



氨基-唑基双功能化离子液体相变吸收剂捕集CO₂机制

吕碧洪, 詹晓慧, 李昕, 周作明, 荆国华*

华侨大学化工学院, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-31; 接受日期: 2021-04-02; 网络版发表日期: 2021-10-08

华侨大学中青年教师优秀科技创新人才计划(编号: ZQN-YX603)和国家自然科学基金(编号: 21808074)资助项目

摘要 相变吸收剂是一类极具节能潜力的CO₂吸收剂, 但现有胺类相变吸收剂存在富相溶液黏度大、再生效率低的缺陷. 本文设计合成了一种二乙烯三胺咪唑功能化离子液体, 将其溶于乙醇-水混合溶剂中, 创新性地构建了氨基-唑基双功能离子液体-乙醇-水相变吸收剂用于CO₂捕集. [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂吸收CO₂前为均相溶液, 而吸收饱和后发生液液相变, CO₂产物主要富集于下层水相, 当乙醇在混合溶剂中的比例为70 v/v%时, 富相溶液吸收容量占总CO₂容量(1.548 mol CO₂/mol absorbent) 92%而体积仅占32%; 且在乙醇作为再生活化剂时, 富相溶液经过4次再生仍保持其初始负载的90%以上. [DETAH][Im]中的氨基和唑基官能团与CO₂均可发生化学反应, 保证了体系高效的CO₂容量. 且[Im]-H和乙醇均可增强CO₂反应产物氨基甲酸酯分解转化, 形成易分解的HCO₃⁻/CO₃²⁻和碳酸乙酯, 确保富相溶液的高再生效率. 由于密度大的产物在水中的氢键作用和极性均强于乙醇, 促使产物向下层水溶液中富集, 而密度小的乙醇处于上层, 最终形成液-液相变.

关键词 二氧化碳, 功能化离子液体, 相变吸收剂, 机理

1 引言

2016年11月《巴黎协定》生效后, 共同应对气候变化已成为全球共识. 2020年, 习近平总书记在七十五届联合国大会一般性辩论上的讲话指出, 我国二氧化碳(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^[1,2]. 在此愿景下, 碳捕集利用与封存技术(CCS)是实现我国乃至全球碳中和的重要途径之一^[3,4]. 目前, 胺类吸收剂, 尤其是单乙醇(MEA)的化学吸收已在工业中运用, 但存在易发泡、

易氧化降解、再生能耗高等缺陷. 以MEA为例, 由于溶剂水具有较大的比热容和蒸发焓, 再生过程中大量能耗主要用于水分加热和蒸发过程, 因该过程消耗的热量占总能耗的70%~80%^[5~7], 限制了其大规模的工业应用^[8]. 如何降低碳捕集技术的成本, 尤其是再生能耗成为该领域研究的一大重点.

相变吸收剂在这样的形势下应运而生. 该类新型吸收剂在室温下为均相, 通过温度或容量调节, 将变成液-液或者液-固两相, 且CO₂仅富集于其中一相^[9,10]; 因而只需将CO₂富相溶液送至再生塔内解吸, 以大幅

引用格式: Lv B, Zhan X, Li X, Zhou Z, Jing G. Mechanism of CO₂ capture into amino-azoly dual-functionalized ionic liquid biphasic solvent. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1660–1670, doi: [10.1360/SSC-2021-0026](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0026)

度减少进入再生塔内的液体流量, 进而减少该体系的再生能耗. 目前已有的相变吸收剂大多是胺类试剂^[11,12]. Wang等^[13]开发了单乙醇胺/正丙醇相变吸收剂, 其再生能量降低了39.85%, 循环容量从1.01 mol CO₂/kg absorbent增加到2.51 mol/kg. Zhu等^[14]开发的MEA+SA+H₂O吸收剂, 与30 wt%单乙醇胺相比, 其再生时所需要的能量减少了43.6%. Shen等^[15]将脯氨酸钾与乙醇混合形成相变吸收剂, 其吸收容量为0.55 mol CO₂/kg absorbent, 在120℃加热且0.2 L/min N₂吹扫下再生效率高达90.9%. 虽然, 相变吸收剂能有效降低捕集CO₂的能耗, 但已报道胺类相变吸收剂存在富相溶液黏度大的缺陷^[16], 这将加剧设备腐蚀并导致传输成本增加; 且一般是在N₂吹扫加热条件才具有较高的再生效率, 最终收集到的气体为N₂/CO₂混合气体, 不利于CCS后期的封存处理, 该技术要求CO₂封存浓度大于95%.

离子液体(ionic liquids, ILs)作为一种绿色溶剂, 因具有性质稳定、结构可设计等优点^[17,18], 通过调整阴阳离子组合或引入特定功能化基团, 可获得具有特殊功能、任务专一的功能化离子液体^[19]. 近期, 有研究发现, 一些离子液体、功能化离子液体通过调控也具有相变特性^[20]. Seo等^[21]筛选了一系列相变离子液体(PCILS)用于CO₂吸收, 发现它们在室温下呈固体, 而与CO₂反应后能够变成液体, 因而可利用融化热提供部分CO₂解吸的热量, 以降低CO₂再生能耗. 然而, 他们研发的[P₂₂₂₂][BnIm]富相溶液在20℃时黏度高达10000 mPa s^[22]. Kassim等^[23]则将MEA和离子液体[BMIM][NTf₂]溶于环丁砜中组成相变吸收剂, 发现30 wt%MEA+70 wt%环丁砜溶液的分相效果最好, 但其5次再生效率仅为46%. 此外, 氨基功能化离子液体([TETA]Br)也被证实与醇胺、水可形成三元相变吸收剂, 且[TETA]Br中[TETA]与CO₂发生摩尔比为2:1的吸收反应, 吸收饱和后的CO₂容量为2.631 mol CO₂/L absorbent^[24]. 因此, 基于功能化离子液体的新型相变吸收剂, 兼具功能化离子液体及相变吸收剂的优点, 且弥补各自的缺陷, 可为碳捕集提供高效、经济的新思路.

