

王兰云,李振东,位亚南,等. 基于离子液体吸收法的气体分离研究进展[J]. 煤炭学报,2018,43(3):704-716. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0805

WANG Lanyun, LI Zhendong, WEI Yanan, et al. Gas separation by absorption in pure ionic liquids[J]. Journal of China Coal Society, 2018,43(3):704-716. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0805

基于离子液体吸收法的气体分离研究进展

王兰云^{1,2},李振东¹,位亚南¹,徐永亮^{1,2,3},魏建平^{1,2,3}

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院,河南 焦作 454003; 2. 瓦斯地质与瓦斯控制国家重点实验室培育基地,河南 焦作 454003; 3. 煤炭安全生产河南省协同创新中心,河南 焦作 454003)

摘要:近年来,温室气体减排及利用已成为全球化低碳经济发展的关键问题。化石燃料(煤、石油、天然气等)燃烧以及矿产开采活动所排放的有毒有害气体严重污染大气环境。与此同时,这些气体又是重要的工业生产原料,因此有必要捕捉这些污染气体,并加以分离和再利用。为克服传统有机溶剂和碱液吸收法存在的污染、腐蚀等问题,有“液体分子筛”之称的离子液体(ILs)逐渐成为学者们用来代替传统气体吸收剂的绿色溶剂,由此综述了ILs在气体分离方面的研究进展。分析了影响气体溶解选择性的内外因素以及适用于不同气体混合物分离的ILs结构特征。对于CO₂与难溶气体的分离,可在阴、阳离子结构中引入碱性基团(如羧酸类、氨基酸类、非质子型的含氮杂环和酚羟基等),通过强化ILs对CO₂的化学吸收能力,提高CO₂与难溶气体的吸收分离效果。由于碱性较强ILs对CO₂,SO₂,H₂S都具有化学吸收作用,合理调节ILs碱性强弱和碱性基团位置以弱化ILs与CO₂的结合,是提高SO₂/CO₂及H₂S/CO₂溶解选择性的有效途径。此外,结构紧凑的相对分子量较低的ILs通常具有较高的理想溶解选择性。通过分子动力学模拟计算,认为混合气体的实际溶解选择性受进气浓度比、ILs含量、温度、压力等因素综合影响。为获得较高的气体溶解选择性应正确选择ILs类型,并确定合理的使用量及操作温度和压力。

关键词:离子液体;气体分离;溶解度;理想选择性;实际选择性

中图分类号:X511 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2018)03-0704-13

Gas separation by absorption in pure ionic liquids

WANG Lanyun^{1,2}, LI Zhendong¹, WEI Yanan¹, XU Yongliang^{1,2,3}, WEI Jianping^{1,2,3}

(1. College of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Key Laboratory of Henan Province for Gas & Fire Prevention in Coalmines, Jiaozuo 454003, China; 3. Collaborative Innovation Center of Coal Safety Production of Henan Province, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In order to meet the requirements of low-carbon economy, the reduction and utilization of global-warming gases have become the focus of attention. There are a large amount of toxic and harmful gases being emitted from the combustion of fossil fuels and syngas, as well as being released during mining activities. It is therefore necessary to trap and separate these gases for eliminating their environmental contamination, also increasing the feedstocks for industrial production. For avoiding the contamination and safety problems raised from the conventional alkali absorbents, the ionic liquids, namely “liquid molecular sieve”, have become green alternatives to absorb and separate different gases. Accordingly, the research progress about separating gases by pure ionic liquids is reviewed in this paper. The influencing

收稿日期:2017-06-13 修回日期:2017-10-12 责任编辑:常明然

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51304073);中国博士后科学基金面上资助项目(2017M612396);河南理工大学创新型科研团队资助项目(T2018-2)

作者简介:王兰云(1983—),女,江苏泰州人,博士后。E-mail:lanyun.wang@gmail.com

通讯作者:魏建平(1971—),男,河南遂平人,教授,博士生导师。E-mail:weijianping@hpu.edu.cn

factors including temperature, pressure, the properties of gas and ionic liquids, and the functional groups of ionic liquids, were analyzed. It is stated that the ionic liquids with alkali groups on cation and anion are promising CO_2 solvents and competent separator for removing CO_2 from some sparsely soluble gases. In order to separate CO_2 from strongly acidic SO_2 and H_2S , moderate basicity exhibits much better separating ability because strong alkali group could strongly bind with both SO_2 (or H_2S) and CO_2 , leading to low SO_2/CO_2 and $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ selectivities. Ionic liquids with small molecular weights and compact structures usually perform better selectivity, and low temperature and pressure are favorable for increasing the separation. Additionally, combining experimental results and molecular dynamic simulation, the real selectivity of binary gases in ionic liquids was calculated based on Equations of State. It is concluded that feed gas ratio, ionic liquid contents, temperature and pressure are significant factors required to be adjusted to approach a great real gas selectivity.

Key words: ionic liquids; gas separation; solubility; ideal selectivity; real selectivity

煤矿关闭后,煤层采空区瓦斯压力降低,残煤中部分吸附态瓦斯转变成游离瓦斯存储于地下储气空间。而煤炭开采对顶底板和围岩应力场的扰动作用导致大量裂隙生成,给游离瓦斯提供了良好的渗透通道,形成缓慢持久的地表瓦斯泄漏,不仅加剧温室效应,还浪费了优良的清洁能源。实施废弃矿井瓦斯抽采可有效减少瓦斯的地表无控制泄漏^[1]。报废矿井抽采出的煤矿 CH_4 浓度比较高,通常可以达到 40% ~ 80%,和常规意义的煤层气一样可用于发电、供热、民用燃气、工业用燃料等方面。但是,随着抽采的持续进行,其中的 CH_4 浓度逐渐下降。当不能满足利用要求时,大多数矿井选择直接排空。尽管低浓度瓦斯发电技术日趋成熟,但是有统计表明低浓度瓦斯(10%)发电所排放的 NO_x 量比高浓度(40%)时增加了 1.2 ~ 5 倍,而且较高浓度瓦斯的发电功率为较低浓度瓦斯的 10 倍^[2]。因而对低浓度瓦斯进行捕集分离,不仅能够有效降低污染物排放,还可提高瓦斯利用率,提高发电功率。低浓度瓦斯中除 CO_2 、 N_2 外,另有 2% 左右的小分子气态烃、 H_2S 、 Hg 、 He 、 H_2O 等杂质。 CO_2 的存在会导致瓦斯燃烧热值降低^[3],还有可能引起腐蚀、冻堵等问题^[4]; H_2S 同样对输送管道具有腐蚀作用,而且燃烧后会产生 SO_2 。因而除重点考虑 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 的分离外,还有必要去除 H_2S 等杂质气体以达到净化瓦斯气的目的。

另一方面,钢厂的焦炉煤气、炼油厂的含氢尾气、转炉煤气、燃煤锅炉的烟道气中均不同程度含有 CO_2 ,若能将其中的 CO_2 与其余气体(如 H_2 、 CO 、 SO_x 、 NO_x 等)分离,则有利于将这些公认的污染气体作为重要的工业生产原料进行回收利用,即可实现在减少大气环境污染的同时增加工业生产资源供应的目的。针对这些行业的 CO_2 捕集方法主要有吸收法、吸附法、膜分离法和低温蒸馏法等^[5]。常用 CO_2 的物理

吸附材料(如多孔碳质材料、沸石、氧化铝、硅胶和金属-有机骨架等),一般成本较低,有较快的吸附速率^[6],但吸附容量有限,吸附解吸频繁。膜分离法投资费用低、能耗小、操作弹性大,制备成本低且选择渗透性稳定的膜材料是亟待解决的关键问题^[5]。相比之下,溶剂吸收法规模大、能耗低,具有较好的研究和开发潜力,但吸收剂的选择需考虑高效、低腐蚀、低能耗以及性能稳定等因素。化学吸收法对 CO_2 的吸收效果好,分离回收的浓度可达 98% 以上,但多数化学吸收法所用溶液(如氨水、热钾碱溶液、MEA、DEA、MDEA、AEEA 和哌嗪水溶液)存在高挥发、强腐蚀、易污染分离相、再生能耗大等缺陷^[7]。因而,低成本绿色安全捕集与分离成为混合气分离和纯化的关键技术之一。

大多数离子液体(Ionic Liquids, ILs)蒸气压极低,且具有良好的热稳定性、化学稳定性和气体溶解性,被视为可代替传统挥发性溶剂的气体吸收分离剂。图 1 为不同气体在纯离子液 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ 中的亨利常数,表明 SO_2 、 H_2S 和一些大分子烃类气体在该 IL 中溶解度较高,而 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 的溶解度极低。总的来说,不同气体由于结构、极性、酸碱性等差异,在同种离子液中的溶解度存在较大的差别,一般遵循 $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 \approx \text{N}_2\text{O} > \text{气态烃} > \text{CO} > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2$ 的顺序^[8-15]。LEI 等对各类气体在纯 ILs 中的溶解度进行了综述,发现长取代链、低温、高压有利于增加气体在 ILs 中的溶解度^[16]。与研究溶解度不同,溶解选择性则需要考虑同种 IL 对不同气体溶解度差异大小,分析不同气体的竞争吸收机制,以及温度、压力对溶解选择性的影响。本文将根据纯 ILs 对各种气体溶解度研究进展,分析 ILs 对不同气体溶解选择性差异及其影响因素(如 ILs 结构、温度、压力等),为提高 ILs 的气体分离率提供设计参考。

