

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2015.00268

“绿色化工过程的基础理论与关键技术研究”专栏

# 功能化离子液体吸收烟气中二氧化硫的研究

侯玉翠<sup>1</sup>, 任树行<sup>2</sup>, 王晨星<sup>2</sup>, 吴卫泽<sup>2</sup>

(1. 太原师范学院化学系, 太原 030031;

2. 北京化工大学化学工程学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 离子液体是一种新型溶剂, 由于其具有挥发性极低、稳定性高、结构(性质)可调等优点备受关注。调整离子液体的结构, 使其成为烟气 SO<sub>2</sub> 的高效吸收剂, 且能够同时满足: 离子液体可再生、SO<sub>2</sub> 容易回收和资源化。本文介绍了离子液体的特性, 用于吸收 SO<sub>2</sub> 离子液体的结构特点, 有效脱除 SO<sub>2</sub> 功能化离子液体的判断方法; 论述了离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的研究进展, 包括胍类离子液体、咪唑类离子液体、醇胺类离子液体、季磷类离子液体、季铵类离子液体等吸收 SO<sub>2</sub>; 探讨了离子液体吸收烟气中 SO<sub>2</sub> 过程中存在的问题, 包括离子液体的黏度、稳定性及烟气中其他物质(如 O<sub>2</sub>、水分、CO<sub>2</sub>、烟尘)对吸收的影响; 分析了离子液体用于脱硫过程能耗高的原因及提高离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的吸收能力的方法; 最后尝试提出离子液体吸收烟气 SO<sub>2</sub> 研究进一步的发展方向。

**关键词:** 功能化离子液体; 吸收; SO<sub>2</sub>; 烟气

中图分类号: TQ028.2; O613.5 文献标识码: A 文章编号: 1674-4969(2015)03-0268-12

## 前言

化石燃料(如煤炭)是我国经济发展的主要能源。化石燃料含有一定量的硫, 因此在燃烧过程中产生污染物 SO<sub>2</sub>。根据我国环境公报统计数据, 2012年我国工业 SO<sub>2</sub> 排放量约为 2000 万吨<sup>[1]</sup>。如何高效控制 SO<sub>2</sub> 的排放成为人们迫切需要解决的问题。烟气脱硫(FGD)是目前控制 SO<sub>2</sub> 的有效措施。其中钙法脱硫已经大规模应用, 钙法脱硫的原理是烟气中 SO<sub>2</sub> 和氧化钙或者氢氧化钙反应生成石膏, 达到脱硫的目的, 但产生大量的副产物石膏。SO<sub>2</sub> 也是宝贵的化工资源, 可以用来制备硫酸、硫磺等化工原料。如果能够在脱除烟气 SO<sub>2</sub>, 净化环境的同时回收硫, 使其资源化,

将更有意义。研究者利用有机胺捕集烟气中 SO<sub>2</sub>, 通过解吸, 可以实现硫的资源化, 但有机胺有挥发性, 容易产生二次污染和浪费。

离子液体是一种由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的室温附近呈液态的盐, 又称为室温离子液体。作为溶剂, 离子液体主要以呈现正、负电荷的阳离子和阴离子形式存在, 而传统溶剂则以分子形式存在。离子液体的阴、阳离子结构可以调整, 因此离子液体种类的数量是非常庞大的, 通过调整阴、阳离子的结构可以改变离子液体的性质。常见的阳离子母体主要是一些杂环化合物(如 N-甲基咪唑、1-甲基吡咯烷、4-甲基吡啶、N-甲基吗啉)、醇胺、胍、季铵以及季磷等。

收稿日期: 2015-05-06; 修回日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176020、21306007) 中央高校科研业务费项目(ZY1305)

作者简介: 侯玉翠(1965-), 女, 教授, 主要研究方向为物理化学、混合物分离。

任树行(1982-), 男, 副教授, 主要研究方向为化学工艺、烟气净化、离子液体科学与技术。

王晨星(1990-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为化学工艺、烟气净化。

吴卫泽(1967-), 男, 教授, 主要研究方向为化学工艺、烟气净化、煤和生物质洁净转化。E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

常见阴离子一般包括无机阴离子(如氟离子、氯离子、溴离子等)和有机阴离子(如羧酸根离子、氨基酸根离子)。离子液体显著的特点是挥发性极低、热稳定性好、结构(功能)可设计等,被认为是一种新型的环境友好溶剂。将离子液体进行功能化,使其具有有机胺吸收  $\text{SO}_2$  的功能,那么就可以用离子液体吸收  $\text{SO}_2$ , 从而避免有机胺的缺点。

目前,离子液体用于烟气  $\text{SO}_2$  捕集的研究取得了一定进展。在一定条件下,  $\text{SO}_2$  气体可以大量地溶解在离子液体中,而吸收  $\text{SO}_2$  气体后的离子液体可以通过加热或者减压的方式实现吸收剂的再生和  $\text{SO}_2$  气体的回收。因此,离子液体是具有应用前景的  $\text{SO}_2$  气体吸收剂。近年来,有关离子液体吸收  $\text{SO}_2$  气体的文献报道越来越多,新的用于  $\text{SO}_2$  气体吸收和分离的功能化离子液体不断被开发出来。

## 1 离子液体性质

离子液体因其具有独特的存在形式,较之传统溶剂,离子液体具备以下优点:

1) 蒸气压低。梁蕊等<sup>[2]</sup>测定了典型的咪唑类离子液体  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  在 503~543 K 的饱和蒸气压。在 503 K 时,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  的饱和蒸气压仅为大气压的二十一万分之一(490 mPa)。可见离子液体的饱和蒸气压极低,在温度较低的情况下离子液体几乎不挥发。

2) 热稳定性好。Brennecke 等<sup>[3]</sup>测定了一系列咪唑类离子液体的热力学性质,发现咪唑类离子液体的起始分解温度介于 423~658 K,其中  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  的分解温度为 563 K。由此可见,离子液体的热稳定性较常规溶剂有了大幅度提高。

3) 可设计性。离子液体的阴、阳离子可以设计。改变阳离子或阴离子的取代基团,即可得到新型有特定功能的离子液体。据统计,离子液体的数量在理论上可以达到  $10^{18}$  种,远远大于目前现有的有机溶剂数量(300~400 种)<sup>[4]</sup>。由此可见,离子液体具有巨大的开发潜力。

