

COSMO-RS 方法筛选离子液体用于气体捕集分离研究进展

焦梦青¹, 张瑞雪¹, 齐乐天², 赵楠^{1*}

1. 河北地质大学河北省高校生态环境地质应用技术研发中心, 石家庄 050031

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250300

摘要 离子液体(ionic liquids, ILs)具有许多独特的理化性质,可作为传统有机溶剂吸收分离气体的优良替代物。预测型分子热力学模型,真实溶剂似导体屏蔽模型(conductor-like screening model for real solvents, COSMO-RS)能够有效模拟“气体+离子液体”体系,预测气体在离子液体中的溶解度及选择性。介绍了 COSMO-RS 模型中重要的理论参数,阐释了 COSMO-RS 模型计算离子液体性质时的类三元体系,总结了 COSMO-RS 方法模拟离子液体吸收分离 CO₂、SO₂、芳香族 VOCs(volatile organic compounds)、脂肪族 VOCs、水蒸气等气体的研究进展,讨论了 COSMO-RS 模型针对离子液体体系的校正和优化,展望了 COSMO-RS 模型筛选离子液体用于气体捕集和分离的未来研究方向。

关键词 离子液体;气体;COSMO-RS;吸收;分离

在传统的吸收分离过程中,有机溶剂作为分离助剂,往往伴随着二次污染等缺点。近年来,离子液体作为一种新兴的“绿色溶剂”,具有一些独特的理化性质,如结构可设计性、不易挥发、稳定性高、不易燃烧等,被认为是传统有机溶剂的替代材料。在众多研究领域中,应用离子液体捕集分离气体的研究方向受到广泛关注。由于离子液体结构的可设计性,其种类数量多达 10¹⁸ 种^[1]。通过实验逐一测量、筛选合适试剂的工作量大、成本高,恐难快速

确定用于高效吸收分离不同气体的离子液体种类。借助预测型分子热力学模型对用于捕集分离气体的离子液体进行筛选是行之有效的理论方法。常用的预测型分子热力学模型主要有 UNIFAC(universal functional activity coefficient)模型和 COSMO-RS 模型^[2]。COSMO-RS 模型与 UNIFAC 基团贡献模型相比,所需参数少,并且参数不完全依赖实验数据拟合,因此,在缺少实验数据的情况下尤为适用。

收稿日期:2023-02-27;修回日期:2023-07-28

基金项目:河北省高校生态环境地质应用技术研发中心开放基金项目(JSYF-202205);国家自然科学基金青年科学基金项目(22108134)

作者简介:焦梦青,硕士研究生,研究方向为资源与环境,电子信箱:279276750@qq.com;赵楠(通信作者),副研究员,研究方向为离子液体构效关系,电子信箱:zhaonan_63@163.com

引用格式:焦梦青,张瑞雪,齐乐天,等. COSMO-RS 方法筛选离子液体用于气体捕集分离研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(4): 31-39; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.04.003

1 COSMO-RS 模型应用于离子液体体系

真实溶剂似导体屏蔽模型是由 Klamt 等^[3-4]提出的一种基于量子化学来计算分子表面间相互作用的预测型热力学方法。其中, COSMO-RS 的量子化学计算是在连续介质溶剂化模式 COSMO 理论的基础上^[5-6], 把流体看成是紧密压缩、理想屏蔽的分子体系, 且所有分子表面紧密相连。模型中将连续介质的介电常数设为无穷大(理想导体), 这样可以将屏蔽电荷限制在界面上, 从而使分子和溶剂间没有电场, 导体内没有电荷^[7]。它使用局域组成的概念, 将分子分解成表面积大小相等的片段, 分子间相互作用的概念建立在表面片段相互作用的基础上^[8], 从而可以计算纯组分和混合物的化学势。用相互接触的片段对的净屏蔽电荷密度 σ 和 σ' 来计量两片段在真实体系和理想体系中的能量差别 $E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma')$; 当有强极性化合物(如水)存在时, 还应考虑氢键的作用 E_{HB} ; 除了考虑 E_{misfit} 和 E_{HB} 的作用外, COSMO-RS 模型还考虑了表面片段间的范德华能 E_{vdw} 。

应用 COSMO-RS 方法计算混合物的真实行为, 总体分为 2 部分工作: 首先, 通过 COSMO 计算在电解质中溶质的全部能量和分子表面屏蔽电荷密度 (σ -profile), 得到相关的 COSMO 文件 (.cosmo); 然后, 运用 COSMOtherm 软件计算纯物质或者混合物的热力学性质(如溶解度、活度系数、相平衡等)^[9-10]。具体计算流程如图 1 所示。