本文设计合成了一种氨基-唑基双功能化离子液体([DETAH][Im]), 其由二乙烯三胺阳离子([DETAH]⁺)和非质子杂环阴离子([Im]⁻)构成. 因活性官能团([Im]⁻)不仅与CO₂发生等摩尔反应还可促进氨基甲酸酯水解成易分解的物质(HCO₃⁻/CO₃²⁻), 该离子液体具

有良好的CO₂捕集和再生性能^[25]. 通过醇-水混合溶剂的相变调控, 创新性地构建了功能化离子液体-醇-水三元相变体系. 其中, [DETAH][Im]作为主吸收剂, 保证体系良好的热稳定和CO₂捕集性能; 乙醇作为分相试剂, 促使CO₂吸收产物在混合溶剂中分相; 而水作为溶剂, 可确保富相溶液的低黏度. 本文考察了[DETAH][Im]-乙醇-H₂O新型相变吸收剂捕集CO₂吸收-解吸性能, 并通过¹³C NMR和量子化学计算的分析手段, 阐明了该相变吸收剂捕集CO₂的反应机理和相变机制.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二乙烯三胺(DETA, ≥99.90%, 成都西亚化学试剂有限公司, 中国)、乙醇(EtOH, ≥99.90%, 上海阿拉丁有限公司, 中国)、咪唑([Im]-H, ≥99.90%, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)、氘代水(D₂O, ≥99.90% D, Sigma-Aldrich Chemistry, 美国)、二氧化碳和氮气(CO₂、N₂, ≥99.99 vol%, 厦门空分特气体有限公司, 中国), 实验所用水均为超纯水.

核磁共振碳谱仪(¹³C NMR, AVANCE III 500 MHz, 瑞士); pH计(FE20, Mettler Toledo, 瑞士).

2.2 氨基-唑基双功能化离子液体制备

氨基-唑基双功能化离子液体([DETAH][Im])采用酸碱中和一步合成法制备^[7]. 分别称取等摩尔的DETA和Im溶于乙醇-水混合液(4:1, v/v%)中, 在25℃条件下磁力搅拌24 h, 使酸碱充分发生中和反应. 随后将混合液转移至圆底烧瓶中, 在60℃条件下置于旋转蒸发仪中去除溶剂后所得产物即为[DETAH][Im]. 根据实验设计, 配置一定体积比的乙醇-水溶剂, 溶解适量的[DETAH][Im]后即得特定浓度下的[DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂.

2.3 实验方法

配制1 kmol/m³的[DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂, 借助鼓泡吸收法在313.15 K、常压下吸收CO₂, 吸收饱和后相变吸收剂由均相变为液液两相, 将下层富相溶液分离后置于393.15 K、常压油浴锅中再生. 吸收-解吸过程实验装置详见图S1 (网络版补充材料). 在吸收-解吸过程中分别对不同阶段产物取样, 以D₂O

为溶剂, 进行¹³C NMR测试, 分析产物组分在反应过程中的变化及不同相层间的分布情况. 样品中的CO₂容量采用酸解方法测量, 实验装置和测量方法详见图S2.

吸收剂溶液的吸收速率(r_a , mol CO₂/(mol absorbent min))可以通过测量皂膜流量计进、出口气体流速的差值得出. 吸收剂的吸收容量(L_a , mol CO₂/mol absorbent)可通过 r_a 对时间(t , min)积分得到. 再生效率(η , %)为第 n 次吸收CO₂所测得的容量和初次测得的吸收容量的比值. 具体计算公式见网络版补充材料.

2.4 量子化学计算

除了核磁表征外, 吸收剂捕集CO₂的反应及相变机理结合密度泛函理论(DFT)方法, 采用高斯09软件(B3LYP/6-31++G**基组)和Material Studio 7.0软件(DMOL3模块)进行量子化学模拟^[26-28]. 所需计算公式如下^[29-32].

$$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$E_a = E_{\text{transition state}} - E_{\text{reactant}} \quad (2)$$

其中 E_{LUMO} (eV)和 E_{HOMO} (eV)分别是最低的未占据分子轨道的能量和最高的未占据分子轨道的能量; $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)为 E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 间的能量差值; 所有模拟计算数据都通过叠加误差(BSSE)校正和零点能量(ZPE)校正获得保证数据的准确性.

3 结果与讨论

3.1 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂的构建

相变吸收剂的性能与其组成息息相关, 因此, 在保

持[DETAH][Im]的总摩尔浓度为1 kmol/m³的情况下, 首先对[DETAH][Im]-乙醇-H₂O三元体系的组分配比进行优化. 如表1所示, 在主吸收剂浓度一定的情况下, 乙醇与水的体积配比决定了三元吸收剂捕集CO₂的容量及相变特性. 当乙醇比例低于50 v/v%时, 该体系吸收CO₂前后均保持均相, 且其CO₂容量随着体积分数的增大而增大. 当乙醇比例大于60 v/v%后, 该均相体系饱和溶液发生液-液相变, CO₂主要富集在溶液下层. 乙醇比例从60 v/v%增加至80 v/v%, 体系的容量基本保持在1.5 mol CO₂/mol absorbent左右; 但富相溶液的容量逐渐增大, 其体积则从36%降至28%, 且都有90%以上的CO₂富集于富相溶液中. 实验结果说明, 通过改变乙醇在混合溶剂中的比例, 可以调节CO₂在本三元体系中的溶解情况, 进而调控相变行为.

[DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂捕集CO₂过程的吸收速率及容量变化如图1所示. 随着反应时间的增加, 吸收速率逐渐减小而容量逐渐增大; 与表1结果类似, 在60~80 v/v%范围中, 溶剂中乙醇的比例对相变体系的性能影响不大, 速率与容量在相同反应时间内数值相近. 基于表1的结果, 以及相变吸收剂富相溶液容量宜超过总容量90%且体积占总体积的30%~40%的条件, 选取70 v/v%乙醇配比作为最佳比例进行后续的实验研究. 此时, 相变体系饱和后下层富相溶液的容量、体积分别占总体积的92.1%和32%, 且吸收饱和后其黏度为9.57 mPa s.

