



移动扫码阅读

徐奕莎,崔国凯,葛春亮,等. 低共熔溶剂在CO₂捕集分离中的应用[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6): 10-17.
XU Yisha, CUI Guokai, GE Chunliang, et al. Deep eutectic solvents for CO₂ capture and separation[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6): 10-17.

低共熔溶剂在CO₂捕集分离中的应用

徐奕莎¹, 崔国凯^{1,*}, 葛春亮², 周 瑛¹, 柯权力¹, 卢晗锋^{1,*}

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江 杭州 310003)

摘要:低共熔溶剂是由氢键受体和氢键供体通过氢键作用形成的一种新型绿色溶剂, 具有结构性可设计、熔点低、蒸汽压低、液态范围宽、稳定性高、溶解能力强等特点, 逐渐应用于气体吸收分离领域。本文综述了2008~2021年间低共熔溶剂在CO₂吸收分离中的应用研究进展, 重点总结了铵型、磷型、咪唑型、超强碱型等四类低共熔溶剂对CO₂的吸收分离。在此基础上阐述了低共熔溶剂应用于CO₂吸收分离时存在的问题, 展望了该领域的发展方向与挑战。

关键词:低共熔溶剂; CO₂; 离子液体; 二氧化碳捕集; 温室气体

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)06-0010-08

Deep eutectic solvents for CO₂ capture and separation

XU Yisha¹, CUI Guokai^{1,*}, GE Chunliang², ZHOU Ying¹, KE Quanli¹, LU Hanfeng^{1,*}

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310003, China)

Abstract: Deep eutectic solvents (DESs) are new green solvents formed by the hydrogen bond interactions between hydrogen bond acceptors (HBAs) and hydrogen bond donors (HBDs). DESs have some properties such as tunable structure-properties, low melting point, low vapor pressure, wide liquid temperature range, high stability, strong solubility, and have been widely used in gas absorption and separation. The research progress regarding DESs for CO₂ capture and separation (CCS) during the last decades (2008~2021) was reviewed, including the CCS by ammonium DESs, phosphonium DESs, imidazolium DESs, and superbase-based DESs. The problems existing in the application of DESs for CCS were described. Finally, the challenges and development direction in this field have been discussed.

Key Words: Deep eutectic solvent; CO₂; Ionic liquid; Carbon capture; Greenhouse gas

0 引言

煤炭、汽油等化石燃料的燃烧导致了大量CO₂的产生^[1]。过度排放的CO₂作为一种温室气体导致全球变暖和海洋酸化。二氧化碳捕集分离(CCS)是一种减排CO₂的有效措施^[2-3]。常见的CO₂捕集技术有固体吸附法、膜分离法、吸收法^[4-5]。工业上通常采用有机胺法捕集CO₂^[6]。

该技术不仅工艺成熟, 而且吸收CO₂速率快, 但也存在着捕集容量低、有机胺易挥发、解吸再生能耗大、设备腐蚀严重的问题。离子液体(ILs)凭借其极低饱和蒸汽压、稳定性高、液温范围宽、结构性能可调控^[7-8]被应用于气体吸收分离, 例如CO₂^[9-11]、SO₂^[12]、H₂S^[13]、CO^[14]、NH₃^[15]等。离子液体也在有机合成与催化^[16]、萃取^[17]等领域也有广泛的用途。离子液体在CO₂捕集与分离方面

收稿日期: 2021-10-12; 责任编辑: 金丽娟

基金项目: 国家自然科学基金(22078294); 浙江省自然科学基金(LZ21E080001)

第一作者简介: 徐奕莎(1997-), 女, 浙江杭州人, 硕士研究生, 研究方向为离子液体吸收、转化二氧化碳。

通讯作者简介: 崔国凯(1984-), 男, 河南林州人, 博士, 副教授, 研究方向为离子液体应用于气体的捕集及资源化。E-mail: chemcgk@163.com

卢晗锋(1977-), 男, 浙江东阳人, 博士, 教授, 研究方向为大气污染物催化控制及其资源化利用。E-mail: luhf@zjut.edu.cn

研究颇多,主要表现在稳定性高、吸收容量大、吸收速率快,但由于离子液体价格昂贵、毒性高、生物可降解性差,极大地限制了离子液体在 CO₂ 捕集过程中的大规模应用^[18]。

低共熔溶剂 (DESs) 作为一种新型的绿色溶剂,结合了有机胺法和离子液体法两种碳捕集方法的优势,并弥补了这两种捕集方法的不足之处。与有机胺溶液相比,低共熔溶剂不易挥发、无腐蚀作用、结构性之可调节;与离子液体相比,低共熔溶剂具有易生物降解、易制备、低毒性等特点。低

共熔溶剂是由氢键受体 (HBA) 和氢键供体 (HBD) 通过氢键作用按照一定的摩尔比混合而成^[19-20]。低共熔溶剂比纯组分具有更低的熔点^[21]。常见的氢键受体和氢键供体如图 1 所示。Abbott 等人^[22]首次发现季铵盐与尿素的混合物在室温下可以形成液态共晶,具有不同寻常的溶剂性质。当氯化胆碱和尿素的摩尔比为 1 : 2 时,其混合物凝固点温度为 12 °C,称为低共熔溶剂。目前,低共熔溶剂广泛应用于气体捕集分离^[23-24]、冶金与电镀^[25]、溶解和萃取^[26]等领域。