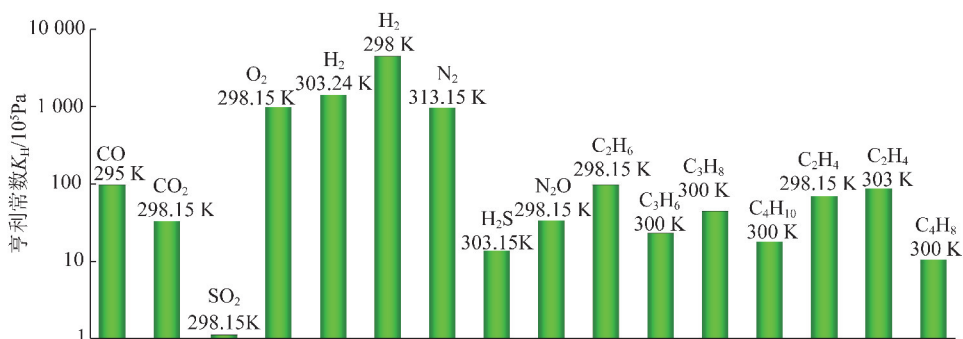


图1 近常温下不同气体在[C₄C₁im][NTf₂]中的亨利常数^[17-22]

Fig. 1 Henry's law constants of different gases in [C₄C₁im][NTf₂] near ambient temperature^[17-22]

1 气体溶解选择性

实际的气体溶解选择性 $S_{B/A}^r$ 取决于气体 A、气体 B 与 IL 的三元体系, 如式(1)所示^[23], 其中 x_A 或 x_B 是 IL 相中 A 或 B 的摩尔分数, y_A 或 y_B 是气相中 A 或 B 的摩尔分数。

$$S_{B/A}^r = \frac{(y_A/x_A)}{(y_B/x_B)}_{P,T} \quad (1)$$

但考虑到单独测定 IL 中气体组分的难度极大, 大多数文献常采用理想溶解选择性来评价吸收剂分离能力。理想溶解选择性为某一特定温度和压力下各纯气体组分在液相中溶解度之比(式(2))。此外, 还可表示为式(3)所示一定温度和溶解度下的起泡点压力之比。式(4)则将气体理想溶解选择性简单表示为亨利常数的比值, 只需根据溶解度数据拟合计算等温条件下的亨利常数, 即可判断溶剂的溶解选择性^[24]。

$$S_{B/A} = \frac{(X_B)}{(X_A)}_{P,T} \quad (2)$$

$$S_{B/A} = \frac{(P_A)}{(P_B)}_{T,x} \quad (3)$$

$$S_{B/A} = \frac{K_{HA}}{K_{HB}} \quad (4)$$

式(2)~(4)中所有参数仅适用于单气体-IL 二元体系。 X_A, X_B 是一定压力下溶解在 IL 中的纯气体 A 和纯气体 B 的摩尔分数; P_A, P_B 表示相同温度下 IL 中的一定量气体 A 和气体 B 的起泡压力; K_{HA}, K_{HB} 表示相同温度下 IL 中气体 A 和气体 B 的亨利常数。本文中如不做特殊说明, 气体溶解选择性均指式(4)表示的理想选择性。

2 IL 气体溶解选择性研究进展

2.1 CO₂ 与难溶气体的分离

2.1.1 CO₂ 与烃类气体

一般 ILs 自由体积越大, 容纳的气体分子数越多, 对气体的溶解度越高。但分子体积较大的 ILs 对气体溶解选择性的影响却并非如此。一般带有大体积阳离子如 [P₆₆₆₁₄]⁺, [N₈₈₈₁]⁺ 和 [Cprop]⁺ 的 ILs 对 CO₂ 和 CH₄ 的溶解性较好, 但是选择性常低于 14^[24]。另有研究表明随着咪唑阳离子上的烷基链长度的增加, 在 313 K 时 CO₂/CH₄ 选择性按照以下顺序递减: [C₂C₁im][NTf₂] (11.45) > [C₄C₁im][NTf₂] (10.24) > [C₆C₁im][NTf₂] (8.75)^[20]; [C₄C₁im][NTf₂] (11) > [C₇C₁im][NTf₂] (8) = [C₁₀C₁im][NTf₂] (8) 及 [P₁C₁im][NTf₂] (13) > [P₂C₁im][NTf₂] (12) = [P₃C₁im][NTf₂] (12)^[25]。可见相对分子量较小的 ILs 具有较好的气体选择性。但当取代链的长度达到一定程度时, 由于在 ILs 分子体积足够大的情况下, CO₂-ILs 间色散力远远强于 CO₂-ILs 间静电作用力, CO₂、CH₄ 在 ILs 中的溶解度均取决于 ILs 的分子体积大小, 导致选择性趋于定值。由此可见, 与增加气体溶解度不同, 分子体积较小的 ILs 常常表现出优良的 CO₂/CH₄ 选择溶解能力。另一方面, 难溶性气体的溶解度取决于 ILs 分子的自由空间体积, 而 CO₂ 溶解度则是分子自由体积、极性、碱性以及氢键共同作用的结果。因此, 提高 CO₂/CH₄ 溶解选择性应综合考虑 ILs 的极性、碱性和自由体积大小。

极性较高的 ILs, 如 [2mHEA][Prop], [C₄C₁im][CH₃SO₃], [C₄C₁im][CH₃SO₄], [C₁C₁im][CH₃SO₄] 和 [C₂C₁im][CH₃OHPO₂], 通常具有较高的 CO₂/CH₄ 的吸收选择性, 分别为 91.4 (293.15 K), 46.7 (353.15 K), 35 (303.15 K), 34.6 (298.15 K) 和 24.91 (298.15 K)^[26]。但极性并非提高 CO₂/CH₄ 选择性的必要条件, 例如: [HOC₂C₁im][BF₄] 在压力为 0.5 bar 的选择性为 4.35, 远远低于 [C₄C₁im][BF₄] 的 11.86^[27]。这主要

因为 $[\text{HOC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ 阳离子中羟基的引入使得阴-阳离子间作用力增强,而 $[\text{HOC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ 与 CO_2 作用力减弱,从而导致 CO_2 溶解度减少所致。

由于F原子的强负电性可增强ILs与气体之间的静电吸引力,因而氟化ILs的气体溶解性通常高于非氟化的同类ILs。尽管如此,部分传统的氟化ILs的 CO_2/CH_4 溶解选择性却低于非氟化的ILs。图2显示了大多数含氟阴离子的ILs相对分子量较大且选择性较低,而相对分子量较小的不含氟ILs(主要为硫酸阴离子、硫氰酸类阴离子、羧酸类阴离子)的气体选择性普遍较高。

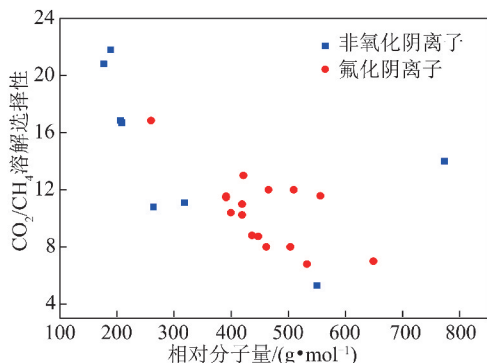


图2 温度为313.15 K时氟化及非氟化ILs的 CO_2/CH_4 理想溶解选择性^[8,20,24,26-33]

Fig. 2 CO_2/CH_4 ideal selectivity in fluorine containing and fluorine free ionic liquids at 313.15 K^[8,20,24,26-33]

除考虑ILs结构和性质外,温度对不同气体溶解的影响不尽相同。例如,有研究认为 CO_2 溶解度通常随温度升高而降低,而 CH_4 溶解度却有所增加^[30]。因而对于同种IL,合适的温度能够明显提高 CO_2/CH_4 溶解选择性。图3为313.15 K以及293~303 K时不同ILs的 CH_4/CO_2 溶解选择性,结果显示在313.15 K时大多数ILs的选择性均低于20,表明较高温度并不利于 CO_2 和 CH_4 的吸收分离。这一规律在 CO_2 与 $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$ 等难溶气体的分离结果中也有体现。

除 CH_4 外,不少学者还报道了ILs对瓦斯中存在的少量 $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_6$ 等烃类气体的捕集和分离。图4为 C_2H_4 与 CO_2 的分离情况,结果显示羧酸类及氟类ILs对 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 选择性高于同相对分子量的氟化ILs。如 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}]$ 和 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}]$ 在318 K时的 CO_2/CH_4 选择性高达10^[35],而氟化阴离子的ILs的溶解选择性范围仅为1~4。

