



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 一种交联型聚离子液体的合成及其对CO₂的变压吸收分离
作者: 操洁瑛, 李军, 王宏涛
收稿日期: 2018-03-29
网络首发日期: 2018-06-25
引用格式: 操洁瑛, 李军, 王宏涛. 一种交联型聚离子液体的合成及其对CO₂的变压吸收分离. 厦门大学学报(自然科学版).
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20180625.0851.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

一种交联型聚离子液体的合成及其对 CO₂ 的变压吸收分离

操洁瑛，李军，王宏涛^{✉1}

（厦门大学化学化工学院，福建 厦门 361005）

[✉]通信作者 wanght@xmu.edu.cn

摘要 近年，离子液体作为 CO₂ 的捕获剂已经得到广泛研究，而聚离子液体因其更好的 CO₂ 捕获及解吸能力更加受到重视。但目前聚离子液体仍存在对 CO₂ 的捕获量低且吸收解吸速率慢等亟待解决的难题。本研究采用交联剂并分别结合不同干燥方法（冷冻干燥、超临界 CO₂ 干燥、普通干燥）合成了一种新型交联型季铵盐类聚离子液体，采用高压石英弹簧法测定了该聚离子液体对 CO₂ 的捕获能力，并采用变压吸收法研究了其从高压合成气中吸收分离 CO₂ 的效果。研究表明，采用冷冻干燥法制得的聚离子液体相对结晶度低，具有较高的 CO₂ 捕获量，在 296.2 K、常压下对 CO₂ 的吸收量最高达 0.024 g/g，而在 5.0 MPa 下高达 0.127 g/g。在 296.2 K 下对 5.0 MPa 的高压合成气中主要成分 CO₂ 的变压吸收分离结果显示，该聚离子液体具有性能稳定、吸收-解吸速率快及对 CO₂ 选择性高等优点。

关键词 交联型聚离子液体；CO₂ 捕获；吸收-解吸；变压吸收

中图分类号 TQ 028.2

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201803062

Synthesis of a Crosslinked Polymeric Ionic Liquid and Pressure Swing Absorption for CO₂ Separation

CAO Jieying, LI Jun, WANG Hongtao[✉]

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Carbon dioxide (CO₂) capture has attracted extensive attention in recent years. Among the various capture media, polymeric ionic liquids (PILs) have caused concern for its better CO₂ absorption. However, the CO₂ absorption in PILs is still relatively low in the literature reported. In this work, a quaternary ammonium based crosslinked PIL was synthesized and dried by different drying methods. The high-pressure quartz spring method was employed to study the absorption of CO₂. Results showed that the absorption of the crosslinked PIL from freeze drying was 0.024 g/g at 296.2 K and 0.21 MPa, while it was up to 0.127 g/g at 296.2 K and 5.0 MPa, and the crosslinked PIL had low crystallinity. At this pressure and temperature, the pressure swing absorption process was implemented for separation of CO₂ from the high-pressure syngas system, revealing efficient separation of CO₂ from H₂/CO/CO₂. And the crosslinked PIL also showed its excellent stability and efficient absorption-desorption in the absorption-desorption cycle.

Key words crosslinked polymeric ionic liquid; CO₂ capture; absorption-desorption ; pressure swing absorption

现如今温室效应已成为全球一大环境问题，温室效应是由 CO₂ 为主的温室气体造成的。因此，碳捕获与贮存（CCS）成为近年来全球关注的重点。离子液体(ionic liquid, IL)是一种具有较大潜力的 CO₂ 捕获材料，具有蒸气压低、热稳定性高、CO₂ 捕获容量高等优点^[1]，引起研究者的极大兴趣。大多数离子液体捕获 CO₂ 是基于物理吸收机制，如 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim][PF₆])^[2]。然而，大量的热点研究过后，人们逐渐发现大多数离子液体对 CO₂ 的吸收捕获其障碍仍然明显：粘度高、流动性差等，这些极大地阻碍了其工业应用。

Tang 等^[3]研究发现聚离子液体(poly(ionic liquid), PIL)能有效地克服离子液体粘度高的缺点，聚离子液体对于 CO₂ 的吸收解吸是完全可逆的，且其对 CO₂ 的吸收能力、吸收和解吸速率均高于离子液体。Tang 等^[3]合成制备了聚（对-乙烯基苄基）三甲基四氟硼酸铵(P[VBTMA][BF₄])、聚（对-乙烯基