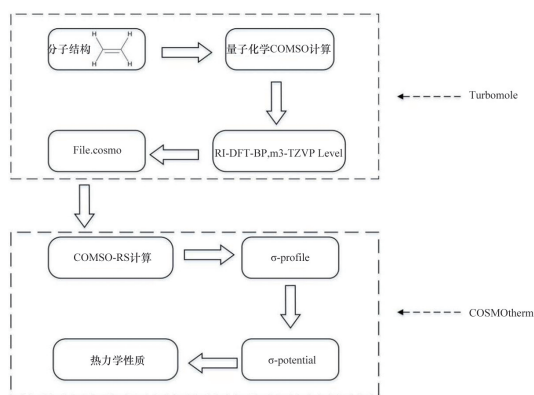


图 1 COSMO-RS 模型计算热力学性质流程

对于阴阳离子比例为 1:1 的离子液体吸收单一气体时, 可以将离子液体拆分为阴阳离子, 把(气体+离子液体)混合物看作一个类三元体系: 阳离子、阴离子和气体^[11]。对于离子液体有

$$n_{\text{IL}} = n_{\text{anion}} = n_{\text{cation}} \quad (1)$$

式中, n_{IL} 表示离子液体物质的量, n_{anion} 表示阴离子物质的量, n_{cation} 表示阳离子物质的量。

在这个类三元体系中, 气体 i 的溶解度计算为

$$x_i^{\text{term}} = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{cation}} + n_{\text{anion}}} \quad (2)$$

式中, x_i^{term} 表示气体在类三元体系中溶解的物质的量分数, n_i 表示气体在离子液体中溶解的物质的量。

实验测量溶解度时, 由于看作是常规的二元体系, 气体的溶解度为

$$x_i^{\text{bin}} = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{IL}}} \quad (3)$$

式中, x_i^{bin} 表示气体在二元体系中溶解的物质的量分数。

结合式(1)~(3), 可得到 x_i^{term} 和 x_i^{bin} 之间的关系为

$$x_i^{\text{bin}} = \frac{2 \cdot x_i^{\text{term}}}{1 + x_i^{\text{term}}} \quad (4)$$

气体溶质 i 在二元体系(IL+气体)中的活度系数 γ_i^{bin} 和在类三元体系(阳离子+阴离子+气体)中的活度系数 γ_i^{term} 关系为

$$x_i^{\text{bin}} \gamma_i^{\text{bin}} = x_i^{\text{term}} \gamma_i^{\text{term}} = \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad (5)$$

式中, p_i, p_i° 分别表示气相压力和气体的饱和蒸汽压。

对于含有特定单一气体溶质 i 的体系, p_i, p_i° 的比值为一定值, 与该体系采用二元体系还是类三元体系表示无关。

联立式(4)和(5)得

$$(x_i^{\text{term}} + x_{\text{ion}}^{\text{term}}) \gamma_i^{\text{term}} = \gamma_i^{\text{bin}} \quad (6)$$

式中, $x_{\text{ion}}^{\text{term}}$ 表示阴、阳离子在类三元体系中的物质的量分数。

对于无限稀释条件下的活度系数则近似得到

$$\frac{1}{2} \gamma_i^{\text{term}} = \gamma_i^{\text{bin}} \quad (7)$$

气体在离子液体中的亨利常数计算为

$$H_i = p_i^o \gamma_i^{\text{bin}} = \frac{1}{2} p_i^o \gamma_i^{\text{term}} = \frac{1}{2} H_i^{\text{COSMO-RS}} \quad (8)$$

2 COSMO-RS 方法模拟(气体+离子液体)体系

2.1 CO₂的吸收分离

CO₂可以大量溶于离子液体中,且体积膨胀率很小,反之离子液体却几乎不溶于CO₂相中,这为CO₂的固定吸收提供了新的途径。张晓春^[12]分别用不同的量子化学方法(Turbomole和Gaussian 03)计算了([BMIM][PF₆]+CO₂)(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐+二氧化碳)体系各组分的 σ -profile,然后通过COSMOtherm软件预测CO₂在[BMIM][PF₆]中的亨利常数。计算结果表明,用Turbomole计算的 σ -profile预测的溶解度偏差要小于Gaussian 03计算的 σ -profile预测的溶解度,并且常温下的预测结果较高温下的结果偏差更小。Manan等^[13]预测了包括CO₂在内的15种气体在27种离子液体中的溶解度,计算结果表明,COSMO-RS的预测值与实验值定性一致,平均相对误差约为36.9%。冯堃^[14]利用COSMOtherm软件计算离子液体化学吸收CO₂时化

学反应在溶液中的标准吉布斯自由能 $\Delta G_r^{\text{solution}}$,以此半定量判定离子液体吸收CO₂容量。

Zhao等^[15]发现高吸收能力并不意味着高选择能力,例如[P₄₄₄₁₄][B(CN)₄](十四烷基三丁基磷四氰基硼酸)对CO₂和CH₄均具有较强的吸收能力,亨利系数分别为20.46和70.03 bar,然而其对CO₂和CH₄的分离选择性仅为3.57。基于上述考虑,Zhao等^[15]采用吸收分离指数(ASI)筛选具有较高吸收CO₂和分离CO₂/CH₄综合能力的离子液体,计算式为

$$ASI = \frac{H_{\text{CH}_4}}{H_{\text{CO}_2}} \times \frac{1}{H_{\text{CO}_2}} = \frac{H_{\text{CH}_4}}{H_{\text{CO}_2}^2} \quad (9)$$

