

# 咪唑类离子液体的二氧化硫吸附性能

汤尧旭<sup>1</sup>,毛炜坤<sup>1</sup>,马娜<sup>1</sup>,朱晓帆<sup>2</sup>,华坚<sup>1,2\*</sup>,尹华强<sup>2</sup>

(1. 四川大学轻纺与食品学院,成都 610065; 2. 国家烟气脱硫工程技术研究中心,成都 610065)

摘要:为研究咪唑类离子液体脱除烟道气中 SO<sub>2</sub> 的规律,以 1-丁基-3-甲基氯代咪唑([Bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基硝酸咪唑([Bmim]NO<sub>3</sub>)、1-丁基-3-甲基氟硼酸咪唑([Bmim]BF<sub>4</sub>)和 1-戊基-3-甲基氯代咪唑([C<sub>5</sub>mim]Cl)4 种离子液体作为 SO<sub>2</sub> 吸附剂,研究了不同条件下 4 种离子液体对模拟烟道气中 SO<sub>2</sub> 的吸附性能,并初步进行了离子液体再生脱硫试验.利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)对吸附前、后和再生后的[Bmim]Cl 结构变化进行了研究.结果表明 4 种离子液体对 SO<sub>2</sub> 均有吸附能力,且吸附能力为:[C<sub>5</sub>mim]Cl > [Bmim]Cl > [Bmim]NO<sub>3</sub> > [Bmim]BF<sub>4</sub>.其中[C<sub>5</sub>mim]Cl 的累积脱硫量达到 200.8 mg/g,[Bmim]Cl 的最佳脱硫温度为 40.0℃;3 种阴离子对脱硫性能的影响顺序为:Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.在温度为 90.0℃、压强为 0.09 MPa、再生 4.0 h 后,[Bmim]Cl 的硫容从再生前的 65.9 mg/g 下降到 26.5 mg/g.脱硫过程中离子液体的结构发生了变化,它对 SO<sub>2</sub> 分子同时存在物理吸附和化学吸附.

关键词:咪唑;离子液体;SO<sub>2</sub>;烟气脱硫;吸附;再生

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)11-2582-05

## Adsorption Performances for Sulfur Dioxide Using Imidazole Ionic Liquids

TANG Yao-xu<sup>1</sup>, MAO Wei-kun<sup>1</sup>, MA Na<sup>1</sup>, ZHU Xiao-fan<sup>2</sup>, HUA Jian<sup>1,2</sup>, YIN Hua-qiang<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. National Engineering & Technique Center for Flue Gas Desulfurization, Chengdu 610065, China)

**Abstract:**To discover the SO<sub>2</sub> adsorption laws of ionic liquids in simulating flue gas, the SO<sub>2</sub> adsorbents 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl), 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate ([Bmim]NO<sub>3</sub>), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim]BF<sub>4</sub>) and 1-amyl-3-methylimidazolium chloride [C<sub>5</sub>mim]Cl ionic liquids were synthesized. The performances were studied under different conditions and the general rules of regeneration were explored. And the diversification of [Bmim]Cl chemical structures, which were pre-desulfated, post-desulfated and post-regenerated, were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The results illustrated that these ionic liquids all had the ability of SO<sub>2</sub> adsorption, and the order of SO<sub>2</sub> adsorption performances was [C<sub>5</sub>mim]Cl > [Bmim]Cl > [Bmim]NO<sub>3</sub> > [Bmim]BF<sub>4</sub>. The total SO<sub>2</sub> adsorption amount of [C<sub>5</sub>mim]Cl was 200.8 mg/g, and the optimal adsorption temperature of [Bmim]Cl was 40℃. The order of anions impacting adsorption performances of ionic liquids was Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. The sulfur capacity of ionic liquids decreased to 26.5 mg/g from 65.9 mg/g after desorption under the condition of heating (90℃), vacuum (0.09 MPa) and 4.0 h. In addition, the chemical structures of ionic liquid had changed, and the forms of SO<sub>2</sub> adsorbed by [Bmim]Cl were physico-chemical processes.