苄基)三甲基六氟磷酸铵(P[VB-TMA][PF₆])等季铵型阳离子聚离子液体,在常温常压下 2 h 内对 CO₂ 的最高捕获量可达 0.017 g/g。Yu 等^[4]研究发现交联型聚离子液体比线型聚离子液体有更高的 CO₂ 捕获能力,在相同的条件下,交联型聚离子液体的 CO₂ 吸收量是线型聚离子液体的 1.35 倍。Wilke 等^[5]以 3-(4-氯化苄基)-1-乙烯基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐离子液体为聚合单体,通过自由基聚合制备聚离子液体,再通过刻蚀处理,获得了介孔聚离子液体,CO₂ 捕获容量最高达到 0.021 g/g。

虽然对聚离子液体捕获 CO₂ 的研究很多,然而,目前文献报道的聚离子液体对 CO₂ 吸收量大多很低,甚至存在对其原因分析截然相反的争论,而可能的原因之一应在于聚离子液体形态或聚集态的差异对 CO₂ 吸收量高低产生影响,为此本研究将以不同干燥方法控制聚离子液体的形态或聚集态来揭示该差异问题,以提高聚离子液体对 CO₂ 的吸收量。

本研究以苄乙烯基三甲基氯化铵([VB-TMA][Cl])为单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂合成了一种新的交联型季铵盐类聚离子液体,研究考察采用不同的干燥方式(超临界 CO₂ 干燥、冷冻干燥和普通干燥)对聚离子液体形态或聚集态的影响,及其对 CO₂ 吸收量的影响,并利用变压吸收分离装置^[6]检验其从高压合成气(H₂/CO/CO₂)中吸收分离 CO₂ 的效果,同时考察了原料中单体与交联剂的质量比对其吸收 CO₂ 的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

正丙醇和无水乙醇(纯度≥99.7%,国药集团化学试剂有限公司),[VB-TMA][Cl](纯度 99%,上海泰坦科技有限公司),EGDMA(纯度 97%,萨恩化学技术有限公司),偶氮二异丁腈(AIBN,纯度 99%,天津市光复精细化工研究所),N₂、CO₂、Ar(纯度 99.9%,厦门林德气体),CO、H₂(纯度 99.9%,福州新航工业气体)。

1.2 仪器

上海爱朗仪器有限公司的 FDU-1200 冷冻干燥机, Thermo Nicolet 的 Avatar 380 型红外光谱仪(KBr 压片法,测定波数范围 4000~400 cm⁻¹),日本日立公司的 Hitachi S-4800 型能谱仪,美国麦克 MicroMeritic 仪器公司的 ASAP2020 全自动物理吸附仪,日本 Rigaku 公司 Ultima IV 的 XRD 仪,NETZSCH 公司 204 HP 型差示扫描量热仪 DSC(10 mg 左右样品以 10 °C/min 升温至 350 °C)。

1.3 聚离子液体的合成方法和表征

将一定量的[VB-TMA][Cl]和 AIBN 加入圆底烧瓶,以定量去离子水和丙醇作溶剂,再加入不同比例交联剂 EGDMA,在 N₂ 保护下 60 °C 反应 24 h 后形成大块凝胶产物,如图 1 所示;待上述反应降至室温,用无水乙醇洗涤大块的凝胶产物,以除去未完全交联的离子液体单体和共聚反应所用的 AIBN,得到产物 EGDMA-crosslinked-P[VB-TMA][Cl],简记为 EDMA-clPBACl。然后分别进行冷冻干燥(freeze drying, FD)、超临界 CO₂ 干燥(supercritical CO₂ drying, SCD)和普通干燥(ambient drying, AD),3 种干燥方式得到的样品分别记为 EDMA-clPBACl-FD, EDMA-clPBACl-SCD 和 EDMA-clPBACl-AD。

实验过程中加入的离子液单体与交联剂质量比分别为 5:1、10:1、15:1 和 20:1,即交联剂所占质量比分别为 1/6、1/11、1/16 和 1/21。实验结果发现,当加入的离子液单体与交联剂质量比为 20:1 时反应不能形成凝胶,最后只得到其他三种质量比的产物。分别采用红外光谱仪、X 射线能谱仪、全自动物理吸附仪、X 射线衍射仪和差示扫描量热仪对产物的结构、晶型和热稳定性进行表征。

