

羟基吡啶型离子液体及其复配体系 对 CO₂ 的吸收性能研究

金 羿 卫慧凯 段东红*

(太原理工大学洁净化工研究所,太原 030024)

摘 要 合成并考察了羟基吡啶型离子液体(IL)与 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)进行复配对二氧化碳(CO₂)的吸收性能。研究表明,由四丁基氢氧化磷([P₄₄₄₄][OH])与 3-羟基吡啶(3-Hp)制得的羟基吡啶型 IL[3-羟基吡啶四丁基磷盐([P₄₄₄₄][3-Op])]有较好的吸收性能,吸收容量达到 1.06mol CO₂/mol IL,DBU 与 [P₄₄₄₄][3-Op]复配后的 [P₄₄₄₄][3-Op]/DBU 对 CO₂ 的吸收容量可达到 1.2mol CO₂/mol IL,采用复配方式能有效提高羟基吡啶型 IL 的吸收容量。

关键词 羟基吡啶型离子液体,吸收容量,CO₂ 捕集,复配

Investigation of CO₂ absorption property of hydroxypyridine ionic liquid and their complex system

Jin Yi Wei Huikai Duan Donghong

(Institute of Clean Technique for Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract The hydroxypyridine ionic liquids were synthesized. The absorbance capacity of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and [P₄₄₄₄][3-Op] mixed absorption solvent to CO₂ was investigated. Experimental results showed that the absorption capacity of the hydroxypyridine ionic liquids [P₄₄₄₄][3-Op] by the reaction of tetrabutylphosphonium hydroxide and 3-hydroxypyridine was better, whose absorption capacity could be achieved to 1.06mol CO₂/mol IL. The absorption capacity of complex solution can be achieved to 1.2mol CO₂/mol IL, which improved the absorptive capacity of ionic liquids.

Key words hydroxypyridine ionic liquid, absorbance capacity, CO₂ capture, complex solution

二氧化碳(CO₂)的过量排放导致温室效应,给人类生存环境带来了巨大的危害,因此 CO₂ 的吸收分离再利用,成为当下亟待解决的问题^[1]。工业生产中应用最广泛的 CO₂ 捕集试剂醇胺水溶液,具有成本低、易与 CO₂ 发生化学反应的优点,但同样存在很多难以克服的缺点,如醇胺溶液再生能耗高,溶剂易损失,且对设备有强腐蚀性等^[2]。由于离子液体(IL)对 CO₂ 的溶解度较大,且挥发性小,以 IL 吸收 CO₂ 的研究受到广泛关注。Bates 课题组^[3]发现氨基功能化 IL 在常温常压下对 CO₂ 的吸收容量达

到 0.5mol CO₂/mol IL。这主要是 IL 中存在电负性较强的氮(N)或氧(O)原子,这些电负性较强的原子作为活性位点易与 CO₂ 作用形成化学键,大大提升了 IL 对 CO₂ 的捕集性能。为此,科研人员通过设计特定分子结构的 IL 创造多个活性位点,以提高其对 CO₂ 的吸收性能^[4]。

本研究以四丁基氢氧化磷([P₄₄₄₄][OH])与 3-羟基吡啶(3-Hp)合成了羟基吡啶型离子液体(IL)[3-羟基吡啶四丁基磷盐([P₄₄₄₄][3-Op])],通过研究其对 CO₂ 的吸收性能,分析了 [P₄₄₄₄][3-Op] 的吸

基金项目:山西省煤基重点科技攻关项目(MD2014-09)

作者简介:金羿(1991-),男,硕士,主要研究方向为离子液体捕集 CO₂。

联系人:段东红,男,博士,副教授,主要从事电化学反应工程方面的研究。

收机理及作用位点,并考察了 $[P_{4444}][3-Op]$ 与 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)复配作为吸收液对 CO_2 的吸收行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$[P_{4444}][OH]$,分析纯,北京百灵威科技有限公司;3-Hp,分析纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;DBU,分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电子分析天平(BS124S 型),德国赛多利斯公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Niolet Nexus 470 型),美国尼高力公司;黏度计(DV2T 型),美国 BROOKFIELD 公司。

