Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [Hmim][Tf<sub>2</sub>N] [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38: 1396–1401.
- [29] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, et al. Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquids [Bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] and [Bmim][PF<sub>6</sub>] [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51(5): 1802–1807.
- [30] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, et al. Solubility of H<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [Hmim][Tf<sub>2</sub>N] [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51(4): 1364–1367.
- [31] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, et al. Solubility of CO in the Ionic Liquid [Bmim][PF<sub>6</sub>] [J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 228/229: 207–211.
- [32] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, et al. Solubility of Oxygen in the Ionic Liquid [Bmim][PF<sub>6</sub>]: Experimental and Molecular Simulation Results [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, 37: 595–602.
- [33] Kazarian S G, Sakellarios N, Gordon C M. High-pressure CO<sub>2</sub>-induced Reduction of the Melting Temperature of Ionic Liquids [J]. *Chem. Commun.*, 2002, 1314–1315.
- [34] Zhang Z F, Wu W, Liu Z M, et al. A Study of Tri-phasic Behavior of Ionic Liquid–Methanol–CO<sub>2</sub> Systems at Elevated Pressures [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 2352–2357.
- [35] Zhang Z F, Wu W Z, Gao H X, et al. Tri-phase Behavior of Ionic Liquid–Water–CO<sub>2</sub> System at Elevated Pressure [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 5051–5055.
- [36] Zhang Z F, Wu W Z, Wang B, et al. High-pressure Phase Behavior of CO<sub>2</sub>/Acetone/Ionic Liquid System [J]. *J. Supercrit. Fluids*, 2007, 40: 1–6.
- [37] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. CO<sub>2</sub> as a Separation Switch for Ionic Liquid/Organic Mixtures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 10276–10277.
- [38] Scurto A M, Aki S N V K, Brennecke J F. Carbon Dioxide Induced Separation of Ionic Liquids and Water [J]. *Chem. Commun.*, 2003, 572–573.
- [39] Zhang S J, Chen Y H, Ren R X F, et al. Solubility of CO<sub>2</sub> in Sulfonate Ionic Liquids at High Pressure [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50(1): 230–233.
- [40] Chen Y H, Zhang S J, Yuan X L, et al. Solubility of CO<sub>2</sub> in Imidazolium-based Tetrafluoroborate Ionic Liquids [J]. *Thermochim. Acta*, 2006, 441: 42–44.
- [41] Shiflett M B, Yokozeki A. Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [Bmim][PF<sub>6</sub>] and [Bmim][BF<sub>4</sub>] [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44: 4453–4464.
- [42] Jacquemin J, Gomes M F C, Husson P, et al. Solubility of Carbon Dioxide, Ethane, Methane, Oxygen, Nitrogen, Hydrogen, Argon, and Carbon Monoxide in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborate between Temperatures 283 K and 343 K and at Pressures Close to Atmospheric [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38: 490–502.
- [43] Shah J K, Maginn E J. Monte Carlo Simulations of Gas Solubility in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 10395–10405.
- [44] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO<sub>2</sub> Capture by a Task-specific Ionic Liquid [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 926–927.
- [45] Yu G R, Zhang S J, Yao X Q, et al. Design of Task-specific Ionic Liquids for Capturing CO<sub>2</sub>: A Molecular Orbital Study [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45: 2875–2880.
- [46] Zhang J M, Zhang S J, Dong K, et al. Supported Absorption of CO<sub>2</sub> by Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids [J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12: 4021–4026.
- [47] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Poly(ionic liquid)s as New

- Materials for CO<sub>2</sub> Absorption [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43: 5477–5489.
- [48] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> Absorption of Poly(ionic liquid)s [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 2037–2039.
- [49] Tang J B, Tang H D, Sun W L, et al. Poly(ionic liquid)s: A New Material with Enhanced and Fast CO<sub>2</sub> Absorption [J]. *Chem. Commun.*, 2005, 3325–3327.
- [50] Li F W, Xiao L F, Xia C G, et al. Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> with Highly Efficient ZnCl<sub>2</sub>/[BMIM]Br Catalyst System [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45: 8307–8310.
- [51] Alvaro M, Baleizao C, Das D, et al. CO<sub>2</sub> Fixation Using Recoverable Chromium Salen Catalysts: Use of Ionic Liquids as Cosolvent or High-surface-area Silicates as Supports [J]. *J. Catal.*, 2004, 228: 254–258.
- [52] Gu Y L, Shi F, Deng Y Q. Ionic Liquid as an Efficient Promoting Medium for Fixation of CO<sub>2</sub>: Clean Synthesis of *r*-Methylene Cyclic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Propargyl Alcohols Catalyzed by Metal Salts under Mild Conditions [J]. *J. Org. Chem.*, 2004, 69: 391–394.
- [53] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体—从基础研究到工业应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 416–417.

## Research Progress in Fixation and Transformation of CO<sub>2</sub> Using Ionic Liquids

YUAN Xiao-liang<sup>1</sup>, ZHANG Yan-qiang<sup>2</sup>, LAN Ling<sup>1</sup>, ZHANG Suo-jiang<sup>2</sup>

(1. Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 100029, China;

2. National Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Research progress in application of CO<sub>2</sub> fixation and transformation using ionic liquids (ILs) has been systematically discussed. There are three kinds of CO<sub>2</sub> fixation using ILs according to structures of ionic liquids and mechanism of fixation, which are CO<sub>2</sub> fixation using common ILs, CO<sub>2</sub> fixation using task-specific ILs and fixation–conversion of CO<sub>2</sub> using ILs. The mechanism of CO<sub>2</sub> fixation using common ionic liquids is physical absorption and that of task-specific ILs is chemical process, while fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ILs will be a good way from flue gas to new chemicals. Design and synthesis of high effective task-specific ILs to achieve the goal of fixation and conversion of CO<sub>2</sub> will be a key step applied in CO<sub>2</sub> fixation.

**Key words:** ionic liquid; CO<sub>2</sub>; fixation; transformation; functionalization