另有文献报道发现目前常用的咪唑类ILs对烯烃的溶解能力强于相应的烷烃^[37],因而这些ILs从

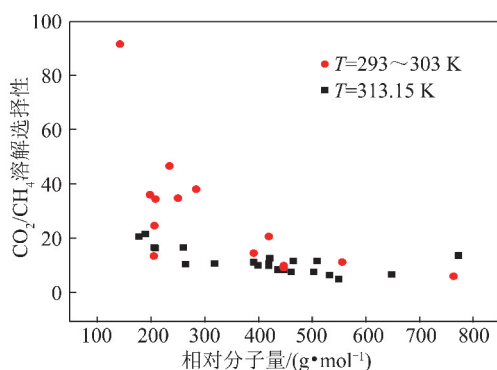


图3 CO_2/CH_4 溶解选择性随温度及ILs相对分子量的变化规律^[8,20,26-33]

Fig. 3 CO_2/CH_4 selectivity with molecular weights at different temperature ranges^[8,20,26-33]

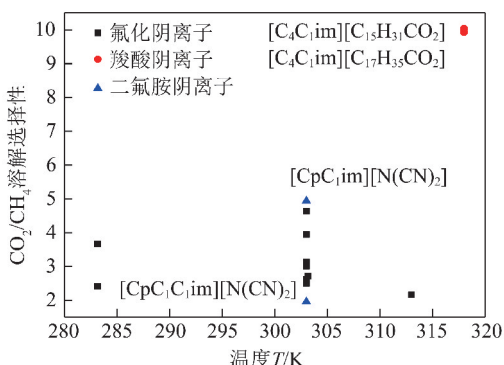


图4 氟化及非氟化ILs的 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 溶解选择性(283.15~318.15 K)^[31,34-37]

Fig. 4 Ideal selective $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ from other light hydrocarbons by imidazolium ionic liquids from 283.15 K to 318.15 K^[31,34-37]

烷烃中分离 CO_2 的能力一般高于对应的烯烃(图5所示),如 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ 和 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ 对 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ 的选择性高于 $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ ^[31,36-37],该规律也同样出现在 CO_2 与 $\text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_6$ 的分离,以及 CO_2 与 $\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{C}_4\text{H}_8$ 的选择性吸收结果中。大分子的 C_4H_8 和 C_4H_{10} 与ILs间较强的色散力使得两者在ILs中溶解度明显高于 CH_4 和 CO_2 ,因而这些大分子的气态烃与 CO_2 在ILs中的溶解选择性均小于1。

2.1.2 CO_2 与 N_2O

己二酸和硝酸生产过程中会排放含有 CO_2 和 N_2O 的尾气,这两种气体同为温室气体,而且气体分子大小、四极距大小几乎相等,物理性质极其相似^[39]。 N_2O 的偶极矩为0.2 D,极性略高于 CO_2 (偶极矩为0),且两种气体在ILs中的溶解度相近,溶解选择性仅为1~2(表1),因此仅通过物理吸收难以有效分离 CO_2 和 N_2O 。由于 CO_2 显弱酸性,因而可通过调节ILs酸碱性或引入碱性基团的办法显著提

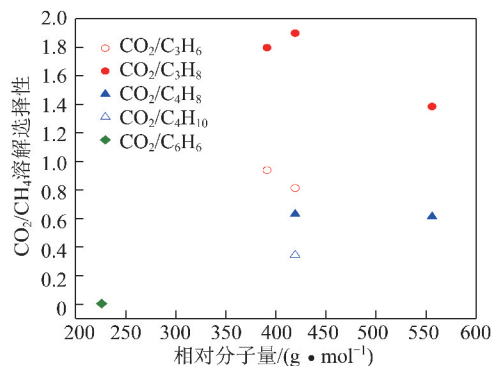


图5 咪唑类 ILs 中的 $\text{CO}_2/\text{C}_x\text{H}_y$ 溶解选择性随相对分子量变化规律(283.15 ~ 318.15 K)^[19,31,36-38]

Fig. 5 Ideal selective CO_2 absorption from other light hydrocarbons by imidazolium ionic liquids from 283.15 to 318.15 K^[19,31,36-38]

高 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 理想溶解选择性。表 1 中所列 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{CO}_2]$ 的 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 溶解选择性高达 405.19, 正是利用弱碱性的醋酸阴离子 $[\text{C}_1\text{CO}_2]^-$ 与 CO_2 间存在 Lewis 酸-碱作用的结果^[40]。

表 1 298 K 时 ILs 的 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 溶解选择性^[27-28,30,40-41]

Table 1 Solubility selectivity of $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ in ionic liquids at 298 K^[27-28,30,40-41]

相对分子量	ILs	理想选择性
205.26	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$	0.99
206.18	$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{OHPO}_2]$	1.83
226.02	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	1.46
419.36	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	1.98
197.30	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$	1.24
205.26	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$	1.03
197.30	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$	1.24
108.10	$[\text{N}_{2000}][\text{NO}_3]$	1.44
198.26	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{C}_1\text{CO}_2]$	405.19

2.1.3 CO_2/CO , CO_2/N_2 , CO_2/H_2 和 CO_2/O_2

虽然 CO 偶极矩仅为 0.1 D, 稍大于 N_2O 的偶极矩, 但 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ 的 CO_2/CO 的溶解选择性为 14.4(333.15 K, 10^5 Pa)^[8], 是 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ 的近 10 倍。CO 极低的溶解度至今还未有学者能够给出合理的解释。图 6 为不同相对分子量 ILs 的 CO_2/N_2 , CO_2/H_2 , CO_2/O_2 及 CO_2/Ar 的溶解选择性, 大致呈现 ILs 相对分子量越大, 溶解选择性越低的规律, 也说明了气体选择性与 ILs 分子体积的反相关性。此外, 图 6 还表明相对分子量较小的非氟化 ILs 并不逊于部分氟化 ILs, 如 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{OHPO}_2]$ 与 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ 的 CO_2/N_2 溶解选择性在 313.15 K 时分别高达 75.31 和 51.03^[28-29]。

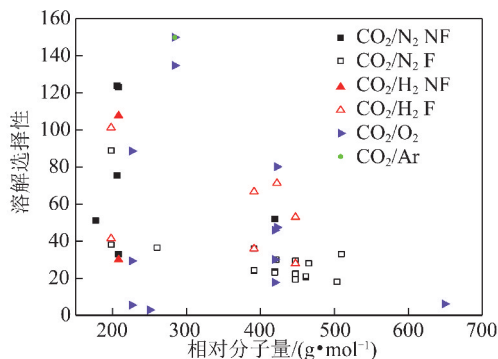


图6 298.15 ~ 313.15 K 温度段 CO_2/N_2 , CO_2/H_2 , CO_2/O_2 , CO_2/Ar 溶解选择性随 ILs 相对分子量变化规律^[8,12,20,28-31,33,42-44]

Fig. 6 Selectivity of CO_2/N_2 , CO_2/H_2 , CO_2/O_2 and CO_2/Ar in ionic liquids at a wide temperature range from 293.15 to 313.15 K^[8,12,20,28-31,33,42-44]

另外, 与 CO_2/CH_4 情况类似, 升高温度会明显降低 CO_2 与这些难溶气体的溶解选择性, 如 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ 在低温 283.15 K 时的 CO_2/O_2 选择性高达 594.31, 而当温度增加到 323.15 K 时选择性降至 19.07^[31]。这主要源于两方面原因: ① CO_2 溶解度随温度升高而降低; ② O_2 , H_2 , N_2 , CO 等气体在部分 ILs 中反而出现随温度升高溶解度增加的异常情况^[14,45-48]。

有学者在 ILs 结构中引入胺基、羧酸基、非质子型含氮杂环、酚羟基类阴离子, 并增加活性位点来增强 ILs 与 CO_2 间的 Lewis 酸-碱反应(化学计量比甚至达到 $n_{\text{CO}_2} : n_{\text{IL}} = 2 : 1$), 从而提高对 CO_2 的捕集和分离能力^[49]。但化学吸收分离带来高分离率的同时, 却使得 ILs 黏度及解吸能耗显著增加。因此, 过强碱性的基团并非实现气体分离的首选。

2.2 SO_2 , H_2S 与 CO_2 , CH_4 的分离

将 SO_2 , H_2S 捕集并与 CO_2 , CH_4 分离是天然气净化、烟气脱硫, 从而降低含硫气体排放的关键, 也是增加工业含硫原料供应的重要方法之一。近年来, 将 ILs 用于含硫气体捕集的实验研究报道逐年增多。相对于酸性较强的高极性 SO_2 和 H_2S 气体分子, 非极性的 CO_2 , CH_4 在 ILs 中溶解度较低, 因而有望利用 ILs 实现 SO_2/CO_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 的高效分离。

2.2.1 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$

对于 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 的分离, 可根据两种气体极性的差别, 选用极性较高的 ILs 达到选择溶解的目的。高极性的 $[\text{2mHEA}][\text{Prop}]$ 和 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 具有较强的 H_2S 溶解能力, 即使在 353 K 的高温下 $\text{H}_2\text{S}/$