3.2 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂解吸性能

基于前文优化, 该相变吸收剂中[DETAH][Im]的摩尔浓度为1 kmol/m³, 乙醇配比为70 v/v%. 解吸条件

表1 不同乙醇配比下相变吸收剂饱和溶液特性的对比^{a)}

Table 1 Comparison of the CO₂-saturated biphasic solvent at different volume fraction of ethanol^{a)}

EtOH配比 (v/v%)	相变吸收剂	富相体积 (%)	CO ₂ 负荷 (mol CO ₂ /mol absorbent)		
			总负荷	上层	下层
20	否	—	1.659	—	—
30	否	—	1.684	—	—
40	否	—	1.776	—	—
50	否	—	1.850	—	—
60	是	36	1.516	0.219	1.297
70	是	32	1.548	0.123	1.425
80	是	28	1.554	0.074	1.480

a) $C_{[\text{DETAH}][\text{Im}]}$: 1 kmol/m³; Q_{CO_2} : 60 mL/min; V_L : 25 mL

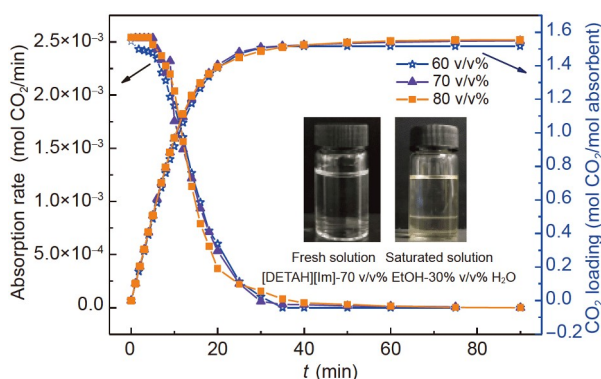


图1 乙醇对比对[DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂捕集CO₂的影响($C_{[\text{DETAH}][\text{Im}]}$: 1 kmol/m³; Q_{CO_2} : 60 mL/min; V_L : 25 mL) (网络版彩图)

Figure 1 Effect of ethanol volume fraction on CO₂ capture performance into [DETAH][Im]-EtOH-H₂O biphasic solution ($C_{[\text{DETAH}][\text{Im}]}$: 1 kmol/m³; Q_{CO_2} : 60 mL/min; V_L : 25 mL) (color online)

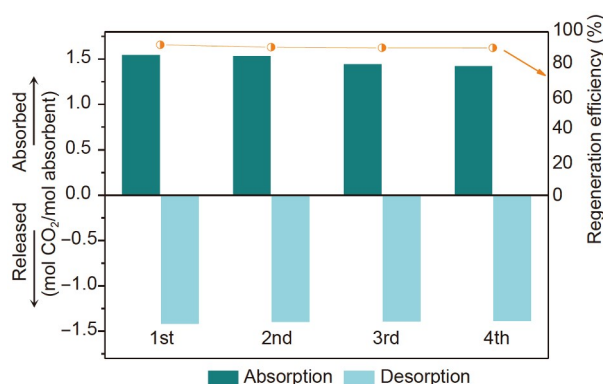


图2 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂再生特性 ($C_{[\text{DETAH}][\text{Im}]}$: 1 kmol/m³; ψ_{EtOH} : 70 v/v%; Q_{CO_2} : 60 mL/min; V_L : 25 mL; $T_{\text{absorption}}$: 313.15 K; $T_{\text{desorption}}$: 393.15 K; $t_{\text{desorption}}$: 30 min; $P_{\text{regeneration}}$: 101.325 kPa) (网络版彩图)

Figure 2 Regeneration performance of [DETAH][Im]-EtOH-H₂O biphasic solvent. ($C_{[\text{DETAH}][\text{Im}]}$: 1 kmol/m³; ψ_{EtOH} : 70 v/v%; Q_{CO_2} : 60 mL/min; V_L : 25 mL; $T_{\text{absorption}}$: 313.15 K; $T_{\text{desorption}}$: 393.15 K; $t_{\text{desorption}}$: 30 min; $P_{\text{regeneration}}$: 101.325 kPa) (color online)

优化时(图S3), 富相溶液单独解吸后再生效率仅为78.29%, 而加入少量上层贫相溶液则可适当提高富相溶液的再生效率, 且当上层贫相溶液添加量为2 mL时, 富相溶液再生效率提高至92.21%。该操作虽然增加了再生富相溶液的体积, 但进入再生装置的液体体积仅由原本的32%增加至总吸收剂的40%, 仍然极具节能潜力。

随后, 将再生后溶液与贫相溶液混合, 形成均相溶液进行循环吸收-再生实验, 结果如图2所示。随着循环次数的增加, 饱和富相溶液的再生效率没有显著变化, 第四次再生后, [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂仍保持90%的初始吸收量。实验结果表明该相变吸收剂具有良好的稳定性和重复利用性, 与常规有机胺吸收剂需辅助手段来保持高再生性能相比具有更好的应用前景。

3.3 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂捕集CO₂反应及相变机制

3.3.1 吸收-解吸反应机理

利用¹³C NMR图谱分析[DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂捕集CO₂过程的组分变化情况, 样品中可能存在的物质结构和C原子标识如图3d所示。图3a展示的是吸收过程中均相溶液、饱和后上层贫相溶液与下层富相溶液的图谱。均相溶液在化学位移为50.92和39.97 ppm的位置上出现了[DETAH]⁺上的两个C原子

的强信号峰, 在121.46、135.36 ppm处出现[Im]⁻中的C3、C4的共振峰, 而17.03和56.90 ppm处分别对应乙醇上的C1和C2两个碳原子的共振峰。吸收CO₂后, 溶液由均相转为液液两相。上层溶液中仅有乙醇的共振峰和较为微弱的[Im]⁻共振峰, 未出现任何与CO₂产物相关的共振峰, 说明上层贫相溶液的主要组分是乙醇。而下层溶液在163.23和163.63 ppm处的共振峰分别对应伯氨和仲氨上的羧基碳(C=O), 而159.86 ppm处的共振峰为HCO₃⁻/CO₃²⁻。此外, 下层溶液在158.75 ppm出现明显的共振峰, 归属为碳酸乙酯(CH₃CH₂OCOO⁻), 这与Barbarossa等^[33]的研究发现乙醇可与CO₂反应会形成碳酸乙酯相符。

