



羧酸功能化离子液体吸收分离丙炔/丙二烯/丙烯

柯天¹, 张诗诗¹, 鲍宗必^{1,2}, 张治国^{1,2}, 杨亦文^{1,2}, 杨启炜^{1,2*}, 任其龙^{1,2}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310027

2. 浙江大学衢州研究院, 衢州 324000

*通讯作者, E-mail: yangqw@zju.edu.cn

收稿日期: 2021-04-14; 接受日期: 2021-06-04; 网络版发表日期: 2021-09-17

国家自然科学基金(编号: 21890764)资助项目

摘要 丙炔/丙二烯/丙烯等 C_3 气体的分离是丙烯纯化过程中的关键环节. 以离子液体为分离介质的吸收分离技术能够克服传统有机溶剂的缺点, 有望应用于 C_3 气体的分离. 本工作测定了 C_3 气体在强氢键碱性羧酸功能化离子液体中的溶解度, 结果表明这类离子液体兼具高的丙炔、丙二烯吸收容量和丙炔/丙烯、丙二烯/丙烯选择性, 其中 $[P_{4442}][C_5COO]$ 在313.1 K下对丙炔摩尔吸收容量达到0.3 mol/mol, 是目前已报道的最高值, 同时丙二烯容量也达到0.14 mol/mol, 明显高于丙烯吸收容量. 不同长度阴离子和不同温度下的溶解度表明, 阴离子碳链较短和温度较低时这类离子液体具有更好的丙炔/丙二烯/丙烯分离性能. 吸收-解吸循环实验证明所使用的离子液体具备良好的循环再生性能.

关键词 离子液体, 气体吸收, 丙炔

1 引言

丙烯是工业产量仅次于乙烯的重要烯烃原料, 主要用作聚合单体生产如聚丙烯等下游产品, 被广泛用于塑料、制药、纺织品、涂料等国民经济各个行业^[1-4]. 目前, 丙烯生产主要通过蒸汽裂解的方式进行, 该技术会不可避免地引入少量丙炔和丙二烯等杂质气体, 严重影响后续的丙烯聚合过程, 因此, 实现丙炔与丙炔和丙二烯有效分离是丙烯纯化过程中的关键^[5,6]. 现有的丙炔/丙烯、丙二烯/丙烯分离技术主要是选择性催化加氢, 通过将丙烯中的丙炔或丙二烯转化为丙烯, 从而达到丙

炔纯化的效果, 但该过程存在丙烯过度加氢得到副产物丙烷的问题, 同时存在分离能耗大、成本高等缺点, 因此需要开发更为经济有效的分离方法^[7,8].

近年来, 以离子液体作为溶剂的吸收分离技术受到广泛关注^[9,10]. 吸收分离技术流程简单、处理量大, 同时离子液体具有极低的蒸气压、良好的化学稳定性和丰富的结构可设计性, 可以克服常规溶剂的局限性, 使吸收过程无溶剂损失, 同时易于回收利用、无交叉污染^[11,12]. 在气体分离领域, 离子液体已被应用于 CO_2 捕集^[13-16]、 NH_3 捕集^[17]、 H_2S 和 SO_2 脱除^[18-20]以及低碳烃分离等方面^[21-24]. 其中, Kim等^[25]测定了 C_2 - C_3 炔

引用格式: Ke T, Zhang S, Bao Z, Zhang Z, Yang Y, Yang Q, Ren Q. Separation of propyne, propadiene and propylene with carboxylate ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1450-1456, doi: 10.1360/SSC-2021-0089

烃烯烃在几种咪唑类离子液体中的溶解度, 其中 [DMIM][MeHPO₃] 对丙炔/丙烯的选择性达到 20, 具有较好的丙炔/丙烯分离效果, 然而该离子液体对丙炔的吸收容量不高, 313 K 下丙炔的亨利系数为 11 bar, 摩尔吸收容量 (每摩尔吸收质/每摩尔吸收剂) 仅有 0.1 mol/mol. 为了更好地满足工业需求, 仍需进一步提高离子液体的吸收容量. 然而, 目前有关离子液体应用于丙炔/丙烯分离的研究十分匮乏, 对丙二烯/丙烯分离的研究更未见报道, 开发合适的离子液体应用于该分离体系具有十分广阔的空间.