除了上述优点外,离子液体还具备液态温度范围宽、电导率大以及气体溶解度大等优点。

## 2 吸收 $\text{SO}_2$ 离子液体的功能化

常规离子液体对高分压  $\text{SO}_2$  (如 0.1 MPa 的  $\text{SO}_2$ ) 有很高的溶解能力。Riisager 等<sup>[5]</sup>报道了在 293 K、0.1 MPa 条件下,纯  $\text{SO}_2$  气体在  $[\text{Bmim}][\text{BTA}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{TMG}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{TMG}][\text{BTA}]$  和  $[\text{TMGB}_2][\text{BTA}]$  离子液体中的溶解度分别为 1.33、1.50、1.27、1.18、1.60 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL。Wu 等<sup>[6]</sup>报道了在 298 K、0.1 MPa 条件下纯  $\text{SO}_2$  气体在离子液体  $[\text{Hmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{TF}_2\text{N}]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  中的溶解度分别为 1.41、1.23、1.33、1.22、1.16 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL。这些离子液体吸收  $\text{SO}_2$  过程属于物理吸收,符合亨利定律,并通过计算得到了亨利系数。然而若用于烟气中低浓度  $\text{SO}_2$  的吸收时则吸收量将显著下降。例如,在 293 K、0.1 MPa 条件下,氮气做配气(下同),  $\text{SO}_2$  的含量分别为 100%、66.6%、30.4%、6.1%、0.71%和 0.34%时,  $\text{SO}_2$  在  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  离子液体中的溶解度分别为 1.24、0.83、0.42、0.086、0.010 和 0.0050 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL<sup>[7]</sup>,说明随着  $\text{SO}_2$  分压的下降,而显著下降,对于烟气含量(如 0.34%、0.71%含量)的  $\text{SO}_2$  的吸收量非常小。因此需要设计功能化的离子液体,提高  $\text{SO}_2$  含量低条件下的吸收量。

众所周知,离子液体的阳离子上含有游离的氨基时,该离子液体可以称为功能化离子液体,例如,  $[\text{NH}_2\text{p-bim}][\text{BF}_4]$ <sup>[8]</sup>、 $[\text{Aemim}][\text{Tau}]$ <sup>[9]</sup>、 $[\text{Et}_2\text{NEmim}][\text{PF}_6]$ <sup>[10]</sup> 和  $[\text{Et}_2\text{NEmpyr}][\text{PF}_6]$ <sup>[10]</sup> 均为碱性功能化离子液体,对低含量的  $\text{SO}_2$  有一定的吸收量。例如,在 303 K、0.1 MPa、 $\text{SO}_2$  含量 3% 的条件下,离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量可以达到 0.94 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL。碱性功能化的离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的过程属于化学吸收。

但是,对于不含自由氨基的离子液体则没有明确的界定方法,比如  $[\text{TMG}]\text{L}$  和  $[\text{TMG}][\text{BF}_4]$ ,

前者能吸收低含量的  $\text{SO}_2$ , 后者则不能。基于以上原因, 我们课题组<sup>[11]</sup>研究发现, 离子液体阴离子对应有机酸的  $\text{pK}_a$  可以被用于界定功能化与非功能化离子液体。当离子液体阴离子对应有机酸的  $\text{pK}_a$  大于亚硫酸的  $\text{pK}_a$  时, 则该离子液体可以通过化学作用吸收  $\text{SO}_2$ , 该离子液体可以被称为功能化离子液体, 反之, 如果离子液体阴离子对应有机酸的  $\text{pK}_a$  小于亚硫酸的  $\text{pK}_a$  时, 则该离子液体仅仅通过物理作用吸收  $\text{SO}_2$ , 该离子液体可以被称为非功能化离子液体或者常规离子液体。例如, 乙酸、苯甲酸、乳酸的  $\text{pK}_a$  分别为 4.76、4.21、3.85, 均大于亚硫酸的  $\text{pK}_a$  (1.81), 当它们的阴离子与四甲基胍和乙醇胺形成离子液体时, 均为功能化离子液体; 三氟乙酸、四氟硼酸、甲基磺酸的  $\text{pK}_a$  分别为 0.52、0.5、-1.92, 当它们的阴离子与四甲基胍和乙醇胺形成离子液体时, 均为非功能化离子液体。根据这一方法就可以设计或者界定吸收  $\text{SO}_2$  的功能化离子液体。

### 3 功能化离子液体用于吸收 $\text{SO}_2$ 的研究

目前, 大量关于离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的研究见诸报道, 尤其是功能化离子液体。主要包含功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的能力、吸收  $\text{SO}_2$  后离子液体的再生及  $\text{SO}_2$  气体的回收利用。用于吸收  $\text{SO}_2$  的离子液体的种类较多, 主要有咪唑类、胍类、醇胺类、季磷类、季铵类等。下面对这些离子液体吸收  $\text{SO}_2$  进行介绍。

#### 3.1 胍类离子液体

胍类离子液体是最早报道的用于吸收  $\text{SO}_2$  的功能化离子液体。Han 等<sup>[12]</sup>首先将等摩尔的四甲基胍与乳酸通过中和反应得到四甲基胍乳酸盐 ([TMG]L), 并将其用于  $\text{SO}_2$  的吸收研究, 结果表

明, 在 313K 条件下 [TMG]L 对体积分数为 8% 的  $\text{SO}_2$  的吸收量为  $0.978 \text{ mol SO}_2/\text{mol IL}$ 。在加热和减压的条件下  $\text{SO}_2$  可以释放出来, 离子液体可以重复利用。对吸收前后的离子液体通过元素分析、FT-IR、NMR 等分析手段进行表征, 认为 [TMG]L 对  $\text{SO}_2$  既有物理吸收也有化学吸收, 并提出了吸收机理。同时, 他们发现纯  $\text{CO}_2$  在 [TMG]L 中的溶解度很小, 仅有 0.25 wt%。 $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$  在 [TMG]L 中溶解度的巨大差异, 为离子液体用于酸性气体的分离提供了理论依据。

Riisager 等<sup>[5, 13]</sup>合成了一系列以四甲基胍为阳离子的离子液体: [TMG][ $\text{BF}_4$ ]、[TMG][BTA]、[TMGB<sub>2</sub>][BTA]、[TMG][POBF<sub>4</sub>]和 [TMG][PO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>]。研究发现, 这些离子液体仅能吸收高浓度的  $\text{SO}_2$ , 对低浓度的  $\text{SO}_2$  吸收效果较差。这是由于这些离子液体和  $\text{SO}_2$  之间仅存在物理作用力, 不存在化学作用力造成的。

我们课题组<sup>[14]</sup>通过考察 [TMG]L 和 [MEA]L 离子液体吸收  $\text{SO}_2$  过程中的物理性质 (密度、黏度、电导率) 的变化, 结合 FT-IR 和 NMR 分析手段, 提出了 [TMG]L 和 [MEA]L 功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  过程中同时存在物理吸收和化学吸收, 化学吸收的量为  $0.5 \text{ mol SO}_2/\text{mol IL}$ 。随后, 我们课题组<sup>[7]</sup>考察了不同压力下  $\text{SO}_2$  在离子液体中的溶解度, 通过改进的 RK 状态方程对离子液体的化学吸收量和物理吸收量进行了定量分析, 得到了化学吸收的平衡常数, 进而得到了化学吸收热, [TMG]L 和 [MEA]L 的吸收热分别为  $-71.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-47.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 293 K 时, [TMG]L 和 [MEA]L 的物理吸收  $\text{SO}_2$  的亨利系数分别为 9.60 kPa 和 254 kPa。吸收机理研究表明  $\text{SO}_2$  与阳离子发生作用, 见图 1<sup>[14]</sup>。