Su等^[16]基于COSMO-RS模型研究了5种季胺盐离子液体对于CO₂的溶解度及其选择性。计算结果表明,CO₂的溶解度随着烷基链增长而增大;当烷基链上碳原子总数相同时,溶解度相近,拥有更高对称性烷基链的季胺盐离子液体吸收的CO₂更多。但是,烷基链长度对于CO₂分别在CO和H₂中的选择性具有相反的影响,并且烷基链对称性对于选择性的影响非常微弱。Foorginezhad等^[17]采用COSMOthermX19软件模拟了2021—2022年报道的用于吸收CO₂的离子液体的溶解度、选择性、黏度,以及过剩焓性质,综合评价筛选出10种物理基离子液体和10种化学基离子液体(图2)。

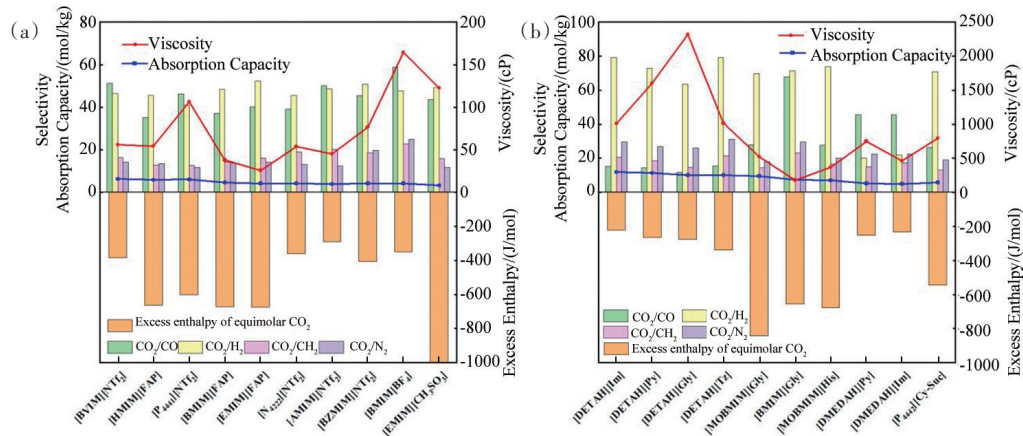


图2 最适宜捕集CO₂的(a)物理基离子液体和(b)化学基离子液体

2.2 硫化物的吸收分离

大气中SO₂大多来自烟道废气、汽车尾气等,

其中烟道废气排放的SO₂占比较高,因此脱除烟道气中SO₂是当务之急。现阶段常见的烟气脱硫方

法有氨水洗涤法、石灰/石灰石-石膏法等,但普遍具有二次污染、吸收剂用量大、操作不稳定等缺点。选择离子液体脱除 SO_2 能较好地减少这些不足。王卫^[18]采用 COSMO-RS 方法预测了 SO_2 在 11 种离子液体中的溶解度,发现预测值与实验值的趋势一致,但预测值比实验值偏低。Zhu 等^[19]通过 COSMO-RS 模型计算了三元混合体系 ($[\text{EMIM}][\text{SCN}] + [\text{EMIM}][\text{Cl}] + \text{SO}_2$) (1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸+1-乙基-3-甲基咪唑氯盐+二氧化硫) 的混合焓、自由体积和自由体积分数。研究表明,采用二元离子液体混合物作为吸收剂,即在 $[\text{EMIM}][\text{SCN}]$ 中添加 $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ 有利于提高溶剂孔隙率,增加 SO_2 溶解度。Santiago 等^[20]评估了 50 种生物相容性离子液体吸收 H_2S 的能力,并与传统离子液体 $[\text{EMIM}][\text{C}_4\text{PO}_3]$ (1-乙基-3-甲基咪唑亚磷酸甲酯) 吸收 H_2S 进行了

对比。结果表明, $[\text{EMIM}][\text{C}_4\text{PO}_3]$ 吸收 H_2S 的能力略优于最好的生物相容性离子液体胆碱碳酸氢盐,但两者的亨利定律常数数值属于同一数量级。由于 Ramdin 等^[21]研究发现离子液体的分子摩尔质量 (M_{IL}) 对气体溶解度有重要影响, Taheri 等^[22]考虑到这一重要性质,在比较气体溶解度时,将摩尔分数为单位的亨利常数换算为摩尔浓度为单位的亨利常数(式(10))。并且在评估分离合成气 (H_2 、 CO) 中的 H_2S 时,重新定义了选择性评价指标(式(11)),以此筛选出对低温过程和高温过程均适用的吸收剂(图3)。

$$H_i^m = H_i \frac{M_{\text{IL}}}{1000} \quad (10)$$

$$ASI_{\text{H}_2\text{S}} = S_{\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2} \times S_{\text{H}_2\text{S}/\text{CO}} = \frac{H_{\text{H}_2}^m \times H_{\text{CO}}^m}{(H_{\text{H}_2\text{S}}^m)^2} \quad (11)$$