由于碳碳双键和三键具有吸电子效应, 与其相连的氢原子带有正电荷, C-H 键具有弱的氢键酸性 (hydrogen-bond acidity, 也即氢键供体能力), 且与三键相连的氢原子的氢键酸性更强. 丙炔分子有一个与三键相连的氢原子, 丙二烯分子有四个与双键相连的氢原子, 而丙烯分子只有两个与双键相连的氢原子, 因此有望通过选择性的氢键作用实现丙炔、丙二烯与丙烯的分离. 以羧酸根离子为阴离子的羧酸功能化离子液体在阴离子上具有强氢键碱性位点^[26,27], 有望与丙炔和丙二烯分子发生相对较强的氢键相互作用, 获得较高的溶解度^[28], 同时引入结构不对称的三丁基乙基磷阳离子 ([P₄₄₄₂]⁺) 能显著降低离子液体黏度, 且合成的离子液体具备良好的热稳定性, 分解温度在 580 K 左右^[29,30]. 为此, 本项工作测定了在 303.1、308.1、313.1 和 318.1 K 四种温度下, 15~150 kPa 的压力范围内, 由 C₆~C₁₈ 四种不同碳链长度阴离子组成的羧酸功能化离子液体对丙炔/丙二烯/丙烯的溶解度, 讨论了它们的分离性能, 并进行了相关热力学分析, 同时考察了材料的循环再生性能.

2 实验部分

2.1 试剂

实验所采用试剂、名称规格和来源如表 1 所示.

2.2 实验方法

羧酸功能化离子液体通过已报道文献方法进行合成^[27,28]. 本工作以 [P₄₄₄₂]⁺ 为阳离子, 合成了阴离子碳数不同的四种离子液体 ([P₄₄₄₂][C₅COO]⁻、[P₄₄₄₂][C₉COO]⁻、[P₄₄₄₂][C₁₁COO]⁻、[P₄₄₄₂][C₁₇COO]⁻), 由三丁基乙基氢氧化磷 ([P₄₄₄₂]OH) 和正己酸、正癸酸、月桂酸以及硬脂酸分别进行等摩尔中和反应获得. 各离子

表 1 实验试剂

Table 1 Experimental materials

试剂	规格 (%)	来源
三丁基乙基溴化磷	≥99.0	兰州化学物理研究所
正己酸	≥99.0	J&K 百灵威
正癸酸	≥99.0	阿拉丁试剂(上海)有限公司
月桂酸	≥99.0	阿拉丁试剂(上海)有限公司
硬脂酸	≥99.0	阿拉丁试剂(上海)有限公司
丙炔	≥99.9	上海伟创标准气体有限公司
丙二烯	≥99.9	上海伟创标准气体有限公司
丙烯	≥99.9	上海伟创标准气体有限公司

液体核磁氢谱数据如下.

[P₄₄₄₂][C₅COO]⁻: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.87 (t, 3H, CH₃-C₅OO⁻), 0.90~1.03 (m, 9H, P-C-C-C-CH₃), 1.22~1.37 (m, 7H, P-C-CH₃ 和 (CH₂)₂-C-COO⁻), 1.44~1.57 (m, 12H, P-C-(CH₂)₂), 1.58~1.67 (m, 2H, CH₂-C-COO⁻), 2.10~2.21 (m, 2H, CH₂-COO⁻), 2.25~2.40 (m, 6H, P-CH₂), 2.48 (m, 2H, P-CH₂).

[P₄₄₄₂][C₉COO]⁻: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.87 (t, 3H, CH₃-C₉OO⁻), 0.89~1.04 (m, 9H, P-C-C-C-CH₃), 1.18~1.33 (m, 15H, P-C-CH₃ 和 (CH₂)₆-C-C-COO⁻), 1.41~1.64 (m, 14H, P-C-(CH₂)₂ 和 CH₂-C-COO⁻), 2.17~2.10 (m, 2H, CH₂-COO⁻), 2.19~2.36 (m, 6H, P-CH₂), 2.42 (m, 2H, P-CH₂).

[P₄₄₄₂][C₁₁COO]⁻: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.87 (t, 3H, CH₃-C₁₁OO⁻), 0.92~1.04 (m, 9H, P-C-C-C-CH₃), 1.18~1.37 (m, 19H, P-C-CH₃ 和 (CH₂)₈-C-C-COO⁻), 1.44~1.56 (m, 12H, P-C-(CH₂)₂), 1.56~1.65 (m, 2H, CH₂-C-COO⁻), 2.09~2.19 (m, 2H, CH₂-COO⁻), 2.22~2.38 (m, 6H, P-CH₂), 2.46 (m, 2H, P-CH₂).