CH₄ 溶解选择性也可高达 31 和 38^[26]。相比之下, H₂S/CO₂ 的分离却因两种气体都呈酸性而导致溶解选择性普遍较低。JALILI 等研究了 [C₂C₁im][EtSO₄]^[50], [HO(C₂H₄)mim][BF₄]^[51], [C₈C₁im][NTf₂]^[52], [C₈C₁im][PF₆]^[53], [C₂C₁im][eFAP]^[53], [C₂C₁im][OTf]^[9] 等咪唑类 ILs 对 H₂S/CO₂ 的吸收分离规律,发现在阳离子为 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑类([HO(C₂H₄)mim]⁺)的 ILs 中的 H₂S/CO₂ 选择性遵循如下顺序:[HO(C₂H₄)mim][NTf₂](2.33) < [HO(C₂H₄)mim][OTf](3.12) < [HO(C₂H₄)mim][PF₆](3.22) < [HO(C₂H₄)mim][BF₄](3.45)。此外,阴离子较大的 [C₂C₁im][eFAP]^[53] 对 H₂S/CO₂ 的选择性在 303.15 K 时仅为 1.91,而阴离子较小的 [C₂C₁im][OTf] 在同样条件下 H₂S/CO₂ 选择性为 4.73^[9]。结构简单、气体溶解力较弱的 [C₄C₁im]Br 在 298.15 K, 10⁵ Pa 时的 H₂S/CO₂ 选择性为 3.48^[54]。总之,上述结果均表明,对于物理吸收,结构紧凑的 ILs 更有利于 H₂S/CO₂ 的选择溶解,但是提高程度有限,大多数物理吸收选择性都低于 5。

至于 ILs 对 H₂S 和 CO₂ 的化学吸收选择性则视 ILs-H₂S 和 ILs-CO₂ 间化学作用强弱而有所区别。根据表 2 所示,化学吸收分离效果普遍高于物理吸收。阳离子为 [N₂₂₂₄]⁺ 的 ILs H₂S/CO₂ 选择性大小顺序为 [N₂₂₂₄][C₁CO₂] ≈ [N₂₂₂₄][Gly] << [N₂₂₂₄][DMG] < [N₂₂₂₄][NIA] < [N₂₂₂₄][IMA]。阴离子为 [C₁CO₂]⁻ 和 [Gly]⁻ 的 ILs 对 H₂S, CO₂ 均具有较高的溶解度,但 H₂S/CO₂ 溶解选择性却极低,仅为 1.1 ~ 2.3^[55]。这主要是由于 CO₂ 和 H₂S 与 [C₁CO₂]⁻ 和 [Gly]⁻ 阴离子间结合能均较强,导致两者溶解度差距较小。而量子化学分析认为 H₂S 与 [DMG]⁻, [IMA]⁻ 和 [NIA]⁻ 结合能均高于 CO₂, 其中 [DMG]⁻ 的羧基和胺基与 H₂S 与 CO₂ 都有可能结合,而 [IMA]⁻ 和 [NIA]⁻ 中受芳香环空间位阻影响,仅 N 原子能够与 CO₂ 产生较弱的键合,因而 [N₂₂₂₄][NIA], [N₂₂₂₄][IMA] 的 H₂S/CO₂ 选择性高于 [N₂₂₂₄][DMG]^[55]。可见羧基若直接与链烃结构相连(如醋酸和甘氨酸类阴离子),CO₂ 与阴离子间的化学作用导致较高的 CO₂ 溶解度;若与含氮杂环相连,CO₂ 优先与含氮杂环结合,而与羧基的键合则可能由于空间位阻的原因而无法完成。此外,某些强碱性 ILs 的 H₂S/CO₂ 选择性低于弱碱性 ILs。如表 2 所列多种强碱性的咪唑苯甲酸类 ILs 中 [C₆C₁im][4-CH₃O-Ben] 的 H₂S/CO₂ 选择性(S=5.6)远低于碱性较弱的 [C₆C₁im][2-F-Ben](S=20.6) 和 [C₆C₁im]

[2-Cl-Ben](S=18.4)^[15]。这可能源于邻位强负电性 F, Cl 原子的存在,削弱了苯甲酸阴离子的碱性,从而降低了其对 CO₂ 的化学吸收能力。由此可见,碱性基团的碱性强弱和位置分布直接影响其与 H₂S 和 CO₂ 的结合方式,导致差异明显的溶解选择性。

表 2 羧酸功能化离子液体中 H₂S 溶解度及 H₂S/CO₂ 溶解选择性(333.15 K)^[15,55]

Table 2 H₂S Mole Ratio Solubility and H₂S/CO₂ selectivity in Carboxylate Ionic Liquids close to Ambient Pressure at 333.15 K^[15,55]

阴离子对应酸的 酸度系数值 ^[15,56]	ILs	X(H ₂ S)	S(H ₂ S/CO ₂)
2.35	[N ₂₂₂₄][Gly]	0.67	1.1
4.76	[N ₂₂₂₄][C ₁ CO ₂]	0.50	1.5
2.08	[N ₂₂₂₄][DMG]	0.81	13
4.76	[N ₂₂₂₄][NIA]	0.40	16
3.49	[N ₂₂₂₄][IMA]	0.40	26
4.47	[C ₆ C ₁ im][4-CH ₃ O-Ben]	0.42	5.6
4.34	[C ₆ C ₁ im][4-CH ₃ -Ben]	0.33	6.4
4.24	[C ₆ C ₁ im][3-CH ₃ -Ben]	0.33	6.0
4.20	[C ₆ C ₁ im][Ben]	0.31	7.7
4.14	[C ₆ C ₁ im][4-F-Ben]	0.27	5.8
4.09	[C ₆ C ₁ im][3-CH ₃ O-Ben]	0.32	7.3
4.09	[C ₆ C ₁ im][2-CH ₃ O-Ben]	0.30	7.2
3.99	[C ₆ C ₁ im][4-Cl-Ben]	0.24	11.2
3.91	[C ₆ C ₁ im][2-CH ₃ -Ben]	0.31	6.2
3.87	[C ₆ C ₁ im][3-F-Ben]	0.21	8.1
3.83	[C ₆ C ₁ im][3-Cl-Ben]	0.21	9.2
3.27	[C ₆ C ₁ im][2-F-Ben]	0.23	20.6
2.94	[C ₆ C ₁ im][2-Cl-Ben]	0.18	18.4
0.23	[C ₆ C ₁ im][CF ₃ CO ₂]	0.07	5.9

此外,图 7 显示随压力升高, H₂S/CO₂ 在 [N₂₂₂₄][DMG], [N₂₂₂₄][IMA] 和 [N₂₂₂₄][NIA] 中选择性明显下降。这可能是高压下 ILs 对 CO₂ 的吸收接近理论化学计量比;另一种可能则是随着压力升

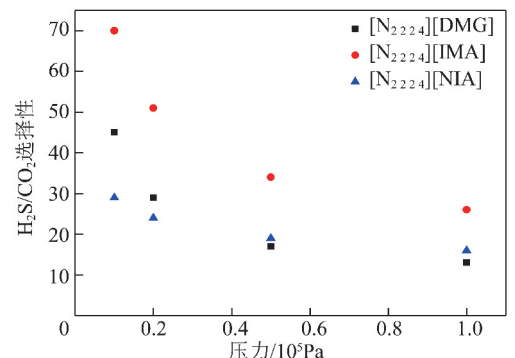


图 7 H₂S/CO₂ 溶解选择性随压力变化规律^[55]

Fig 7 H₂S/CO₂ solubility selectivity with pressures^[55]

高,ILs 吸收气体后逐渐变得黏稠极性降低^[57-58],对 H₂S 的化学吸收相对减小所致。

高温对 H₂S/CO₂ 分离而言仍然属于不利因素。表 3 为不同 ILs 的 H₂S/CO₂ 溶解选择性随温度的变化趋势,可见随温度升高,ILs 的溶解选择性不同程度降低,其中 [C₄C₁im][CH₃SO₄] 从 293.15 K 升至 333.15 K 后,选择性从 12.2 降至 4.08;其余 ILs 下降幅度都较小,[HO(C₂H₄)C₁im][BF₄] 在 303 K ~ 333 K 温度范围最多下降仅为 0.79。因而,总体来看温升的影响并不明显。

表 3 不同温度时 H₂S/CO₂ 在部分 ILs 中的溶解选择性^[9,11,51,53]

Table 3 H₂S/CO₂ selectivity in some ionic liquids with physical separation at different temperatures^[9,11,51,53]

ILs	温度 T/K	选择性 S
[C ₄ C ₁ im][CH ₃ SO ₄]	293.15	12.20
	333.15	4.08
[C ₂ C ₁ im][OTf]	303.15	4.73
	313.15	4.53
	323.15	4.31
[C ₂ C ₁ im][eFAP]	333.15	4.07
	303.15	1.91
	313.15	1.85
[C ₂ C ₁ im][EtSO ₄]	323.15	1.79
	333.15	1.71
	303.15	1.61
[HO(C ₂ H ₄)C ₁ im][BF ₄]	313.15	1.56
	323.15	1.53
	333.15	1.52
[C ₄ C ₁ im][MeSO ₄]	303.15	3.45
	313.15	3.11
	323.15	2.87
	333.15	2.66