该相变体系的解吸过程¹³C NMR图谱结果如图3b, c所示。下层富相溶液直接再生(图3b), 溶液中的氨基甲酸酯C=O的C原子共振峰的强度均随解吸过程不断减弱, 即此阶段溶液的氨基甲酸酯浓度减少, 而碳酸乙酯和HCO₃⁻/CO₃²⁻也逐渐减少直至消失。最终仍存在较强的氨基甲酸酯信号峰, 说明产物无法彻底解吸, 与上节直接再生效率低的结果相符。但当加入2 mL贫相溶液后(图3c), 产物峰(氨基甲酸酯、碳酸乙酯、HCO₃⁻/CO₃²⁻)强度骤减。相较于直接再生, 后者最终的氨基甲酸酯信号峰更弱, 进一步证实了加入适量的贫相溶液可促进氨基甲酸酯的分解, 进而提高再生效率。

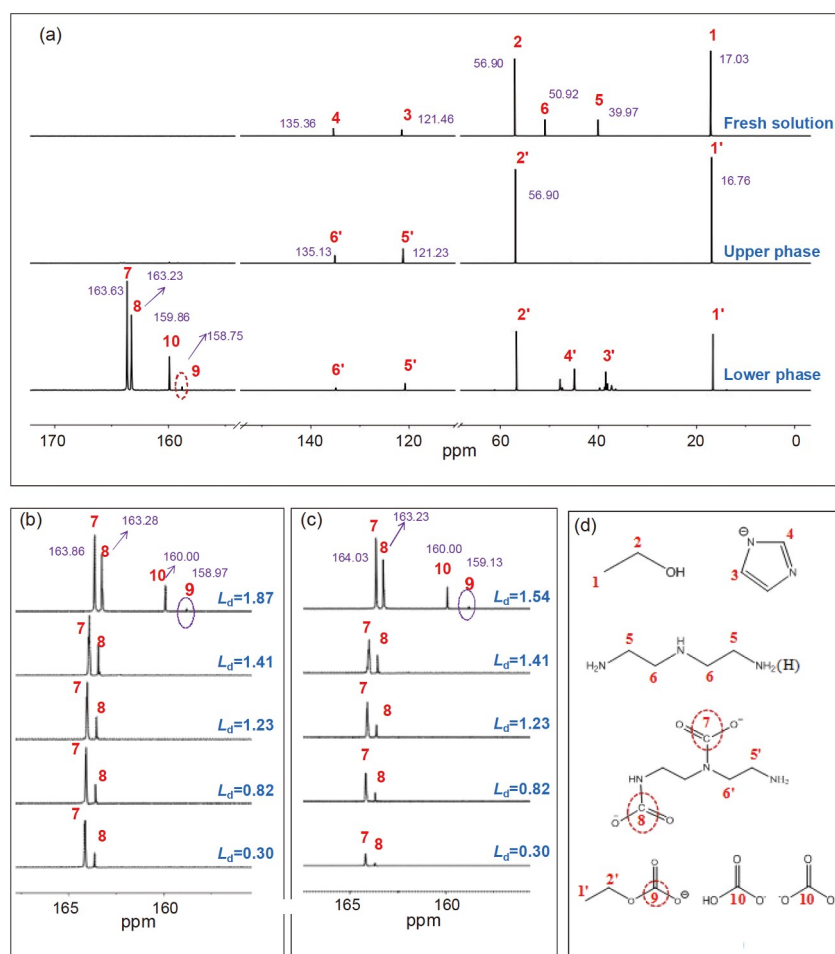


图3 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O相变吸收剂捕集CO₂过程的核磁图谱。(a) 吸收剂吸收前后;(b) 不加贫相溶液再生;(c) 加4 mL贫相溶液再生(L_d=解吸容量);(d) 分子结构和碳原子类型(网络版彩图)

Figure 3 ¹³C NMR spectra of [DETAH][Im]-EtOH-H₂O biphasic solution during CO₂ capture. (a) Absorbent solution before and after absorption; (b) regeneration without CO₂-lean phase; (c) regeneration with 4 mL of the CO₂-lean phase (L_d=desorption loading); (d) molecular structure and types of carbon atoms (color online).

3.3.2 量子化学计算

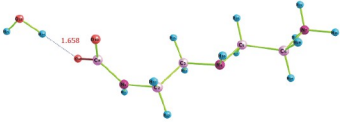
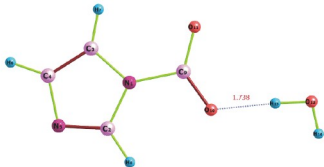
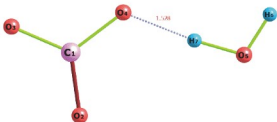
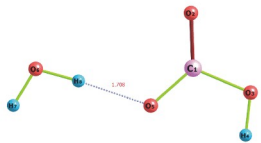
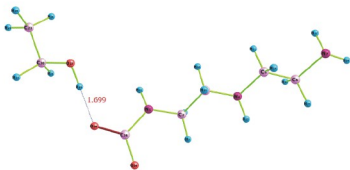
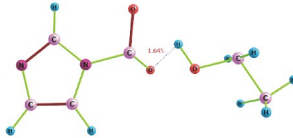
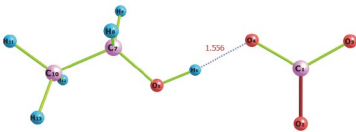
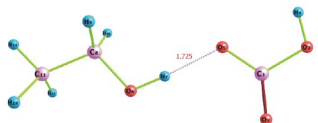
基于上述¹³C NMR结果表明, [DETAH][Im]-乙醇-H₂O吸收体系吸收饱和后发生液-液相变, 其中贫相溶液以乙醇为主, 而CO₂产物([Im]-H、DETA氨基甲酸酯(RN⁺COO⁻)、HCO₃⁻、CO₃²⁻)主要富集到下层水溶液中。为了进一步探究相变及反应本质, 借助量子化学计算进行考察。

通过DFT方法并选用B3LYP/6-31G**基组计算反应产物与溶剂之间的相互作用情况, 结果列于表2。从表2可知, 反应产物与溶剂之间的氢键长度均小于2.7 Å, 且氢键角均大于120°, 表明产物与溶剂之间均可形成

