以离子液体为介质的H₂S捕集与转化研究进展

张效敏, 史名珍, 熊文杰, 胡兴邦*, 吴有庭*

南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: huxb@nju.edu.cn; ytwu@nju.edu.cn

收稿日期: 2019-12-17; 接受日期: 2020-02-06; 网络版发表日期: 2020-04-15

国家自然科学基金(编号: 21576129, 21878141)、江苏省自然科学基金(编号: BK20190310)和中央高校基本科研业务费(编号: 020514380175)资助项目

摘要 从能源气中脱除硫化氢(H₂S)是能源化工的基础工艺, 具有重要的科学和现实意义. 离子液体是一类在室温附近呈液态的有机熔融盐, 可用作捕集H₂S的新型介质. 综合国内外学者和本课题组在该领域内的多年研究积累, 本文介绍了H₂S在离子液体中的捕集和转化研究进展, 讨论了捕集与转化流程工艺, 并分析了当前离子液体用于H₂S捕集与转化的发展趋势.

关键词 离子液体, H₂S, 分离, 转化

1 引言

硫化氢(H₂S)作为能源气的主要污染物之一, 是一种高刺激性的剧毒气体, 其广泛存在于天然气、炼厂气、合成气等气体燃料中, 也出现在煤层气、沼气等工农业气体中^[1]. 此外, 石油、煤炭的深加工利用过程如催化裂解、催化加氢、煤气化等都会产生很多含H₂S的气源. 气体中H₂S的含量因工艺、来源等不同而差异很大, 其体积浓度可从几十个ppm到高达几个百分点. 它的存在不仅严重威胁环境和人身安全, 而且在气体输送和利用过程中还会造成设备和管路腐蚀、催化剂中毒等. 此外, 含H₂S燃料气体燃烧时, H₂S也会氧化为SO₂. SO₂的排放是形成酸雨的重要原因之一. 因此H₂S的捕获和脱除具有极为重要的科学和现实意义.

H₂S既是一种含活性氢的酸性气体, 也是一种还

原剂. 基于以上认识, 工业上已有的捕获并脱除H₂S的方法主要分为干法和湿法两大类. 常见的干法脱硫有膜分离法^[2]、固体吸附-催化氧化法^[3]、气相Claus法^[4]等. 固体吸附-催化氧化法是一种利用氧化锌、氧化铁、活性炭、分子筛等固体吸附H₂S, 并用O₂将之氧化为硫单质的过程. 虽然设备简单、净化度高, 但脱硫剂再生困难、脱硫效率低, 仅适用于原料气中H₂S体积浓度低于几十个ppm的深度脱硫过程. 气相Claus法是一种在气相用SO₂将H₂S氧化为硫单质的过程, 技术成熟, 但因H₂S转化不彻底这一重大技术缺陷, 已逐步被液相Claus工艺取代.

与干法相比, 湿法脱硫一直是过程工业的主流技术. 按所用脱硫剂是否与H₂S有化学相互作用, 可分为化学吸收法、物理吸收法、物理化学吸收法等类别. 化学吸收法是利用弱碱性溶液以化学反应的方法脱除H₂S, 有机醇胺水溶液(如乙醇胺、二乙醇胺、二甘醇

引用格式: Zhang X, Shi M, Xiong W, Hu X, Wu Y. Research progress in the ionic liquid-mediated capture and conversion of H₂S. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 594–602, doi: [10.1360/SSC-2019-0163](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0163)

胺、甲基二乙醇胺(MDEA)、二异丙醇胺等)因成本低且吸收性能较好而成为广泛使用的脱硫剂^[5~13]。物理吸收法以物理溶解的方式捕获H₂S, 常见的物理吸收剂有甲醇、环丁砜、聚乙二醇二甲醚、吗啉衍生物等^[14~16]。但是这类吸收剂的吸收容量较低, 一般只能在低温和高压下应用。物理化学吸收法是化学和物理吸收剂的组合应用, 目前只有MDEA-环丁砜法等少数几种有应用^[17,18]。溶剂(液)吸收法是迄今为止技术最成熟、应用最广泛的一种酸性气体分离技术。大部分工业过程装置都采用了该类技术^[19]。

物理吸收法和化学吸收法中都存在吸收剂本身具有蒸气压的缺点, 这就意味着在H₂S脱除过程中会形成挥发性有机化合物(VOCs), 容易造成二次污染, 且严重影响过程的安全、节能、经济性和环境保护; 而且各种溶剂的循环可逆性不理想, 吸收完成后往往要求比较高的解吸温度, 既影响了吸收剂的稳定性, 也增加了能耗^[20]。传统吸收脱除H₂S工艺的主要缺点是能耗高、吸收剂易降解、环境成本高以及工艺复杂, 所以科研人员一直在寻求开发高效节能的分离回收技术或开发高效的绿色吸收剂替代传统吸收剂。

离子液体(ionic liquid, IL)是一种熔点室温附近的有机熔融盐, 其通常由有机阳离子和有机或无机阴离子组成(图1和图2)^[21]。离子液体具有很多优点, 如蒸气压低、对酸性气体亲和性好、热稳定高、电化学窗口宽、结构可设计等, 因此其在酸性气体捕集^[22]、电化学^[23]、催化^[24]、有机合成^[25,26]、能源^[27~29]等许多方面有着广泛的应用潜力和前景。特别是离子液体的结构可设计性, 使得研究者可以根据特定的目标任务来制备具有特定功能的离子液体。离子液体的结构可设计性来源于两方面: 一是构成离子液体的阴阳离子种类繁多, 理论上可以有无数种组合; 二是可以在离子液体的骨架上嫁接各种功能基团, 从而对其物理化学

图1 常见的阳离子结构

Figure 1 Structures of common cations.