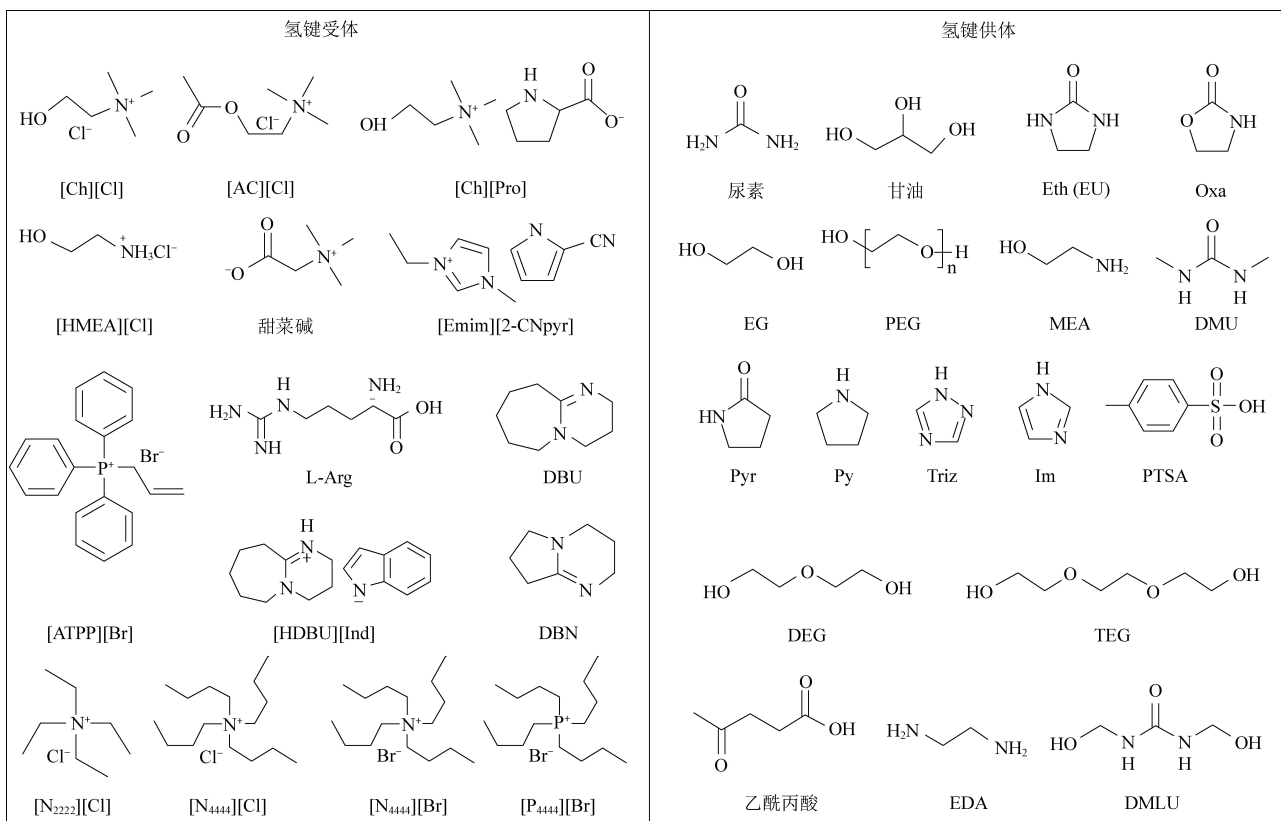


图 1 用于形成低共熔溶剂的氢键受体和氢键供体的结构和名称

Fig.1 Structures and abbreviations of HBAs and HBDs for DESs

目前为止,关于低共熔溶剂的研究型论文高达 4 000 余篇。Smith 等^[27]对低共熔溶剂的密度、粘度、导电率等物理性质及其在金属加工应用、合成应用等方面做了简单综述。Zhang 等^[28]在研究了胆碱基低共熔溶剂的分子结构和物理化学性质基础之上,又进一步评价了胆碱基低共熔溶剂的 CO₂ 分离性能。Mu 等^[29]介绍了低共熔溶剂捕集 SO₂、NH₃、H₂S、NO₂ 和 NO。然而,专门针对低共熔溶剂应用于 CO₂ 捕集分离的系统性综述几乎没有,而对于该领域进行详细的综述对碳捕集的基础研究和应用研究却十分有必要。因此,本文综述了 2008~2021 年间低共熔溶剂在 CO₂ 吸收分离

中的应用研究进展,重点总结了铵型、磷型、咪唑型、超强碱型等四类低共熔溶剂对 CO₂ 的吸收分离,在此基础上阐述了低共熔溶剂应用于 CO₂ 吸收分离时存在的问题,提出了该领域的发展方向和面临的挑战。不同低共熔溶剂的 CO₂ 捕集容量见表 1。

1 铵型低共熔溶剂吸收 CO₂

胆碱基季铵盐是最为常见的氢键受体,可以和醇类、酸类、尿素这些氢键供体混合形成二元低共熔溶剂,用于 CO₂ 的捕集和分离。Han 等^[30]首次测定了在不同温度 ($T=313.15\sim333.15\text{ K}$)、不同