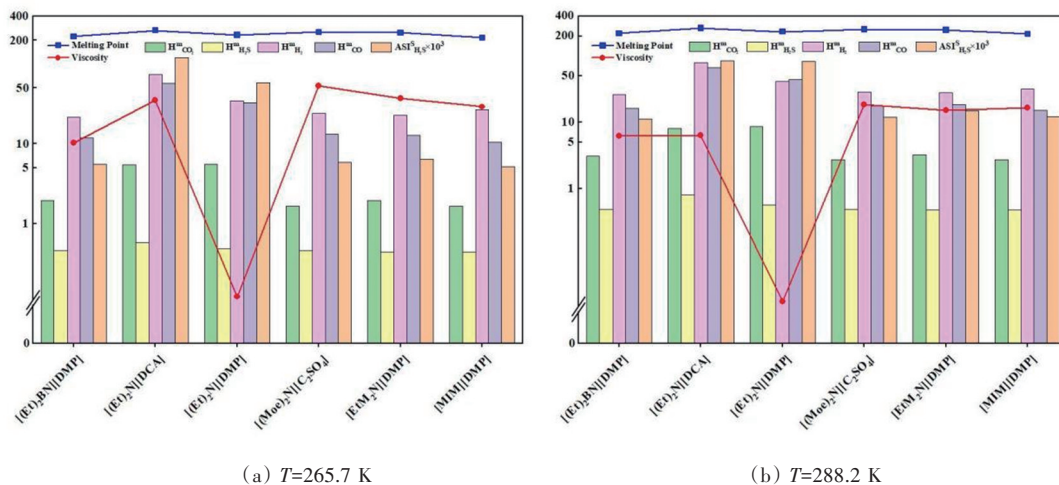


图3 低温过程(a)和高温过程均适宜捕集 H_2S 的离子液体(b)

2.3 低碳烃的吸收分离

刘向阳^[23]将 298.15 K 时 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 等 7 种气体在 7 种离子液体中溶解度的文献实验值与 COSMO-RS 计算值进行比较,对比结果显示计算值与实验值吻合良好。并进一步从 665 种离子液体中进行筛选,发现 $[\text{P}_{66614}][\text{TMPP}]$ (十四烷基三己基磷双(2,4,4-三甲基戊基膦酸盐)对这 7 种气体均有最高溶解度,是由于阴离子 $[\text{TMPP}]$ 与这 7 种气体有较强的相互作用。Liu 等^[24]通过 COSMO-RS 模拟发现 $[\text{P}_{8111}][\text{TMPP}]$ (辛基三甲基磷双(2,4,4-三甲基

戊基)膦酸盐)对于 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_3H_8 这 4 种气体也具有较好吸收性。上述研究结果表明,离子液体中具有相似膦基结构的阳离子对低碳烷烃溶解度的影响较小。Zhao 等^[25]验证 COSMO-RS 方法计算的 313.15 K 下乙炔、乙烯在 13 种离子液体中亨利常数与实验值之间的系统偏差,然后通过线性拟合方法优化 COSMO-RS 模型对(乙炔/乙烯+离子液体)体系的系统偏差,校正 COSMO-RS 计算的亨利系数。优化结果表明,乙烯、乙炔亨利常数的平均预测误差分别由 33.2%、74.6% 降为 23.1%、12.7%,

乙炔/乙烯分离选择性平均预测误差由 211% 降至 26.1%, 并且具有较大阳离子自由体积和阴离子氢键碱性的 $[P_{4444}][C_5COO]$ (四丁基磷己酸) 表现出最好的乙炔/乙烯分离吸收潜力。张依^[26]通过 COSMO-RS 方法计算在 308.1 K 下 364 种离子液体分别吸收 CH_4 、 C_2H_6 以及 C_3H_8 的亨利系数, 发现离子液体阳离子碳链上碳原子数越多, 低碳烷烃在其中的溶解度越大, 丙烷对甲烷的选择性也越高。

2.4 芳香族 VOCs 的吸收分离

Bedia 等^[27]通过 COSMO-RS 方法计算甲苯在不同离子液体中的亨利常数, 分析溶质-溶剂间相互作用, 发现长链咪唑鎓阳离子和四取代长链磷鎓或铵鎓阳离子提高了离子液体吸收甲苯的能力。甲苯的动态吸收实验进一步证实了这一发现, 从而表明 COSMO-RS 模型可用于定性和半定量预测气态甲苯在离子液体中的溶解度。Gonzalez-Mique 等^[28]采用 COSMO-RS 方法计算了苯、甲苯、苯酚等 14 种代表性 VOCs 在 135 种离子液体中的亨利常数, 并对混合物体系能量进行深入分析, 从而筛选吸收性较好的离子液体。慕明利^[29]通过 COSMO-RS 方法计算氯苯、邻二氯苯、 CO_2 在 289 种常见离子液体中的亨利常数, 筛选出对 C_6H_5Cl/CO_2 和 $C_6H_4Cl_2/CO_2$ 选择性均大于 1000 的离子液体 $[EMIM][BF_4]$ (1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)。李志勇^[30]从 285 种离子液体中筛选出 3 种对甲苯/氮气选择性大于 10000 的离子液体 $[EMIM][Pe]$ (1-乙基-3-甲基咪唑壬酸酯)、 $[EMIM][Ca]$ (1-乙基-3-甲基咪唑辛酸) 和 $[EMIM][De]$ (1-乙基-3-甲基咪唑癸酸), 并且使用 COSMO-RS 模型计算了 (甲苯+离子液体) 二元体系的混合焓, 以及各组分的自由体积和分子表面电荷分布密度, 结果显示离子液体与甲苯之间存在氢键力和非极性相互作用力。