[P₄₄₄₂][C₁₇COO]⁻: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.88 (t, 3H, CH₃-C₁₇OO⁻), 0.93~1.04 (m, 9H, P-C-C-C-CH₃), 1.20~1.34 (m, 31H, P-C-CH₃ 和 (CH₂)₁₄-C-C-COO⁻), 1.44~1.57 (m, 12H, P-C-(CH₂)₂), 1.57~1.66 (m, 2H, CH₂-C-COO⁻), 2.16~2.26 (m, 2H, CH₂-COO⁻), 2.26~2.43 (m, 6H, P-CH₂), 2.52 (m, 2H, P-CH₂).

进行溶解度测试前, 合成的离子液体经过 1 mbar 和 323 K 条件下旋转蒸发 2 h 后除去大部分水分, 再经过冷冻干燥 48 h 后进一步除水, 用卡尔费休滴定仪 (瑞士万通) 检测各离子液体的水含量 (质量比) 均在 0.1% 之下. 采用 Kamlet-Taft 溶剂化显色法测定离子液体氢

键碱性(β)^[29], 碳数由小到大顺序的四种离子液体的 β 值分别为1.35、1.39、1.40和1.45.

溶解度实验测试通过实验室搭建的气体吸收装置进行, 包括恒温箱、不锈钢储气釜和平衡釜、温度传感器(测量范围为 $-50\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高精度压力传感器(测量范围为 $3.5\sim 350\text{ kPa}$). 首先用高真空泵组将装置抽真空后, 向储气釜中充入待测气体, 再反复抽气-充气过程2~3次将储气釜清洗干净, 此后向储气釜中充入一定压力的待测气体, 然后在平衡釜中加入5 mL离子液体, 并抽真空约12 h, 进一步除去离子液体中的水等杂质, 最后将储气釜中的气体引入平衡釜中, 记录下溶解平衡时的压力和温度等参数, 通过二阶维里系数校正的 pVT 方程即可计算出相关的溶解度参数, 亨利系数为平衡时溶解度与逸度作 x - y 图的斜率, 选择性为不同气体的亨利系数之比^[29,30].

3 结果与讨论

3.1 丙炔/丙二烯/丙烯的溶解度和分离选择性

我们测定了308.1 K下丙炔/丙二烯/丙烯在不同羧

酸功能化离子液体中的吸收曲线. 如图1所示, 该系列离子液体对三种气体的溶解度大小规律均满足丙炔>丙二烯>丙烯, 且随压力升高, 溶解度增大. 以 $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ 为例, 在0.8 bar压力下, $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ 中丙炔溶解度达到0.8 mmol/L, 表明离子液体对丙炔具有良好的吸收性能, 同时, 丙二烯溶解度也达到0.36 mmol/L. 值得注意的是, 丙炔和丙二烯的吸收溶解度均明显高于丙烯, 分别是丙烯溶解度(0.14 mmol/L)的5.7和2.6倍, 表明这类离子液体具有较大的 C_3 气体分离潜力. 计算得到308.1 K下三种气体在不同离子液体中的亨利系数、选择性和摩尔溶解度, 数据均列于表2. 同时为便于与文献对比, 也计算了313.1 K下三种气体在 $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ 中的相关溶解度参数(表3). 结果表明, 308.1 K下, 丙炔在四种离子液体中的摩尔吸收容量均较高, 达到了0.42~0.43 mol/mol, 且丙二烯的吸收容量也达到了0.17~0.23 mol/mol, 明显高于丙烯的溶解度(0.07~0.11 mol/mol), 同时313.1 K下丙炔在 $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ 的摩尔吸收容量达到了0.3 mol/mol, 是相同条件下文献最佳溶剂 $[\text{DMIM}][\text{MeHPO}_3]$ 的3倍, 换算成质量溶解度为0.88 mmol/g,