表 1 不同低共熔溶剂的 CO₂ 捕集容量
Table 1 CO₂ capacity of deep eutectic solvents

低共熔溶剂 (摩尔比)	温度/K	CO ₂ 压力/bar	CO ₂ 吸收量 mol CO ₂ /mol DES (g CO ₂ /g DES)	参考文献
[Ch][Cl]/Urea(1:1.5)	313.15	10.70	5.37×10 ⁻² (2.73×10 ⁻²)	[30]
[Ch][Cl]/Urea(1:2)	313.15	11.3	8.34×10 ⁻² (4.24×10 ⁻²)	[30]
[Ch][Cl]/Urea(1:2.5)	313.15	11.5	4.82×10 ⁻² (2.45×10 ⁻²)	[30]
[N ₂₂₂₂][Cl]/Levulinic acid(1:3)	303.15	1.26	8.27×10 ⁻³ (2.83×10 ⁻³)	[31]
[N ₂₂₂₂][Br]/Levulinic acid(1:3)	303.15	1.22	7.35×10 ⁻³ (2.31×10 ⁻³)	[31]
[N ₄₄₄₄][Cl]/Levulinic acid(1:3)	303.15	1.19	1.00×10 ⁻² (2.82×10 ⁻³)	[31]
[N ₄₄₄₄][Br]/Levulinic acid(1:3)	303.15	1.23	1.01×10 ⁻² (2.65×10 ⁻³)	[31]
Betaine/Oxalic acid(1:2)	298.15	40.00	5.40×10 ⁻⁴ (2.40×10 ⁻⁴)	[32]
Betaine/Glycolic acid(1:2)	298.15	40.00	1.87×10 ⁻² (9.15×10 ⁻³)	[32]
Betaine/Phenylacetic acid(1:2)	298.15	40.00	4.28×10 ⁻² (1.45×10 ⁻²)	[32]
[HMEA][Cl]/EDA(1:1)	303.15	1.00	0.36(0.205)	[33]
L-Arg/Glycerol(1:6)	353.15	1.00	0.46(2.77×10 ⁻²)	[34]
[ATPP][Br]/DEG(1:4)	303.15	1.60	3.67×10 ⁻² (1.00×10 ⁻²)	[35]
[ATPP][Br]/DEG(1:10)	303.15	1.56	2.92×10 ⁻² (9.78×10 ⁻³)	[35]
[ATPP][Br]/DEG(1:16)	303.15	1.66	2.42×10 ⁻² (8.73×10 ⁻³)	[35]
[ATPP][Br]/TEG(1:4)	303.15	1.42	3.76×10 ⁻² (8.41×10 ⁻³)	[35]
[ATPP][Br]/TEG(1:10)	303.15	1.49	3.05×10 ⁻² (7.83×10 ⁻³)	[35]
[ATPP][Br]/TEG(1:16)	303.15	1.46	2.35×10 ⁻² (6.31×10 ⁻³)	[35]
[P ₂₂₂₂][Triz]/EG(1:2)	298.15	1.00	0.91(0.118)	[36]
[Emim][2-CNpyr]/EG(1:2)	298.15	1.00	0.86(0.114)	[37]
[Emim][2-CNpyr]/EG(1:2)	298.15	2.21×10 ⁻³	0.69(9.15×10 ⁻²)	[37]
[Emim][2-CNpyr]/EG(1:2)	298.15	4.50×10 ⁻⁴	0.31(4.18×10 ⁻²)	[37]
[Bmim][Cl]/MEA(1:2)	298.15	1.00	1.21(0.179)	[38]
Im/PTSA(4:1)	303.15	1.28	7.46×10 ⁻³ (3.69×10 ⁻³)	[39]
DBU/Py(1:1)	303.15	1.00	0.73(0.143)	[40]
DBU/Pyr(1:1)	303.15	1.00	0.71(0.131)	[40]
DBU/Oxa(1:1)	303.15	1.00	0.62(0.113)	[40]
DBU/Eth(1:1)	303.15	1.00	0.42(7.66×10 ⁻²)	[40]
DBN/EU(2:1)	318.15	1.00	1.75(0.230)	[41]
DBN/EU(3:1)	318.15	1.00	2.01(0.193)	[41]
DBN/DMU(2:1)	318.15	1.00	1.33(0.173)	[41]
DBN/DMLU(2:1)	318.15	1.00	0.36(4.27×10 ⁻²)	[41]
[Bmim][Tf ₂ N]/DBU(1:1)	296.15	1.00	0.99(7.62×10 ⁻²)	[42]
[Im ₂₁ OH][Tf ₂ N]/DBU(1:1)	293.15	1.00	1.04(8.18×10 ⁻²)	[43]

氯化胆碱/尿素([Ch][Cl]/Urea)摩尔比的情况下,低共熔溶剂对于 CO₂ 的吸收量,研究结果表明,CO₂在低共熔溶剂中的溶解度与压力呈正相关,在低压范围内溶解度对压力更敏感,而溶解度与温度呈负相关。该研究结果和 Leron 等^[44-46]的研究结果一致。当[Ch][Cl]/Urea 摩尔比为 1:2

时,[Ch][Cl]/Urea 对 CO₂ 的吸收量优于其他摩尔比(1:1.5,1:2.5),并且在任何条件下,吸收焓都为负值($\Delta H < 0$),表明这是一个放热的过程^[47]。以胆碱基作为氢键受体的低共熔溶剂是最常用的低共熔溶剂。