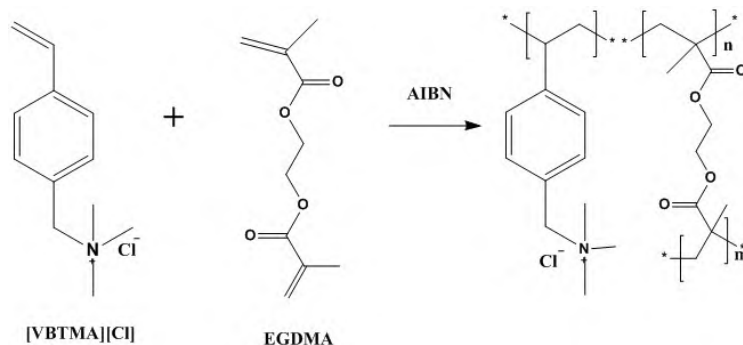


图 1. 聚离子液体 EDMA-clPBACl 的合成
Fig.1. Synthesis of EDMA-clPBACl

1.4 CO₂ 吸收量的测定实验

采用高压石英弹簧法测定合成的聚离子液体对 CO₂ 的吸收量（实验装置同文献[7]）。该装置主要包括 4 个部分：进气系统、高压相平衡系统、抽真空系统和观察系统，其中装置的核心部分是容积为 150 mL、釜腔内直径为 2.5 cm 的自制高压可视釜。通过实验得到 CO₂ 在特定温度下物料篮在真空和不同压力下的位置，可获得 CO₂ 在聚离子液体中的吸收量。

在充入 CO₂ 并达到平衡时，CO₂ 的吸收量按下式计算：

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = \rho (V_{\text{basket}} + V_{\text{spring}} + V_{\text{sample}}) + k/g \cdot \Delta x \quad (1)$$

这里的 ρ 是 CO₂ 的即时密度， $(V_{\text{basket}} + V_{\text{spring}})$ 是校正后的弹簧和篮子体积， V_{sample} 是某一温度常压下聚离子液体的体积， k 是弹簧的弹性系数， Δx 是真空时的物料篮高度与目标时刻的物料篮高度差。

1.5 CO₂ 的变压吸收分离实验

为了考察上述合成的聚离子液体对高压合成气中 CO₂ 的吸收分离性能，研究采用与课题组前期工作相同的变压吸收分离装置^[6]。该装置主要由分离系统（包括气体混合釜和吸收柱（5 mm (I.D.) × 20 cm））以及色谱分析系统两个部分组成。实验时，将约 0.9 g 的上述合成的聚离子液体样品磨成一定粒度（约 82 μm）粉体紧实填充到吸收柱中，在吸收柱中充入 Ar 作为前置载气；配制一定组成的 H₂、CO 和 CO₂ 混合气体（(5 ± 0.5) MPa）；流量计控制出口气流量 2 mL/min(常温常压)，开始分离操作，出口处接气体收集袋回收被分离的气体。在实验初始阶段，出气口为 Ar，待观察到 H₂、CO 透出时，每隔 6 min 左右取一个样，通过气相色谱的电脑端读出其峰面积。当 CO₂ 接近达到吸收饱和时，CO₂ 的浓度开始明显提高，随即关闭进气阀，开始进行降压解吸，直到柱内压力恢复常压，CO₂ 完全释放后停止操作。本实验中对气体组成的分析采用内标标准曲线法。

2 结果与讨论

2.1 聚离子液体的表征

图 2 为合成的聚离子液体的红外谱图，可以看出，3 种不同质量比下合成的聚离子液体的吸收峰的强度和位置基本没有发生变化。其中，吸收带波数为 2 800~3 000 cm⁻¹ 和 1 450~1 600 cm⁻¹ 的是阳离子 [VBTMA]，1 510 cm⁻¹ 对应的是苯环上的 C-C 吸收峰，交联剂 EGDMA 的吸收波数为 3 435 cm⁻¹ 和 1 660 cm⁻¹，1 725 cm⁻¹ 为 EGDMA 中羰基特征吸收峰，Cl⁻ 的吸收带在 500~838 cm⁻¹ 之间。上述可基本断定所合成的聚离子液体。