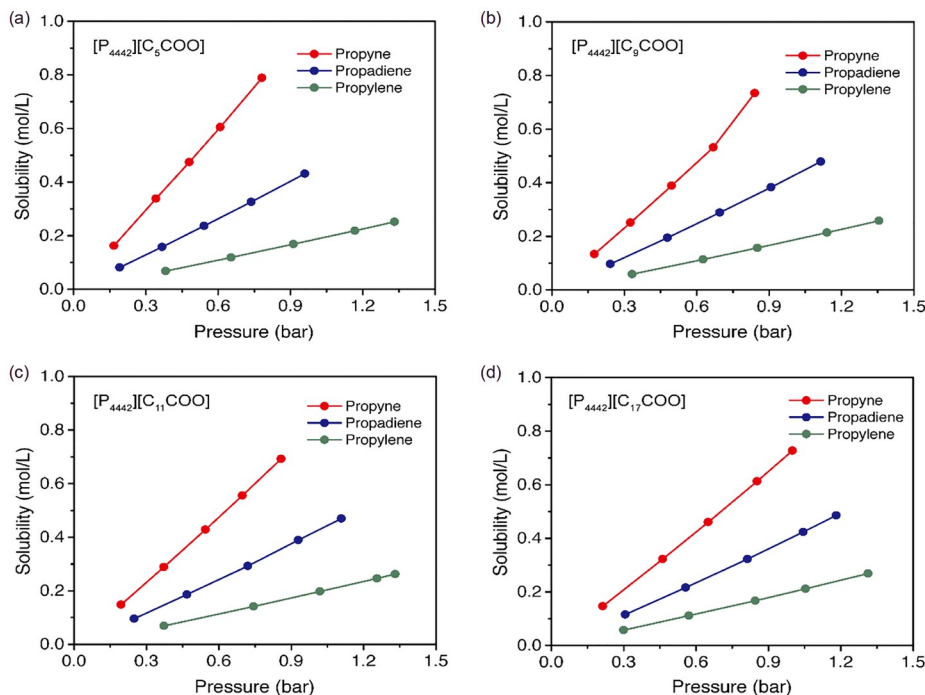


图1 308.1 K下丙炔、丙二烯、丙烯在 $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ (a), $[\text{P}_{4442}][\text{C}_9\text{COO}]$ (b), $[\text{P}_{4442}][\text{C}_{11}\text{COO}]$ (c)和 $[\text{P}_{4442}][\text{C}_{17}\text{COO}]$ (d)中的溶解度曲线(网络版彩图)

Figure 1 Gas solubilities of propyne, propadiene and propylene in $[\text{P}_{4442}][\text{C}_5\text{COO}]$ (a), $[\text{P}_{4442}][\text{C}_9\text{COO}]$ (b), $[\text{P}_{4442}][\text{C}_{11}\text{COO}]$ (c) and $[\text{P}_{4442}][\text{C}_{17}\text{COO}]$ (d) at 308.1 K (color online).

表 2 308.1 K 下羧酸功能化离子液体对丙炔、丙二烯、丙烯的亨利系数(K_H)、选择性和摩尔溶解度(M)**Table 2** Henry's law constants (K_H), selectivity and molar solubility (M) of propyne, propadiene and propylene in several ILs at 308.1 K

	K_H (bar)			选择性		M (mol/mol)		
	丙炔	丙二烯	丙烯	丙炔/丙烯	丙二烯/丙烯	丙炔	丙二烯	丙烯
[P ₄₄₄₂][C ₅ COO]	3.4 (±0.1)	7.0 (±0.1)	15.8 (±0.1)	4.6	2.3	0.42	0.17	0.07
[P ₄₄₄₂][C ₉ COO]	3.4 (±0.1)	6.3 (±0.1)	13.3 (±0.1)	3.9	2.1	0.42	0.19	0.08
[P ₄₄₄₂][C ₁₁ COO]	3.3 (±0.1)	6.0 (±0.1)	11.9 (±0.1)	3.6	2.0	0.43	0.20	0.09
[P ₄₄₄₂][C ₁₈ COO]	3.3 (±0.1)	5.4 (±0.1)	10.0 (±0.1)	3.0	1.9	0.43	0.23	0.11

表 3 303.1、308.1、313.1 和 318.1 K 温度下 [P₄₄₄₂][C₅COO] 对丙炔、丙二烯、丙烯的亨利系数(K_H)、选择性和摩尔溶解度(M)**Table 3** Henry's law constants (K_H), selectivity and molar solubility (M) of propyne, propadiene and propylene in [P₄₄₄₂][C₅COO] at 303.1, 308.1, 313.1 and 318.1 K

	K_H (bar)			选择性		M (mol/mol)		
	丙炔	丙二烯	丙烯	丙炔/丙烯	丙二烯/丙烯	丙炔	丙二烯	丙烯
303.1 K	3.0 (±0.1)	6.1 (±0.1)	13.5 (±0.1)	4.5	2.2	0.50	0.20	0.08
308.1 K	3.4 (±0.1)	7.0 (±0.1)	15.8 (±0.1)	4.6	2.2	0.42	0.17	0.07
313.1 K	4.3 (±0.1)	8.2 (±0.1)	16.6 (±0.1)	3.9	2.0	0.30	0.14	0.06
318.1 K	4.8 (±0.1)	9.4 (±0.1)	18.9 (±0.1)	3.9	2.0	0.26	0.12	0.06