此外,其他季铵盐作为氢键受体的低共熔溶剂亦被报道。例如,Deng 等^[31]测定了 CO₂在氯化乙酰胆碱/乙酰丙酸([AC][Cl]/Levulinic acid),四乙基氯化铵/乙酰丙酸([N₂₂₂₂][Cl]/Levulinic acid),四乙基溴化铵/乙酰丙酸([N₂₂₂₂][Br]/Levulinic acid),四丁基氯化铵/乙酰丙酸([N₄₄₄₄][Cl]/Levulinic acid),四丁基溴化铵/乙酰丙酸([N₄₄₄₄][Br]/Levulinic acid)五种低共熔溶剂中的溶解度以及亨利常数(H_x)。研究结果显示,[N₄₄₄₄][Cl]/Levulinic acid 的亨利常数(12.30 MPa)和[N₄₄₄₄][Br]/Levulinic acid 的亨利常数(13.00 MPa)相近,[N₂₂₂₂][Cl]/Levulinic acid 的亨利常数(16.30 MPa)和[N₂₂₂₂][Br]/Levulinic acid 的亨利常数(17.35 MPa)相近,但前者数值小于后者。表明,季铵盐中的阴离子对于 CO₂吸收量几乎没有影响,而阳离子在吸收 CO₂过程中占主导作用,并且阳离子较大的低共熔溶剂对 CO₂的捕集能力较强^[48-49]。

结构中同时带有羧基阴离子和季铵阳离子基团的甜菜碱也被作为氢键受体^[50]合成低共熔溶剂。Siani 等^[32]研究了甜菜碱(betaine)和草酸(oxalic acid)、乙醇酸(glycolic acid)、苯乙酸(phenylacetic acid)组成的低共熔溶剂对 CO₂的捕集能力。研究结果显示,在 298.15 K、4 MPa 的条件下,以苯乙酸作为氢键供体组分时吸收效果最好(1.45×10^{-2} g CO₂/g DES),而以乙醇酸和草酸为氢键供体的低共熔溶剂对 CO₂的吸收较弱,捕集量分别为 9.15×10^{-3} g CO₂/g DES 和 2.40×10^{-4} g CO₂/g DES,这是因为 CO₂吸收过程受氢键供体酸度的影响,酸性越强,CO₂的溶解度越小(pK_a : 草酸(1.46)<乙醇酸(3.6)<苯乙酸(4.31))。

除了上述通过物理作用吸收 CO₂的低共熔溶剂外,Han 等^[51]、Ren 等^[52]、Xu 等^[53]报道了一些功能化低共熔溶剂,这些低共熔溶剂可以通过化学作用与 CO₂反应生成氨基甲酸酯的方法进行碳捕集。例如,Choi 等^[33]由单乙醇胺盐酸盐与乙二醇制备得到功能低共熔溶剂([HMEA][Cl]/EDA),显示出高重量吸收量(0.205 g CO₂/g DES)。实验表明,首先乙二醇与 CO₂反应生成氨基甲酸,然后氨基甲酸脱质子反应生成氨基甲酸酯,最终邻近的[HMEA][Cl]/EDA 上的胺基被质子化。

氨基酸是一种经济的天然材料^[54],也是一类以分子状态存在的氢键受体。Duan 等^[34]用精氨

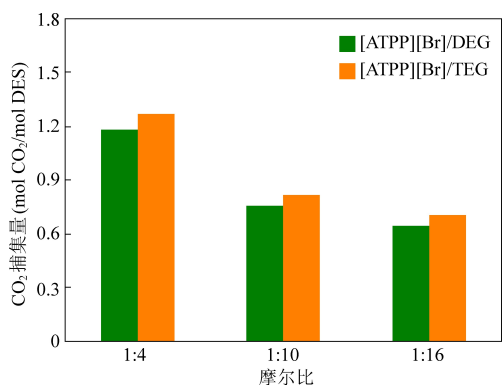
酸(L-Arg)和甘油(Glycerol)制备了一系列新型亲水性低共熔溶剂(L-Arg/Glycerol,摩尔比为 1:4、1:5、1:6、1:7、1:8)。在 80 °C 下,L-Arg/Glycerol(1:6)对 CO₂的吸收量最高,可达 0.457 mol CO₂/mol DES。通过 situ-IR、¹H NMR、¹³C NMR 表征手段得到了 L-Arg/Glycerol 吸收 CO₂的机理,该碳捕集过程分为两个阶段:精氨酸上亚氨基与甘油上的羟基形成氢键;精氨酸上的其他氨基作为反应位点来捕获 CO₂。

由上述可知,以胆碱为代表的铵型低共熔溶剂可以通过物理和化学两种形式来吸收 CO₂。结构中具有氨基等可以与 CO₂进行强烈相互作用的活性位点的低共熔溶剂都是功能化低共熔溶剂。功能低共熔溶剂的 CO₂吸收容量主要取决于位点的活性和位点的数目。非功能化的低共熔溶剂与 CO₂之间通过物理相互作用进行物理吸收,吸收量取决于低共熔溶剂结构中离子或者分子的体积大小。离子或者分子的体积越大,其自由体积也越大,这样可以溶解更多的 CO₂分子。CO₂与氨基功能化的低共熔溶剂作用形成氨基甲酸酯,不易解吸。一般而言,低共熔溶剂含有的氨基位点数量越多,其 CO₂的捕集效果越好。