**Key words:**imidazole; ionic liquids; SO<sub>2</sub>; desulfuration; adsorption; regeneration

SO<sub>2</sub> 是形成酸雨的主要物质,其主要来源于燃煤电厂烟道气排放.近年来,我国虽然采取了减排政策,但 2005 年我国 SO<sub>2</sub> 排放量仍然超过 2 500 万 t,超过美国成为世界第一,对全球环境造成严重影响<sup>[1]</sup>.目前主流的烟气脱硫技术均利用各种碱性吸收剂或吸附剂捕集烟气中的 SO<sub>2</sub> 并将之转化为较稳定的含硫化合物.常见的烟气脱硫方法有石灰石-石膏法、氨酸法、氧化镁法、活性焦法等.其中作为烟道气脱硫方法中应用最广泛的石灰石-石膏法脱硫技术虽然提高了脱硫效率,但脱硫过程中产生的废液废渣量大,需专门处理或利用这些副产物.离子液体的出现,给烟气脱硫剂带来了新的发展契机.离子液体是一种室温熔融盐,一般由较大的有机阳离子和较小的有机阴离子组成<sup>[2]</sup>.在离子化合物中,大体

积阳离子和小体积阴离子结合成多原子团,使得阴阳离子之间的库仑力较小,难以形成固体,从而在室温附近呈现液态<sup>[3-5]</sup>.作为一种新型绿色有机溶剂,离子液体几乎无蒸气压、不挥发,对环境无污染,可以回收循环利用,且对大部分气体呈现很好的化学惰性<sup>[6-8]</sup>.这些优异性质使离子液体可用于 SO<sub>2</sub> 等有害气体的吸附脱除,避免传统脱硫过程中脱硫剂消耗量大,副产物不易处置等缺陷,是一种环境友好材料,迎合了当今绿色科学研究发展的大方向,有很好的应用前景<sup>[9-11]</sup>.

收稿日期:2009-12-27;修订日期:2010-04-07

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAE58B07)

作者简介:汤尧旭(1985~),男,硕士研究生,主要研究方向为材料学,E-mail:tyaouxu@tom.com

\* 通讯联系人,E-mail:huajian@scu.edu.cn

Wu 等<sup>[12]</sup>报道了胍类离子液体吸收  $\text{SO}_2$ , 研究发现四甲基胍类离子液体对  $\text{SO}_2$  分子有强吸附能力. 在压力为 1.2 bar, 温度为  $40^\circ\text{C}$  条件下四甲基胍离子液体与  $\text{SO}_2$  吸附摩尔比为 1.7:1. 该过程选择性强、吸收效率高且随着温度的升高,  $\text{SO}_2$  吸附量减小. 同时, 在减压或加热条件下可实现  $\text{SO}_2$  从吸附剂中脱附, 使得离子液体可循环使用. Jessica 等<sup>[13]</sup>测定了在压力为 4 bar, 温度在  $25 \sim 60^\circ\text{C}$  的范围内, 咪唑类离子液体  $[\text{Hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  和吡啶类离子液体  $[\text{Hmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$  分别对  $\text{SO}_2$  的萃取性能. 结果表明, 这 2 种离子液体吸收  $\text{SO}_2$  的摩尔分率高达 85%, 方式为物理吸附. Yuan 等<sup>[14]</sup>在常温下将乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和二甘醇胺等分别与乙酸、乳酸或类似结构的酸进行中和反应, 生成相应的碱性醇胺羧酸盐离子液体. 该类离子液体在常温常压下吸收  $\text{SO}_2$  气体, 效率高、平衡时间短.