也明显高于 [DMIM][MeHPO₃] 的 0.52 mmol/g, 进一步证明了羧酸离子液体对炔烃吸收的优异性能^[25]。

对比不同阴离子碳数的四种离子液体发现, 随着阴离子碳链的增长, 三种气体的亨利系数减小, 溶解度增加。其中, 丙炔亨利系数和溶解度随碳链增长变化不明显, 这可能是由于丙炔主要靠氢键与离子液体碱性位点相互作用, 而这几种离子液体氢键碱性接近, 导致与丙炔分子的氢键相互作用差异不大。相较之下, 随 [C₅COO]⁻ 碳数增长到 [C₁₇COO]⁻, 丙二烯和丙烯亨利系数分别从 7 和 15.8 减小到 5.4 和 10, 这是由于离子液体尺寸增加, 与丙二烯和丙烯的范德华相互作用增强, 导致对两者溶解度上升, 而由于丙烯分子尺寸更大, 与离子液体间的范德华作用更强, 因此丙烯的溶解度变化更加明显。由于三种气体溶解度受阴离子碳数变化的影响程度具有一定的差异, 羧酸阴离子系列离子液体对丙炔/丙烯和丙二烯/丙烯的选择性也有所不同。如阴离子碳链最短的 [P₄₄₄₂][C₅COO] 对丙炔/丙烯的选择性为 4.6, 丙二烯/丙烯选择性为 2.3, 而由于丙烯亨利系数随碳链增长降低程度较大, 阴离子碳链最长的 [P₄₄₄₂][C₁₇COO] 对丙炔/丙烯、丙二烯/丙烯的选择性分别降低到了 3 和 1.9。考虑到这两种离子液体对丙炔的吸收容量接近, 因此在阳离子相同的情况下, 羧酸阴离子的碳数增加不利于丙炔/丙烯和丙二烯/丙烯

的分离。

3.2 不同温度下羧酸功能化离子液体对丙炔/丙二烯/丙烯的溶解性能

上述实验结果显示, [P₄₄₄₂][C₅COO] 在四种离子液体中对 C₃ 气体分离效果最好, 因此进一步测定了在 303.1、308.1、313.1 和 318.1 K 四种温度下各气体在 [P₄₄₄₂][C₅COO] 中的吸收曲线(图 2)。

从图 2 可知, 三种气体在 [P₄₄₄₂][C₅COO] 中的溶解度均随温度的升高而降低, 表明气体吸收平衡是放热过程。对比不同温度下各气体的亨利系数和溶解度发现, 303.1 K 下丙炔在 [P₄₄₄₂][C₅COO] 中的亨利系数为 3, 摩尔溶解度达到了 0.5 mol/mol, 比 308.1 K 时提高了 19%, 比 318.1 K 时提高了接近 1 倍, 同时, 丙二烯摩尔溶解度在 303.1 K 时也达到了 0.2 mol/mol, 比 318.1 K 时提高了 75%, 表明这两种气体对温度变化的响应较大。相比, 丙烯摩尔溶解度仅从 318.1 K 的 0.06 mol/mol 略微升高到 303.1 K 时的 0.08 mol/mol, 溶解度均较小且变化不明显。由于三种气体受温度变化的响应不同, 选择性也有所不同, 结果表明, 303.1 K 下的丙炔/丙烯和丙二烯/丙烯选择性分别为 4.5 和 2.2, 比 318.1 K 时的 3.9 和 2 有所提高。因此, 在较低温度时, 羧酸功能化离子液体具有高的丙炔、丙二烯吸收容量以及较高的丙