图2 常见的阴离子结构

Figure 2 Structures of common anions.

性质进行改性。当然离子液体有其自身缺点, 比如黏度偏大, 使得气体在液体中的传质较慢; 另外成本偏高、合成路线复杂等问题都需要科研工作者解决。本文在回顾离子液体捕集和转化H₂S研究进展的同时, 论述了离子液体在能源气脱硫中的研究发展趋势。

2 离子液体或低共熔剂捕集H₂S研究进展

2.1 常规离子液体捕集H₂S

在2013年之前文献中报道的都是常规离子液体捕集H₂S的文章。例如, 2007年, Mather等^[30]报道了在298.2~403.2 K、0~9.6 MPa内H₂S在[bmim][PF₆]₂中的溶解度, 298 K、1.15 bar时离子液体对H₂S的吸收量为0.077摩尔分率; 为了探究阳离子和阴离子对捕集H₂S的作用大小, Pomelli等^[31]报道了在298.2 K、1.4 MPa条件下H₂S在具有不同阴离子的[bmim]类离子液体和具有不同阳离子的[Tf₂N]类离子液体中的溶解度; 咪唑基离子液体是最常见的一类常规离子液体, 测定H₂S在这类离子液体中的溶解度具有重要的指导意义。Jalili等^[32~35]系统测定了H₂S在常见咪唑类离子液体中的溶解度; 另外, Morsi等^[36]提出用一种季铵类离子液体作为物理溶剂来从模拟气中捕集H₂S; 由于离子液体种类繁多, 完全获得H₂S在每一类离子液体中的实际溶解度并不现实, 因此通过理论模型来预测H₂S的溶解度是一种获得基础数据的有效手段。常用的UNI-FAC是基于基团贡献法提出的一种模型, 其核心思想是体系的热力学性质假定为分子所含不同基团的体积贡献和面积贡献之和。COSMO-RS通过分析分子结构信息来获得电荷密度, 通过借助理论计算方式来预测气体溶解度。Coutinho等^[37]用Flory-Huggins模型模拟H₂S在离子液体中的溶解度, 并在研究离子液体极性影响H₂S溶解度的基础上设计了从CH₄中选择性吸收

H₂S的离子液体; Shiflett等^[38,39]用修正的RK状态方程研究了H₂S与离子液体间的汽-液-液(VLL)相平衡热力学; Ghotbi等^[40]用修正的SAFT-VR和PC-SAFT状态方程以及Held等^[41,42]用ePC-SAFT状态方程模拟了H₂S在离子液体中的溶解度. 由于能源气中CH₄、CO₂和H₂S往往同时存在, 从CO₂或CH₄中选择性脱除H₂S或H₂S和CO₂的同时脱除具有重要的意义. Li等^[43]用分子模拟的方法研究了不含氟的咪唑类离子液体对H₂S/CH₄的选择性吸收; Marriott等^[44]用COSMO-R模型预测了H₂S在超过40种离子液体中的溶解度及相应的H₂S/CO₂、H₂S/CH₄和H₂S/C₂H₆选择性; 此外Ahmadi课题组^[45]和Mazinani课题组^[46]以数学思维方式分别用新一代软计算方法和最小二乘支持向量机以及人工神经网络来预测H₂S在离子液体中的溶解能力. 上述实验和理论工作都为离子液体用作H₂S的分离剂提供了重要的基础. 常规离子液体只能作为物理吸收剂使用, H₂S溶于离子液体的亨利定律常数约为1~6 MPa, 二者相互作用能通常也不超过30 kJ/mol. 与传统的有机溶剂这一类物理吸收剂相比, 常规离子液体溶解H₂S的能力与其相当或略差. 此时, 离子液体用作吸收剂的优势仅体现在其不与气相交叉污染的绿色工艺上.