2 磷型低共熔溶剂吸收 CO₂

以季磷盐^[55]作为氢键受体形成的低共熔溶剂亦可以进行 CO₂捕集与分离。例如,Ayoub 等^[35]以烯丙基三苯基溴化磷([ATPP][Br])、二甘醇(DEG)和三甘醇(TEG)为原料,制备了摩尔比分别为 1:4、1:10、1:16 的[ATPP][Br]/DEG 和[ATPP][Br]/TEG。实验数据表明,在同温同压同摩尔比的情况下,[ATPP][Br]/TEG 较[ATPP][Br]/DEG 具有更好的 CO₂溶解度(图 2)。一方面可能是由于[ATPP][Br]/TEG 的氢键比[ATPP][Br]/DEG 弱;另一方面则是[ATPP][Br]/TEG 具有更长的烷基链,更高的摩尔体积和自由体积,这些都有利于 CO₂在低共熔溶剂中的溶解^[56]。

Yang 等^[36]将固态的唑类离子液体和乙二醇混合得到低共熔溶剂,该低共熔溶剂可以有效地捕获 CO₂。研究表明,在 298.15 K、1 bar 的条件下,四乙基磷三唑/乙二醇([P₂₂₂₂][Triz]/EG)(1:2)对于 CO₂的吸收量为 0.91 mol CO₂/mol DES。FT-IR 显示,[P₂₂₂₂][Triz]/EG(1:2)和 CO₂相互作用后在 1 273 和 1 394 cm⁻¹处出现两个

图 2 不同低共熔溶剂的 CO₂ 捕集量^[35]Fig.2 CO₂ absorption in [ATPP][Br]/TEG and [ATPP][Br]/DEG DESs^[35]

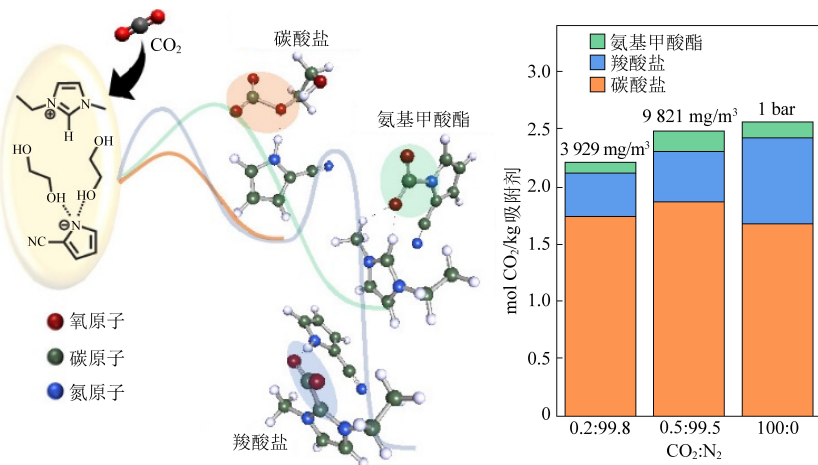
新的振动吸收峰,对应的是碳酸根阴离子中 C=O 键的伸缩振动,表明唑阴离子在 CO₂ 作用下拔掉醇羟基上氢原子后,CO₂ 与—O⁻ 反应生成碳酸盐,而不是与唑类阴离子反应生成氨基甲酸酯。

目前为止,关于磷型低共熔溶剂报道比较少,短链的磷可以形成固态的磷盐(氢键受体),在进一步与氢键供体混合可以制备得到季磷低共熔溶剂。因此,季磷低共熔溶剂吸收 CO₂ 的文献报道更少。和铵型低共熔溶剂吸收 CO₂ 一样,季磷型低共熔溶剂也分为化学吸收和物理溶解,原理和

铵低共熔溶剂吸收 CO₂ 一样。在物理溶解 CO₂ 过程中,具有更大体积的低共熔溶剂更有利于 CO₂ 的溶解。

3 咪唑型低共熔溶剂吸收 CO₂

咪唑型低共熔溶剂是咪唑以咪唑鎓阳离子的形式形成的低共熔溶剂。Gurkan 等^[37] 研究了由咪唑阳离子、吡咯烷酮阴离子、乙二醇组成的低共熔溶剂([Emim][2-CNpyr]/EG)(1:2) 对不同浓度 CO₂ 的吸收效果。¹³C NMR 在与 FTIR 分析表明,咪唑阳离子、吡咯烷酮阴离子、乙二醇均可以和 CO₂ 结合,产生三种不同的反应路线,分别生成羧酸盐、氨基甲酸酯和碳酸盐(图 3)。¹³C NMR 在 [Emim][2-CNpyr]/EG 对浓度低于 9 821 mg/m³ 的 CO₂ 具有显著的吸收能力(3 929 mg/m³ CO₂: 0.687 mol CO₂/mol DES, 805 mg/m³ CO₂: 0.314 mol CO₂/mol DES);在不同 CO₂ 浓度的条件下,三种产物的所占比例是不同的。此外,以单乙醇胺是传统的碳捕集活性位点,以单乙醇胺为氢键供体的低共熔溶剂也可以对 CO₂ 进行反应性吸收。例如,1-丁基-3-甲基咪唑氯/单乙醇胺([Bmim][Cl]/MEA)(1:2) 常温常压下对 CO₂ 摩尔吸收量为 1.21 mol CO₂/mol DES^[38]。

图 3 [Emim][2-CNpyr]/EG 吸收 CO₂ 的机理^[37]Fig.3 Proposed reaction mechanism of CO₂ absorption by [Emim][2-CNpyr]/EG^[37]