目前, 离子液体吸附  $\text{SO}_2$  的研究主要集中于对燃料如汽油和天然气中  $\text{SO}_2$  分子的吸附规律<sup>[15-20]</sup>, 对烟道气中  $\text{SO}_2$  吸附性能的研究还鲜见报道. 本研究主要目的是找到离子液体脱除烟道气中  $\text{SO}_2$  的规律, 考察同为咪唑类但支链和阴离子不同的 4 种离子液体, 在不同条件下对模拟烟道气中所含  $\text{SO}_2$  的吸附能力, 以及再生后离子液体对  $\text{SO}_2$  分子吸附性能的变化, 并利用傅里叶变换红外光谱进行表征.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器与试剂

美国 PerkinElmer 公司 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪; 格兰仕电器实业有限公司 WD900B 微波炉.

乙酸乙酯、硝酸铵 (成都科龙化工试剂厂); 无水乙醇、丙酮、甲苯、氟硼酸钾 (成都长征化工试剂有限公司); 氯代正丁烷 (江苏新华活性材料研究所); 氯代正戊烷 (上海化学试剂采购供应站); *N*-甲基咪唑 (安徽省金奥化工有限公司). 以上试剂均为分析纯, 使用之前经干燥处理.

### 1.2 离子液体的合成

将适量 *N*-甲基咪唑和过量氯代正丁烷加入到平底烧瓶, 通入氮气保护. 采用相同微波加热方式加热. 产物先后用甲苯、乙酸乙酯各洗 2 次除杂. 最后于  $120.0^\circ\text{C}$  减压蒸馏, 得到  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  离子液体. 将适量 *N*-甲基咪唑加入到烧瓶中, 过量氯代正戊烷缓慢滴加至体系中. 室温下搅拌 36.0 h 后提纯, 得到  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  离子液体.

将已合成的  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  和硝酸铵  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  加入到烧瓶中. 以 150.0 mL 丙酮作溶剂, 在  $40.0^\circ\text{C}$  温度下搅拌 36.0 h. 抽滤粗产物, 滤液先后用甲苯和乙酸乙酯各洗 2 次, 然后减压蒸馏得到产物  $[\text{Bmim}]\text{NO}_3$  离子液体.

由上述方法, 将已合成的  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  和氟硼酸钾  $\text{KHF}_4$  制得  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  离子液体; 将已合成的  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  和硝酸铵  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  制得  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{NO}_3$  离子液体.

### 1.3 离子液体脱硫性能评价

#### 1.3.1 离子液体烟气脱硫装置及试验方法

试验采用模拟烟气进行脱硫, 模拟烟气由  $\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  混合得到, 其中  $\text{O}_2$  体积占总体积 10.0%,  $\text{SO}_2$  浓度为  $10\,000.0 \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{N}_2$  体积占总体积约 90.0%. 模拟烟气流率为  $100.0 \text{ mL/min}$ , 离子液体用量均为 6.0 g.

模拟烟气脱硫试验装置如图 1 所示. 模拟烟道气经钢瓶, 至反应器中与离子液体充分接触后排出. 反应器近似 1 个 U 形管, 出气口玻璃管中下部设计了一个内径为 2.0 cm 的小球并充填直径为 1.0 mm 的玻璃珠以缓冲气流, 使得模拟烟道气与离子液体充分接触. 烟道气与离子液体的接触时间为 3.0 s.

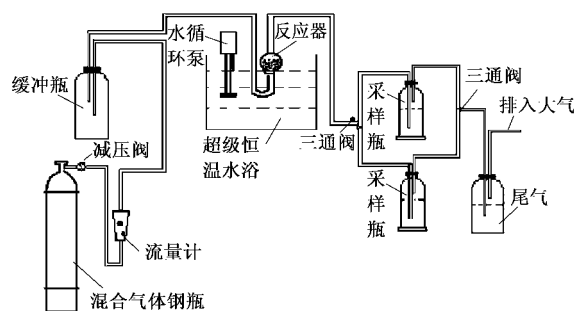


图 1 离子液体的烟气脱硫试验装置示意

Fig. 1 Framework of the experimental apparatus

$\text{SO}_2$  浓度采用国家标准 HJ/T 56-2000 测定.