2.2 功能化离子液体捕集H₂S

H₂S在传统离子液体中的溶解度偏小, 理论上可用于高浓度(高压)低温条件下H₂S的捕集. 实际过程中H₂S的分压常常较低, 此时按照离子液体的可设计性开发功能化离子液体有望解决在低分压下的H₂S吸收容量问题. 离子液体的功能化设计的一般做法是在阴离子或阳离子上嫁接亲H₂S的功能基团来提高吸收容量. 例如, 2013年, 本课题组^[47]报道了一类1-烷基-3-甲基咪唑有机酸盐用于H₂S的化学吸收, 在298 K、1.0 bar条件下H₂S的溶解度可以达到约0.6 mol H₂S/mol IL. 反应平衡热力学模型(RETM)与相平衡数据表明其作用机理是两个IL分子以氢键方式结合一个H₂S分子. 多次吸收-解吸循环后H₂S的溶解度并没有明显变化. 随后本课题组^[48]又设计了同时含叔胺和羧基双路易斯碱性的离子液体, 由于有两个亲质子作用位点, 这类离子液体在60℃、1.0 bar条件下可以化学吸收0.39~0.84 mol H₂S/mol IL, 这一数值远远高于传统离子液体^[30-36]. 值得一提的是, 当H₂S和CO₂分压均为0.1 bar, H₂S/CO₂的理想选择性最高可以达到70, 为目前文献

的最高值. 但这类离子液体黏度较大, 只适用于中高温条件下H₂S的吸收脱除. 为了降低离子液体黏度和合成成本, 本课题组^[49]又将甲基二乙醇胺(MDEA)/二甲基乙醇胺(DMEA) (羟基为亲H₂S位点)和甲酸/乙酸(提供羧基位点)按有机胺与有机酸经一步中和反应合成质子型离子液体用于H₂S/CO₂的选择性分离, H₂S/CO₂的选择性处于8.9~19.5之间, 远高于传统离子液体. 这类质子型离子液体原料易得、合成简单、展示了很强的选择性物理溶解H₂S能力, 可作为低成本物理吸收剂使用.

水的蒸发潜热和比热容都较大, 含水吸收剂的再生能耗很大一部分就消耗于水的蒸发和温升上. 针对这一缺点, 本课题组^[50]又设计了阴离子为[Tf₂N]的疏水型叔胺功能化离子液体. 相对于前述的有机胺-有机酸盐质子型离子液体, 这类疏水性离子液体的H₂S/CO₂选择性又有大幅提高(最高为37.2), 且水不是吸收剂的必须组分, 可将吸收剂的再生能耗限制在克服H₂S和离子液体间化学作用力(焓变)和熵变上. 此外, 我们还测定了25~60℃、0~1.0 bar范围内H₂S在10种低黏度的质子型离子液体中的溶解度^[51], 获得了有意义的热力学性质数据. 为了探究离子液体的碱性影响H₂S溶解度和H₂S/CO₂选择性的规律, 本课题组^[52]又设计了一类取代苯甲酸类离子液体, 总结了H₂S/CO₂选择性和H₂S吸收容量的trade-off关系, 为选择性吸收H₂S的功能化离子液体设计提供了重要思路.

黄宽等^[53]设计了由有机强碱和酚类弱酸中和生成的质子型离子液体来捕集H₂S. 由于阴阳离子间形成的强N-H...O氢键作用, 这类离子液体仍可和含质子的硫化氢以氢键结合, 但无法作用于无质子的CO₂, 故可获得高的H₂S/CO₂选择性. 在40℃、1.0 bar时其对H₂S的溶解度可高达0.85 mol/mol, H₂S/CO₂选择性也有9.4. 此外, 这类离子液体可用于从高浓度CO₂中选择性分离低浓度H₂S, H₂S/CO₂选择性可达6.2. 这类离子液体的缺点是毒性大(含酚基团), 不利于工业应用. 以上研究中, 双路易斯碱性离子液体、疏水性叔胺功能化离子液体和苯酚盐离子液体不仅吸收H₂S的容量很高(常温常压下最高超过0.85 mol H₂S/mol IL), 且能抑制CO₂的吸收, 为H₂S/CO₂的选择性分离提供了基础. 值得一提的是, 四甲基胍苯酚盐([TMGH][PhO])的绝对吸收容量(40℃、1.0 bar时为4.06 mol/kg)已经达到甚至超过了当前工业中所用的50 wt% MDEA水溶

液的绝对吸收容量(40℃、1.0 bar时为3.56 mol/kg)^[54]. 从吸收容量的角度看, 实验室研究结果已经具有工业应用潜力.

将过渡金属引入离子液体是功能化设计的另一条思路. 鉴于铁氧化物是传统Claus工艺的催化剂, 王建华等^[55]设计了铁基离子液体, 并测定了[bmim][FeCl₄]离子液体对硫化氢的吸收与转化性能, 取得了不错的结果. 王睿等^[56]合成了有机胺型铁基离子液体[Et₃NH][FeCl₄]用于H₂S的吸收及再生. 实验表明, H₂S在有机胺型铁基离子液体中的溶解度(6.36 g/L)远高于在[bmim][FeCl₄]中的溶解度(0.87 g/L). 上述研究都表明, 功能化设计的离子液体是一类很有潜力的可用于能源气中H₂S选择性分离的吸收剂.