2.5 脂肪族 VOCs 的吸收分离

通过简单的温度控制即可完成吸收-解吸循环流程的工业吸收剂应具备低温饱和和溶解度大、高温饱和和溶解度小的特性。为此, 吴菲^[31]首先采用优化方程修正 COSMO-RS 方法计算 (CH_2Cl_2 +离子液体) 体系的系统误差, 进而建立评价指标 ADI (adsorption desorption index), 利用修正 COSMO-RS 模

型对 4387 种离子液体进行初步筛选, 并结合熔点、黏度、解吸能耗等性质进行综合考虑, 确定最具潜在价值的离子液体吸收剂为三乙基脲乙酸。ADI 的计算公式为

$$ADI = H_{high}/H_{low}^2 \quad (12)$$

式中, H_{high} 表示高温下的亨利系数, H_{low} 表示低温下的亨利系数。

Zhao 等^[32]基于 COSMO-RS 模型计算 (氢气+甲醇/甲缩醛+ $[EMIM][BF_4]$) 体系各组分间的结合能以及相互作用, 从微观层次研究发现 $[EMIM][BF_4]$ 与甲醇、甲缩醛之间较强的氢键作用力有利于离子液体捕集气体中甲醇、甲缩醛; 计算结果显示甲醇/甲缩醛+ $[EMIM][BF_4]$ 的二元混合体系相变焓和混合焓的总和为负值, 表明低温条件更有利于 $[EMIM][BF_4]$ 吸收甲醇、甲缩醛。Lei 等^[33]筛选了适合吸收烟道气中酯类化合物 (乙酸乙酯、丙酸乙酯和乙酸丁酯) 的离子液体。基于 COSMO-RS 方法分析混合物体系的 σ -profiles 和过剩焓发现, $[EMIM]^+$ 、 $[NTf_2]^-$ (双(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子) 分别与酯类化合物之间存在较强的氢键作用力和范德华力, 能够捕集 CO_2 中的酯类化合物气体。依据相似的方法和原理, 相关研究发现 $[EMIM][NTf_2]$ 可作为合适的吸收剂捕集 N_2 中的挥发性硫醚有机物 (二甲基硫醚和二甲基二硫醚)^[34] 以及 H_2 中的可凝性气体 甲乙酮和仲丁醇^[35]。

2.6 水蒸气的吸收

当合成气、空气、天然气等应用于工业生产时, 其含水量要控制在很低的水平, 防止管路装置的腐蚀损坏、副产物的生成等。吴量^[36]通过 COSMO-RS 模型计算得到 CO 、 H_2 和 H_2O 在 285 种离子液体中的亨利常数, 以及离子液体对于 CO/H_2O 和 H_2/H_2O 的分离选择性 $S_{H_2O/CO}$ 、 S_{H_2O/H_2} 。再结合离子液体成本、操作条件等限制工业应用的条件综合考虑, 筛选出 $[EMIM][NTf_2]$ 作为合成气脱水的吸收剂。隋晓慧^[37]采用 COSMOthermX 计算 N_2 、 O_2 和 H_2O 在 240 种离子液体中的亨利常数及选择性, 结合稳定性、黏度、成本等因素综合考虑, 初步确定适合的空气干燥剂为 $[EMIM][BF_4]$ 。再由 COSMO-RS 模型计算

[EMIM][BF₄]⁻与 H₂O 之间的混合焓, 计算结果显示 [BF₄]⁻与 H₂O 形成的氢键主导 [EMIM][BF₄]⁻与 H₂O 之间的相互作用, 远大于气体分子间作用力, 进一步验证了 [EMIM][BF₄]⁻作为干燥剂的可行性。于刚强^[38]基于 COSMO-RS 模型计算了 CH₄和 H₂O 在 252 种离子液体中的亨利系数及其选择性; 生成 CH₄-H₂O-[EMIM][NTf₂]⁻体系的屏蔽电荷密度 σ -profiles 和电势 σ -potentials, 在分子水平上研究发现 H₂O 与 [NTf₂]⁻之间强氢键作用是天然气脱水可行性的关键; 计算溶液的混合焓, 定量判断溶液体系的非理想性。一些研究人员通过 COSMO-RS 模型也获得相似发现, 即 H₂O 与阴离子 [BF₄]⁻之间存在强氢键作用, 因此采用 [EMIM][BF₄]⁻作为干燥剂吸收分离制冷剂五氟乙烷中的水蒸气^[39], 以及丁基橡胶生产工艺稀释剂氯甲烷中的水蒸气^[40]。大部分研究报道了单一离子液体作为吸收剂吸收水蒸汽的方法, Zhu 等^[41]通过 COSMO-RS 模型预测 CO₂、H₂O 在二元离子液体中的溶解度及其选择性, 并对大量二元混合体系进行筛选, 最终确定 ([EMIM][Ac]⁺[EMIM][DCA]⁻)(1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐+1-乙基-3-甲基咪唑双氰胺) 作为吸收剂, 弥补单一离子液体在粘度、稳定性、选择性上的不足。