1.2 样品的制备

将 $[P_{4444}][OH]$ 与不同种类的羟基吡啶采用参考文献[5]中的方法,通过类似酸碱中和反应制得离子液体粗液,具体过程为:往配有冷凝器的三口烧瓶中加入一定量的 3-Hp,分批次加入等摩尔量的 $[P_{4444}][OH]$,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)35℃搅拌 24h 进行反应,然后采用旋转蒸发仪(RE-2000B 型,上海亚荣生化仪器厂)将反应产物中大量的结合水除去,最后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥 12h,即制得 $[P_{4444}][OH]$ 与 3-Hp 反应生成的 $[P_{4444}][3-Op]$ 。

$[P_{4444}][3-Op]$ 与 DBU 的复配:将 $[P_{4444}][3-Op]$ 与不同摩尔配合比的 DBU 混合后,在 60℃条件下搅拌反应 2h,即制得 $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 复配溶液。

1.3 $[P_{4444}][3-Op]$ 吸收脱吸 CO_2 测试

$[P_{4444}][3-Op]$ 吸收脱吸实验装置见图 1。操作步骤:在内径为 10mm 的玻璃容器 9 中,放入 3g 离子液体。打开阀门 4、阀门 7 和阀门 8,关闭阀门 3,将 CO_2 以鼓泡的形式通入 $[P_{4444}][3-Op]$ 中,气体流速控制在 80mL/min,通过加热循环水控制玻璃容器内中的吸收温度。 CO_2 吸收量用称重法计算:采用电子分析天平(BS124S 型,德国赛多利斯公司)间隔测量 $[P_{4444}][3-Op]$ 的质量变化,直至最终记录的读数不再变化为止,通过最终 $[P_{4444}][3-Op]$ 的质量与初始质量比较得出差值,即为 $[P_{4444}][3-Op]$ 对 CO_2 的饱和吸收量。

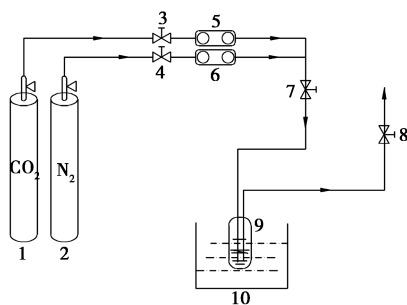


图 1 $[P_{4444}][3-Op]$ 吸收脱吸实验装置图

(1; CO_2 ;2; N_2 ;3、4、7、8:阀门;5、6:流量计;
9:玻璃容器;10:循环水浴)

2 结果与讨论

2.1 $[P_{4444}][3-Op]$ 与 DBU 复配对 CO_2 的吸收分析

由于 IL 具有可调节的物理化学性质和较高的 CO_2 溶解度的特殊属性,借助 IL 独有的结构特点作为 CO_2 捕集剂的研究已引起人们的高度关注。但纯 IL 黏度大、成本较高,很难直接应用于工业脱碳。为此,越来越多的科研人员开展对 IL 复配溶液吸收 CO_2 的研究,以期发挥复配溶液中各组分的优点。

为降低 IL 吸收 CO_2 后的黏度,将 IL 与 DBU 复配用于吸收 CO_2 。在 20℃、常压以及 CO_2 气体流速为 80mL/min 条件下,不同 DBU 用量的 $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 对 CO_2 的吸收容量曲线见图 2。从图可以看出,复配后的 $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 对 CO_2 的吸收容量随着 DBU 用量的增加呈先增加后降低的趋势,在 $[P_{4444}][3-Op]:DBU$ 的质量配合比为 1:0.3 条件下, $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 对 CO_2 的吸收容量最大达到 1.2mol CO_2 /mol IL,这大于在同等条件下,单纯 $[P_{4444}][3-Op]$ 对 CO_2 吸收容量 1.06mol CO_2 /mol IL;而当 $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 中 DBU 的用量继续升高时, $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 对 CO_2 的吸收容量反而呈降低态势。