2.3 离子液体配方捕集H₂S

离子液体黏度较大, 在化工工艺过程中传质阻力大, 所以将离子液体与高沸点有机溶剂或水构成离子液体配方溶液, 可明显降低离子液体黏度, 提高吸收速率. 王睿等^[57]将基于1-丁基-3-甲基咪唑的离子液体与*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)水溶液复配, 考察了不同离子液体种类、温度以及不同复配比例下的溶液脱除H₂S的性能并考察了脱硫剂的再生能力. 本课题组^[58]制备了同时含叔胺和伯胺基团的质子型离子液体水溶液, 并与MDEA复配, 构成复配吸收剂, 成功用于CO₂的快速吸收分离. 原理上, 该类复配吸收剂也可以用于同时快速捕集H₂S和CO₂. 此外, 该课题组^[59]还设计了叔胺功能化的质子型离子液体水溶液, 在室温和常压下实现了H₂S的等摩尔捕集, 并计算了体系的热力学参数, 为工艺设计提供了基础数据. 为了提高H₂S吸收能力, 该团队又将多个功能化作用位点引入离子液体做成了多位点叔胺功能化质子型离子液体^[60], 40℃、1.0 bar时H₂S在含水量50 wt%的三(二甲氨基丙基)胺醋酸盐溶液中溶解度为1.92 mol/mol, 为同等条件下文献最高值.

2.4 离子液体膜分离H₂S

膜分离是节能环保的新方法, 离子液体和分离膜相结合是H₂S分离过程绿色化尝试的另一个重要方向. 醋酸根是一种路易斯碱(p*K*_a=4.76), 可以和H₂S结合形成路易斯酸碱络合物, 故醋酸盐离子液体可以作为运输H₂S的载体. 本课题组^[61]在离子液体膜促进传递分

离H₂S方面做了相关研究, 提出了咪唑醋酸盐离子液体用于H₂S促进传递分离. 机理如方程式(1)所示:

Lee等^[62,63]将离子液体与高分子结合做成凝胶膜用于H₂S的分离, 但是H₂S的渗透通量与H₂S/CO₂理想选择性均较低, 还远未达到可以工业应用的水平. 值得一提的是, 叔胺基团与H₂S有比较好的可逆相互作用, 其与H₂S的相互作用能既不是太高, 也不是太低, 且叔胺在干燥条件下不与CO₂发生反应, 说明可以将叔胺基团用作H₂S在离子液体膜中的载体, 达成促进传递条件下的溶解-扩散渗透过程. 虽然文献中也有单乙醇胺水溶液用于H₂S的可逆吸收分离^[64], 但是伯胺与H₂S的结合力较强、解吸能高, 不能用作膜中的载体. 我们正在进行叔胺功能化离子液体膜选择性分离H₂S/CO₂的研究, 初步验证了该设想. 目前, 虽然离子液体膜分离H₂S的研究还比较少, 但却是富有前景的研究方向, 值得深度挖掘.

2.5 低共溶剂体系捕集H₂S

作为“类离子液体”, 低共溶剂(DES)在H₂S捕集方面也展示了一定的应用潜力. 黄宽等^[65]探索了氯化胆碱和尿素形成的DES用于天然气脱硫的性能, 计算了热力学参数并用量子化学软件从理论上分别计算了H₂S、CO₂以及CH₄与DES的相互作用能. 实验表明此类DES是一种性能良好的物理吸收剂. 赵地顺等^[66]设计了己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体体系用于H₂S的捕集, 探索了吸收/解吸时间和温度对H₂S溶解度的影响. 他们还设计了循环吸收/解吸实验, 研究了己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体脱硫后的再生性能, 提出了以DES为介质用氧气作为氧化剂将H₂S吸收并就地氧化为单质硫的捕集-转化过程^[67]. 肖清艳^[68]系统研究了氯化胆碱/羧酸、氯化胆碱/多元醇这些低共熔溶剂对硫化氢的吸收性能, 考察了氢键供体与氢键受体比例、温度、压力等对低共溶剂吸收H₂S的影响规律. 常温、0.5 MPa条件下H₂S的溶解度最高为3.25 mol/kg. 于光认等^[69]测定了H₂S、CH₄、CO和H₂在四丁基溴化铵-有机酸体系中的溶解度, 298 K、0.5 MPa时最高值为3.83 mol/kg, 且H₂S/CH₄、H₂S/CO以及H₂S/H₂的选

择性都超过了30。相比于功能化离子液体, DES溶解H₂S的能力还偏低。如何引入和H₂S作用更强的低共熔氢键受体以提升H₂S溶解度, 是DES能否更好地用于H₂S捕集的关键。

2.6 离子液体或DES捕集H₂S性能比较

表1列举了H₂S在部分离子液体和DES的溶解度^[70-74]。由表可知, 40℃、1.0 bar时H₂S在纯离子液体中的溶解度最大为1.20 mol/mol (6.2 mol/kg), 这一数值是传统离子液体中的几十倍, 同样高于已经工业化的50 wt% MDEA水溶液。H₂S在DES中的溶解度整体

不高, 引入亲H₂S基团以提高其溶解度是可以重点考虑的方向。

3 离子液体/低共溶剂中H₂S转化研究进展

H₂S有毒且很难存储, 捕集的目的是将其转化成无毒易存储的产品。但遗憾的是, 截至目前在离子液体或DES中转化H₂S的研究很少, 大部分研究尚停留在捕集阶段。除上文中提及的铁基离子液体^[55]和己内酰胺-四丁基溴化铵DES^[66,67]已涉及H₂S转化外, 更多的H₂S转化研究来源于本课题组基于液相Claus过程的

表1 H₂S在离子液体和DES中的溶解度(40℃、1.0 bar)