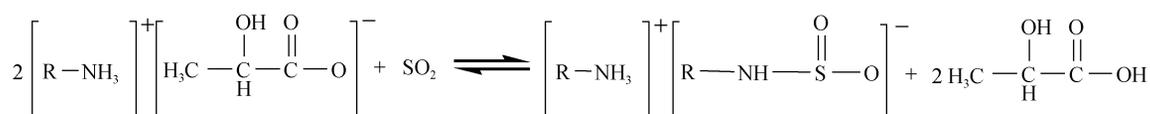


图 1 功能化离子液体 [TMG]L 和 [MEA]L 吸收  $\text{SO}_2$  的机理

注:  $\text{R-NH}_3$  表示 [TMG]<sup>+</sup> 或者 [MEA]<sup>+</sup>。

Zhang 等<sup>[15]</sup>以苯酚、咪唑、三氟乙醇为阴离子合成了三种具有极低黏度的胍类离子液体。例如, 四甲基胍三氟乙醇盐在 313K 的黏度仅为 1.8 mPa·s。该离子液体的黏度远远低于其他离子液体, 与常规有机溶剂接近, 这可以很好的解决离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 过程中的传质问题。同时, 他们研究了该离子液体对 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸收效果, 发现 293 K 时四甲基胍三氟乙醇盐对 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的吸收量较高, 分别达到 4.1 mol SO<sub>2</sub>/mol IL 和 0.5 mol CO<sub>2</sub>/mol IL, 有可能实现 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的同时吸收。

Berg 等<sup>[16]</sup>合成了四甲基胍氯盐离子液体, 研究发现四甲基胍氯盐对 SO<sub>2</sub> 有很好的吸收效果。在室温、0.1 MPa 的条件下, 离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收量接近 3 mol SO<sub>2</sub>/mol IL。此外, 他们发现四甲基胍氯盐和 SO<sub>2</sub> 可以形成固体物质, 并使用 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对该固体物质的结构进行了深入研究。

综上所述, 关于胍类离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的实验研究得到广泛报道。同时, 胍类离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的理论研究也得到科研工作者的重视。Wang 等<sup>[17-18]</sup>利用分子模拟手段从理论上解释了 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在 [TMG]L 中溶解度的差异。Yu 等<sup>[19]</sup>利用分子动力学模拟以及量子化学从头计算理论阐述了胍类离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的机理。

### 3.2 咪唑类离子液体

咪唑类离子液体一直是研究最为广泛的一类离子液体。关于咪唑类离子液体吸收 SO<sub>2</sub>, 研究者进行了大量的研究工作。Anderson 等<sup>[20]</sup>测定了 SO<sub>2</sub> 在 [Hmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度, 发现 SO<sub>2</sub> 和该离子液体之间只存在物理作用力, 基于溶解度数据, 计算了 SO<sub>2</sub> 在离子液体中的亨利系数、离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 过程的焓变和熵变。这是最早的关于离子液体物理吸收 SO<sub>2</sub> 的报道。

Shiflett 等<sup>[21-23]</sup>报道了在温度 283~348 K、SO<sub>2</sub> 分压 0.005~0.3 MPa 条件下, SO<sub>2</sub> 在 [Hmim][Tf<sub>2</sub>N]、

[Bmim][Ac] 和 [Bmim][MeSO<sub>4</sub>] 中的溶解度, 并使用状态方程对实验测定的压力-温度-组成 (PTx) 数据进行了拟合, 计算了吸收热和亨利系数。根据热力学数据, 他们推断三种离子液体和 SO<sub>2</sub> 之间均存在化学作用力。同时, 他们将化学吸收的焓变和化学吸收的方式做了关联: 当化学吸收的焓变介于 -6 至 -19 kJ·mol<sup>-1</sup> 时, 离子液体与 SO<sub>2</sub> 的反应方式为 AB 型 (1 mol 离子液体化学吸收 1 mol SO<sub>2</sub>); 当化学吸收的焓变介于 -29 至 -6 kJ·mol<sup>-1</sup> 时, 离子液体与 SO<sub>2</sub> 的反应方式为 AB<sub>2</sub> 型 (1 mol 离子液体化学吸收 2 mol SO<sub>2</sub>)。

Lee 等<sup>[24-25]</sup>研究了 [Bmim]Cl、[Bmim][Ac]、[Bmim][BF<sub>4</sub>]、[Bmim][MeSO<sub>4</sub>] 等咪唑类离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收规律。研究表明, [Bmim]Cl 和 [Bmim][Ac] 吸收 SO<sub>2</sub> 效果最好, 但再生比较困难, [Bmim][Ac] 甚至不能再生; [Bmim][MeSO<sub>4</sub>] 具有中等强度的吸收量, 并且再生性能良好, 是所研究的最具有应用前景的离子液体。实验发现阳离子结构的改变对 SO<sub>2</sub> 吸收量并无明显影响。

### 3.3 醇胺类离子液体

醇胺是工业上用于化学吸收 CO<sub>2</sub> 的吸收剂。醇胺无疑可以吸收 SO<sub>2</sub>, 但是醇胺吸收 SO<sub>2</sub> 后, 由于作用力较强难以再生。因此, Zhang 等<sup>[26]</sup>用醇胺和羧酸 (乳酸、甲酸和乙酸) 中和制备了一系列醇胺类离子液体, 并考察了离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收性能、离子液体的再生和 SO<sub>2</sub> 的资源化利用情况。研究表明, 醇胺类离子液体可以有效地吸收 SO<sub>2</sub>, 并且吸收 SO<sub>2</sub> 后的离子液体可以在温和条件下得到再生, 离子液体和 SO<sub>2</sub> 得到分离。这一发现为醇胺类离子液体作为 SO<sub>2</sub> 吸收剂提供了新思路。

Zhai 等<sup>[27]</sup>研究了醇胺类 (乙醇胺和三乙醇胺) 离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收、解吸规律, 并通过红外、核磁表征提出了醇胺类离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的机理。

Wu 等<sup>[28]</sup>以 N,N-二甲基乙醇胺 (DMEA) 和二元羧酸 (丙二酸、戊二酸和苹果酸) 为原料,

通过简单的酸碱中和反应, 合成了一系列离子液体。通过将离子液体、DMEA 和水进行复配得到了一系列混合吸收剂。该吸收剂的黏度较低, 在 313.2 K 时介于 6~13 mPa·s, 远远低于纯离子液体的黏度。吸收剂黏度的降低, 大大提高了吸收剂的传质效果。随后, 该课题组用 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二元酸 (丁二酸、戊二酸和苹果酸) 合成了一系列用于吸收 SO<sub>2</sub> 的醇胺类离子液体<sup>[29]</sup>。

我们课题组<sup>[7, 14]</sup>研究了乙醇胺乳酸盐 ([MEA]L) 离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的溶解度, 区分了物理作用和化学作用对 SO<sub>2</sub> 吸收的贡献, 认识了吸收过程中的焓变与物理吸收和化学吸收的关系; 另外研究了吸收 SO<sub>2</sub> 过程中离子液体的密度、黏度和电导率与吸收量的关系, 提出了 [MEA]L 吸收 SO<sub>2</sub> 的吸收作用机理。