3 COSMO-RS 模型优化

COSMO-RS 的通用参数是由常规物质热力学性质的实验数据关联得到, 离子液体和常规物质的分子结构存在差异, 从而导致 COSMO-RS 模型直接预测离子液体的热力学性质, 预测值较实验值会产生系统偏差。针对 COSMO-RS 方法预测溶解度存在偏差问题, 研究人员尝试采用改进 COSMO-RS 模型、优化模型参数等方法来减小预测偏差, 得到更适用于离子液体体系的模型。Maiti^[42]通过结合状态方程改进 COSMO-RS 模型, 优化由溶剂和压力确定的两个常规参数, 预测 CO₂在离子液体中的溶解度。优化后的结果表明, 预测的溶解度偏差降至 10%~15%。Mortazavi-Manesh 等^[43]将 COSMO-RS 预测的 CO₂在离子液体中的活度系数与 Peng-Robinson 状态方程计算的 CO₂逸度系数相关

联, 外插得到 CO₂在离子液体中的溶解度, 提高溶解度计算精度。Han 等^[44]借助牛顿迭代法校正 COSMO-RS 模型中的静电作用能参数 a' 、氢键强度参数 c_{hb} 和有效接触面积 a_{eff} , 使其更适合离子液体体系。校正结果显示, CO₂在 18 种离子液体中 1433 个溶解度数据点的计算平均偏差由 48.10% 降至改进后的 17.61%。吴进^[45]借助遗传算法开发校正方程, 对(乙酸乙酯/环戊酮+离子液体)体系进行模型校正, 校正后 COSMO-RS 的预测值偏差平均下降 30%。Taheri 等^[22]采用线性拟合的方法修正 H₂S 亨利常数的 COSMO-RS 预测值, 误差由 89% 降低至 22%。

4 基于 COSMO-RS 理论的分子水平筛选

一些研究人员基于 COSMO-RS 理论从分子水平、能量角度等对(气体+离子液体)体系的弱相互作用、自由体积进行分析, 筛选合适的离子液体。由于 N₂与 CH₄在离子液体中具有相同数量级的低溶解度性质, 为了实验过程的安全性, Yu 等^[46]选用 N₂代替 CH₄作为实验和模拟的原料气主体气流, 预测溶质 BTX (Benzene, Toluene and *p*-Xylene) 在 255 种离子液体中的溶解度以及对 N₂的选择性, 并基于 COSMO-RS 理论研究发现 BTX 和 [EMIM]⁺或 [NTf₂]⁻之间的强静电力是 [EMIM][NTf₂]⁻有效捕集 BTX 的原因。Yu 等^[47]基于 COSMO-RS 模型计算了甲苯-离子液体体系的 σ -profiles、 σ -potentials 及 Gibbs 溶剂化自由能 (ΔG_{sol}), 计算结果很好地解释了甲苯-离子液体体系的蒸汽压行为, 同时反映了溶质-溶剂之间的亲和力。金春晓^[48]基于 COSMO-RS 理论计算(氯乙烯+离子液体)体系的 HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital) 轨道, 结果表明分子之间的相互作用通常发生在电荷较为集中的局部位点, 并提出通过观察分子对称性确定分子电荷分布的方法来定性预测氯乙烯在离子液体中的溶解度。研究发现, 离子液体对称性越高, 其中溶解的氯乙烯越少。依据这一原则能够完成对吸收分离

氯乙烯离子液体的快速筛选。过剩焓是分子间氢键相互作用、静电相互作用和范德华相互作用的总和。Islam 等^[49]基于 COSMO-RS 模型计算了 3 种温室气体与 24 种离子液体之间的过剩焓,从而在分子水平分析温室气体和离子液体之间的相互作用强度。过剩焓的值越低,表明相互作用越强。计算结果表明,含 $[\text{SO}_4]^-$ 的离子液体与 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 均具有较强的相互作用力。Xu 等^[50]运用 COSMO-RS 模型计算 H_2S 、 H_2O 、 CH_4 等在 400 种常见离子液体中的亨利定律常数和选择性,筛选出最适宜从生物甲烷中吸收 H_2S 等杂质的离子液体 $[\text{MMIM}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ (1,3-二甲基咪唑甲基硫酸盐)。通过分析各组分化合物的 σ -profile (图 4),发现 H_2S 和 H_2O 为强氢键供体、 $[\text{C}_1\text{SO}_4]^-$ 为强氢键受体, $[\text{MMIM}][\text{C}_1\text{SO}_4]$ 能够与 H_2S 和 H_2O 形成较强的氢键,从而吸收生物甲烷中的硫化氢等杂质。