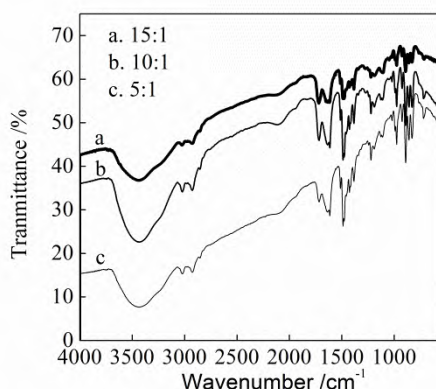


图2. 聚离子液体 EDMA-clPBACl 的红外光谱图
Fig.2. The IR spectra of EDMA-clPBACl

图 3 所示为聚离子液体 EDMA-clPBACl 的 X 射线能谱图 (DES)。图中结果显示除去 H 原子 C、N、O 和 Cl 的原子百分比分别为 76.6%，3.27%，15.77%和 4.35%，而 EDMA-clPBACl 的分子式 (除去 H 原子) 为 $(C_{22}O_4NCl)_n$ ，其原子分数理论值分别为 78.57%，3.57%，14.29%和 3.57%。实验测试结果与理论值基本相同，可基本断定所合成的聚离子液体。

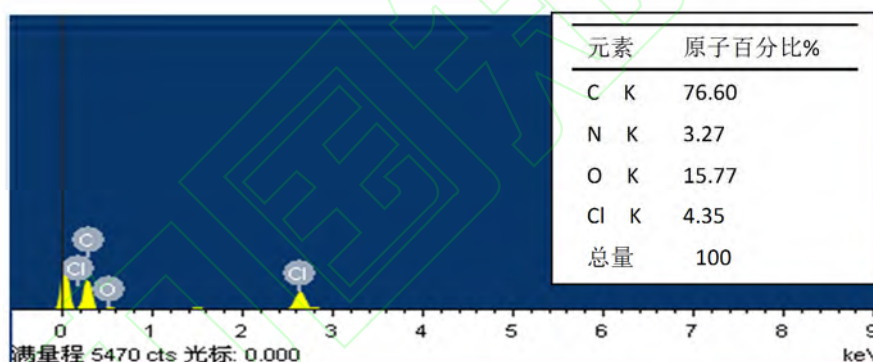


图3. 聚离子液体 EDMA-clPBACl 的 X 射线能谱图
Fig.3. The EDS spectra of EDMA-clPBACl

表 1 所示为加入不同质量比例交联剂冷冻干燥制备的 EDMA-clPBACl 的 N_2 吸脱附分析结果。从表中可以看出，随着加入交联剂量的减少，聚离子液体的比表面积增大，平均孔径先减小后增大；3 种不同比例交联剂的聚离子液体的孔容相差不大。

表1 交联剂加入比例对EDMA-clPBACl孔结构的影响

Tab. 1 The effect of different proportional crosslinking agents on pore structure for EDMA-clPBACl

实验序号	交联剂比例	BET 比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
1	1/6	6.15	0.007	3.45
2	1/11	16.32	0.029	2.03
3	1/16	24.65	0.011	4.96

图 4 所示为不同干燥方式得到的 EDMA-clPBACl 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图，从图中可以看出，除了在 $2\theta=21.5^\circ$ 位置有一个宽峰外，再没有其它尖的衍射峰，表明 3 种干燥方式所得的聚离子液体可能是无定形态。

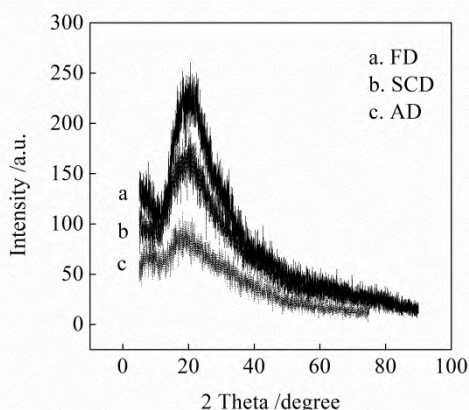


图 4. 聚离子液体 EDMA-clPBACl 的 XRD 谱图
Fig.4. XRD spectra of EDMA-clPBACl

结晶度是表征聚合物性质的重要参数之一，聚合物的结晶度关系到其物理性能和机械性能。一般材料结晶度愈大，晶区范围愈大，其强度、硬度、刚度愈高，密度愈大。据相关文献报道，非晶态的聚离子液体比晶态聚离子液体对 CO₂ 捕获量更大^[8]，因此，准确测定和描述高分子材料的结晶度就显得尤为重要。目前测定结晶度的方法主要有：XRD、差示扫描量热仪测定法(DSC) 和红外测定法(IR) 等，但是 XRD 法只能从宏观上考察物质的晶态，鉴于图 4 的 XRD 结果并不能得到具体的结晶度结果，因此本研究利用 DSC 法测定了 EDMA-clPBACl 的结晶度，其结果如图 5 所示，EDMA-clPBACl-FD, EDMA-clPBACl-SCD 和 EDMA-clPBACl-AD 的熔融热分别为 110.7, 128.4 和 217.3 J/g，并显示了良好的热稳定性。