### 3.4 季磷类离子液体

近年来, Wang 等<sup>[30-32]</sup>一直致力于季磷型离子液体用于吸收 SO<sub>2</sub> 的研究。2011 年, 该课题组分别以四氮唑和咪唑为阴离子制备了两种季磷型离子液体: [P<sub>66614</sub>][Tetz] 和 [P<sub>66614</sub>][Im]<sup>[30]</sup>。这两种离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收量可以达到 3.5 mol SO<sub>2</sub>/mol IL。针对离子液体较高的吸收量, 该课题组通过理论计算和 FT-IR、<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 分析手段研究了离子液体和 SO<sub>2</sub> 的结合方式。结果表明 SO<sub>2</sub> 主要和离子液体的阴离子发生作用。唑类阴离子上含有电负性较高的 N 原子, 而 SO<sub>2</sub> 的 S 原子带有正电荷, 因此 SO<sub>2</sub> 和唑类发生化学作用。季磷基唑类离子液体具有较大的 SO<sub>2</sub> 吸收量以及优良的再生性能, 比传统离子液体具有更大的应用潜力。通过电负性较高的 N 和 SO<sub>2</sub> 结合提高离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收量, 为新型离子液体的开发提供了理论基础。

随后, Wang 等<sup>[31]</sup>研究发现咪唑类阴离子上含有苯环结构时, 季磷基离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收量可以进一步增大。在 293K 时 [P<sub>66614</sub>][Im] 对 0.1MPa 的 SO<sub>2</sub> 的吸收量为 4.80 mol SO<sub>2</sub>/mol IL, 咪唑阴

离子上引入苯环结构后, [P<sub>66614</sub>][BenIm] 的吸收量达到了 5.75 mol SO<sub>2</sub>/mol IL。同时, 他们考察了阳离子上苯环结构的引入是否会影响离子液体对 SO<sub>2</sub> 的吸收量, 发现在 293 K 时 [Emim][Tf<sub>2</sub>N] 对 0.1MPa 的 SO<sub>2</sub> 的吸收量为 1.49 mol SO<sub>2</sub>/mol IL, 当阳离子引入苯环结构后, [Bzmim][Tf<sub>2</sub>N] 对 SO<sub>2</sub> 的吸收量为 1.51 mol SO<sub>2</sub>/mol IL, 可见阳离子上苯环结构的引入对离子液体的吸收量并无明显影响。通过理论分析和光谱研究发现, 唑类阴离子上的苯环结构和 SO<sub>2</sub> 之间的  $\pi \cdots S$  作用力是促进离子液体吸收量增大的主要因素。

离子液体的吸收和解吸效率取决于离子液体和 SO<sub>2</sub> 之间的作用力。离子液体和 SO<sub>2</sub> 作用力过强导致离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 后难以再生。最近, Wang 等<sup>[32]</sup>提出同时增大离子液体吸收量以及降低离子液体吸收焓的双调控策略: 给阴离子引入卤素等吸电子基作用位点。研究发现一些含卤素的季磷类离子液体比不含卤素的离子液体具有更高的吸收和解吸效率。他们结合理论计算和光谱研究解释了卤素在离子液体吸收和解吸上的作用。阴离子含有卤素原子时, SO<sub>2</sub> 和阴离子的卤-硫作用力促进了离子液体吸收量的增大; 而卤素作为吸电子基团, 促进了离子液体的解吸。

### 3.5 季铵类离子液体

季铵类离子液体吸收 SO<sub>2</sub> 的研究相对较少, Wu 等<sup>[33]</sup>以三乙基丁基铵为阳离子, 二元羧酸为阴离子制备了阴离子不同的六种季铵类离子液体: [N<sub>2224</sub>][diphthalate]、[N<sub>2224</sub>][difumarate]、[N<sub>2224</sub>][diglutamate]、[N<sub>2224</sub>][dimaleate]、[N<sub>2224</sub>][disuccinate] 和 [N<sub>2224</sub>][dimalonate], 其中 [N<sub>2224</sub>][diphthalate] 和 [N<sub>2224</sub>][difumarate] 在室温下为固态。通过物性测定发现 [N<sub>2224</sub>][dimaleate] 和 [N<sub>2224</sub>][dimalonate] 黏度均较小, 在 298 K 时分别为 273 mPa·s 和 170 mPa·s, 而其他离子液体的黏度均大于 3800 mPa·s。吸收剂的黏度对其吸收过程的传质影响较大, 由于 [N<sub>2224</sub>][dimaleate] 和 [N<sub>2224</sub>][dimalonate] 黏度均

较小, 在吸收  $\text{SO}_2$  过程中吸收速率较快。进一步研究发现季铵类离子液体对  $\text{SO}_2$  具有较好的吸收效果, 且易于再生。在 313K、 $\text{SO}_2$  分压 15.5 kPa 条件下, 该类离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量为 0.112~0.232 (重量比)。通过理论计算和 FT-IR 光谱研究, 作者认为离子液体的羧酸阴离子和  $\text{SO}_2$  之间存在较强的氢键作用力。

此外, 还有吡啶类离子液体<sup>[10]</sup>、多元胺类离子液体<sup>[34]</sup>等功能化离子液体也可以用于烟气中  $\text{SO}_2$  的脱除。

## 4 对离子液体吸收烟气中 $\text{SO}_2$ 的几点问题探讨

### 4.1 离子液体吸收 $\text{SO}_2$ 过程中的黏度问题

吸收  $\text{SO}_2$  过程中离子液体的黏度是人们普遍关注的问题。研究表明, 常规离子液体吸收  $\text{SO}_2$  后黏度下降, 这是因为离子液体吸收  $\text{SO}_2$  后, 吸收的  $\text{SO}_2$  减小了离子液体阴阳离子的作用力, 降低了体系的黏度。然而常规离子液体对于功能化离子液体的吸收量很少。功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  后, 黏度显著上升, 比如在 313 K 时, [TMG]L 离子液体的黏度为 660 mPa·s, 吸收 15.4wt% 的  $\text{SO}_2$  后, 黏度升为 8800 mPa·s, 流动性很差<sup>[35]</sup>。

解决问题的思路: 1) 设计黏度低的功能化离子液体, 即使这样离子液体吸收  $\text{SO}_2$  黏度还是上升; 2) 向功能化离子液体中加入溶剂, 特别是难挥发的溶剂如乙二醇、低黏度聚乙二醇等, 离子液体的黏度将显著降低, 但添加溶剂无疑会增加吸收剂的重量, 减小单位质量吸收剂的吸收量; 3) 水分可以降低离子液体的黏度, 烟气中含有一定量的水分, 功能化离子液体一般具有吸湿性, 在吸收  $\text{SO}_2$  过程中也会吸收水分, 因此水分可以降低离子液体的黏度。比如, 烟气中有 7.3% 的水分时, 在 313 K, [TMG]L 吸收 15.4wt% 的  $\text{SO}_2$  后, 其黏度为 254mPa·s, 大大低于纯离子液体的黏度<sup>[35]</sup>。水分测定发现离子液体吸收了约 7% 的水分, 从而

大大降低离子液体吸收  $\text{SO}_2$  体系的黏度。因此, 在实际应用过程中离子液体的黏度会因吸收烟气中的水分而降低。

设计合成低黏度的功能化离子液体, 如 [N<sub>2224</sub>] [dimalate] 和 [N<sub>2224</sub>] [dimalonate] 的黏度均较小, 在 298K 时分别为 273 mPa·s 和 170 mPa·s<sup>[33]</sup>, 不失为一种有效方法; 另外, 通过离子液体负载脱硫<sup>[6, 36]</sup>、离子液体聚合物脱硫<sup>[37]</sup>以离子液体水溶液脱硫<sup>[38]</sup>等技术也可以避免吸收过程黏度大的问题, 从而提高离子液体脱硫过程的传质问题。