氢键。吸收剂与CO₂反应的产物(RN⁺COO⁻、[Im]-H、CO₃²⁻、HCO₃⁻)与水之间形成的氢键键长分别为1.658、1.738、1.528以及1.708 Å, 而产物与乙醇形成的氢键长分别为1.699、1.645、1.556以及1.725 Å。产物与水之间形成的氢键长度相较于与乙醇生成的氢键短。而氢键长度越短, 产物与溶剂之间的相互作用越强。因此, 产物更易与水结合形成氢键。此外, 产物在水中的极性大于在乙醇溶液中的极性, 导致产物向水中聚集。

随后通过分子静电势图(MEPs)分析[DETAH][Im]的阴、阳离子在70 v/v%乙醇体积分数的溶液环境中分别与CO₂的反应位点。MEPs图中, 红色代表电荷密

表 2 DFT/B3LYP/6-31++G(d,p)基组下对CO₂产物与不同溶剂间氢键距离(Å)、键角(°)以及极性计算^{a)}Table 2 Calculation of hydrogen bond distance (Å), bond angle (°) and polarity between CO₂ products and different solvents under DFT/B3LYP/6-31++G(d, P) level^{a)}

化合物	理论分子结构	氢键距离 (Å)	键角 (°)	极性 (Dedyc)
a		$d(\text{O}_{23}-\text{H}_{24}\cdots\text{O}_9)=1.658$	$\angle(\text{O}_{23}-\text{H}_{24}\cdots\text{O}_9)=176.133$	42.6502
b		$d(\text{O}_{12}-\text{H}_{13}\cdots\text{O}_{10})=1.738$	$\angle(\text{O}_{12}-\text{H}_{13}\cdots\text{O}_{10})=176.935$	5.2463
c		$d(\text{O}_5-\text{H}_7\cdots\text{O}_4)=1.528$	$\angle(\text{O}_5-\text{H}_7\cdots\text{O}_4)=174.620$	5.6714
d		$d(\text{O}_6-\text{H}_8\cdots\text{O}_3)=1.708$	$\angle(\text{O}_6-\text{H}_8\cdots\text{O}_3)=176.846$	5.4537
e		$d(\text{O}_{28}-\text{H}_{29}\cdots\text{O}_{18})=1.699$	$\angle(\text{O}_{28}-\text{H}_{29}\cdots\text{O}_{18})=179.779$	15.0305
f		$d(\text{O}_{12}-\text{H}_{13}\cdots\text{O}_{11})=1.645$	$\angle(\text{O}_{12}-\text{H}_{13}\cdots\text{O}_{11})=161.101$	3.824
g		$d(\text{O}_5-\text{H}_6\cdots\text{O}_4)=1.556$	$\angle(\text{O}_5-\text{H}_6\cdots\text{O}_4)=174.380$	17.5389
h		$d(\text{O}_6-\text{H}_7\cdots\text{O}_3)=1.725$	$\angle(\text{O}_6-\text{H}_7\cdots\text{O}_3)=176.398$	8.5212

a) a、b、c和d分别代表RN⁺COO⁻、[Im]-H、CO₃²⁻、HCO₃⁻与水相互作用情况；e、f、g和h分别代表RN⁺COO⁻、[Im]-H、CO₃²⁻、HCO₃⁻与乙醇相互作用情况

度低的局部原子区域, 蓝色指示电荷密度高的局部原子区域, 黄色代表电中性区域. 如图4所示, [DETAH][Im]分子上的N原子区域的电荷密度高, 而C原子、H原子区域处的电荷密度相对较低, 这说明N原子有着更高的电负性, 吸收过程中可与电负性较弱的CO₂中的C原子相结合, 从而提高吸收性能.

HOMO、LUMO能级和 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 能隙是测定化合物间的化学稳定性的重要参数. 能隙较大则分子

间表现出良好的化学稳定性, 能隙较小则分子间具有较高的化学反应性^[34]. 其中, 产物间的能隙采用DFT/B3LYP/6-31G(d, p)法计算可得. 由表3可知, 阳离子氨基与CO₂的反应产物氨基甲酸酯(RN⁺COO⁻)与唑基阴离子质子化的[Im]-H结合的能隙为0.2068 eV, 低于RN⁺COO⁻和RN⁺COO⁻的能隙(0.233 eV)和RN⁺COO⁻-[Im]-COO⁻的能隙(0.2145 eV), 说明[Im]-H会与RN⁺COO⁻反应促进HCO₃⁻/CO₃²⁻的形成, 因此,

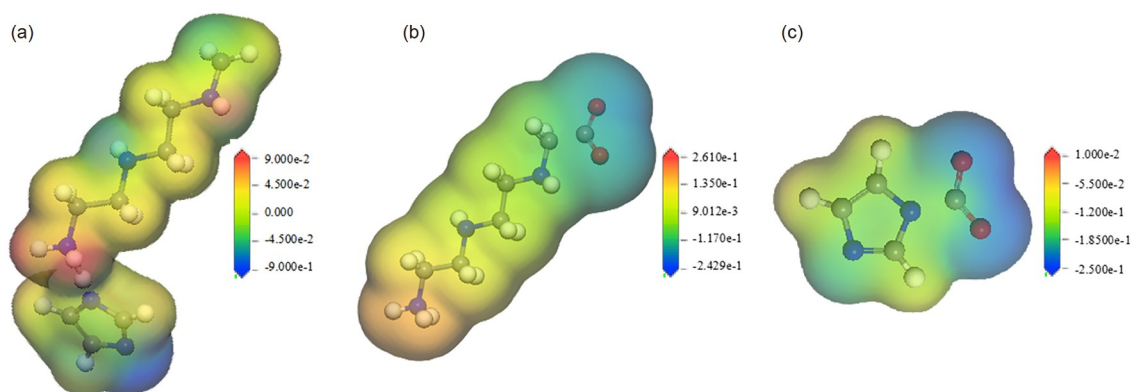


图4 [DETAH][Im] (a)、[DETAH]⁺-CO₂ (b)、[Im]⁻-CO₂ (c)的分子静电势图(MEPs) (红色=正、蓝色=负、黄色=零电势) (网络版彩图)

Figure 4 The molecular electrostatic potential (MEPs) for [DETAH][Im] (a), [DETAH]⁺-CO₂ (b), [Im]⁻-CO₂ (c) (red=positive, blue=negative and yellow=zero potentials) (color online).