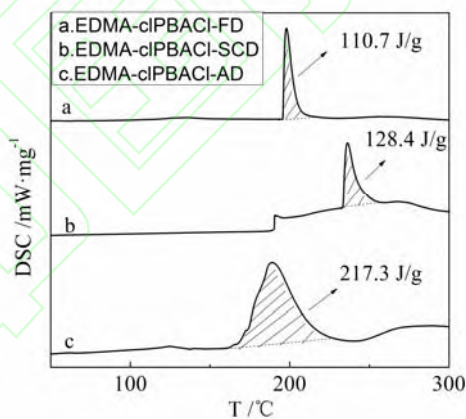


图 5. 不同干燥方式得到的 EDMA-clPBACl 的 DSC 谱图
Fig 5. The DSC spectra of EDMA-clPBACl by different drying methods

依据 DSC 法测定结果按下式可以计算出 3 种干燥方式所得的聚离子液体的结晶度：

$$X_{cd} = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \tag{2}$$

式中： ΔH_m 、 ΔH_m^0 分别为试样的熔融热和完全结晶试样的熔融热^[9]，即同一种物质完全结晶的熔融热一定，其结晶度与其对应试样的熔融热大小成正比关系。因无法获取 EDMA-clPBACl 完全结晶时的熔融热数据，因此本研究定义相对结晶度为：

$$X_{cdr} = \Delta H_{mi} / \Delta H_{mmax} \tag{3}$$

由式（3）可以得到 3 种聚离子液体 EDMA-clPBACl-AD、EDMA-clPBACl-SCD 和 EDMA-clPBACl-FD 的相对结晶度大小分别为 1.00, 0.59 和 0.51。

2.2 交联剂用量和干燥方式对 CO₂ 吸收量的影响

EDMA-cIPBACl-FD 对 CO₂ 的吸收量结果如图 6 所示。在所考察范围内 (296.2 K、0~5.0 MPa), CO₂ 的吸收量变化趋势表现为: 随着压力上升 CO₂ 吸收量增加; 当加入单体与交联剂质量比为 15:1 时 CO₂ 吸收量最高, 单体与交联剂质量比为 5:1 时 CO₂ 吸收量最低。这可能是因为当交联剂加入过多时, 聚合生成较多的 EGDMA 链, 导致单体和交联剂反应不均匀, 产物会团聚, 不利于保护其孔道结构, 因此 CO₂ 吸收量降低。

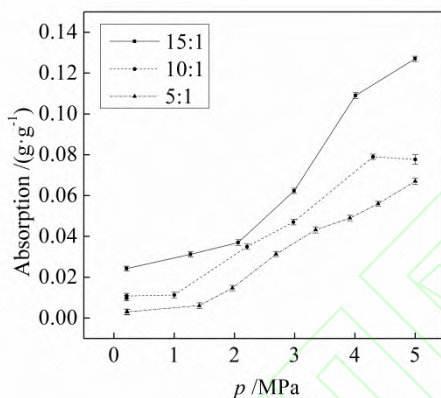


图 6. 交联剂用量对聚离子液体吸收 CO₂ 的影响
Fig. 6. The effect of different proportional crosslinking agents on CO₂ absorption

离子液体单体与交联剂质量比为 15:1 时不同干燥方式得到的聚离子液体对 CO₂ 的吸收量, 结果如图 7 所示, 可以看出, 随着压力增大, EDMA-cIPBACl-SCD 和 EDMA-cIPBACl-FD 对 CO₂ 的吸收量明显增大, 而 EDMA-cIPBACl-AD 对 CO₂ 的吸收量则基本不变; 常压下 3 种干燥方式得到的聚离子液体对 CO₂ 的吸收量相差不大 (最高为 0.024 g/g), 在大于 3.5 MPa 后, EDMA-cIPBACl-FD 对 CO₂ 的吸收量明显大于 EDMA-cIPBACl-SCD 和 EDMA-cIPBACl-AD。