### 4.2 离子液体高成本问题

与目前的钙法脱硫相比, 功能化离子液体脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  的优势是吸收剂可重复使用和  $\text{SO}_2$  可以资源化, 但由于功能化离子液体的高成本可能影响其规模化应用。如上所述, 目前用于吸收  $\text{SO}_2$  的离子液体有咪唑基、醇胺基、胍基、季铵基等, 其中胍基和醇胺基离子液体容易合成、价格较低。比如四甲基胍乳酸盐、乙醇胺乳酸盐、三乙烯四胺四乳酸盐等。从工业应用的角度来看, 这些离子液体相对而言具有价格优势。

另外, 基于离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的机理<sup>[11]</sup>, 将离子液体昂贵的有机阳离子四甲基胍用价廉的无机钙离子代替, 得到新型吸收剂乳酸钙<sup>[39]</sup>; 在 313 K 下, 乳酸钙水溶液对含 3%  $\text{SO}_2$  的模拟烟气的吸收量为 24.8g/kg, 在加热情况下可解吸回收  $\text{SO}_2$ , 将传统非再生钙法脱硫技术改进为可再生钙法脱硫技术<sup>[40]</sup>。

### 4.3 离子液体脱硫能耗高的问题

综上所述, 功能化离子液体脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的能耗主要包括离子液体吸收之前烟气的降温及脱除  $\text{SO}_2$  后烟气的加热排放需要的能耗、吸收  $\text{SO}_2$  后离子液体中  $\text{SO}_2$  和水分的蒸发脱除以及  $\text{SO}_2$  和水的分离等过程能耗。

目前文献报道的吸收烟气中  $\text{SO}_2$  是在室温下进行, 这就要求首先对烟气降温, 以便吸收, 脱

硫后的烟气排放则需要升温。因此, 针对为脱除烟气要降温吸收  $\text{SO}_2$  及脱除  $\text{SO}_2$  后为排烟烟气升温的问题, 若能实现在烟气排烟温度下吸收  $\text{SO}_2$ , 就可以避免该问题。我们课题组<sup>[41]</sup>设计、合成了能在高温下吸收  $\text{SO}_2$  的离子液体,  $[\text{N}_{2222}]\text{L}$  和  $[\text{Bmim}]\text{L}$ , 考察了温度、 $\text{SO}_2$  分压以及水份对离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的影响。结果表明, 在高于 373 K 的情况下, 两种离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量可以达到 1.0 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL, 并且能多次重复使用, 有可能实现在排烟温度下脱硫。基于 FT-IR 和 NMR 表征, 提出了功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  机理, 当体系中无水时,  $\text{SO}_2$  与阴离子乳酸根发生作用, 见图 2; 当体系中有水时, 吸收机理为亚硫酸置换乳酸根, 即强酸置换弱酸。

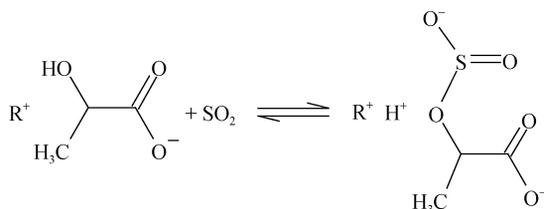


图 2  $[\text{N}_{2222}]\text{L}$  和  $[\text{Bmim}]\text{L}$  功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的机理

注:  $\text{R}^+$  表示  $[\text{N}_{2222}]^+$  或者  $[\text{Bmim}]^+$ 。

如前所述, 功能化离子液体在吸收烟气  $\text{SO}_2$  的同时, 也吸收烟气中水分, 大量水分吸收导致解吸过程中能耗增加。针对离子液体脱水能耗过高的问题, 可以考虑使用疏水性功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$ 。我们课题组<sup>[10]</sup>设计合成了两类疏水性功能化离子液体, 1-(2-二乙基氨基)-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $[\text{Et}_2\text{NEmim}][\text{PF}_6]$ ) 和 1-(2-二乙基氨基)-1-甲基吡咯烷六氟磷酸盐 ( $[\text{Et}_2\text{NEmpyr}][\text{PF}_6]$ ), 水在该离子液体中的溶解度分别为 5.4% 和 6.2% (质量分数)。热稳定性试验表明,  $[\text{Et}_2\text{NEmim}][\text{PF}_6]$  有很高的热稳定性, 在 413 K、 $\text{N}_2$  吹扫 600 min 后, 离子液体质量损失仅为 0.12 wt%。吸收  $\text{SO}_2$  的实验表明, 在 333 K 时,  $\text{SO}_2$  与  $[\text{Et}_2\text{NEmim}][\text{PF}_6]$  的摩尔比为 1.11。同时, 离子

液体吸收  $\text{SO}_2$  之后, 对水的溶解能力还是提高了, 但由于疏水性离子液体和水之间作用力较弱, 在吸收后离子液体的再生过程中, 脱水产生的能耗会显著下降。

在再生过程中, 离子液体吸收的水和  $\text{SO}_2$  同时脱出, 在解吸塔顶富集到  $\text{SO}_2$  和水。如果温度较高,  $\text{SO}_2$  在水中溶解度下降, 但气相中水的分压提高; 如果温度较低,  $\text{SO}_2$  中水蒸气的含量下降, 但  $\text{SO}_2$  在水中的溶解度会上升。因此存在  $\text{SO}_2$  和水的进一步分离的问题, 不可避免会产生额外能耗。

#### 4.4 提高离子液体的吸收能力

在离子液体用于烟气脱硫过程中, 如何提高离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量是研究者所关注的。文献表明: 可以通过调节阴、阳离子的结构, 增大  $\text{SO}_2$  和离子液体之间的作用力来实现, 主要包括以下几种方式: 1) 阳离子中引入醚氧键。Hong 等<sup>[42]</sup>将醚氧键引入咪唑阳离子的烷基链上制备了醚基功能化离子液体, 该类离子液体较常规离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量大幅提高, 并且随着醚氧键个数的增加, 吸收量逐步增大。当咪唑环烷基链上含有 8 个氧原子时, 在 303 K、0.1 MPa 的条件下, 离子液体对  $\text{SO}_2$  的吸收量可以达到 6.30 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL。根据光谱研究和量子力学计算, 离子液体如此大的吸收量可能是由于  $\text{SO}_2$  和阴离子、醚氧原子以及咪唑环上的氮原子发生了作用。最近, Sun 等<sup>[43]</sup>制备了黏度较低的醚基功能化离子液体用于吸收  $\text{SO}_2$ , 得到了很好的效果。2) 阴离子中引入含有弱电负性元素 (如 S、C) 的作用位点。Wang 等<sup>[44]</sup>合成了两种咪唑类离子液体  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$  和  $[\text{Emim}][\text{C}(\text{CN})_3]$ , 并用于  $\text{SO}_2$  的吸收。这两种离子液体均显示了较高的  $\text{SO}_2$  吸收量以及较好的可再生性。通过引入弱电负性 S 或 C 原子增大离子液体对  $\text{SO}_2$  吸收量的方法为酸性气体吸收剂的设计、合成提供了新的思路。3) 阴、阳离子双功能化。Wang 等<sup>[45]</sup>以四唑为阴离子, 烷