Table 1 Solubility of H₂S in ionic liquid and the deep eutectic solvent (40℃, 1.0 bar)

吸收剂	$C_{H_2S, 1^a)}$	$C_{H_2S, 0.1^b)}$	$C_{H_2S, 1^c)}$	参考文献
[bmim][PF ₆]	0.061	0.0061	0.14	[30]
[bmim][Tf ₂ N]	0.046	0.0046	0.11	[31]
[bmim][BF ₄]	0.052	0.0052	0.14	[33]
[HOemim][PF ₆]	0.031	0.0031	0.11	[70]
[HOemim][Tf ₂ N]	0.046	0.0046	0.17	[70]
[HOemim][TfO]	0.048	0.0048	0.12	[70]
[emim][eFAP]	0.054	0.0054	0.10	[71]
[Emim][Ac]	0.585	0.224	2.70	[47]
[hmim][Ben] ^{d)}	0.300	0.030	1.08	[52]
[hmim][TFA] ^{d)}	0.070	0.007	0.26	[52]
[C ₄ Py][BF ₄]	0.079	0.008	0.35	[72]
[N ₂₂₂₄][IMA]	0.51	0.16	1.80	[48]
[N ₂₂₂₄][NIA]	0.56	0.12	2.0	[48]
[DMEA][Ac]	0.195	0.025	1.32	[49]
[DMEA][For]	0.112	0.018	0.83	[49]
[TMHDAH][Tf ₂ N]	0.673	0.234	1.49	[50]
[TMPDA][Tf ₂ N]	0.158	0.020	0.40	[50]
[BDMAEE][Tf ₂ N]	0.546	0.225	1.24	[50]
[TMGH][PhO]	0.85	0.56	4.06	[53]
[DBNH][1,2,4-triaz]	1.20	0.771	6.20	[73]
ChCl + urea (1:1.5)	0.028	0.0028	0.122	[65]
ChCl/Pro(1:2) ^{e)}	0.081	0.008	0.380	[69]
ChCl/EG(1:2) ^{e)}	0.038	0.004	0.43	[68]
TBAB/CPL(1:2) ^{e)}	0.253	0.025	1.384	[66]
TBAB/Pro(1:1) ^{e)}	0.272	0.027	0.678	[68]
50 wt% MDEA	0.85	0.30	3.56	[54]
Methanol ^{e)}	0.027	0.0027	0.84	[74]

a) 1.0 bar时H₂S溶解度(mol/mol); b) 0.1 bar时H₂S溶解度(mol/mol); c) 1.0 bar时H₂S溶解度(mol/kg); d) 333.2 K; e) 298.2 K

探索. Claus过程是指硫化氢(H_2S)被二氧化硫(SO_2)氧化生成硫磺和水的过程, 广泛应用于天然气、合成气和加氢脱硫气中 H_2S 的脱除. 传统的气相Claus过程条件苛刻, 且 H_2S 的转化效率较低, 需要冗长的后处理流程以降低尾气中 H_2S 和 SO_2 的含量. 针对这些缺陷, 并鉴于离子液体对 H_2S 和 SO_2 都具有优异的亲和性的特点, 本课题组^[75]提出了以离子液体为介质来实现高效捕集与转化 H_2S 的新思路(图3).

研究表明, 在一种最简单的离子液体1-己基-3-甲基咪唑氯盐([hmim][Cl])中, H_2S 即能迅速地预先溶解在液相中的 SO_2 反应, 在3 min内 H_2S 几乎完全转化为硫磺(图4). 当 H_2S 略过量时, SO_2 能完全转化, 过程不再需要冗长的后处理流程, 大大简化了过程工艺. 此外, 生成的固体硫磺或加温后液化的硫磺可以很方便地以液-固或液-液操作分离出来, 同时离子液

体也几乎无损耗地得到再生并循环利用. 反应分离流程示意图如图5所示. 该反应在常温常压下即可实现, 且无需添加任何催化剂. 同时, 离子液体的挥发性极低、热稳定高, 使得 H_2S 的捕集与转化集成过程更安全、节能. 该研究成果有望为现有Claus工艺的革新提供一种新思路和契机. 本课题组^[76]也申请了相关专利.

在上述研究基础之上, 本课题组^[77,78]还报道了以氯化烷基咪唑和酰胺构成的低共熔体系同时作为反应介质和催化剂, 在室温下实现硫化氢和二氧化硫的捕集并原位转化生成硫磺. 由于DES具有低成本及合成简便的优点, 这一工作在某种程度上更具有工业应用潜力.

4 离子液体捕集-转化 H_2S 的集成工艺

离子液体在 H_2S 脱除方面潜力很大, 但至今尚未有工业应用的报道, 主要源于这方面的研究历史还较短, 积累还很不充分. 事实上, 基于现有的研究数据, 已经可以大致勾画出未来的工艺框架. 我们设想利用一类功能化离子液体或DES同时作为吸收剂和反应介质, 其也具有催化 H_2S 与 SO_2 反应的高活性催化剂的特点, 在液相Claus工艺的基础上再创新: 摒弃高能耗的吸收液加热再生步骤, 将原来两种不同的液体(一种是吸收剂、一种是反应介质和催化剂)统一在一个离子液体介质上, 在 H_2S 反应转化成液体硫的同时, 也完成吸收液的再生, 再生的吸收液可重新用于 H_2S 的高选

图3 以离子液体为介质的常温液相Claus过程示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of liquid phase Claus process at room temperature with ionic liquid as medium (color online).