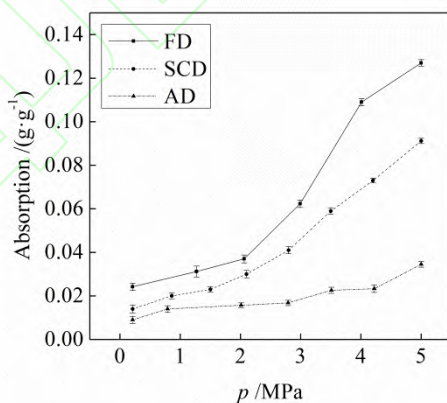


图 7. 干燥方式对 CO₂ 吸收量的影响
Fig. 7. The effect of different drying methods on CO₂ absorption

2.3 温度和含水量对 CO₂ 吸收量的影响

图 8 为 EDMA-cIPBACl-FD 在 0~5.0 MPa 下采用不同温度测定的 CO₂ 吸收量结果。从图中可以看出, 当压力相同时, 随着温度的升高, CO₂ 吸收量下降。

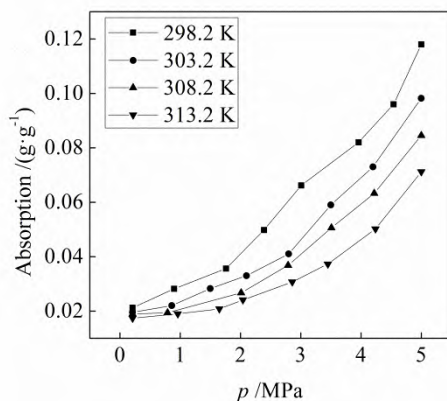


图8 温度对 CO₂ 吸收量的影响
Fig.8 The effect of temperature on CO₂ absorption

本研究考察了 EDMA-clPBACI-FD 含水量对 EDMA-clPBACI-FD 吸收 CO₂ 的影响, 结果如图 9 所示, 可以看出, 当含水量不超过 10% 时, EDMA-clPBACI-FD 对 CO₂ 吸收量差异不大, 即含水量 ($\leq 10\%$) 对 EDMA-clPBACI-FD 吸收 CO₂ 影响较小。

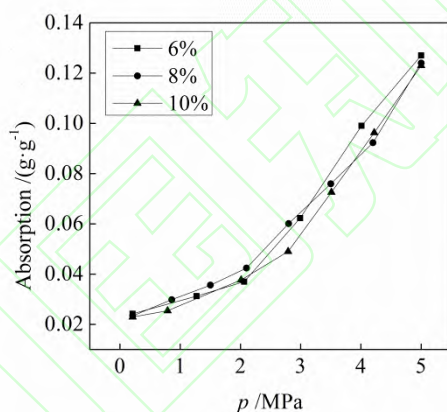


图9 含水量对 CO₂ 吸收量的影响
Fig.9 The effect of water content on CO₂ absorption

图 10 为不同干燥方式得到的聚离子液体形貌图。对比 EDMA-clPBACI-AD, EDMA-clPBACI-SCD 和 EDMA-clPBACI-FD 呈疏松多孔状, 表面分散良好, 没有明显团聚。通过高压石英弹簧法测定得到: EDMA-clPBACI-AD、EDMA-clPBACI-SCD 和 EDMA-clPBACI-FD 的密度分别为 1.89, 0.57 和 0.42 g/cm³, 而图 5 测得的 EDMA-clPBACI-AD、EDMA-clPBACI-SCD 和 EDMA-clPBACI-FD 的相对结晶度大小分别为 1.00, 0.59 和 0.51, 因此符合材料结晶度随着密度增大而增大的这一理论关系。

由图 7 不同干燥方式得到的聚离子液体对 CO₂ 吸收量的结果分析表明, 干燥方式是影响聚离子液体对 CO₂ 吸收量大小的因素。综合分析上述对聚离子液体的相对结晶度测定、密度测定的结果, EDMA-clPBACI-FD 无论是相对结晶度 (0.51) 还是密度 (0.42 g/cm³) 都小于 EDMA-clPBACI-AD 和 EDMA-clPBACI-SCD, 但其对 CO₂ 的吸收量最大。从而可以得出结论: 干燥方式可以改变聚离子液体的相对结晶度和密度, 聚离子液体对 CO₂ 吸收量随着其相对结晶度和密度的减小而增大。因此本文进一步选用 EDMA-clPBACI-FD 进行变压吸收分离 CO₂/H₂/CO 的研究。