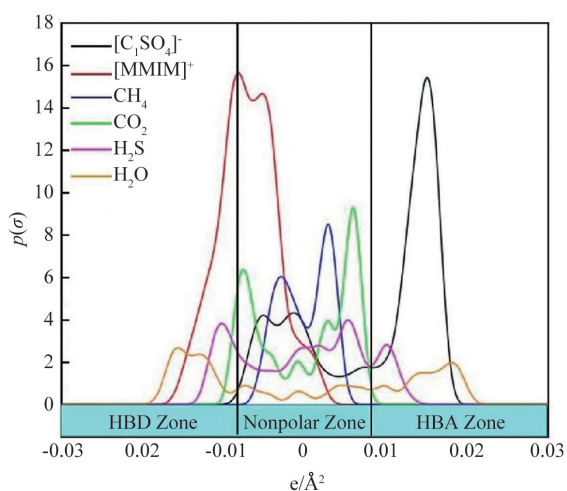


图4 H_2S 、 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 、 $[\text{MMIM}]^+$ 、 $[\text{C}_1\text{SO}_4]^-$ 的 σ -profiles

5 结论

COSMO-RS 模型可以对常见气体 (CO_2 、 H_2O 、硫化物、低碳烃、VOCs) 在离子液体中的亨利常数和溶解度进行定性和半定量预测,为设计离子液体提供了先进的理论工具,具备初步筛选离子液体的能力,这为研究工作节省大量的时间和精力。

未来可以从以下方面开展研究工作,以便更加

快速高效地筛选和设计离子液体结构,扩大离子液体捕集分离气体的应用范围:(1) 通过优化模型参数提高 COSMO-RS 模型的预测准确性、适用性;(2) 除常见的咪唑类阳离子以及 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 等阴离子外,更多地关注具有特定属性的离子液体种类;(3) 借助 COSMO-RS 理论从微观层次更加深入地探究离子液体与气体分子之间的相互作用。

参考文献 (References)

- [1] Chen Y, Mu T C. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. Green Chemical Engineering, 2021, 2(2): 174-186.
- [2] Lei Z G, Dai C N, Chen B H. Chem inform abstract: Gas solubility in ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 517-527.
- [3] Klamt A, Jonas V, Bürger T, et al. Refinement and parametrization of COSMO-RS[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(26): 5074-5085.
- [4] Klamt A, Eckert F. COSMO-RS: A novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 172(2000): 43-72.
- [5] Eckert F, Klamt A. COSMOtherm users manual, version C2.1 release 01.04[Z]. Leverkusen, Germany: COSMOlogic GmbH & Co KG, 2004.
- [6] Schäfer A, Klamt A, Sattel D, et al. COSMO implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2(10): 2187-2193.
- [7] Eckert F, Klamt A. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach[J]. AIChE Journal, 2002, 48(2): 369-385.
- [8] 牟天成, Jürgen G. 真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS)[J]. 化学进展, 2008, 10: 1487-1494.
- [9] Iqbal J, Muhammad N, Rahim A, et al. COSMO-RS predictions, hydrogen bond basicity values and experimental evaluation of amino acid-based ionic liquids for lignocellulosic biomass dissolution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 273: 215-221.
- [10] Dai Z X, Chen Y F, Liu C, et al. Prediction and verification of heat capacities for pure ionic liquids[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 31(3): 169-176.
- [11] Diedenhofen M, Eckert F, Klamt A. Prediction of infi-