图4 以离子液体为介质的Claus反应动力学(网络版彩图)

Figure 4 Kinetics of Claus reaction in ionic liquid (color online).

图5 以离子液体为介质的Claus过程示意图(网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagram of Claus process with ionic liquid as medium (color online).

图 6 离子液体高选择性捕获并转化H₂S的整体集成工艺新方法设想(蓝色粗实线:表示吸收液在吸收塔吸收H₂S,并在反应塔完成再生的循环;黑色双实线:表示从反应塔和闪蒸塔顶出来的水、气混合物;紫色长虚线:表示溶解气与水分离后再压缩的回收循环;红色短虚线:表示反应生成水的循环)(网络版彩图)

Figure 6 A new integrated process for highly selective capture and conversion of H₂S by ionic liquids (Heavy blue lines: the absorption liquid absorbs H₂S in the absorption tower and completes the regeneration cycle in the reaction tower; black double solid lines: water and gas mixture from the top of reaction tower and flash tower; purple long dotted line: refers to the recovery cycle of solution gas and water after separation and compression; red dashed lines: circulation of water generated in the reaction) (color online).

择性捕获过程。根据该核心思想,我们设想如图6的一种可能的新工艺方法,该方法中包含了吸收液循环、溶解气体的回收循环及反应生成水的循环。水的循环是为了控制反应器的温度(因反应过程的强放热),吸收液循环是为了充分利用H₂S与SO₂反应的反应热来再生吸收液,而溶解气的循环可最大化地回收过程的有效气体组分。如此相辅相成的三个循环安排,可使本设想有可能成为一种真正绿色低碳的H₂S捕获-原位转化集成方法。事实上,文献提出的用氧气氧化捕获在

DES中的H₂S也可以套用图6的核心思想来得到新技术工艺。

5 总结

离子液体的研究至今已有二十多年,但离子液体的工业化应用实例仍然偏少。质子型离子液体由于合成简便、成本低,是具有工业化应用潜力的一类重要离子液体。本课题组在质子型离子液体工业应用方面已有成功案例,后续研究值得期待。另外,单从捕集方面来看,碱性强的离子液体往往对H₂S捕集容量大。但是离子液体碱性越强其与H₂S作用力越强,解吸往往难以完全。所以离子液体的碱性应适中。现阶段离子液体对于H₂S的吸收容量已经达到甚至超过现代工业中所有有机溶剂的水平,但是离子液体自身的缺点是其大规模应用的障碍,如成本高、黏度大、循环稳定性未知等。但是通过离子液体与有机溶剂或水混合做成配方溶液或DES用于酸性气体捕集是一个很有潜力工业化的方向。H₂S往往和其他气体(如CO₂、SO₂、H₂O、COS和NO等)同时存在,所以两种或多种酸性气体的选择性脱除或同时脱除也是需要重点考虑的。现阶段的研究主要是热力学方面,在离子液体和H₂S相互作用机理和传递规律方面(如传质系数、扩散系数及相关工艺参数)的研究还很欠缺,需要更细致的研究,为离子液体脱除H₂S的工业应用提供更坚实的基础。期待不久的将来离子液体捕集和转化H₂S的相关研究可以真正地走向工业化。

参考文献

- Shah MS, Tsapatsis M, Siepmann JI. *Chem Rev*, 2017, 117: 9755–9803
- Baker RW, Lokhandwala K. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 2109–2121
- Pipatmanomai S, Kaewluan S, Vitidsant T. *Appl Energy*, 2009, 86: 669–674
- Prausnitz JM. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 261: 3–17
- Rochelle GT. *Science*, 2009, 325: 1652–1654
- Huttenhuis PJG, Agrawal NJ, Solbraa E, Versteeg GF. *Fluid Phase Equilib*, 2008, 264: 99–112
- Cullinane JT, Rochelle GT. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2531–2545
- Bara JE, Green solvents II: properties and applications of ionic liquids. In: Mohammad A, Inamuddin D, Eds. *Potential for Hydrogen Sulfide Removal Using Ionic Liquid Solvents*. Netherlands: Springer, 2012. 155–167
- Kidnay AJ, Parrish WR, McCartney DG. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2002
- Mandal BP, Biswas AK, Bandyopadhyay SS. *Sep Purif Tech*, 2004, 35: 191–202
- Lu JG, Zheng YF, He DL. *Sep Purif Tech*, 2006, 52: 209–217