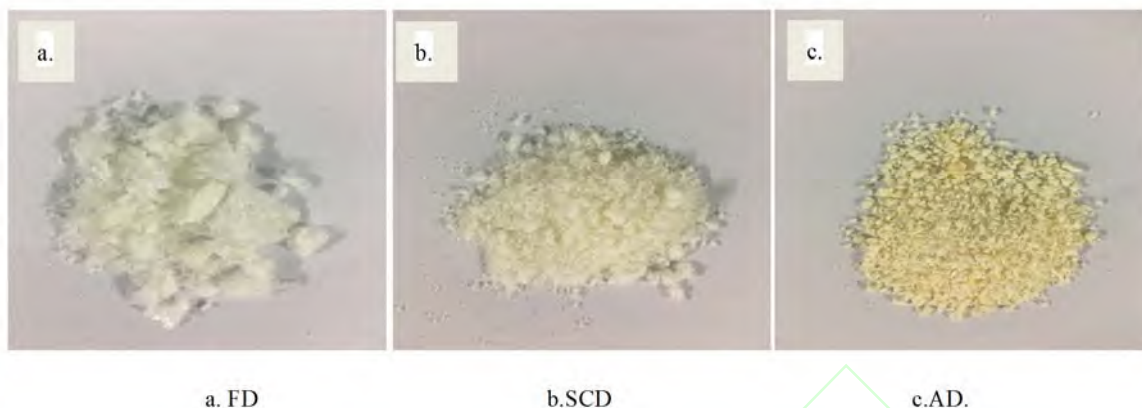


图 10 不同干燥方式得到的聚离子液体形貌图
Fig.10 The morphology of PILs by different drying methods

2.4 聚离子液体对 CO₂ 的选择性

为了进一步预测 EDMA-clPBACI-FD 作为 CO₂ 捕获材料的可行性, 实验考察了其对于 CO₂/H₂/CO 混合体系中 CO₂ 的选择性。在 296.2 K、5.0 MPa 条件下, EDMA-clPBACI-FD 对 CO₂、CO 和 H₂ 的吸收量分别为 0.127, 0.015 和 0 g/g, CO₂ 与 CO 吸收量之比即理想选择性为 8.5 (该选择性定义为相同温度压力下纯 CO₂ 和 CO 的吸收量之比, 实际是理想选择性^[50])。

2.5 CO₂ 的变压吸收循环和高压合成气中 CO₂ 变压吸收分离

图 11 为 CO₂ 在 EDMA-clPBACI-FD 中的吸收-解吸曲线。结果表明, 在吸收和解吸压力分别为 5.0 和 0.1 MPa、温度均为 296.2 K 条件下, EDMA-clPBACI-FD 经 50 min 半循环时间吸收 CO₂ 达到饱和; 降压至 0.1 MPa 后再经 40 min 半循环时间可将 CO₂ 从 EDMA-clPBACI-FD 中解吸完全。如图 11 所示 10 个变压吸收循环中, EDMA-clPBACI-FD 对 CO₂ 的吸收-解吸性能保持稳定, 吸收-解吸速度较快, 且 CO₂ 解吸完全, 因此, EDMA-clPBACI-FD 具备捕获 CO₂ 的潜能。

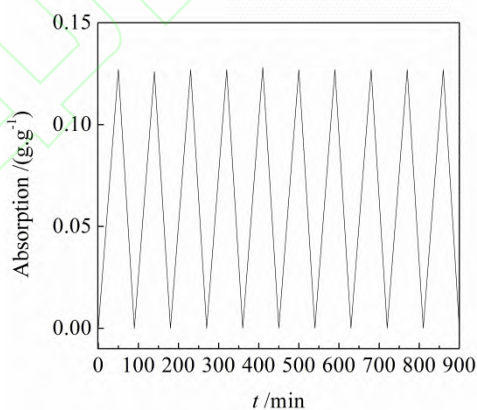


图 11. CO₂ 在 EDMA-clPBACI-FD 中的吸收-解吸曲线
Fig.11. CO₂ absorption-desorption cycles with EDMA-clPBACI-FD

EDMA-clPBACI-FD 对总压为 5.0 MPa、296.2 K 下的高压合成气 (H₂/CO/CO₂) 中 CO₂ 的分离效果如图 12 所示, 高压合成气原料中 H₂、CO 和 CO₂ 的体积分数分别为 37.0%、44.0%和 19.0%。