Cheng 等^[39] 将咪唑(Im)和对甲苯磺酸(PTSA)混合制备得到无卤素的分子型低共熔溶剂,测定了不同摩尔比例的低共熔溶剂在不同温度和压力下的溶解度,并用 COSMO-RS 模型计算了 CO₂ 的溶解度以及 CO₂ 与低共熔溶剂的相互作用能。研究表明,Im/PTSA(4:1) 具有良好的吸收能力(7.46×10^{-3} mol CO₂/mol DES),降低

温度或提高压力有利于 CO₂ 的吸收。此外,虽然 COSMO-RS 的预测结果与实验结果有一定的偏差,但 R² 值较高,与实验结果吻合较好,而且计算结果也证明 CO₂ 和低共熔溶剂之间并不存在氢键作用,只存在范德华力,因此 Im/PTSA 低共熔溶剂是通过物理作用吸收 CO₂。

咪唑的分子结构中氮原子有孤对电子,碱性

高,容易形成咪唑鎓阳离子。上述研究表明,如果咪唑形成了咪唑鎓阳离子,则咪唑的碱性降低,与 CO₂之间形成物理相互作用。另一方面,咪唑的另一个氮原子具有氢,可以给出氢增强自身的碱性,从而提高负点性的咪唑与 CO₂的作用能力,形成化学捕集。由上述物理作用和化学作用的 CO₂捕集量可知,化学作用的 CO₂吸收量远远大于物理作用的 CO₂吸收量。因此,我们可以通过调节咪唑的结构,增强咪唑与 CO₂的作用能力。

4 超强碱型低共熔溶剂吸收 CO₂

超强碱型低共熔溶剂一般是以超强碱包括 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)和 1,1,3,3-四甲基胍(TMG)作为氢键受体,以醇类作为氢键供体。

Baker 等人^[57]将 DBN、DBU、MTBD 分别与氯化胆碱以及甘油按不同的摩尔比混合,得到具有羟基功能化的三组分低共熔溶剂。研究表明,与 [Ch][Cl]/Glycerol 二组分低共熔溶剂不同, [Ch][Cl]/Glycerol/DBN(1:2:6)三组分低共熔溶剂中的强碱可以脱去羟基上的氢原子,从而使胆碱阳离子和甘油上的氧负位点都可以与 CO₂反应生成碳酸盐。Pandey 等^[58-60]、Fu 等^[61]以其他超强碱低共熔溶剂体系来捕集 CO₂,得到了类似的结果。

Fu 等^[40]合成了一系列四氢吡咯(Py)、2-吡咯烷酮(Pyr)、恶唑烷酮(Oxa)、乙基脲(Eth)和 DBU 组合而成的二组分低共熔溶剂。以 DBU/Pyr(1:1)为例,推测了其吸收 CO₂的机理:DBU 可以拔掉 Pyr 亚胺上的一个氢,使亚氨基上的 N 呈阴离子形态,具有碱性,可以直接与 CO₂形成氨基甲酸酯。另一种可能性是,亚氨基只是与 DBU 形成氢键,这就需要另一个亚胺分子接受 N 释放的质子,形成 NH₂⁺,吸收机制由 1:1 变为 2:1。Zhang 等^[41]制备了三种新型的低粘度超强碱/酰胺基低共熔溶剂:以 DBN 作为氢键受体,2-咪唑烷酮(EU)、1,3-二甲基尿素(DMU)、1,3-双羟甲基脲(DMLU)作为氢键供体。通过 FTIR 和 NMR 得到了 DBN/EU(2:1)吸收 CO₂的机理:DBN 与 EU 混合时形成了氢键;EU 中的 N-H 键被破坏,捕获 CO₂后形成新的 N-C 键;低共熔溶剂在吸收 CO₂后变为两性离子。Wang 等向 [Bmin][Tf₂N]^[42]、

[Im₂₁OH][Tf₂N]^[43]等室温离子液体中加入 DBU 形成低共熔混合物,CO₂吸收量接近 1 mol CO₂/mol DES,其提出的 CO₂吸收机理与上述类似。

在超强碱型低共熔溶剂体系中,超强碱的加入是为了制造低共熔溶剂与 CO₂反应的活性位点。通过超强碱拔掉氢键供体羟基(氨基)上的质子氢,产生氧负离子(氨基负离子)再与 CO₂进行化学相互作用的形式来吸收 CO₂。因为 CO₂是一种酸性气体,加入的超强碱量越多,越有利于 CO₂的吸收。

5 总结与展望

本文主要综述了 2008~2021 年间低共熔溶剂在 CO₂捕集分离方面的研究。与离子液体类似,低共熔溶剂作为一种新型绿色溶剂也具有结构性质可设计、熔点低、蒸汽压低、液态范围宽、稳定性高、溶解能力强等特点,此外还具有易生物降解、易制备、低毒性等特点。低共熔溶剂在 CO₂捕集分离方面体现了优良的吸收性能。功能低共熔溶剂的 CO₂摩尔吸收量可达 2.01 mol CO₂/mol DES;重量吸收量可达 23.0%。对于其他吸收剂,例如有机胺溶液,由于受到化学计量比的限制(胺:CO₂=2:1),CO₂捕集量大约为 0.5 mol CO₂/mol 胺;而离子液体的 CO₂摩尔吸收量集中在 1~2 mol CO₂/mol IL。可见,低共熔溶剂作为一种离子液体类似物,吸收 CO₂的能力和离子液体相当,优于有机胺溶液。