尽管 H₂S 和 CO₂ 在物理吸收剂中的溶解选择性呈现随温度升高而下降趋势,但化学吸收分离的结果却显示部分 ILs 的 H₂S/CO₂ 的选择性随温度升高而增加。图 8 表明 [N_{2,2,2,4}][DMG],[N_{2,2,2,4}][IMA] 和 [N_{2,2,2,4}][NIA] 的 H₂S/CO₂ 选择性(1×10⁵ Pa 时的摩尔分数溶解度比值)随温度升高明显增加,其中 [N_{2,2,2,4}][IMA] 在 350 K 时的选择性高达 60,与 298 K 时的选择性相比,提高了近 5 倍。这种相反的温度效应可能是因为温度升高为 ILs 与 H₂S 的化学吸收提供能量,从而使得 H₂S 的化学吸收速率明显增加所引起的。

2.2.2 SO₂/CO₂ 理想选择性

有报道发现酸度系数 pK_a 值分别为 2.17,2.94,

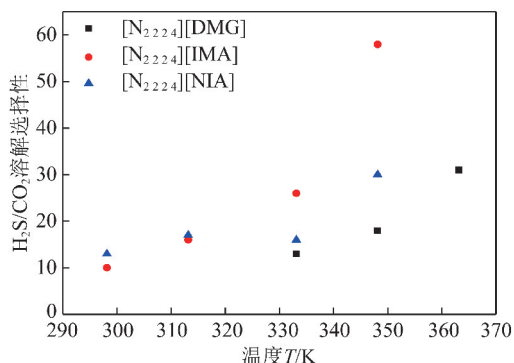


图 8 随温度升高 H₂S/CO₂ 的理想溶解选择性^[55]

Fig. 8 Solubility selectivity of H₂S/CO₂ with increasing temperatures^[55]

3.27,3.44,3.45 的 [C₆C₁im][2-NO₂-Ben][C₆C₁im][2-Cl-Ben],[C₆C₁im][2-F-Ben],[C₆C₁im][4-NO₂-Ben],[C₆C₁im][3-NO₂-Ben] 的 SO₂/CO₂ 选择性高达 227.6,156.5,136.7,116.9 和 154.3,而 pK_a 值为 4.47 的 [C₆C₁im][4-CH₃O-Ben] 的选择性仅为 21.9^[15]。说明强碱性基团并不能有效分离 SO₂/CO₂,选择碱性较弱的取代基是提高两种酸性气体选择性的关键,这与上文中提高 H₂S/CO₂ 溶解选择性的分析结论一致。一般情况下,由于碱性吸附位优先与 SO₂ 结合,导致在与 SO₂ 共存的情况下,CO₂ 在碱基 ILs 中的吸收受阻,即所谓 SO₂ 对 CO₂ 的“抗溶”效应^[16]。利用该效应可有效提高 SO₂/CO₂ 溶解选择性,因而需要合理选择碱性强弱,尽量弱化碱基与 CO₂ 的结合能力。

同种 IL 可能对 SO₂ 和 CO₂ 具有不同的吸收机理,若在化学吸收 SO₂ 的同时物理吸收 CO₂,也可实现较高的选择性溶解。有学者研究了 [C₆C₁im][NTf₂]^[59], [C₆C₁Py][NTf₂]^[59] 和 [C₄C₁im][MeSO₄]^[11] 等 CO₂ 物理吸收剂的 SO₂/CO₂ 选择性,发现在 293.15 K 时 [C₄C₁im][MeSO₄] 的 SO₂/CO₂ 选择性为 444.44,这主要归因于 SO₂ 与阴离子 [MeSO₄]⁻ 之间的化学相互作用^[11,60-61]。S L RABIE 的研究也证实了阴离子 [MeSO₄]⁻ 对 SO₂/CO₂ 的优异选择性,指出这类含硫酸类阴离子的 ILs 具有优秀的捕集 SO₂ 的应用潜力^[62]。除此之外,由于阴离子 [SCN]⁻ 仅对 SO₂ 化学吸收,而 [Tetz]⁻ 与 SO₂ 和 CO₂ 均能化学键合,因而具有 [SCN]⁻ 类的 ILs^[63-64] 比 [Tetz]⁻ 类的 ILs^[65-66] 的溶解选择性更好(表 4)。这也是 [C₄C₁im][C₁CO₂] 的 SO₂/CO₂ 选择性仅为 6.97 (298.15 K) 的重要原因^[67]。

S(1/1) 为压力 1×10⁵ Pa 时的摩尔溶解度比值,S_{KH} 为亨利常数比值此外,HONG S Y 等研究报道

称带有较长醚键的 ILs, 如 $[C_1(C_2H_4O)_8C_1im][MeSO_3]$, 对 SO_2 具有优异的溶解能力(303 K, 10^5 Pa 时的 SO_2 溶解度达 $6.3 \text{ mol } SO_2/\text{mol IL}$)^[70], 而醚键的引入对增加 CO_2 溶解度的效果并不明显, 因而此类 ILs 也有望成为优异的 SO_2/CO_2 吸收分离剂。

表4 不同温度时 SO_2/CO_2 在部分 ILs 中的溶解选择性^[11,59,63-69]

Table 4 SO_2/CO_2 selectivity in some ionic liquids with physical separation at different temperatures^[11,59,63-69]

	ILs	T/K	S	
S(1/1)	$[C_4C_1im][C_1CO_2]$	298.15	6.97	
	$[C_4Py][BF_4]$	293.15	28.00	
	$[Et_2NEMim][NTf_2]$	293.15	40.14	
	$[Et_2NEMim][Tetz]$	293.15	39.27	
	$[P_{66614}][Tetz]$	293.15	46.50	
	$[E_2Py]Cl$	293.15	49.05	
	$[E_3Py]Cl$	293.15	49.30	
	$[E_4Py]Cl$	293.15	44.60	
	$[C_4Py][SCN]$	293.15	56.67	
	$[Et_2NC_2Py][SCN]$	293.15	64.88	
	$[C_4OPy][SCN]$	293.15	70.40	
	$[C_4CNPy][SCN]$	293.15	79.00	
	S_{KH}	$[C_6C_1Py][NTf_2]$	298.15	21.30
		$[C_6C_1im][NTf_2]$	298.15	19.30
$[C_6C_1im][NTf_2]$		313.15	19.91	
$[C_4C_1im][MeSO_4]$		293.15	444.44	
$[C_4C_1im][MeSO_4]$		333.15	73.91	

3 实际选择性

通过假定的理想混合气的溶解度来确定混合气的真实溶解选择性并非适用于任何情况。当 ILs 中存在高浓度溶质时, 理想选择性与真实选择性的偏差较为明显。由于液相中混合气各气体组分的溶解度测量很难完成, GOMES, RAMDIN, BRENNECKE, MAGINN, SHIFLETT 等课题组借助分子动力学模拟 IL-二元混合气的三元体系, 分析三元体系的相平衡行为, 并研究两种气体在 ILs 中的相互影响。

SHIFLETT 等通过 Redlich-Kwong 状态方程模拟了 $N_2O/CO_2-[C_4C_1im][BF_4]$ 的三元体系^[71], 结果显示增加 N_2O 进料比和 $[C_4C_1im][BF_4]$ 含量可以略微提高选择性; CO_2/N_2O 的进料比为 1:9, 1:1 和 9:1 三种情况下, CO_2/N_2O 真实选择性(298.15 K, 10^5 Pa) 为 1.493 ~ 1.518, 与 CO_2/N_2O 理想选择性 1.46 相当^[30]。 CO_2/CH_4 的真实选择性是温度、压力及溶质浓度综合影响的结果。与理想选择性类似,

CO_2/CH_4 真实选择性在 ILs (如 $[C_4C_1im][NTf_2]$ 和 $[C_2C_1im][dep]$ ^[23]) 中随温度升高而明显下降。该现象也同样发生在 CO_2 与其它难溶气体的吸收分离中。HERT 等对 CO_2/CH_4 在 $[C_6C_1im][NTf_2]$ 中溶解研究结果发现较低的压力和较高的 CO_2 进料浓度下的气体选择性更好^[72]。BUDHATHOKI 等基于分子动力学和蒙特卡罗计算对不同 CO_2/CH_4 气相物质的量比(4:96, 8:92 和 16:84) 时在 $[C_4C_1im][NTf_2]$ 中的溶解选择性进行了模拟。表 5 为 $[C_4C_1im][NTf_2]$ 中 CO_2/CH_4 真实选择性与理想选择性(物质的量比) 的比较, 结果显示在进料比 $CO_2:CH_4=8:92$ 时, 选择性最高为 7.5。之后随着进料中 CO_2 浓度增加, CO_2/CH_4 实际选择性逐渐降低; 而理想选择性(物质的量浓度比) 在进料比 74:26 时选择性低至 2.87^[73]。可见, 在 CO_2 进料浓度较高情况下, 理想选择性与实际选择性(物质的量浓度比) 偏差较大。