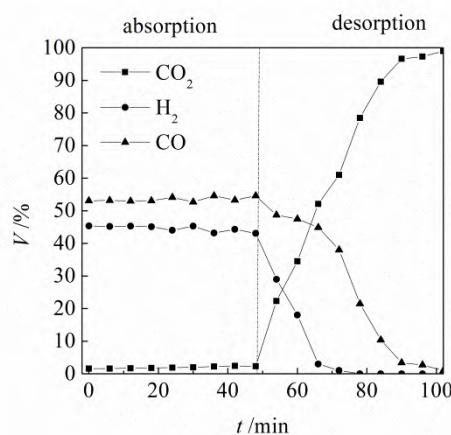


图 12 296.2 K 下变压吸收分离 H₂/CO/CO₂ 效果
Fig.12 Results of separation of CO₂ from the ternary mixtures of H₂, CO and CO₂ at 296.2 K

图 12 为在吸收柱出口测得的高压合成气各组分浓度随时间的变化情况，从图 12 中可以看出，在高压吸收阶段 CO₂ 选择性被 EDMA-cIPBACl-FD 吸收，CO₂ 浓度极大地下降，从 19.0% 降至 2.4%，而 H₂ 和 CO 浓度均上升，分别从 37.0% 和 44.0% 升至 44.3% 和 53.3%，吸收柱出口 CO₂ 体积分数始终远低于 H₂ 和 CO。约 50 min 后，当 CO₂ 吸收接近达到饱和时，CO₂ 开始明显透出。然后关闭进气阀，进行降压解吸操作，从图中可以看出，吸收柱出口 CO₂ 浓度逐渐升高，柱中残余 H₂ 和 CO 排出的浓度降低，最终解吸出的 CO₂ 浓度可以达到 100%（该过程可为实际解吸过程的设计提供参考）。

3 结 论

本研究由季铵盐类离子液体([VBTMA][Cl])与交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)通过自由基聚合反应，合成了季铵盐类高度交联的聚离子液体 EDMA-cIPBACl，并分别采用冷冻干燥(FD)、超临界 CO₂ 干燥(SCD)和普通干燥(AD)对其处理，系统地考察了交联剂用量和干燥方式对聚离子液体捕获 CO₂ 的影响，并利用变压吸收装置检测该聚离子液体对高压合成气中 CO₂ 的吸收分离效果。归纳得出如下研究结论：

在所考察范围内，交联剂加入量越少，所得聚离子液体对 CO₂ 吸收量越大；干燥方式可以改变聚离子液体的相对结晶度和密度，聚离子液体对 CO₂ 吸收量随着其相对结晶度和密度的减小而增大；冷冻干燥制备的聚离子液体对高压合成气中的 CO₂ 的吸收分离选择性好，且吸收、解吸速率快，性能稳定；XRD 只能从宏观上判断而不能从微观上确定聚离子液体材料的结晶与否，而 DSC 则可以给出材料的结晶度大小信息，这将为今后设计高效 CO₂ 捕获的聚离子液体提供思路。

参考文献:

- [1] MC C N, MAEDER M, ATTALLA M. Simulation of enthalpy and capacity of CO₂ absorption by aqueous amine systems [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(6): 2002-2009.
- [2] KAMPS A P S, TUMA D, XIA J Z, et al. Solubility of CO₂ in the ionic liquid bmim PF₆[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2003, 48(3): 746-749.
- [3] TANG J B, SHEN Y Q, RADOSZ M. Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(20): 9113-9118.
- [4] YU G R, LI Q Z, LI N, et al. Synthesis of new crosslinked porous ammonium based poly(ionic liquid) and application in CO₂ adsorption[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 32(18): 59-64.
- [5] WILKE A, YUAN J Y, ANTOIETTI M. Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly(ionic liquid) [J]. Macro Letters, 2012, 1(12): 1028-1031.
- [6] NKINAHAMIRA F, SU T Z, XIE Y Q, et al. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326(15): 831-838.
- [7] Gong, Y N, Wang H T, Chen Y F, et al. A high-pressure quartz spring method for measuring solubility and diffusivity of CO₂ in ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3926-3932.
- [8] Supasitmongkol S, and Styring P. High CO₂ solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium-based poly(ionic liquid) [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(12): 1961.
- [9] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 78290.