表3 计算RN⁺COO⁻-RN⁺COO⁻ (a)、RN⁺COO⁻-[Im]-H (b)和RN⁺COO⁻-[Im]-COO⁻ (c)物质在70%乙醇/30%水混合溶液中的最优构型、HOMO和LUMO

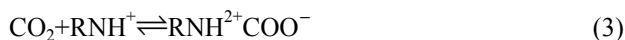
Table 3 The calculated optimized structures, HOMO and LUMO orbitals of the molecular structure RN⁺COO⁻-RN⁺COO⁻ (a), RN⁺COO⁻-[Im]-H (b) and RN⁺COO⁻-[Im]-COO⁻ (c) in 70% EtOH/30% H₂O solution

化合物	最优构型	HOMO	E_{HOMO} (eV)	LUMO	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)
a			-0.233		0.0006	0.233
b			-0.3308		-0.124	0.2068
c			-0.2292		-0.0147	0.2145

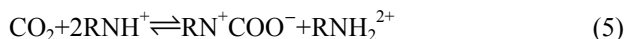
RN^+COO^- 和 $[\text{Im}]\text{-H}$ 之间活跃的相互作用更有利于饱和和富相溶液中解吸出 CO_2 . 因此, 吸收剂中咪唑基阴离子质子化的 $[\text{Im}]\text{-H}$ 会促进反应产物氨基甲酸酯 RN^+COO^- 水解成更易再生的 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, 从而促进再生性能的提高.

3.3.3 相变吸收剂捕集 CO_2 反应及相变机理

通过以上实验及量子化学计算计算, 阐明了 $[\text{DETAH}][\text{Im}]\text{-乙醇-H}_2\text{O}$ 捕集 CO_2 的吸收-解吸机理和相变机制. 在吸收过程中, $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 中的阳离子($[\text{DETAH}]^+$, RNH^+)和阴离子($[\text{Im}]^-$)均可与 CO_2 发生化学反应. 其中阳离子(RNH^+)含有伯胺基团和仲胺基团, RNH^+ 中的胺基与 CO_2 反应生成两性离子, 并继续与 RNH^+ 反应生成氨基甲酸酯(RN^+COO^-)^[35]. 反应式如下:



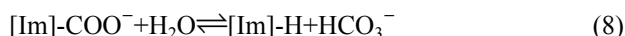
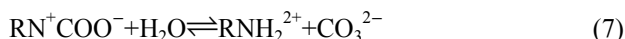
结合方程式(3)、(4)可推导出



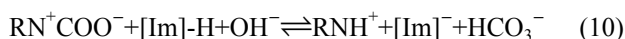
通常, 1 mol CO_2 会消耗2 mol伯胺或仲胺, 因而胺类吸收剂极大受限于其吸收容量. 而Wu等^[25]研究发现咪唑基功能化离子液体在水相中可与 CO_2 发生等摩尔反应, 并生成咪唑-氨基甲酸酯($[\text{Im}]\text{-COO}^-$), 可提高吸收剂的 CO_2 负载量. 因此, $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 的阴离子($[\text{Im}]^-$)与 CO_2 反应如下:



随着反应的进行, $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 被消耗, 而溶液中的 CO_2 负载量增加. 随后吸收产物及 CO_2 均会发生水解反应, 生成 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, 具体反应如下:



同时, 咪唑基阴离子质子化后形成的 $[\text{Im}]\text{-H}$ 和乙醇均可促进 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 水解反应, 这有利于促进 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 的分解和氨基 RNH^+ 的回收, 保证了 $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 溶液的高吸收容量和解吸效率.

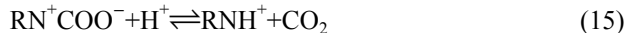


$[\text{DETAH}][\text{Im}]\text{-乙醇-H}_2\text{O}$ 相变吸收剂吸收饱和后,

吸收产物主要为 $[\text{DETAH}]^+$ 衍生的氨基甲酸酯($\text{RN}^+ \text{COO}^-$)、 $[\text{Im}]\text{-H}$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、碳酸乙酯($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOO}^-$). 由于这些产物在水溶液中的极性强于在乙醇溶液中, 且乙醇密度比水小, 因此乙醇逐渐向上层移动而产物向下层移动富集于溶液水相, 最终形成上层乙醇贫相和下层水溶液富相的液液两相. 乙醇在吸收过程主要起到分相的作用, 以及少量参与 CO_2 吸收反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOO}^-$.

根据 ^{13}C NMR图谱可知, 所有产物通过热解反应得以再生并重新生成原物质, 解吸与吸收互为逆过程. 因此, 有一部分 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 在热解过程中释放出 CO_2 , 另一部分则与 RNH_2^{2+} 反应生成 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$. 富相溶液的再生性取决于产物中最难分解的 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 的再生. 离子液体中质子化的咪唑($[\text{Im}]\text{-H}$)后会与 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 发生反应, 消耗 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 并促进其再生. 此外, $\text{RN}^+ \text{COO}^-$ 还会与加入的2 mL贫相乙醇反应生成更易热解吸的碳酸乙酯, 使其被进一步消耗, 提高再生效率. 该结论合理解释了解吸液中添加贫相溶液可提高再生效率的现象.

由于 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 一部分在热解中释放了 CO_2 , 其他部分则与 RNH_2^{2+} 反应生成 $\text{RN}^+ \text{COO}^-$, 所以 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的信号峰强度持续下降. 具体反应式如下:



基于上述分析, $[\text{DETAH}][\text{Im}]\text{-乙醇-H}_2\text{O}$ 相变吸收剂捕集 CO_2 的反应及相变机制如图5所示. $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 作为主吸收剂吸收 CO_2 生成氨基甲酸酯和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. 产物和溶剂的极性差异和氢键作用情况, 影响 CO_2 产物在不同溶剂中的分配情况, 最终高密度的产物富集在下层水中, 而乙醇聚集在溶液上层. 因此, 乙醇在吸收剂中充当相分离促进剂的角色. 在解吸过程中, $[\text{DETAH}][\text{Im}]$ 离子液体的咪唑基阴离子质子化后可消耗氨基甲酸酯, 而乙醇也可以通过促进氨基甲酸酯转化为碳酸乙酯, 共同提高饱和和富相溶液的再生性能.