低共熔溶剂作为一种新型的绿色溶剂,对于它的研究仍然处于一个崭新的领域,想要真正实现低共熔溶剂吸收 CO₂的工业应用还需要面临诸多挑战:(1)烟气中存在 SO₂、NO_x等多种组分,探究共存气体对低共熔溶剂吸收 CO₂性能的影响非常有必要;(2)工业废气中 CO₂的含量低,设计对低浓度 CO₂的具有较高捕集容量的功能低共熔溶剂是一个有前景的方向。

参考文献

- [1] Tlili A, Frogneux X, Blondiaux E, et al. Creating added value with a waste: Methylation of amines with CO₂ and H₂ [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53 (10): 2543-2545.
- [2] 黄宽. 基于离子液体或多孔碳的酸性气体捕集介质的设计、合成及性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2015: 1-273.
- [3] 陈凤凤. 碱性功能化离子液体的设计合成及碳捕集研究 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2017: 1-78.

- [4] 郭高翔, 田瑞. 二氧化碳捕集技术研究进展 [J]. 云南化工, 2020, 47 (4): 22-23.
- [5] Kenarsari S D, Yang D, Jiang G, et al. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture [J]. Rsc Advances, 2013, 3 (45): 22739-22773.
- [6] Chen H, Tsai T-C, Tan C-S. CO₂ capture using amino acid sodium salt mixed with alkanolamines [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 79: 127-133.
- [7] Cui G, Zhao N, Wang J, et al. Computer-assisted design of imidazolate-based ionic liquids for improving sulfur dioxide capture, carbon dioxide capture, and sulfur dioxide/carbon dioxide selectivity [J]. Chemistry-an Asian Journal, 2017, 12 (21): 2863-2872.
- [8] Huang Y, Cui G, Wang H, et al. Tuning ionic liquids with imide-based anions for highly efficient CO₂ capture through enhanced cooperations [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 28: 299-305.
- [9] 崔国凯, 吕书贞, 王键吉. 功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用 [J]. 化工学报, 2020, 71 (1): 16-25.
- [10] 许映杰, 舒荷刚, 刘佳佳, 等. 金属配位 (螯合) 型离子液体在二氧化碳吸收和转化中的研究进展 [J]. 科学通报, 2021, 66 (7): 728-738.
- [11] Huang Y, Cui G, Zhao Y, et al. Reply to the correspondence on " preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO₂ by ionic liquids " [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2019, 58 (2): 386-389.
- [12] 崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 等. 离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展 [J]. 科学通报, 2016, 61 (22): 3115-3128.
- [13] 曹领帝, 曾少娟, 张香平, 等. 离子液体吸收分离硫化氢进展 [J]. 化工学报, 2015, 66 (S1): 1-9.
- [14] 刘佳佳, 付雪, 许映杰. 离子液体吸收分离一氧化碳的研究进展 [J]. 化工学报, 2020, 71 (1): 138-147.
- [15] 曾少娟, 尚大伟, 余敏, 等. 离子液体在氨气分离回收中的应用及展望 [J]. 化工学报, 2019, 70 (3): 791-800.
- [16] 陈亚举, 任清刚, 周贤太, 等. 多孔有机聚合物催化二氧化碳合成环状碳酸酯研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40 (7): 3564-3583.
- [17] 倪清, 来锦波, 彭东岳, 等. 离子液体萃取分离烃类化合物的研究进展 [J/OL]. 化工进展: 1-11 [2021-11-05]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0517>.
- [18] Hansen B B, Spittle S, Chen B, et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications [J]. Chemical Reviews, 2021, 121 (3): 1232-1285.
- [19] 谷彦雪. 疏水功能化低共熔溶剂用于吸收烟气中 CO₂ 的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020: 1-61.
- [20] 徐鑫. 低共熔溶剂和低共熔溶剂+水体系在 CO₂ 吸收中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020: 1-68.
- [21] Garcia G, Aparicio S, Ullah R, et al. Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications [J]. Energy & Fuels, 2015, 29 (4): 2616-2644.
- [22] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. Chemical Communications, 2003 (1): 70-71.
- [23] Liu Y, Dai Z, Zhang Z, et al. Ionic liquids/deep eutectic solvents for CO₂ capture: Reviewing and evaluating [J]. Green Energy & Environment, 2021, 6 (3): 314-328.
- [24] Cui G, Jiang K, Liu H, et al. Highly efficient CO removal by active cuprous - based ternary deep eutectic solvents [HDEEA] [Cl] + CuCl + EG [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 118985.
- [25] Jenkin G R T, Al-Bassam A Z M, Harris R C, et al. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals [J]. Minerals Engineering, 2016, 87: 18-24.
- [26] Zhang Q, Vigier K D O, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41 (21): 7108-7146.
- [27] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications [J]. Chemical Reviews, 2014, 114 (21): 11060-11082.
- [28] Zhang Y, Ji X, Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 97: 436-455.
- [29] Chen Y, Han X, Liu Z, et al. Capture of toxic gases by deep eutectic solvents [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8 (14): 5410-5430.
- [30] Li X, Hou M, Han B, et al. Solubility of CO₂ in a choline chloride+urea eutectic mixture [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008, 53 (2): 548-550.
- [31] Deng D, Jiang Y, Liu X, et al. Investigation of solubilities of carbon dioxide in five levulinic acid-based deep eutectic solvents and their thermodynamic properties [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016, 103: 212-217.
- [32] Siani G, Tiecco M, Di Profio P, et al. Physical absorption of CO₂ in betaine/carboxylic acid-based natural deep eutectic solvents [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 315: 113708.
- [33] Trivedi T J, Lee J H, Lee H J, et al. Deep eutectic solvents as attractive media for CO₂ capture [J]. Green Chemistry, 2016, 18 (9): 2834-2842.
- [34] Ren H, Lian S, Wang X, et al. Exploiting the hydrophilic role of natural deep eutectic solvents for greening CO₂ capture [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 193: 802-810.
- [35] Ghaedi H, Ayoub M, Sufian S, et al. CO₂ capture with the help of phosphonium - based deep eutectic solvents [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 243: 564-571.
- [36] Cui G, Lv M, Yang D. Efficient CO₂ absorption by azolide-based deep eutectic solvents [J]. Chemical Communications, 2019, 55 (10): 1426-1429.
- [37] Lee Y-Y, Penley D, Klemm A, et al. Deep eutectic solvent formed by imidazolium cyanopyrrolide and ethylene glycol for