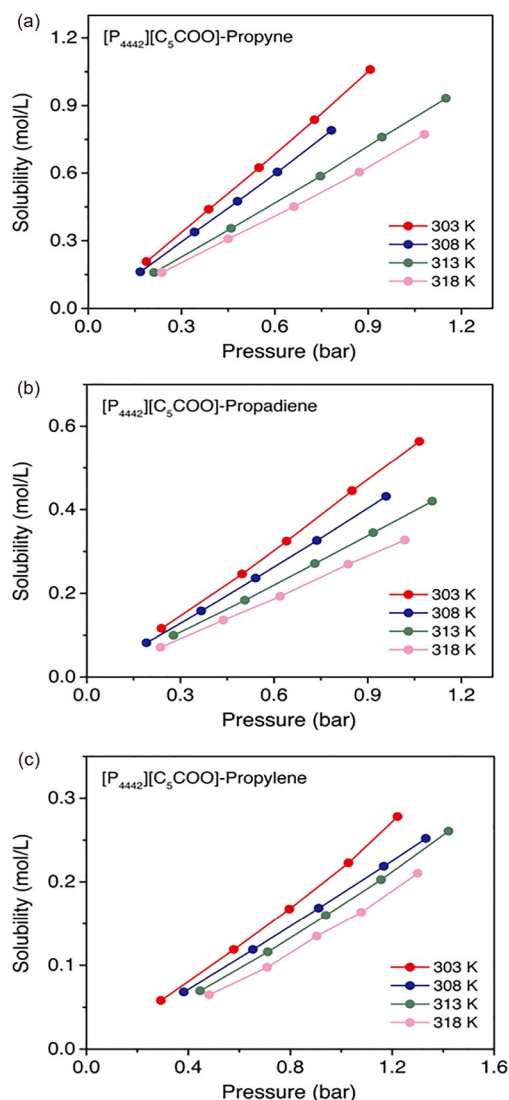


图2 303.1~318.1 K, 丙炔、丙二烯和丙烯在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中的溶解度(网络版彩图)

Figure 2 Solubilities of propyne, propadiene and propylene in $[P_{4442}][C_5COO]$ at temperature from 303.1 to 318.1 K (color online).

炔/丙烯和丙炔/丙二烯分离选择性, 表明从容量和选择性而言, 该温度范围内较低的温度更有利于丙炔/丙二烯/丙烯的吸收分离。

3.3 吸收热力学

根据不同温度下各溶质气体在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中的吸收溶解度数据, 计算得到相关的热力学参数, 包括吉布斯自由能 $\Delta_{sol}G$ 、吸收焓 $\Delta_{sol}H$ 和吸收熵 $\Delta_{sol}S$, 计算公式如下:

$$\Delta_{sol}G = RT \ln \left(\frac{K_H(T, p)}{p^0} \right) \quad (1)$$

$$\Delta_{sol}H = R \left(\frac{\partial \ln(K_H(T, p)/p^0)}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (2)$$

$$\Delta_{sol}S = \left(\frac{\Delta_{sol}H - \Delta_{sol}G}{T} \right) \quad (3)$$

其中, 亨利系数通过经验公式(4)进行拟合, 拟合参数结果和拟合平均误差见网络版补充材料。

$$\ln(K_H) = \sum_{i=0}^n B_i T^{-i} \quad (4)$$

如表4所示, 三种气体在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 溶解的吉布斯自由能均大于零, 且与温度变化呈正相关。相同温度时, 不同气体溶解的吉布斯自由能大小顺序: 丙炔<丙二烯<丙烯, 表明丙炔在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中的溶解过程更容易, 丙二烯次之, 丙烯溶解度最小。此外, 三种气体在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中的吸收焓均小于零, 表明该温度范围内吸收过程是放热过程, 与溶解度随温度升高而降低的实验结果一致, 其中丙炔、丙二烯的吸收焓随温度变化的程度较丙烯更不敏感, 这可能是由于丙烯的吸收主要靠与离子液体间弱的范德华作用, 受温度的影响更大。

表4 不同温度下吸收丙炔/丙二烯/丙烯的吉布斯自由能($\Delta_{sol}G$)、吸收焓($\Delta_{sol}H$)和吸收熵($\Delta_{sol}S$) ($P_0 = 1$ bar)

Table 4 Gibbs free energy ($\Delta_{sol}G$), enthalpies ($\Delta_{sol}H$), and entropies ($\Delta_{sol}S$) of propyne/propadiene/propylene absorption at different temperature ($P_0 = 1$ bar)

T (K)	$\Delta_{sol}G$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{sol}H$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{sol}S$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
$[P_{4442}][C_5COO]$ -Propyne			
303.1	2.7	-26.6	-96.9
308.1	3.2	-26.4	-96.3
313.1	3.7	-26.3	-95.7
318.1	4.2	-26.1	-95.2
$[P_{4442}][C_5COO]$ -Propadiene			
303.1	4.6	-22.3	-88.5
308.1	5.0	-23.0	-90.9
313.1	5.5	-23.7	-93.1
318.1	5.9	-24.4	-95.3
$[P_{4442}][C_5COO]$ -Propylene			
303.1	6.6	-19.7	-86.7
308.1	7.0	-17.8	-80.6
313.1	7.4	-16.0	-74.7
318.1	7.7	-14.3	-69.2

3.4 吸收-解吸循环实验

吸收-解吸循环性能是吸收剂进行气体吸收过程中的重要评价指标. 采用丙炔气体对 $[P_{4442}][C_5COO]$ 进行了5次循环解吸测试, 每次吸收过程结束后将离子液体在308.1 K条件下真空解吸6 h. 如图3所示, 经过5次吸收-解吸循环, 丙炔气体在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中的亨利系数保持不变, 吸收平衡曲线基本吻合(见网络版补充材料), 表明气体吸收过程可逆, 羧酸功能化离子液体的循环再生性能良好, 证实了离子液体在回收环节相对于常规挥发性有机溶剂的优势.