- 12 Godini HR, Mowla D. *Chem Eng Res Des*, 2008, 86: 401–409
- 13 Xu HJ, Zhang CF, Zheng ZS. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 2953–2956
- 14 Liang Z. *Coal Chem Ind*, 1981, 4: 55–74 (in Chinese) [梁正. 煤炭化工设计, 1981, 4: 55–74]
- 15 Liu LP, Chen JY, Ma XJ, Fang WF. *Soda Ind*, 1998, 2: 5–10 (in Chinese) [刘利平, 陈俊英, 马晓建, 方维藩. 纯碱工业, 1998, 2: 5–10]
- 16 Xiao ZP, Fang DY, Ying WY, Liu S, Chen J. *Chem Eng*, 2011, 7: 74–77 (in Chinese) [肖珍平, 房鼎业, 应卫勇, 刘森, 陈健. 化学工程, 2011, 7: 74–77]
- 17 Pani F, Gaunand A, Richon D, Cadours R, Bouallou C. *J Chem Eng Data*, 1997, 42: 865–870
- 18 Grossel SS. *Chem Eng*, 1983, 90: 104
- 19 Rivas OR, Prausnitz JM. *AIChE J*, 1979, 25: 975–984
- 20 Koech PK, Rainbolt JE, Bearden MD, Zheng F, Heldebrant DJ. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1385–1390
- 21 Lei Z, Chen B, Koo YM, MacFarlane DR. *Chem Rev*, 2017, 117: 6633–6635
- 22 Lei Z, Dai C, Chen B. *Chem Rev*, 2014, 114: 1289–1326
- 23 Armand M, Endres F, MacFarlane DR, Ohno H, Scrosati B. *Nat Mater*, 2009, 8: 621–629
- 24 Părvulescu VI, Hardacre C. *Chem Rev*, 2007, 107: 2615–2665
- 25 Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2084
- 26 Hallett JP, Welton T. *Chem Rev*, 2011, 111: 3508–3576
- 27 MacFarlane DR, Tachikawa N, Forsyth M, Pringle JM, Howlett PC, Elliott GD, Davis JH, Watanabe M, Simon P, Angell CA. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 232–250
- 28 Watanabe M, Thomas ML, Zhang S, Ueno K, Yasuda T, Dokko K. *Chem Rev*, 2017, 117: 7190–7239
- 29 Smiglak M, Pringle JM, Lu X, Han L, Zhang S, Gao H, MacFarlane DR, Rogers RD. *Chem Commun*, 2014, 50: 9228–9250
- 30 Jou FY, Mather AE. *Int J Thermophys*, 2007, 28: 490–495
- 31 Pomelli CS, Chiappe C, Vidis A, Laurenczy G, Dyson PJ. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13014–13019
- 32 Rahmati-Rostami M, Ghotbi C, Hosseini-Jenab M, Ahmadi AN, Jalili AH. *J Chem Thermodyn*, 2009, 41: 1052–1055
- 33 Jalili AH, Rahmati-Rostami M, Ghotbi C, Hosseini-Jenab M, Ahmadi AN. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 1844–1849
- 34 Jalili AH, Mehdizadeh A, Shokouhi M, Ahmadi AN, Hosseini-Jenab M, Fateminassab F. *J Chem Thermodyn*, 2010, 42: 1298–1303
- 35 Sakhaeina H, Jalili AH, Taghikhani V, Safekordi AA. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 5839–5845
- 36 Heintz YJ, Sehabiague L, Morsi BI, Jones KL, Luebke DR, Pennline HW. *Energy Fuels*, 2009, 23: 4822–4830
- 37 Carvalho PJ, Coutinho JAP. *Energy Fuels*, 2010, 24: 6662–6666
- 38 Shiflett MB, Yokozeki A. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 294: 105–113
- 39 Shiflett MB, Niehaus AMS, Yokozeki A. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 4785–4793
- 40 Rahmati-Rostami M, Behzadi B, Ghotbi C. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 309: 179–189
- 41 Ji X, Held C, Sadowski G. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 335: 64–73
- 42 Ji X, Held C, Sadowski G. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 363: 59–65
- 43 Chen JJ, Li WW, Yu HQ, Li XL. *AIChE J*, 2013, 59: 3824–3833
- 44 Mortazavi-Manesh S, Satyro MA, Marriott RA. *AIChE J*, 2013, 59: 2993–3005
- 45 Ahmadi MA, Haghighbakhsh R, Soleimani R, Bajestani MB. *J Supercrit Fluids*, 2014, 92: 60–69
- 46 Hamzeh ME, Fattahi M, Najibi H, Van der Bruggen B, Mazinani S. *J Nat Gas Sci Eng*, 2015, 24: 106–114
- 47 Huang K, Cai DN, Chen YL, Wu YT, Hu XB, Zhang ZB. *AIChE J*, 2013, 59: 2227–2235
- 48 Huang K, Cai DN, Chen YL, Wu YT, Hu XB, Zhang ZB. *ChemPlusChem*, 2014, 79: 241–249
- 49 Huang K, Zhang XM, Xu Y, Wu YT, Hu XB, Xu Y. *AIChE J*, 2014, 60: 4232–4240
- 50 Huang K, Zhang XM, Hu XB, Wu YT. *AIChE J*, 2016, 62: 4480–4490
- 51 Zhao T, Li P, Feng X, Hu X, Wu YT. *J Mol Liquids*, 2018, 266: 806–813
- 52 Huang K, Wu YT, Hu XB. *Chem Eng J*, 2016, 297: 265–276
- 53 Huang K, Zhang XM, Zhou LS, Tao DJ, Fan JP. *Chem Eng Sci*, 2017, 173: 253–263
- 54 Jou FY, Mather AE, Otto FD. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1982, 21: 539–544
- 55 Wang JH, Zhu L. *Nat Gas Chem Ind*, 2012, 37: 29–32 (in Chinese) [王建宏, 朱玲. 天然气化工, 2012, 37: 29–32]