表5 $[C_4C_1im][NTf_2]$ 中 CO_2/CH_4 溶解度选择性(温度 333 K, 总压 100 bar)^[73]

Table 5 CO_2/CH_4 solubility selectivity in $[C_4C_1im][NTf_2]$ at 333 K and total pressure of 100 bar^[73]

进料 CO_2 浓度	进料 CH_4 浓度	CO_2/CH_4 实际选择性	CO_2/CH_4 理想选择性
$y(CO_2)$	$y(CH_4)$	$\beta^S(CO_2/CH_4)$	$\beta^{S,ideal}(CO_2/CH_4)$
0.038	0.962	6.2	10.20
0.075	0.924	7.5	9.01
0.159	0.840	6.1	7.63
0.417	0.583	6.3	5.00
0.744	0.257	5.6	2.87
0.864	0.136	5.4	—

上述研究结果显示的进料中 CO_2 浓度高, 反而导致实际的溶解选择性降低, 这可能是由于 CO_2 可作为共溶剂促进 CH_4 吸收, 从而导致溶解度比值下降^[72]。除 CH_4 外, 有学者认为 CO_2 还是其它难溶气体(如 N_2, H_2 和 O_2) 的共溶剂。KUMELAN, SOLINAS 和 TOUSSAINT 等学者实验研究发现 CO_2 能够加强 H_2 在离子液 $[C_2C_1im][NTf_2]$, $[C_4C_1im][BF_4]$ 和 $[C_6C_1im][NTf_2]$ 中的溶解度^[74-76]。HERT 等研究发现 298.15 K 和 13 bar 时, 在与 CO_2 共存情况下, O_2 和 CH_4 在 $[C_6C_1im][NTf_2]$ 中的溶解度增加^[72]。造成这种现象的原因可能是当 CO_2 与阴离子发生静电作用时, 难溶性气体与阳离子上长烷基链之间的分散作用力增强; 另一方面, CO_2 与阴离子的结合削弱了 ILs 分子内阴-阳离子间的相互作用, 导致 ILs 的黏度

降低,从而加速了 H_2 , O_2 , CH_4 在液相中的扩散。另有研究认为 CO_2 会诱导 ILs 产生溶胀,从而提供更多的自由空间^[77-78]。尽管如此,这种共溶行为受温度影响较大,如温度低于 330 K 时, H_2 在 $[C_4C_1im][BF_4]$ 的溶解度随 CO_2 溶解而增加;而当温度高于 340 K 时, H_2 的溶解度则随着 CO_2 溶解而降低^[76]。

迄今为止,关于 CO_2 与难溶气体共溶的解释还存在一些争议。例如:SHI 等发现在 CO_2 存在的情况下 O_2 与 N_2 溶解度增加量很小,认为可忽略 CO_2 - O_2 之间相互作用能的影响^[79]。当然不同的实验与模拟条件(如温度、压力、 CO_2 浓度等)也是影响最终结果的重要因素。因此,ILs 中气体共溶的内在机理还需要结合更多的实验测试与计算机模拟进行深入探讨,从而揭示气体-气体之间以及气体-IL 之间的相互作用。

与 CO_2 对难溶气体的“共溶”效应相反, SO_2 和 H_2S 在 ILs 溶解 CO_2 过程中起“抗溶”作用,它们的存在将与 CO_2 争夺化学反应位点,从而阻碍 CO_2 化学吸收^[16], 达到较高的溶解选择性。基于 Redlich-Kwong 状态方程, SHIFLETT 等预测了 CO_2 - SO_2 - $[C_6C_1im][NTf_2]$ ^[80], CO_2 - SO_2 - $[C_4C_1im][MeSO_4]$ ^[81], CO_2 - H_2S - $[C_4C_1im][PF_6]$ ^[82] 及 CO_2 - H_2S - $[C_4C_1im][MeSO_4]$ ^[83] 三元体系的相行为。LLOVELL 等则利用 Soft-SAFT 状态方程对类似的三元系统 CO_2 - SO_2 - $[C_4C_1im][MeSO_4]$ 和 CO_2 - H_2S - $[C_4C_1im][MeSO_4]$ 系统进行了模拟计算^[11]。模拟结果表明,低温有利于 SO_2/CO_2 的选择性吸收;通过增加 IL 量来提高气体选择性的效果并不明显,即少量的 IL 就可以达到非常高的选择性。例如:当 CO_2/SO_2 的物质的量比为 9/1 时,浓度低于 1% 的 $[C_4C_1im][MeSO_4]$ 的溶解选择性高达到近 390 (298.15 K)^[11]。SHIFLETT 等采用的 Redlich-Kwong 模型计算结果则显示随着 $[C_4C_1im][MeSO_4]$ 的摩尔比增加,溶解选择性呈波形变化趋势,而且 CO_2 浓度较大时,大量的 IL 反而获得较低的气体选择性^[81]。另一方面,IL 含量较少时,进料中 SO_2 浓度高的混合气比 SO_2 浓度低的混合气的溶解选择性要小得多;尽管如此,随着 IL 用量增加,不同进料比的 SO_2/CO_2 混合气的选择性溶解差距逐渐减小,如当 IL 物质的量浓度近 80% 时,进料比 SO_2/CO_2 为 9:1 与 1:1 两种情况时的溶解选择性均接近 340 ($T=298.15$ K, $P=10^5$ Pa)^[81]。由此可见,可以根据气体进料中 SO_2 浓度适当调节 IL 用量以期达到较为理想的溶解选择性。关于 CO_2/H_2S 进料比的影响,在 CO_2 - H_2S -

$[C_4C_1im][MeSO_4]$ 模拟中, Shiflett 与 Llovel 两位学者均发现气体进料比对溶解选择性的影响甚微。随着 IL 含量增加,不同进料比混合气的溶解选择性最终会达到一恒定峰值。同一现象在 CO_2 - H_2S - $[C_2C_1im][eFAP]$ 三元体系的 RK 模型预测结果中也有体现^[53]。

总之,混合气体实际溶解选择性受进气浓度配比、ILs 含量、温度、压力等因素综合影响,需要根据气体进料情况调节吸收剂用量以及设置合适的温度、压力条件才能获得较高的溶解选择性。

4 结 论

(1) 从 N_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 等难溶气体中分离 CO_2 并不困难,尤其是含有极性基团(如 $[OH]^-$, $[MeSO_4]^-$, $[CH_3OHPO_2]^-$ 等)的 ILs 比传统 ILs (如 $[C_4C_1im][BF_4]$, $[C_4C_1im][NTf_2]$ 等) 分离能力至少高 2 倍。另外,可引入碱性基团或功能化阴离子(如羧酸类、氨基酸类、非质子型的含氮杂环和酚类阴离子)等,提高对 CO_2 化学吸收能力,从而促进 CO_2 与其它难溶气体的分离。

(2) 含有强碱性基团的 ILs 对 CO_2 , SO_2 和 H_2S 三种酸性气体均能产生化学吸收,从而导致 CO_2/SO_2 , CO_2/H_2S 溶解选择性较低;因而需合理调节 ILs 碱性及碱性基团位置,以弱化 ILs 与 CO_2 的结合,来提高 SO_2/CO_2 及 H_2S/CO_2 选择性。

(3) 通过数据统计分析发现小分子量的 ILs 以及低温、低压条件更有利于提高气体选择性。

(4) 针对混合气体实际溶解选择性的研究均表明实际气体溶解选择性受气体进料比、ILs 含量、温度、压力等因素综合影响,因此需根据实际进气组分浓度确定合理的 ILs 用量、操作温度和压力来实现高效分离。

综合前述研究现状,认为今后该领域有待深入开展的主要研究内容如下:

(1) 通常情况下低温和低压有利于提高气体选择性,但对于某些黏度较大的 ILs,升温对提高气体选择性却具有一定的促进作用;而某些 ILs 吸收气体后黏度明显增加,影响后续稳定吸收,因而需对黏度与溶解度、吸收选择性的影响规律进一步实验研究。

(2) 为高效分离气体混合物,有必要开展分子动力学模拟计算,深入探索 ILs 与气体、气体与气体之间的相互作用,研究气体之间的共溶/抗溶效应及其影响因素。基于分子动力学模拟计算研究 ILs 对多组分气体进行吸收分离是目前 ILs 用于气体分离的研究重点内容之一。

(3)对于混合气体的实际溶解选择性,由于无法依靠实验测试准确获取液相中各气体组分溶解度,因而需借助多组分气体相平衡方程进行模拟计算。不同状态方程模拟出的结果并非完全一致,对气体溶解选择性影响因素的结果难免存在一些争议,因而比较多种状态方程在多组分气体-IL相平衡中的研究结果对深入探索进气浓度、ILs用量、温度、压力对气体分离的影响规律具有重要的意义。再者,有关混合气体在ILs中相平衡的研究报道还较少,特别是涉及化学吸收的功能化ILs对混合气的分离效果还未见报道。