- reactive CO₂ separations [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9 (3): 1090–1098.
- [38] Cao L, Huang J, Zhang X, et al. Imidazole tailored deep eutectic solvents for CO₂ capture enhanced by hydrogen bonds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (41): 27306–27316.
- [39] Qin H, Song Z, Cheng H, et al. Physical absorption of carbon dioxide in imidazole–PTSA based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 326: 115292.
- [40] Fu H, Hou Y, Sang H, et al. Carbon dioxide capture by new DBU–based DES: The relationship between ionicity and absorptive capacity [J]. *Aiche Journal*, 2021, 67 (7): e17338.
- [41] Jiang B, Ma J, Yang N, et al. Superbase/acylamido–based deep eutectic solvents for multiple–site efficient CO₂ absorption [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33 (8): 7569–7577.
- [42] Wang C, Luo H, Luo X, et al. Equimolar CO₂ capture by imidazolium–based ionic liquids and superbase systems [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12 (11): 2019–2023.
- [43] Wang, Congmin, Mahurin, et al. Reversible and robust CO₂ capture by equimolar task–specific ionic liquid – superbase mixtures [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12 (5): 870–874.
- [44] Leron R B, Caparanga A, Li M–H. Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at T=303.15–343.15 K and moderate pressures [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44 (6): 879–885.
- [45] Leron R B, Li M–H. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57: 131–136.
- [46] Leron R B, Li M–H. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride–ethylene glycol based deep eutectic solvent [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 551: 14–19.
- [47] Li G, Deng D, Chen Y, et al. Solubilities and thermodynamic properties of CO₂ in choline–chloride based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 75: 58–62.
- [48] Zubeir L F, Van Osch D J G P, Rocha M a A, et al. Carbon dioxide solubilities in decanoic acid–based hydrophobic deep eutectic solvents [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2018, 63 (4): 913–919.
- [49] 王少坤, 王兰云, 徐永亮, 等. 阴、阳离子影响离子液体溶解甲烷性能的研究进展 [J]. *环境工程*, 2016, 34 (2): 164–169.
- [50] Altamash T, Amhamed A, Aparicio S, et al. Effect of hydrogen bond donors and acceptors on CO₂ Absorption by deep eutectic solvents [J]. *Processes*, 2020, 8 (12): 1533.
- [51] Li X, Hou M, Zhang Z, et al. Absorption of CO₂ by ionic liquid/polyethylene glycol mixture and the thermodynamic parameters [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10 (8): 879–884.
- [52] Gu Y, Hou Y, Ren S, et al. Hydrophobic functional deep eutectic solvents used for efficient and reversible capture of CO₂ [J]. *Acs Omega*, 2020, 5 (12): 6809–6816.
- [53] Ahmad N, Lin X, Wang X, et al. Understanding the CO₂ capture performance by MDEA–based deep eutectics solvents with excellent cyclic capacity [J]. *Fuel*, 2021, 293: 120466.
- [54] Altamash T, Nasser M S, Elhamamah Y, et al. Gas solubility and rheological behavior study of betaine and alanine based natural deep eutectic solvents (NADES) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 286–295.
- [55] Wang J, Cheng H, Song Z, et al. Carbon dioxide solubility in phosphonium – based deep eutectic solvents: An experimental and molecular dynamics Study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (37): 17514–17523.
- [56] 周丹桂, 华一新. 离子液体对气体的溶解性研究进展 [J]. *化学工业与工程技术*, 2009, 30 (5): 34–39.
- [57] Sze L L, Pandey S, Ravula S, et al. Ternary deep eutectic solvents tasked for carbon dioxide capture [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2 (9): 2117–2123.
- [58] Bhawna, Pandey A, Pandey S. Superbase–added choline chloride–based deep eutectic solvents for CO₂ capture and sequestration [J]. *Chemistryselect*, 2017, 2 (35): 11422–11430.
- [59] Li F, Zeng S, Bai Y, et al. Efficient and reversible chemisorption of carbon dioxide with dianionic–functionalized ionic liquid–based solvents [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34 (7): 8526–8533.
- [60] Yan H, Zhao L, Bai Y, et al. Superbase ionic liquid–based deep eutectic solvents for improving CO₂ absorption [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (6): 2523–2530.
- [61] Fu H, Wang X, Sang H, et al. Highly efficient absorption of carbon dioxide by EG–assisted DBU–based deep eutectic solvents [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 43: 101372.