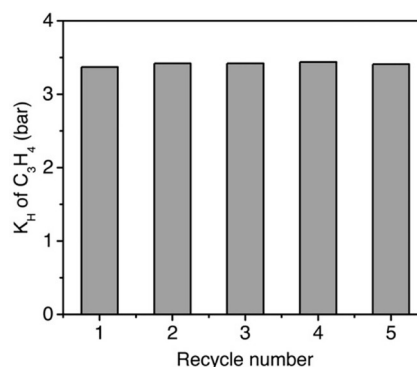


图3 308.1 K下丙炔在 $[P_{4442}][C_5COO]$ 中循环吸收-解吸5次的亨利系数

Figure 3 Henry's law constants in five cycles of propyne absorption-desorption in $[P_{4442}][C_5COO]$ at 308.1 K.

4 结论

本文系统研究了丙炔/丙二烯/丙烯在羧酸功能化离子液体中的吸收溶解情况, 证明了该系列离子液体有望作为吸收分离丙炔/丙二烯/丙烯的优良溶剂.

(1) 羧酸功能化离子液体对丙炔/丙二烯/丙烯的吸收溶解度大小顺序满足: 丙炔>丙二烯>丙烯. 强氢键碱性使该类离子液体具有高的丙炔和丙二烯吸收容量, 且均明显高于丙烯, 兼具优异的吸收容量和较高的分离选择性.

(2) 在不改变阳离子种类的情况下, 气体溶解度均随羧酸阴离子碳数的增加而增大, 溶解度变化程度规律为丙烯>丙二烯>丙炔. 阴离子碳数的变化对主要依赖氢键相互作用的丙炔吸收过程影响不大, 而范德华作用更强的丙二烯和丙烯分子溶解度变化更为明显.

因此, 阴离子碳链缩短对丙炔和丙二烯容量影响不大, 而相对应的选择性提高, 表明适当减小羧酸功能化阴离子尺寸有利于丙烯与丙炔、丙二烯的分离.

(3) 温度降低使三种溶质气体的溶解度均增大, 丙炔和丙二烯溶解度变化程度较大, 而丙烯对温度变化的响应较丙炔和丙二烯则弱的多, 与吸收过程中丙炔、丙二烯的吸收焓变化较丙烯变化更小的规律相一致. 同时, 温度较低时, 丙炔/丙烯和丙炔/丙二烯选择性更高. 因此, 适当降低温度可有利于提高羧酸功能化离子液体对丙炔/丙二烯/丙烯的分离性能.

(4) 丙炔在离子液体中循环吸收5次亨利系数稳定不变, 溶质吸附量没有损失, 表明羧酸功能化离子液体的循环再生性能良好.

补充材料

本文的补充材料见网络版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 Ke T, Wang Q, Shen J, Zhou J, Bao Z, Yang Q, Ren Q. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 12725–12730
- 2 Cadiou A, Adil K, Bhatt PM, Belmabkhout Y, Eddaoudi M. *Science*, 2016, 353: 137–140
- 3 Wen HM, Li L, Lin RB, Li B, Hu B, Zhou W, Hu J, Chen B. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 6931–6937
- 4 Li L, Wen HM, He C, Lin RB, Krishna R, Wu H, Zhou W, Li J, Li B, Chen B. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 15183–15188
- 5 Li Z, Li L, Guo L, Wang J, Yang Q, Zhang Z, Yang Y, Bao Z, Ren Q. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 13716–13723
- 6 Li L, Guo L, Zheng F, Zhang Z, Yang Q, Yang Y, Ren Q, Bao Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 17147–17154
- 7 Hackler RA, Pandharkar R, Ferrandon MS, Kim IS, Vermeulen NA, Gallington LC, Chapman KW, Farha OK, Cramer CJ, Sauer J, Gagliardi L, Martinson ABF, Delferro M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20380–20389
- 8 Peng YL, He C, Pham T, Wang T, Li P, Krishna R, Forrest KA, Hogan A, Suepaul S, Space B, Fang M, Chen Y, Zaworotko MJ, Li J, Li L, Zhang Z, Cheng P, Chen B. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10209–10214