(4)由于高温不利于气体吸收,因而大部分学者对于ILs吸收气体的研究均在373 K以下进行,而对于处理气体温度较高(如实际的电厂烟道气温度一般在383~413 K左右^[84])的情况研究甚少。文献[84]报道了大气压下[TETA]L聚合离子液体在383 K时对CO₂的溶解度为0.944物质的量比(0.176质量比);另有学者报道了10⁵ Pa下[C₄C₁im]L和[N_{2,2,2,2}]L对SO₂的化学吸收,110℃时的溶解度均在1 mol/molIL左右^[85]。尽管如此,这些文献均未报道气体选择性和解吸条件。而BARBOIU等将([C₄C₁im][NTf₂])与碳酸酐酶结合形成膜材料,并测得其在373 K时的CO₂/N₂气体选择性高达35.6^[86]。由此可见,与其它功能材料结合之后,高温下ILs的气体吸收选择性研究同样具有非常重要的意义,尤其针对选择吸收性强、热稳定性高的功能化ILs。

(5)本文主要是对纯ILs在气体分离方面的实验研究进行总结分析,旨在探索ILs结构特征对不同气体混合物吸收分离的影响,为高效吸收分离气体的ILs结构设计提供重要信息和参考数据。近年来,不少学者将ILs与有机溶剂、碱性溶液结合用于气体吸收分离,以期获得更高的溶解度和选择分离率;而ILs与有机溶剂间作用对气体的选择性吸收的影响均是值得深入探讨的重要问题。

参考文献(References):

- [1] 尹志胜,桑树勋,周效志.煤炭资源枯竭矿井煤层气运移及富集规律研究[J].特种油气藏,2014,21(5):48-51.
YIN Zhisheng, SANG Shuxun, ZHOU Xiaozhi. Study on coal-bed methane migration and accumulation in coal mine[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(5): 48-51.
- [2] 李磊.低浓度瓦斯发电技术研究现状及展望[J].矿业安全与环保,2014(2):86-89.
LI Lei. Present situation and prospects of power generation technology with low-concentration gas[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2014(2): 86-89.
- [3] 张旭,胡彪,梁金川.富含CO₂天然气处理工艺研究[J].当代化工,2015(11):2697-2699.
ZHANG Xu, HU Biao, LIANG Jinchuan. Research on treatment technology for natural gas with high CO₂ content[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015(11): 2697-2699.
- [4] 王治红,吴明鸥,王小强,等.富含CO₂天然气低温分离防冻堵工艺研究[J].天然气与石油,2012,30(4):26-29.
WANG Zhihong, WU Mingou, WANG Xiaoqiang, et al. Study on the technology of freeze-thawing of CO₂-rich natural gas[J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30(4): 26-29.
- [5] 孙亚伟,谢美连,刘庆岭,等.膜法分离燃煤电厂烟气中CO₂的研究现状及进展[J].化工进展,2017,36(5):1880-1889.
SUN Yawei, XIE Meilian, LIU Qingling, et al. Membrane-based carbon dioxide separation from flue gases of coal-fired power plant-current status and developments[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(5): 1880-1889.
- [6] SAMANTA Arunkumar, ZHAO An, SHIMIZU George K H, et al. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(4): 1438-1463.
- [7] 张超昱.氨水溶液的CO₂膜吸收及减压再生研究[D].杭州:浙江大学,2012.
ZHANG Chaoyu. Experimental study of ammonia characteristic of CO₂ absorption and vacuum regeneration by using membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [8] PEREIRA Luis M C, MARTINS Vania, KURNIA Kiki Adi, et al. High pressure solubility of CH₄, N₂O and N₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Solubilities, selectivities and soft-SAFT modeling[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 110: 56-64.
- [9] NEMATPOUR Mohsen, JALILI Amir H, GHOTBI Cyrus, et al. Solubility of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 30: 583-591.
- [10] MOURA Leila, SANTINI Catherine C, GOMES Margarida F Costa. Gaseous hydrocarbon separations using functionalized ionic liquids[J]. Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, 2016, 71: 23(11).
- [11] LLOVELL Felix, OLIVEIRA Mariana B, COUTINHO JOAO A P, et al. Solubility of greenhouse and acid gases on the [C₄mim][MeSO₄] ionic liquid for gas separation and CO₂ conversion[J]. Catalysis Today, 2015, 255: 87-96.
- [12] RAMDIN Mahinder, BALAJI Sayee Prasaad, MANUEL VICENT-LUNA Jose, et al. Solubility of the precombustion gases CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂, and H₂S in the ionic liquid [bmim][Tf₂N] from monte carlo simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(41): 23599-23604.
- [13] MORTAZAVI-MANESH Soheil, SATYRO Marco A, MARRIOTT Robert A. Screening ionic liquids as candidates for separation of acid gases: Solubility of hydrogen sulfide, methane, and ethane[J]. Aiche Journal, 2013, 59(8): 2993-3005.
- [14] KUMELAN Jacek, P REZ-SALADO KAMPS Álvaro, TUMA Dirk,

- et al. Solubility of the single gases carbon monoxide and oxygen in the ionic liquid [hmim] [Tf₂N] [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2009, 54(3): 966–971.
- [15] HUANG K, WU Y T, HU X B. Effect of alkalinity on absorption capacity and selectivity of SO₂ and H₂S over CO₂; Substituted benzoate-based ionic liquids as the study platform [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 265–276.
- [16] LEI Zhigang, DAI Chengna, CHEN Biaohua. Gas solubility in ionic liquids [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(2): 1289–1326.
- [17] ANTHONY J L, ANDERSON J L, MAGINN E. J, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6366–6374.
- [18] JIANG Yingying, ZHOU Zheng, JIAO Zhen, et al. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(19): 5058–5061.
- [19] LEE B C, OUTCALT S L. Solubilities of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, 51(3): 892–897.
- [20] CARLISLE T K, BARA J E, GABRIEL C J, et al. Interpretation of CO₂ solubility and selectivity in nitrile-functionalized room-temperature ionic liquids using a group contribution approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(18): 7005–7012.
- [21] DYSON P J, LAURENCZY G, OHLIN C A, et al. Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation [J]. *Chemical Communications*, 2003, 19(19): 2418–2419.
- [22] OHLIN C A, DYSON P J, LAURENCZY G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids; determination, prediction and relevance to hydroformylation [J]. *Chemical Communications*, 2004(9): 1070–1071.
- [23] DENG Yun, MORRISSEY Saibh, GATHERGOOD Nicholas, et al. The presence of functional groups key for biodegradation in ionic liquids; Effect on gas solubility [J]. *Chemsuschem*, 2010, 3(3): 377–385.
- [24] RAMDIN M, AMPLIANITIS A, BAZHENOV S, et al. Solubility of CO₂ and CH₄ in ionic liquids; Ideal CO₂/CH₄ selectivity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15427–15435.
- [25] LUIS P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario; Consequences and alternatives [J]. *Desalination*, 2016, 380: 93–99.
- [26] CARVALHO Pedro J, COUTINHO Joao A P. The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids; A contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4614–4619.
- [27] CHEN Yushu, MUTELET Fabrice, JAUBERT Jean-Noel. Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 372: 26–33.
- [28] PEREIRA Luis M C, OLIVEIRA Mariana B, DIAS Ana M A, et al. High pressure separation of greenhouse gases from air with 1-ethyl-3-methylimidazolium methyl-phosphonate [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19: 299–309.
- [29] CAMPER D, BARA J, KOVAL C, et al. Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of rmim-based room-temperature ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(18): 6279–6283.
- [30] FINOTELLO Alexia, BARA Jason E, CAMPER Dean, et al. Room-temperature ionic liquids; Temperature dependence of gas solubility selectivity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(10): 3453–3459.
- [31] 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]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(29): 7315–7320.
- [32] ALTHULUTH Mamoun, KROON Maaiké C., PETERS Cor J. Solubility of methane in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 16709–16712.
- [33] BARA Jason E, GABRIEL Christopher J, LESSMANN Sonja, et al. Enhanced CO₂ separation selectivity in oligo (ethylene glycol) functionalized room-temperature ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(16): 5380–5386.
- [34] CAMPER D, SCOVAZZO P, KOVAL C, et al. Gas solubilities in room-temperature ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(12): 3049–3054.
- [35] ZHANG J, ZHANG Q H, QIAO B T, et al. Solubilities of the gaseous and liquid solutes and their thermodynamics of solubilization in the novel room-temperature ionic liquids at infinite dilution by gas chromatography [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, 52(6): 2277–2283.
- [36] ANTHONY J L, ANDERSON J L, MAGINN E J, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6366–6374.
- [37] CAMPER D, BECKER C, KOVAL C, et al. Diffusion and solubility measurements in room temperature ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(1): 445–450.
- [38] ALTHULUTH Mamoun, MOTA-MARTINEZ Maria Teresa, BERROUK Abdallah, et al. Removal of small hydrocarbons (ethane, propane, butane) from natural gas streams using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 90: 65–72.
- [39] 陈德利, 王宁伟, 王芳芳, 等. 利用 ZIF-7 材料的开门效应分离 N₂O 和 CO₂ 混合气体的研究 [A]. 中国化学会全国量子化学会议 [C]. 2014.
- CHEN Deli, WANG Ningwei, WANG Fangfang, et al. Study on separation of N₂O and CO₂ mixed gas by the opening effect of zif-7 material [A]. *Chinese Chemical Society National Conference on Quantum Chemistry* [C]. 2014.
- [40] PEREIRA L M C, OLIVEIRA M B, LLOVELL F, et al. Assessing the N₂O/CO₂ high pressure separation using ionic liquids with the soft-SAFT EoS [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014,