4 结论

本文构建了 $[\text{DETAH}][\text{Im}]\text{-乙醇-H}_2\text{O}$ 三元相变吸收剂捕集 CO_2 , 考察了其吸收-解吸性能, 阐明了其捕集

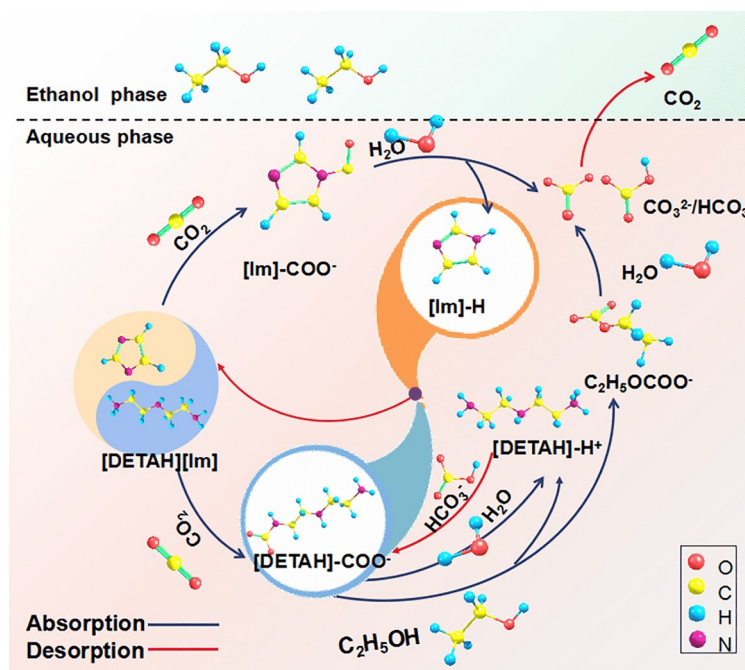


图5 [DETAH][Im]-乙醇-H₂O吸收剂捕集CO₂机理图(网络版彩图)

Figure 5 The mechanism of CO₂ capture into [DETAH][Im]-EtOH-H₂O (color online).

CO₂的反应及相变机制. 所得结果如下: (1) 当[DETAH][Im]浓度为1 kmol/m³、乙醇在醇-水混合溶剂中配比为70 v/v%时, 该三元吸收剂为最优相变吸收剂体系, 吸收饱和后发生液液分相, 其总吸收容量为1.548 mol CO₂/mol absorbent, 富相溶液CO₂吸收容量占总容量的92%而体积仅占总体积的32%. (2) 吸收过程中, [DETAH][Im]作为主吸收剂, 阳离子与CO₂反应生成氨基甲酸酯(RN⁺COO⁻), 而唑基阴离子与CO₂发生等摩尔反应生成HCO₃⁻/CO₃²⁻, 保证了体系高效的

CO₂捕集能力. 同时, [Im]-H和乙醇可促进氨基甲酸酯(RN⁺COO⁻)的分解, 并生成HCO₃⁻/CO₃²⁻和碳酸乙酯产物, 而溶液中也伴随发生CO₂的水解反应. 解吸反应是吸收反应的逆过程, [Im]-H和乙醇的作用共同保证了再生液的高再生效率. (3) CO₂吸收产物与水之间的强氢键作用力和高极性会导致溶液体系局域密度和性质的差异, 最终导致水相和乙醇相的形成, CO₂产物富集在下层的水相中, 上层的乙醇相中仅含有少量的CO₂吸收物种.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Yu BY, Zhao GP, An RY, Chen JM, Tan JX, Li XY. *J B Inst Technol*, 2021, 23: 17–24 (in Chinese) [余碧莹, 赵光普, 安润颖, 陈景明, 谭锦满, 李晓易. 北京理工大学学报, 2021, 23: 17–24]
- 2 Jiang KJ. *China Sci Daily*, 2021. (in Chinese) [姜克隽. 中国科学报, 2021. doi: 10.28514/n.cnki.nkxsb.2021.000068]
- 3 Bui M, Adjiman CS, Bardow A, Anthony EJ, Boston A, Brown S, Fennell PS, Fuss S, Galindo A, Hackett LA, Hallett JP, Herzog HJ, Jackson G, Kemper J, Krevor S, Maitland GC, Matuszewski M, Metcalfe IS, Petit C, Puxty G, Reimer J, Reiner DM, Rubin ES, Scott SA, Shah N, Smit B, Trusler JPM, Webley P, Wilcox J, Mac Dowell N. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1062–1176
- 4 Liang ZH, Rongwong W, Liu H, Fu K, Gao H, Cao F, Zhang R, Sema T, Henni A, Sumon K, Nath D, Gelowitz D, Srisang W, Saiwan C,