基咪唑为阳离子, 同时在烷基咪唑上引入醚氧键, 实现了离子液体阴、阳离子的双功能化。该类离子液体可以同时实现化学和物理吸收  $\text{SO}_2$ 。阳离子上的醚氧键加强了离子液体与  $\text{SO}_2$  的物理作用, 使得离子液体吸收  $\text{SO}_2$  量整体上增大。Han 等<sup>[46]</sup>则以四唑为阴离子、含有叔胺结构的烷基咪唑为阳离子制备了双功能化离子液体, 该类离子液体阴、阳离子可以同时实现对  $\text{SO}_2$  的化学吸收。因此, 即使在  $\text{SO}_2$  浓度比较低的情况下, 该类离子液体仍可以有效地吸收  $\text{SO}_2$ 。

基于离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的功能化的判断, 我们课题组<sup>[34]</sup>设计合成了三乙烯四胺四乳酸盐 ([TETA] $\text{L}_4$ ), 该离子液体有 4 个作用位点, 有可能提高对  $\text{SO}_2$  的吸收能力。考察了有水情况下, 该离子液体对含 3% $\text{SO}_2$  的模拟烟气吸收效果, 发现: 在 333 K 条件下, 该离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的能力为 1.22 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL, 解吸实验表明: 在 373 K 下 96% 的  $\text{SO}_2$  被解吸, 5 次重复实验结果表明吸收和解吸效率不变。

#### 4.5 离子液体的稳定性问题

离子液体的稳定性问题包括吸收过程和解析过程的稳定性问题。在吸收  $\text{SO}_2$  过程中, 吸收剂的热稳定性问题是首要关心的。吸收  $\text{SO}_2$  的离子液体 [Bmim]L、[Hmim]L、[N<sub>2222</sub>]L、[TMG]L、[MEA]L 的分解温度 ( $T_d$ , 定义为离子液体失重 5 wt% 的温度) 505 K、507 K、474 K、470 K、468 K<sup>[41]</sup>。因此, 离子液体的热稳定性是比较高的, 设计合成新的功能化离子液体时, 离子液体的稳定性是首要考虑的。

影响离子液体稳定性的另一个因素是离子液体的阴离子对应的有机酸具有挥发性, 在吸收和再生过程中, 该有机酸挥发, 造成  $\text{SO}_2$  的不可再生性。Lee 等<sup>[47]</sup>的研究表明在有水的环境下, [Bmim][Ac]在吸收  $\text{SO}_2$  过程中, 醋酸被亚硫酸置换出来, 由于醋酸蒸气压相对较高, 在较高的解吸温度下醋酸挥发造成离子液体的不可再生。但

该文献提供了一个研究思路, 选用挥发性较低的酸作为阴离子有可能实现离子液体的再生。比如, 对于 [Bmim]L 而言, 生成的乳酸具有极低的蒸气压, 基本不会损失。当离子液体中的  $\text{SO}_2$  解吸出去以后, 阳离子与乳酸阴离子结合生成 [Bmim]L, 从而实现了离子液体的再生。

#### 4.6 烟气中其他物质的影响

烟气是一个较为复杂的体系, 含有  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、烟尘、重金属等, 这些成分可能对离子液体脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  产生影响。目前  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  和烟尘对离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的影响有研究。

##### 4.6.1 $\text{O}_2$ 的影响

烟气中含有大量的氧气, 我们课题组<sup>[48]</sup>研究了  $\text{O}_2$  的影响, 没有发现  $\text{O}_2$  能够在低温下氧化离子液体; 氧气对离子液体 [MEA]L 吸收  $\text{SO}_2$  没有影响, 可以视为一种惰性气体。但  $\text{O}_2$  能够氧化少量的  $\text{SO}_2$  或者亚硫酸, 将其转化为  $\text{SO}_3$  或者硫酸。另外, 离子液体在吸收  $\text{SO}_2$  的同时也吸收烟气中烟尘, 烟尘也能促进  $\text{SO}_2$  或者亚硫酸的氧化生成  $\text{SO}_3$  或者硫酸。在再生过程中, 不可能将硫酸或者硫酸盐转化为易挥发  $\text{SO}_2$ 。硫酸根的积累, 将导致功能化离子液体吸收  $\text{SO}_2$  能力大大降低。为了解决这一问题, 我们课题组<sup>[49]</sup>研究发现: 向离子液体中加入与硫酸根等摩尔的氧化钙或者氢氧化钙, 与硫酸根形成硫酸钙沉淀, 而将硫酸根除去, 实现离子液体的再生。

对于  $\text{O}_2$  和烟尘对吸收的  $\text{SO}_2$  的氧化过程我们做了详尽的研究<sup>[48]</sup>。如模拟烟气中含有 1.9% 的  $\text{SO}_2$ 、11% 的氧气, 在 323 K 条件下, 离子液体 [MEA]L 吸收  $\text{SO}_2$  量为 11%, 吸收后有 0.2% 的吸收  $\text{SO}_2$  被氧化为  $\text{SO}_3$  或者  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。吸收后的离子液体放置 30 d 后, 吸收的  $\text{SO}_2$  中约 1.1% 的被氧化。当离子液体体系中有烟尘时,  $\text{SO}_2$  的氧化程度会进一步加大。因此, 在吸收  $\text{SO}_2$  之后, 尽快完成解吸过程, 实现离子液体的再生和  $\text{SO}_2$  的回收利用。

综上所述, 我们提供一些可能的方法来减少离子液体脱除烟气过程中  $\text{SO}_2$  的氧化作用: 1) 降低吸收过程的温度; 2) 缩短吸收时间, 并且吸收剂应该在吸收之后尽快解吸; 3) 强化脱除前的除尘工艺, 减少烟气中的固体物质; 4) 在离子液体的再生之后, 尽快脱除离子液体捕集下来的固体颗粒。

#### 4.6.2 $\text{H}_2\text{O}$ 的影响

烟气中含有一定量的水分, 用于吸收  $\text{SO}_2$  的功能化离子液体往往具有吸湿性, 在脱除  $\text{SO}_2$  的同时, 也吸收一定量的水分。我们课题组<sup>[35]</sup>研究了水对[TMG]L 离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的影响, 发现离子液体在吸收  $\text{SO}_2$  的过程中不断吸收水分, 使得离子液体的黏度降低, 增强了传质效果。对于[TETA]L<sub>4</sub> 吸收  $\text{SO}_2$ , 当有水存在时, 随着水的吸收, 不仅可以降低离子液体黏度, 而且能提高离子液体的每摩尔吸收量<sup>[34]</sup>。当然随着水分的积累, 单位质量吸收剂的吸收效率下降。不可避免的增加了离子液体再生脱水的能耗。

#### 4.6.3 $\text{CO}_2$ 的影响

燃煤电厂烟气中  $\text{CO}_2$  的含量为 12%左右, 远远大于  $\text{SO}_2$  的含量。 $\text{CO}_2$  的存在对离子液体脱硫的影响如何?