- 92;231–241.
- [41] SHIFLETT M B, NIEHAUS A M S, ELLIOTT B A, et al. Phase behavior of N_2O and CO_2 in room-temperature ionic liquids [bmim] [Tf_2N], [bmim] [BF_4], [bmim] [$N(CN)_2$], [bmim] [Ac], [eam] [NO_3], and [bmim] [SCN] [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 33(3):412–436.
- [42] ZHOU Lingyun, FAN Jing, SHANG Xiaomin. CO_2 capture and separation properties in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutylsulfonate [J]. *Materials*, 2014, 7(5):3867–3880.
- [43] BAHADUR I, OSMAN K, COQUELET C, et al. Solubilities of carbon dioxide and oxygen in the ionic liquids methyl trioctyl ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, and 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119(4):1503–1514.
- [44] KUMELAN Jacek, TUMA Dirk, KAMPS Àlvaro PérezSalado, et al. Solubility of the single gases carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [bmpy] [Tf_2N] [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(1):165–172.
- [45] KUMELAN J, P REZ-SALADO KAMPS Àlvaro, TUMA D, et al. Solubility of CO in the ionic liquid [bmim] [PF_6] [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228:207–211.
- [46] FLORUSSE L J, RAEISSI S, PETERS C J. An IUPAC Task Group Study: The solubility of carbon monoxide in [hmim] [Tf_2N] at high pressures [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, 56(12):4797–4799.
- [47] 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-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38(4):490–502.
- [48] SHETHNA H K, TOWLER G P. Design of mixed-solvent processes for chemisorption with ultrahigh recovery [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(12):5307–5320.
- [49] CUI Guokai, WANG Jianji, ZHANG Suojiang. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15):4307
- [50] JALILI Amir Hossein, MEHDIZADEH Ali, SHOKOUHI Mohammad, et al. Solubility and diffusion of CO_2 and H_2S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(10):1298–1303.
- [51] SHOKOUHI Mohammad, ADIBI Mina, JALILI Amir Hossein, et al. Solubility and diffusion of H_2S and CO_2 in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(4):1663–1668.
- [52] JALILI Amir Hossein, SAFAVI Mohammadali, GHOTBI Cyrus, et al. Solubility of CO_2 , H_2S , and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylimide [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(9):2758–2774.
- [53] JALILI Amir Hossein, SHOKOUHI Mohammad, MAURER Gerd, et al. Solubility of CO_2 and H_2S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 67:55–62.
- [54] HANDY H, SANTOSO A, WIDODO A, et al. H_2S - CO_2 Separation using room temperature ionic liquid [BMIM] [Br] [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(13):2079–2084.
- [55] HUANG Kuan, CAI Daniu, CHEN Yongle, et al. Dual Lewis base functionalization of ionic liquids for highly efficient and selective capture of H_2S [J]. *Chempluschem*, 2014, 79(2):241–249.
- [56] D D PERRIN. Dissociation constants of organic bases in aqueous solution [D]. London: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972.
- [57] ZHAO Y, LIU X, LU X, et al. The behavior of ionic liquids under high pressure: A molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(35):10876–10884.
- [58] SHARMA S, GUPTA A, KASHYAP H K. How the structure of pyrrolidinium ionic liquids is susceptible to high pressure [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(12):3206–3214.
- [59] ANDERSON Jessica L, DIXON JaNeille K, MAGINN Edward J, et al. Measurement of SO_2 solubility in ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(31):15059–15062.
- [60] GU P, LU R Q, WANG S T, et al. The comparative study on interactions between ionic liquid and CO_2/SO_2 by a hybrid density functional approach in the gas phase [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, 1020:22–31.
- [61] GARCIA G, ATILHAN M, APARICIO S. Assessment of DFT methods for studying acid gas capture by ionic liquids [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(40):26875–26891.
- [62] RABIE Samuel Liversage. SO_2 and O_2 separation by using ionic liquid absorption. North-West University, 2012.
- [63] ZENG Shaojuan, HE Hongyan, GAO Hongshuai, et al. Improving SO_2 capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(4):2470–2478.
- [64] ZENG Shaojuan, ZHANG Xiaochun, GAO Hongshuai, et al. SO_2 -induced variations in the viscosity of ionic liquids investigated by in situ Fourier transform infrared spectroscopy and simulation calculations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(43):10854–10862.
- [65] YANG Dezhong, HOU Minqiang, NING Hui, et al. Reversible capture of SO_2 through functionalized ionic liquids [J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(7):1191–1195.
- [66] WANG Congmin, CUI Guokai, LUO Xiaoyan, et al. Highly efficient and reversible SO_2 capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31):11916–11919.
- [67] LI Xiaoshan, ZHANG Liqi, ZHENG Ying, et al. Effect of SO_2 on CO_2 absorption in flue gas by ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(34):8569–8578.
- [68] ZENG Shaojuan, GAO Hongshuai, ZHANG Xiaochun, et al. Efficient and reversible capture of SO_2 by pyridinium-based ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251:248–256.

- [69] WANG Jian, ZENG Shaojuan, BAI Lu, et al. Novel ether-functionalized pyridinium chloride ionic liquids for efficient SO₂ capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (43): 16832–16839.
- [70] HONG Sung Yun, IM Jinkyu, PALGUNADI Jelliarko, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (5): 1802–1806.
- [71] SHIFLETT Mark B, ELLIOTT Beth A, YOKOZEKI A. Phase behavior of NO and CO in room-temperature ionic liquids [bmim] [TfN], [bmim] [BF], [bmim] [N(CN)], [bmim] [Ac], [eam] [NO], and [bmim] [SCN] [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 33 (3): 412–436.
- [72] HERT D G, ANDERSON J L, AKI Snyk, et al. Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using carbon dioxide [J]. *Chemical Communications*, 2005, 20 (20): 2603–2605.
- [73] BUDHATHOKI Samir, SHAH Jindal K., MAGINN Edward J. Molecular simulation study of the solubility, diffusivity and permselectivity of pure and binary mixtures of CO₂ and CH₄ in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (35): 8821–8828.
- [74] KUMELAN Jacek, TUMA Dirk, MAURER Gerd. Simultaneous solubility of carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [hmim] [Tf₂N]; Experimental results and correlation [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 311 (1): 9–16.
- [75] SOLINAS M, PFALTZ A, COZZI P G, et al. Enantioselective hydrogenation of imines in ionic liquid/carbon dioxide media [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (49): 16142–16147.
- [76] TOUSSAINT V A, KUHNE E, SHARIATI A, et al. Solubility measurements of hydrogen in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and the effect of carbon dioxide and a selected catalyst on the hydrogen solubility in the ionic liquid [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 59: 239–242.
- [77] FIEBACK Tobias M, DREISBACH Frieder. New approach for simultaneous measurement of gas absorption and swelling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (11): 7049–7055.
- [78] SAKELLARIOS N I, KAZARIAN S G. *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Properties and Structure* [D]. Washington DC: American Chemical Society, 2005.
- [79] SHI Wei, MAGINN Edward J. Molecular simulation and regular solution theory modeling of pure and mixed gas absorption in the ionic liquid 1-*n*-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([hmim] [Tf₂N]) [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112 (51): 16710–16720.
- [80] YOKOZEKI A, SHIFLETT Mark B. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide gases using room-temperature ionic liquid [hmim] [Tf₂N] [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 4701–4708.
- [81] SHIFLETT Mark B, YOKOZEKI A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [bmim] [MeSO₄] [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 1001–1008.
- [82] SHIFLETT Mark B, YOKOZEKI A. Separation of CO₂ and H₂S using room-temperature ionic liquid [bmim] [PF₆] [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 294 (1–2): 105–113.
- [83] SHIFLETT Mark B, NIEHAUS Anne Marie S, YOKOZEKI A. Separation of CO₂ and H₂S using room-temperature ionic liquid [bmim] [MeSO₄] [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55 (11): 4785–4793.
- [84] REN Shuhang, HOU Yucui, WU Weize, et al. CO₂ capture from flue gas at high temperatures by new ionic liquids with high capacity [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2 (6): 2504–2507.
- [85] TIAN Shidong, HOU Yucui, WU Weize, et al. Absorption of SO₂ at high temperatures by ionic liquids and the absorption mechanism [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2014, 35 (9): 2791–2796.
- [86] ABDELRAHIM M Yahia M, MARTINS Carla F, NEVES Lúcia A, et al. Supported ionic liquid membranes immobilized with carbonic anhydrases for CO₂ transport at high temperatures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 528: 225–230.