- 56 Ma YQ, Wang R. *Chem J Chin Univ*, 2014, 35: 760–765 (in Chinese) [马云倩, 王睿. 高等学校化学学报, 2014, 35: 760–765]
- 57 Ma YQ, Wang R. *Chem J Chin Univ*, 2014, 35: 1515–1522 (in Chinese) [马云倩, 王睿. 高等学校化学学报, 2014, 35: 1515–1522]
- 58 Zheng WT, Huang K, Wu YT, Hu XB. *AIChE J*, 2018, 64: 209–219
- 59 Huang K, Zhang JY, Hu XB, Wu YT. *Energy Fuels*, 2017, 31: 14060–14069
- 60 Zheng W, Wu D, Feng X, Hu J, Zhang F, Wu YT, Hu XB. *J Mol Liquids*, 2018, 263: 209–217
- 61 Zhang X, Tu Z, Li H, Huang K, Hu X, Wu Y, MacFarlane DR. *J Membr Sci*, 2017, 543: 282–287
- 62 Lee SH, Kim BS, Lee EW, Park YI, Lee JM. *Desalination*, 2006, 200: 21–22
- 63 Park YI, Kim BS, Byun YH, Lee SH, Lee EW, Lee JM. *Desalination*, 2009, 236: 342–348
- 64 Lee JI, Otto FD, Mather AE. *J Chem Eng Data*, 1976, 21: 207–208
- 65 Liu F, Chen W, Mi J, Zhang J, Kan X, Zhong F, Huang K, Zheng A, Jiang L. *AIChE J*, 2019, 65: e16574
- 66 Zhong YF, Guo B, Ren AL, Duan EH, Zhang MM, Zhao DS. *Coal Chem Ind*, 2010, 33: 3–5+19 (in Chinese) [钟永飞, 郭斌, 任爱玲, 段二红, 张淼淼, 赵地顺. 河北化工, 2010, 33: 3–5+19]
- 67 Guo B, Duan E, Zhong Y, Gao L, Zhang X, Zhao D. *Energy Fuels*, 2011, 25: 159–161
- 68 Xiao QY. Research on capture and separation of hydrogen sulfide using deep eutectic solvents. *Dissertation for the Master's Degree*. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017 (in Chinese) [肖清艳. 低共熔溶剂在硫化氢捕集分离中的应用研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2017]
- 69 Wu H, Shen M, Chen X, Yu G, Abdeltawab AA, Yakout SM. *Sep Purif Tech*, 2019, 224: 281–289
- 70 Sakhaeina H, Taghikhani V, Jalili AH, Mehdizadeh A, Safekordi AA. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 298: 303–309
- 71 Jalili AH, Shokouhi M, Maurer G, Hosseini-Jenab MJ. *Chem Thermodyn*, 2013, 67: 55–62
- 72 Wang X, Zeng SJ, Wang JL, Shang DW, Zhang XP, Liu JD, Zhang YT. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 1284–1292
- 73 Zhang X, Xiong W, Peng L, Wu Y, Hu X. *AIChE J*, 2020, doi: 10.1002/aic.16936
- 74 Short I, Sahgal A, Hayduk W J. *Chem Eng Data*, 1983, 28: 63–66
- 75 Huang K, Feng X, Zhang XM, Wu YT, Hu XB. *Green Chem*, 2016, 18: 1859–1863
- 76 Wu YT, Zhang XM, Huang K, Hu XB. An ionic liquid-mediated Claus reaction at ambient condition. CN105521696A, 2016-04-27
- 77 Zhao T, Liang J, Zhang Y, Wu Y, Hu X. *Chem Commun*, 2018, 54: 8964–8967
- 78 Wu YT, Zhao TX, Hu XB. A liquid phase oxidative removal method of hydrogen sulfide mediated by deep eutectic solvents. CN108840311A, 2018-11-20

Research progress in the ionic liquid-mediated capture and conversion of H₂S

Xiaomin Zhang, Mingzhen Shi, Wenjie Xiong, Xingbang Hu^{*}, Youting Wu^{*}

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

^{*}Corresponding authors (email: huxb@nju.edu.cn; ytwu@nju.edu.cn)

Abstract: The removal of H₂S from gas is of great economic significance in energy chemical industry. Ionic liquid is defined as a subset of organic molten salt which is liquid under ambient temperature. Based on the researches reported in this field, this paper introduces the progress in ionic liquids for the capture and conversion of H₂S, and proposes the technological process of H₂S capture and conversion. The development trend of ionic liquid for H₂S capture and conversion is also discussed.

Keywords: ionic liquid, H₂S, separation, conversion

doi: [10.1360/SSC-2019-0163](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0163)