Han 等<sup>[35]</sup>报道了功能化离子液体[TMG]L 对  $\text{CO}_2$  的吸收研究, 结果表明离子液体对于  $\text{CO}_2$  的吸收量远远小于对  $\text{SO}_2$  的吸收量, 在 313 K、0.1 MPa 的压力下,  $\text{CO}_2$  的吸收量仅为 0.25 wt%, 说明  $\text{CO}_2$  的存在对[MEA]L 用于吸收  $\text{SO}_2$  几乎没有任何影响。

我们课题组的研究<sup>[50]</sup>表明:  $\text{CO}_2$  的存在对于[MEA]L 离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的吸收量几乎没有任何影响。例如, 在 333K、 $\text{SO}_2$  含量 1.9%时, 没有  $\text{CO}_2$  存在的情况下, 离子液体对  $\text{SO}_2$  的饱和吸收量为 0.092g  $\text{SO}_2$ /g IL, 当有 33% $\text{CO}_2$  存在时, 离子液体对  $\text{SO}_2$  的饱和吸收量为 0.091g  $\text{SO}_2$ /g IL。我们<sup>[50]</sup>也测定了[MEA]L 对  $\text{CO}_2$  的吸收量, 在常压下 33%浓度的  $\text{CO}_2$  时, 离子液体对  $\text{CO}_2$  的吸收

量为 0.14 wt%, 相对于  $\text{SO}_2$  的吸收量来说, 离子液体对  $\text{CO}_2$  的吸收量完全可以忽略。

但  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  共存时, 由于  $\text{SO}_2$  与离子液体的作用, 远远大于  $\text{CO}_2$  与离子液体的, 所以  $\text{CO}_2$  的影响可以忽略。

#### 4.6.4 烟尘的影响

有关烟尘的影响, 文献报道较少。我们课题组<sup>[48]</sup>在 323 K、0.1 MPa 条件下, 1.68% $\text{SO}_2$ 、11.5%  $\text{O}_2$  为模拟烟气 (其他为  $\text{N}_2$ ), 离子液体中加入烟尘和活性炭固体物, 模拟考察烟尘对离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的影响。结果表明, 离子液体中加入活性炭或者灰分与不加入任何固体相比, 在  $\text{SO}_2$  吸收量上并没有任何变化。但是, 当烟气中有氧气、离子液体中含有固体物质 (如灰分和活性炭) 时, 吸收  $\text{SO}_2$  后的离子液体体系会随放置时间的延长,  $\text{SO}_2$  的氧化作用被进一步加强。若放置 30 d, 1.1%吸收的  $\text{SO}_2$  将被氧化。因此, 利用烟尘不溶于离子液体的特点, 可以采用过滤或者离心分离的方式将烟尘分离, 减小烟尘对  $\text{SO}_2$  氧化的影响。

## 5 结论及展望

离子液体由于具备几乎不挥发、稳定性好以及可设计性等优点, 作为一种优良的溶剂受到广泛的关注。 $\text{SO}_2$  气体可以大量地溶解在离子液体中, 而吸收  $\text{SO}_2$  气体后的离子液体可以通过加热或者减压的方式实现吸收剂的再生和气体的回收。因此, 离子液体是极具有应用前景的  $\text{SO}_2$  气体吸收剂, 相关研究文献日新月异, 新型离子液体不断地被开发出来。作者结合多年的研究工作, 分析目前的相关研究工作, 认为如下方面仍需深入探究: 1) 对于纯离子液体的物性、纯离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的溶解度及机理报道较多, 但对吸收过程中这些性质的变化报道很少, 比如离子液体吸收烟气中  $\text{SO}_2$  的物性数据如黏度、密度、表面张力等性质, 是离子液体应用的基础。2) 离子液体的稳定性问题报道较少, 特别是缺少长时间使用后的稳定性数据。3) 缺乏离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的传

质系数、 $\text{SO}_2$ 的扩散系数、连续化脱除烟气中 $\text{SO}_2$ 过程的基础数据等, 直接影响离子液体的应用。

4) 烟气中存在较多的其他污染物, 如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、烟尘、重金属等, 如何在脱硫的同时实现一体化脱除, 是离子液体用于烟气脱硫的一个重要方向, 可以大大提高污染物的脱除效率, 降低脱除成本, 提高经济效率。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 全国环境统计公报: 1996-2013 [EB/OL]. (2015-03-16) [2015-04-15]. <http://www.mep.gov.cn/zwgk/hjtj>.
- [2] 梁蕊, 杨美荣, 周庆祥. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的热稳定性、平衡蒸气压和标准蒸发焓[J]. 物理化学学报, 2010, 26: 1468-1472.
- [3] Fredlake C P, Crosthwaite J M, Hert D G, et al. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids[J]. J Chem Eng Data, 2004, 49: 954-964.
- [4] 李雪辉, 赵东滨, 费兆福, 等. 离子液体的功能化及其应用[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36: 181-196.
- [5] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, et al. Reversible physical absorption of  $\text{SO}_2$  by ionic liquids[J]. Chem Commun, 2006: 4027-4029.
- [6] Jiang Y Y, Zhou Z, Jiao Z, et al.  $\text{SO}_2$  gas separation using supported ionic liquid membranes[J]. J Phys Chem B, 2007, 111: 5058-5061.
- [7] Jin M J, Hou Y C, Wu W Z, et al. Solubilities and thermodynamic properties of  $\text{SO}_2$  in ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2011, 115: 6585-6591.
- [8] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al.  $\text{CO}_2$  capture by a task-specific ionic liquid[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 926-927.
- [9] Xue Z M, Zhang Z F, Han J, et al. Carbon dioxide capture by a dual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion[J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2011, 5: 628-633.
- [10] Tian S D, Hou Y C, Wu W Z, et al. Hydrophobic task-specific ionic liquids: Synthesis, properties and application for the capture of  $\text{SO}_2$ [J]. J Hazard Mater, 2014, 278: 409-416.
- [11] Ren S H, Hou Y C, Tian S D, et al. What are functional ionic liquids for the absorption of acidic gases?[J]. J Phys Chem B, 2013, 117: 2482-2486.
- [12] Wu W Z, Han B X, Gao H X, et al. Desulfurization of flue gas:  $\text{SO}_2$  absorption by an ionic liquid[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 2415-2417.
- [13] Rasmussen S B, Huang J, Riisager A, et al. Flue gas cleaning with alternative processes and reaction media[J]. ECS Trans, 2007, 3: 49-59.
- [14] Ren S H, Hou Y C, Wu W Z, et al. Properties of ionic liquids absorbing  $\text{SO}_2$  and the mechanism of the absorption[J]. J Phys Chem B, 2010, 114: 2175-2179.
- [15] Shang Y, Li H P, Zhang S J, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. Chem Eng J, 2011, 175: 324-329.
- [16] Berg R W, Harris P, Riisager A, et al. Structural characterization of 1,1,3,3-tetramethylguanidinium chloride ionic liquid by reversible  $\text{SO}_2$  gas absorption[J]. J Phys Chem A, 2013, 117: 11364-11373.
- [17] Wang Y, Pan H H, Li H R, et al. Force field of the tmgl ionic liquid and the solubility of  $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2$  in the tmgl from molecular dynamics simulation[J]. J Phys Chem B, 2007, 111: 10461-10467.
- [18] Wang Y, Wang C M, Zhang L Q, et al. Difference for  $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2$  in tgml ionic liquids: A theoretical investigation [J]. Phys Chem Chem Phys, 2008, 10: 5976-5982.
- [19] Yu G R, Chen X C.  $\text{SO}_2$  capture by guanidinium-based ionic liquids: A theoretical study[J]. J Phys Chem B, 2011, 115: 3466-3477.
- [20] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of  $\text{SO}_2$  solubility in ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 15059-15062.
- [21] Yokozeki A, Shiflett M B. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide gases using room-temperature ionic liquid [HMIM][Tf<sub>2</sub>N][J]. Energy Fuels, 2009, 23: 4701-4708.
- [22] Shiflett M B, Yokozeki A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [bmim][MeSO<sub>4</sub>][J]. Energy Fuels, 2009, 24: 1001-1008.
- [23] Shiflett M B, Yokozeki A. Chemical absorption of sulfur dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 49: 1370-1377.
- [24] Lee K Y, Gong G T, Song K H, et al. Use of ionic liquids as absorbents to separate  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  in thermochemical processes to produce hydrogen[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33: 6031-6036.
- [25] Lee K Y, Kim C S, Kim H, et al. Effects of halide anions to absorb  $\text{SO}_2$  in ionic liquids[J]. Bull Korean Chem Soc, 2010, 31: 1937-1940.
- [26] Yuan X L, Zhang S J, Lu X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of  $\text{SO}_2$ [J]. J Chem Eng Data, 2007, 52: 596-599.
- [27] Zhai L Z, Zhong Q, He C, et al. Hydroxyl ammonium

- ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 807-813.
- [28] Huang K, Lu J F, Wu Y T, et al. Absorption of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids[J]. *Chem Eng J*, 2013, 215/216: 36-44.
- [29] 施丽娜, 陈茂兵, 黄宽, 等. MDEA-二元羧酸离子液体溶液吸收/解吸 SO<sub>2</sub> 性能[J]. *化工学报*, 2014, 65: 599-604.
- [30] Wang C M, Cui G K, Luo X Y, et al. Highly efficient and reversible SO<sub>2</sub> capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11916-11919.
- [31] Cui G K, Lin W J, Ding F, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions[J]. *Green Chem*, 2014, 16: 1211-1216.
- [32] Cui G K, Zheng J J, Luo X Y, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO<sub>2</sub> capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 10814-10818.
- [33] Huang K, Wang G N, Dai Y, et al. Dicarboxylic acid salts as task-specific ionic liquids for reversible absorption of SO<sub>2</sub> with a low enthalpy change[J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 16264-16269.
- [34] Qian J G, Hou Y C, Ren S H, et al. Highly efficient and reversible absorption of SO<sub>2</sub> by aqueous triethylene-tetramine tetra(lactate) solution[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 15207-15212.
- [35] Ren S H, Hou Y C, Wu W Z, et al. Effect of H<sub>2</sub>O on the desulfurization of simulated flue gas by an ionic liquid[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 4928-4932.
- [36] Zhang Z M, Wu L B, Dong J, et al. Preparation and SO<sub>2</sub> sorption/desorption behavior of an ionic liquid supported on porous silica particles[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 2142-2148.
- [37] An D, Wu L B, Li B G, et al. Synthesis and SO<sub>2</sub> absorption/desorption properties of poly (1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate)[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 3388-3393.
- [38] 夏宇正, 杜士帽, 魏甲明, 等. 聚丙烯酸四甲基胍的制备及其吸收-解吸二氧化硫[J]. *过程工程学报*, 2012, 12: 583-589.
- [39] Tian S D, Hou Y C, Wu W Z, et al. Reversible absorption of SO<sub>2</sub> from simulated flue gas by aqueous calcium lactate solution[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2015, DIO 10.1016/j.jtice.2015.1003.1026.
- [40] 吴卫泽, 田士东, 任树行. 一种用可溶性钙盐水溶液吸收 SO<sub>2</sub> 以及吸收剂再生的方法. 中国, ZL201210474712.8 [P]. 2015-04-29.
- [41] Tian S D, Hou Y C, Wu W Z, et al. Absorption of SO<sub>2</sub> at high temperatures by ionic liquids and the absorption mechanism [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, 35: 2791-2796.
- [42] Hong S Y, Im J, Palgunadi J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO<sub>2</sub> absorbents[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1802-1806.
- [43] Zhang L H, Zhang Z J, Sun Y L, et al. Ether-functionalized ionic liquids with low viscosity for efficient SO<sub>2</sub> capture[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 16335-16340.
- [44] Wang C M, Zheng J J, Cui G K, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture through tuning the interaction between anion-functionalized ionic liquids and SO<sub>2</sub>[J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 1166-1168.
- [45] Cui G K, Wang C M, Zheng J J, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture by dual functionalized ionic liquids through a combination of chemical and physical absorption[J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 2633-2635.
- [46] Yang D Z, Hou M Q, Ning H, et al. Reversible capture of SO<sub>2</sub> through functionalized ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1191-1195.
- [47] Lee K Y, Kim H S, Kim C S, et al. Behaviors of SO<sub>2</sub> absorption in [Bmim][OAc] as an absorbent to recover SO<sub>2</sub> in thermochemical processes to produce hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 10173-10178.
- [48] Ren S H, Hou Y C, Wu W Z, et al. Oxidation of SO<sub>2</sub> absorbed by an ionic liquid during desulfurization of simulated flue gases[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 998-1002.
- [49] Ren S H, Hou Y C, Tian S D, et al. Deactivation and regeneration of an ionic liquid during desulfurization of simulated flue gas[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 3425-3429.
- [50] 任树行. 功能化离子液体的定向制备及用于吸收燃煤烟气中 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012: 72.

## Absorption of SO<sub>2</sub> from Flue Gas by Functional Ionic Liquids

Hou Yucui<sup>1</sup>, Ren Shuhang<sup>2</sup>, Wang Chenxing<sup>2</sup>, Wu Weize<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan030031, Shanxi, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing100029, China)

**Abstract:** Due to their extremely low vapor pressure, high stability and designability of structure, ionic liquids (ILs) are considered as a new kind of solvents. After functionalization for the specific task of trapping SO<sub>2</sub>, ILs are called functional ILs or task specific ILs and become absorbers for trapping SO<sub>2</sub> from flue gas, which can realize the regeneration of absorbents and recovery of SO<sub>2</sub> and make SO<sub>2</sub> a resource of sulfur. The article introduces the properties of ILs, and how to differentiate functional from normal ILs and how to make ILs functional. The article reviews the studies on absorption of SO<sub>2</sub> by functional ILs, including guanidinium based functional ILs, imidazolium based functional ILs, hydroxyl ammonium based functional ILs, phosphonium based functional ILs, and quaternary ammonium based functional ILs. We discussed the present problems on the absorption of SO<sub>2</sub> from flue gas, such as the viscosity of ILs during absorption of SO<sub>2</sub>, the high cost of IL, energy consumption during absorption of SO<sub>2</sub> while exploring how to improve the absorption capacity of SO<sub>2</sub> and the stability of ILs when absorbing SO<sub>2</sub>, as well as the effect of other species (such as O<sub>2</sub>, water moisture, CO<sub>2</sub> and dust) in flue gas. At last, possible future developments in the absorption of SO<sub>2</sub> from flue gas were analyzed and outlined.

**Keywords:** functional ionic liquids; absorption; SO<sub>2</sub>; flue gas