- Benamor A, Al-Marri M, Shi H, Supap T, Chan C, Zhou Q, Abu-Zahra M, Wilson M, Olson W, Idem R, Tontiwachwuthikul PP. *Int J Greenh Gas Control*, 2015, 40: 26–54
- 5 Zhang S, Du M, Shao P, Wang L, Ye J, Chen J, Chen J. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 12708–12716
- 6 Zhang X, Zhang X, Liu H, Li W, Xiao M, Gao H, Liang Z. *Appl Energy*, 2017, 202: 673–684
- 7 Qian Y, Jing G, Lv B, Zhou Z. *Energy Fuels*, 2017, 31: 4202–4210
- 8 Cuccia L, Dugay J, Bontemps D, Louis-Louisy M, Morand T, Kanniche M, Bellosta V, Vial J. *Int J Greenh Gas Control*, 2019, 80: 43–53
- 9 Zhang S, Shen Y, Wang L, Chen J, Lu Y. *Appl Energy*, 2019, 239: 876–897
- 10 Wang L, Zhang Y, Wang R, Li Q, Zhang S, Li M, Liu J, Chen B. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 14556–14563
- 11 Tu WW, Fang JW, Li ZS, Mao ML, Jin XH, Liu XY, Zhang WD. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 641–647 (in Chinese) [涂巍巍, 方佳伟, 李竹石, 毛梦琳, 金显杭, 刘晓阳, 张卫东. 中国科学: 化学, 2018, 48: 641–647]
- 12 Zhang BX, Li HT, Chen X, Mao SB, Guo BS, Ji Y. *Energ Chem Ind*, 2020, 41: 8–11 (in Chinese) [张宝幸, 李海涛, 陈曦, 毛松柏, 郭本帅, 季燕. 能源化工, 2020, 41: 8–11]
- 13 Wang R, Liu S, Wang L, Li Q, Zhang S, Chen B, Jiang L, Zhang Y. *Appl Energy*, 2019, 242: 302–310
- 14 Zhu K, Lu H, Liu C, Wu K, Jiang W, Cheng J, Tang S, Yue H, Liu Y, Liang B. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 3811–3821
- 15 Shen S, Bian Y, Zhao Y. *Int J Greenh Gas Control*, 2017, 56: 1–11
- 16 Luo W, Guo D, Zheng J, Gao S, Chen J. *Int J Greenh Gas Control*, 2016, 53: 141–148
- 17 Zhang S, Sun J, Zhang X, Xin J, Miao Q, Wang J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7838–7869
- 18 Sun C, Liu F, Shen L, Li SJ, Li W. *J Chem Eng Chin Univ*, 2020, 34: 1135–1142 (in Chinese) [孙铖, 刘凡, 沈丽, 李素静, 李伟. 高校化学工程学报, 2020, 34: 1135–1142]
- 19 Yuan G, Zhao Y, Wu Y, Li R, Chen Y, Xu D, Liu Z. *Sci China Chem*, 2017, 60: 958–963
- 20 Zhou HC. Application of ionic liquid phase change system in CO₂ capture. Dissertation for Master's Degree. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020 [周海铖. 离子液体相变体系在CO₂捕集中的应用研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2020]
- 21 Seo S, Simoni LD, Ma M, DeSilva MA, Huang Y, Stadtherr MA, Brennecke JF. *Energy Fuels*, 2014, 28: 5968–5977
- 22 Xia PW, Ding BH, Zhang PJ, Zang SL, Deng GC, Wang Q. *Appl Chem Ind*, 2019, 48: 1469–1473 (in Chinese) [夏裴文, 丁保宏, 张鹏军, 臧树良, 邓桂春, 王强. 应用化工, 2019, 48: 1469–1473]
- 23 Kassim MA, Sairi NA, Yusoff R, Alias Y, Aroua MK. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 7992–8001
- 24 Zhou H, Xu X, Chen X, Yu G. *Int J Greenh Gas Control*, 2020, 98: 103068
- 25 Wu J, Lv B, Wu X, Zhou Z, Jing G. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 7312–7323
- 26 Jing G, Qian Y, Zhou X, Lv B, Zhou Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 1182–1191
- 27 Xie HB, Zhou Y, Zhang Y, Johnson JK. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 11844–11852
- 28 Hwang GS, Stowe HM, Paek E, Manogaran D. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 831–839
- 29 Lv B, Wu K, Zhou Z, Jing G. *Int J Greenh Gas Control*, 2019, 91: 102846
- 30 Arivazhagan M, Subhasini VP. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2012, 91: 402–410
- 31 Masoud MS, Ali AE, Shaker MA, Elsalala GS. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2012, 90: 93–108
- 32 Rahmouni NT, Bensiradj NH, Megatli SA, Djebbar S, Benali Baitich O. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2019, 213: 235–248
- 33 Barbarossa V, Barzagli F, Mani F, Lai S, Stoppioni P, Vanga G. *RSC Adv*, 2013, 3: 12349–12355
- 34 Ermiş E, Durmuş K, Aygüzer ÖU, Berber H, Güllü M. *J Mol Structure*, 2018, 1168: 115–126
- 35 Zhou X, Jing G, Lv B, Liu F, Zhou Z. *Appl Energy*, 2019, 235: 379–390

Mechanism of CO₂ capture into amino-azolyl dual-functionalized ionic liquid biphasic solvent

Bihong Lv, Xiaohui Zhan, Xin Li, Zuoming Zhou, Guohua Jing*

College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

*Corresponding author (email: zhoujing@hqu.edu.cn)

Abstract: Biphasic solvents exhibit great potential for saving energy in CO₂ capture. However, the efficiency of the available amine-based biphasic solvent is compromised due to the high viscosity and low regeneration efficiency of the rich phase solution. In this work, a novel amino-azolyl dual-functional ionic liquid/ethanol/water ([DETAH][Im]/EtOH/H₂O) biphasic solvent for CO₂ capture was proposed *via* dissolution of a diethylenetriamine-imidazole functionalized ionic liquid ([DETAH][Im]) in the mixed ethanol-water solvent. This biphasic solvent transitioned from homogeneous phase to liquid-liquid phase after saturation of CO₂ capture. And the formed products during CO₂ capture were mainly concentrated in the lower phase. When the concentration of ethanol was 70 v/v%, the CO₂ loading of the rich solution (1.548 mol CO₂/mol absorbent) accounted for 92% of the total CO₂ loading whereas the volume only accounted for 32%. And ethanol was used as a regeneration activator, which could guarantee that the rich liquid retained more than 90% of its initial load after four times of regeneration. The reaction of both the amino and azole group functional groups in [DETAH][Im] with CO₂ ensured the efficient CO₂ loading of the biphasic solvent. In addition, [Im]-H and ethanol can enhance the hydrolysis of carbamate to form easily decomposed HCO₃⁻/CO₃²⁻ and ethyl carbonate and the high regeneration efficiency of the rich liquid can be obtained. The hydrogen bond and polarity products with high density in water were stronger than ethanol, leading to the enrichment of the products in the lower aqueous solution. Nevertheless, ethanol with low density is in the upper layer, eventually forming liquid-liquid phase transition.

Keywords: carbon dioxide, functionalized ionic liquids, biphasic solvent, mechanism

doi: [10.1360/SSC-2021-0026](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0026)