- nite dilution activity coefficients of organic compounds in ionic liquids using COSMO-RS[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003, 48(3): 475-479.
- [12] 张晓春. 用于吸收 CO₂ 的功能化离子液体的分子设计研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [13] Manan N A, Hardacre C, Jacquemin J. Evaluation of gas solubility prediction in ionic liquids using COSMOthermX[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2009, 54(7): 2005-2022.
- [14] 冯堃. 基于分子模拟的 CO₂ 吸收离子液体筛选[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [15] Zhao Y S, Gani R, Afzal R M, et al. Ionic liquids for absorption and separation of gases: An extensive database and a systematic screening method[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(4): 1353-1367.
- [16] Su T, Tang Z, Yin C, et al. Insights into quaternary ammonium-based ionic liquids series with tetrafluoroborate anion for CO₂ capture[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 327: 114857.
- [17] Foorginezhad S, Yu G, Ji X. Reviewing and screening ionic liquids and deep eutectic solvents for effective CO₂ capture[J]. *Frontiers In Chemistry*. 2022, 10: 951951.
- [18] 王卫. UNIFAC 模型用于离子液体-气体体系的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [19] Zhu R S, Li G X, Lei Z G, et al. Mechanistic insight into absorption performance assessment for SO₂ by mixed ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117-130.
- [20] Santiago R, Diaz I, Gonzalez-Miquel M, et al. Assessment of bio-ionic liquids as promising solvents in industrial separation process: Computational screening using COSMO-RS method[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2022, 560: 113495.
- [21] Ramdin M, de Loos T W, Vlugt T J. State-of-the art of CO₂ capture with ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 8149-8177.
- [22] Taheri M, Zhu R, Yu G, et al. Ionic liquid screening for CO₂ capture and H₂S removal from gases: The syngas purification case[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116199.
- [23] 刘向阳. 气体在离子液体中溶解度的实验测量与理论计算[D]. 西安: 西安交通大学, 2017.
- [24] Liu X Y, Ruiz E, Afzal W, et al. High solubilities for methane, ethane, ethylene, and propane in trimethylolphosphonium Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) Phosphinate ([P₈₁₁] [TMPP])[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1): 363-368.
- [25] Zhao X, Yang Q, Xu D, et al. Design and screening of ionic liquids for C₂H₂/C₂H₄ separation by COSMO-RS and experiments[J]. *AIChE Journal*, 2015, 61(6): 2016-2027.
- [26] 张依. 低碳烷烃在离子液体和低共熔溶剂中的溶解性能研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2017.
- [27] Bedia J, Ruiz E, Riva J, et al. Optimized ionic liquids for toluene absorption[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(5): 1648-1656.
- [28] Gonzalez-Miquel M, Palomar J, Rodriguez F. Selection of ionic liquids for enhancing the gas solubility of volatile organic compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(1): 296-306.
- [29] 慕明利. 离子液体捕集含氯挥发性有机物的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2020.
- [30] 李志勇. 气相甲苯与离子液体作用机理及吸收过程优化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [31] 吴菲. 离子液与典型挥发性有机物的交互作用及亨利系数预测模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [32] Zhao H K, Gao H, Yu G Q, et al. Capturing methanol and dimethoxymethane gases with ionic liquids[J]. *Fuel*, 2019, 241: 704-714.
- [33] Lei Z Q, Gao H, Yu G Q, et al. Capturing volatile ester compounds from gas mixture with ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 281: 517-527.
- [34] 程俊. 离子液体用于捕集硫醚类挥发性有机物的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [35] Jiang Y F, Huang S, Lei Z G, et al. Removal of methyl ethyl ketone and sec-butanol from hydrogen by absorption with ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(32): 14476-14484.
- [36] 吴量. 离子液体用于合成气脱水的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [37] 隋晓慧. 离子液体在空气脱水中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [38] 于刚强. 离子液体脱除天然气中气体杂质的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [39] Yu G Q, Jiang Y F, Lei Z G. Pentafluoroethane dehydration with ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(36): 12225-12234.
- [40] Wang Z H, Liu S L, Jiang Y F, et al. Methyl chloride dehydration with ionic liquid based on COSMO-RS model [J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(3): 413-421.
- [41] Zhu R S, Gui C M, Li G X, et al. Modified COSMO-UNIFAC model for ionic liquid-CO₂ systems and molec-

- ular dynamic simulation[J]. *AIChE Journal*, 2022, 68(7): e17724.
- [42] Maiti A. Theoretical screening of ionic liquid solvents for carbon capture[J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(7): 628–631.
- [43] Mortazavi-Manesh S, Satvro M, Marriott R. A semi-empirical Henry's law expression for carbon dioxide dissolution in ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 307(2): 208–215.
- [44] Han J L, Dai C N, Yu G Q, et al. Parameterization of COSMO-RS model for ionic liquids[J]. *Green Energy and Environment*, 2018, 3(3): 247–265.
- [45] 吴进. 离子液体吸收废印刷线路板热拆解过程中挥发性有机污染物[D]. 上海: 上海第二工业大学, 2020.
- [46] Yu G Q, Dai C N, Gao H, et al. Capturing condensable gases with ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(36): 12202–12214.
- [47] Yu G Q, Jiang Y F, Chen J, et al. Structural effect on the vapor-liquid equilibrium of toluene-ionic liquid systems[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 198: 1–15.
- [48] 金春晓. 氯乙烯气体在离子液体中溶解规律的研究[D]. 浙江: 浙江工业大学, 2020.
- [49] Islam N, Khan H W, Gari A A, et al. Screening of ionic liquids as sustainable greener solvents for the capture of greenhouse gases using COSMO-RS approach: Computational study[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125540.
- [50] Xu P, Shang Z, Li G, et al. Efficient purification of bio-gas using ionic liquids as absorbent: Molecular thermodynamics, dynamics and experiment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 110083.

Research progress of ionic liquids screening for gases capture and separation by COSMO-RS method

JIAO Mengqing¹, ZHANG Ruixue¹, QI Letian², ZHAO Nan^{1*}

1. Hebei Center for Ecological and Environmental Geology Research, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

2. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250300, China

Abstract With many unique physical and chemical properties, ionic liquids are regarded as excellent substitutes of traditional solvents for adsorption and separation of gases. The predictive molecular thermodynamic model COSMO-RS (Conductor-like screening model for real solvents) can be used for modeling of the system (gas + ILs) and prediction of the gas solubility and selectivity in ILs. The review introduces the key parameters of the COSMO-RS model. The pseudo ternary system for the properties calculation of ILs used by COSMO-RS was illustrated. The research progresses for the modeling of adsorption and separation of CO₂, SO₂, aromatic volatile organic compounds, aliphatic volatile organic compounds, and H₂O used by ILs were summarized. The correction and optimization of COSMO-RS model for ILs was discussed. Finally, the research direction of COSMO-RS model of ILs screening used for gases capture and separation is prospected.

Keywords ionic liquids; gas; COSMO-RS; adsorption; separation ●



(责任编辑 王丽娜)