- 9 Cui G, Lyu S, Zhang F, Wang H, Li Z, Li Y, Wang J. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 21522–21529
- 10 Camper D, Becker C, Koval C, Noble R. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 1928–1933
- 11 Green BD, O'Brien RA, Davis Jr. JH, West KN. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 5165–5171
- 12 Liu X, Chen Y, Zeng S, Zhang X, Zhang S, Liang X, Gani R, Kontogeorgis GM. *AIChE J*, 2020, 66
- 13 Aghaie M, Rezaei N, Zendejboudi S. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 96: 502–525
- 14 Huang Y, Cui G, Zhao Y, Wang H, Li Z, Dai S, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13293–13297
- 15 Chen FF, Huang K, Zhou Y, Tian ZQ, Zhu X, Tao DJ, Jiang DE, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7166–7170
- 16 Zeng S, Zhang X, Bai L, Zhang X, Wang H, Wang J, Bao D, Li M, Liu X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 9625–9673
- 17 Shang D, Zeng S, Zhang X, Zhang X, Bai L, Dong H. *J Mol Liquids*, 2020, 312: 113411
- 18 Li D, Kang Y, Li J, Wang Z, Yan Z, Sheng K. *Separation Purification Tech*, 2020, 240: 116572
- 19 Wang L, Zhang Y, Liu Y, Xie H, Xu Y, Wei J. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122504
- 20 Sousa JMMV, Sintra TE, Ferreira AGM, Carvalho PJ, Fonseca IMA. *J Chem Thermodyn*, 2021, 154: 106336
- 21 Liu X, Afzal W, He M, Prausnitz JM. *AIChE J*, 2014, 60: 2607–2612
- 22 Liu X, Ruiz E, Afzal W, Ferro V, Palomar J, Prausnitz JM. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 363–368
- 23 Liu X, Afzal W, Yu G, He M, Prausnitz JM. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 10534–10539
- 24 Huang Y, Zhang Y, Xing H. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27: 1374–1382
- 25 Lee JM, Palgunadi J, Kim JH, Jung S, Choi YS, Cheong M, Kim HS. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1812–1816
- 26 Yang Q, Xu D, Zhang J, Zhu Y, Zhang Z, Qian C, Ren Q, Xing H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 309–316
- 27 Yang Q, Xing H, Bao Z, Su B, Zhang Z, Yang Y, Dai S, Ren Q. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 3682–3688
- 28 Zhao X, Yang Q, Xu D, Bao Z, Zhang Y, Su B, Ren Q, Xing H. *AIChE J*, 2015, 61: 2016–2027
- 29 Huang Y, Ke T, Ke Y, Ren Q, Yang Q, Xing H. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 13519–13527
- 30 Zhang Y, Zhao X, Yang Q, Zhang Z, Ren Q, Xing H. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 7336–7344

Separation of propyne, propadiene and propylene with carboxylate ionic liquids

Tian Ke¹, Shishi Zhang¹, Zongbi Bao^{1,2}, Zhiguo Zhang^{1,2}, Yiwen Yang^{1,2}, Qiwei Yang^{1,2*}, Qilong Ren^{1,2}

¹ Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

² Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, China

*Corresponding author (email: yangqw@zju.edu.cn)

Abstract: Separation of C₃ gases including propyne, propadiene and propylene is important for propylene purification. The absorption separation technology using ionic liquid as the separation medium can overcome the shortcomings of traditional organic solvents and is expected to be promising for the separation of C₃ gases. The solubilities of C₃ gases in strongly hydrogen-bonding basic carboxylate ionic liquids (ILs) have been measured in this work, and the results showed that these ILs had both high capacity and high selectivity in the separation of C₃ gases. In particular, [P₄₄₄₂][C₅COO] had a molar solubility of 0.3 mol/mol for propyne at 313.1 K, which reached the highest value. Meanwhile, the solubility of propadiene reached 0.14 mol/mol, significantly higher than that of propylene. The solubility of C₃ gases in ILs with different anion lengths and different temperatures showed that the better C₃ gas separation performance was achieved with a shorter anion and a lower temperature. Absorption-desorption recycling tests proved that these ILs had great recycling performance.

Keywords: ionic liquid, gas absorption, propylene

doi: 10.1360/SSC-2021-0089