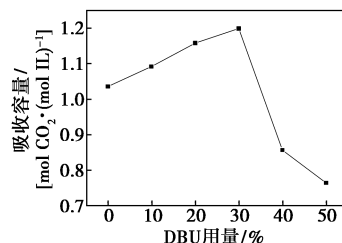


图 2 不同 DBU 用量的 $[P_{4444}][3-Op]/DBU$ 对 CO_2 的吸收容量曲线图

2.2 [P₄₄₄₄][3-OP]对 CO₂ 的吸收分析

[P₄₄₄₄][3-OP]对 CO₂ 吸收前后的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,[P₄₄₄₄][3-OP]对 CO₂ 吸收后在 1820cm⁻¹ 和 1362cm⁻¹ 处出现了两个新峰,对应于碳酸盐的 C=O 伸缩振动峰,这两个 C=O 振动峰可以说明,[P₄₄₄₄][3-OP]中存在两个位点可以与 CO₂ 发生作用^[6],研究结果表明,阳离子不同,离子液体对 CO₂ 的吸收性能明显不同,[P₄₄₄₄][3-OP]对 CO₂ 的饱和吸收容量约为[N₄₄₄₄][3-OP]的 2 倍。正是由于离子液体[P₄₄₄₄][3-OP]中阳离子[P₄₄₄₄]⁺与阴离子中的 O 原子的共同作用,才使得这类离子液体对 CO₂ 有较好的吸收效果。Gurkan 课题组^[7]曾研究了两种离子液体对 CO₂ 的吸收机理,在 P 作为阳离子的中心元素时,阴离子和阳离子之间发生相互作用,使质子转移,形成一个磷叶立德中间体。

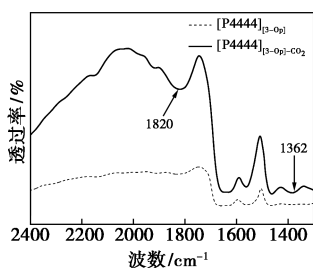


图3 [P₄₄₄₄][3-OP]对 CO₂ 吸收前后的 FT-IR 谱图

2.3 [P₄₄₄₄][3-OP]/DBU 对 CO₂ 的吸收分析

[P₄₄₄₄][3-OP]与 DBU 复配后对 CO₂ 吸收时,复配体系中的 DBU 有一最佳配合比,在[P₄₄₄₄][3-OP]:DBU 的质量配合比为 1:0.3 条件下,[P₄₄₄₄][3-OP]/DBU 对 CO₂ 的吸收容量最大达到 1.2mol CO₂/mol IL,且大于两者在相同量下单独作为吸收剂对 CO₂ 吸收容量的和。这说明在复配体系中,存在着某种协同效应。由于 DBU 是一个强碱性非亲核试剂,易与质子结合而不与碳原子结合^[8],所以 DBU 主要起质子转移的作用。[P₄₄₄₄][3-OP]由于阴离子和阳离子之间发生相互作用,使质子转移,形成一个磷叶立德中间体,质子转移到了阴离子的 N 上。当加入少量 DBU 时,DBU 吸收了 N 上的质子,这就打破了原体系中的平衡,使得体系中的活性位点增加,体系的吸收容量随之增大。而当加入的 DBU 超过一定量时,DBU 与体系中的阴

离子吡啶环结合,形成氢键,从而阻碍了阴离子吸收 CO₂ 的通道。因此,出现加入更多的 DBU 后,体系对 CO₂ 的吸收容量反而会降低的现象。

3 结论

研究了羟基吡啶型离子液体[P₄₄₄₄][3-Op]与 DBU 复配对 CO₂ 的吸收性能。研究结果表明,制得的[P₄₄₄₄][3-Op]捕集 CO₂ 性能较佳,吸收容量达到 1.06mol CO₂/mol IL,这是由于[P₄₄₄₄][3-Op]中阳离子[P₄₄₄₄]⁺与阴离子中的 O 原子的共同作用,才使得[P₄₄₄₄][3-Op]对 CO₂ 有较好的吸收效果。而复配体系[P₄₄₄₄][3-Op]/DBU 对 CO₂ 的吸收容量达到 1.2mol CO₂/mol IL,这说明在复配体系中,存在着[P₄₄₄₄][3-Op]与 DBU 的协同效应。

参考文献

- [1] Knight J, Harrison S. The impacts of climate change on terrestrial earth surface systems[J]. *Nature Climate Change*, 2013, 3(1): 24-29.
- [2] 陆诗建,李清方,张建.醇胺溶液吸收二氧化碳方法及反应原理概述[J]. *科技创新导报*, 2009(13): 4-5.
- [3] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [4] Wang C, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6526-6528.
- [5] Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(8): 2398-2399.
- [6] 郭燕.功能化离子液体捕集 CO₂ 的研究[D].杭州:浙江大学, 2013.
- [7] Gurkan B, Goodrich B F, Mindrup E M, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(24): 3494-3499.
- [8] 冯筱晴,沈力,王瑞瑞,等.1,8-二氮杂双环(5,4,0)-7-十一烯的合成工艺及其应用开发[J]. *化工进展*, 2013, 32(1): 174-179.

收稿日期:2017-03-27

修稿日期:2018-05-03