#### 1.3.2 离子液体再生试验

饱和和吸附  $\text{SO}_2$  的离子液体在温度为  $90.0^\circ\text{C}$ 、压强为 0.09 MPa 的真空条件下再生 4.0 h, 结束后重复以上的脱硫试验再次检测其吸附能力.

#### 1.3.3 气体分析计算公式

脱硫后的试验数据根据以下的公式处理, 表征其脱硫能力.

(1)  $\text{SO}_2$  浓度

$$c_{\text{SO}_2} = 22.4 \times c_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{空白}}}{2 \times V_{\text{gas}} \times 10^{-5}} \quad (1)$$

式中  $c_{\text{SO}_2}$  为  $\text{SO}_2$  浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $c_{\text{NaOH}}$  为  $\text{NaOH}$  标准溶液浓度,  $\text{mol}/\text{L}$ ;  $V_{\text{NaOH}}$  为测定耗  $\text{NaOH}$  标准溶液体积,  $\text{mL}$ ;  $V_{\text{gas}}$  为混合气采样体积,  $\text{L}$ ;  $V_{\text{空白}}$  为空白耗  $\text{NaOH}$  标准溶液体积,  $\text{mL}$ .

### (2) 脱硫量

$$q_{D_i} = 32 \times c_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{原始}} \times V_{\text{gas}} - V_{\text{NaOH}} + V_{\text{空白}}}{M} \quad (2)$$

式中  $q_{D_i}$  为脱硫过程中第  $i$  次采样时脱硫剂脱硫量,  $\text{mg}/\text{g}$ .

### (3) 累积脱硫量

$$q_D = \sum q_{D_i} \quad (3)$$

式中  $q_D$  为脱硫过程中脱硫剂累积脱硫量,  $\text{mg}/\text{g}$ .

### (4) 硫容 (%)

$$\text{硫容}(\%) = (q_D / 1000) \times 100\% \quad (4)$$

式中硫容 (%) 考察的是出口浓度低于  $571.4 \text{ mg}/\text{m}^3$  之前的吸收段.

## 1.4 红外表征

在 Spectrum One 傅利叶变换红外光谱分析仪上对样品进行测试,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 15 次,波数范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体脱硫性能

图 2 显示了不同分子结构的离子液体在相同脱硫条件下的累积脱硫量.

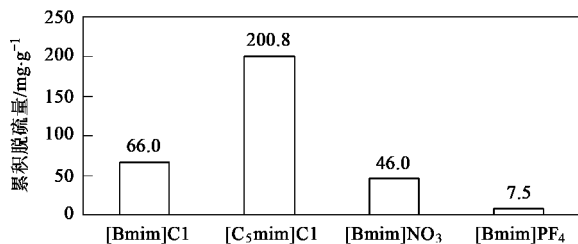


图 2 离子液体累积脱硫量比较

Fig. 2 Gross of desulfurization with different ionic liquids

由图 2 可知 4 种离子液体的脱硫能力顺序为:  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl} > [\text{Bmim}]\text{Cl} > [\text{Bmim}]\text{NO}_3 > [\text{Bmim}]\text{BF}_4$ . 在阴离子相同,阳离子不同的离子液体中,  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  的硫容为 20.1%,累积脱硫量达到了  $200.8 \text{ mg}/\text{g}$ ,是  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  的 3 倍左右. 取代基上的碳链增长,可增大分子之间的内摩擦,进而使黏度增

大,  $\text{SO}_2$  更容易包裹其中,使吸附能力增强. 在结构上,  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  相比  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  在咪唑环上多了一个亚甲基,使得脱硫性能明显好于后者.

此外,根据图 2 中具有相同阳离子  $[\text{Bmim}]^+$ ,不同阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  的 3 种离子液体  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  的脱硫量可推断,其阴离子对脱硫性能的影响顺序为:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{BF}_4^-$ . 由于离子液体的阴离子对  $\text{SO}_2$  吸附性能的影响较小<sup>[21]</sup>,可认为  $\text{SO}_2$  与离子液体间的相互作用主要是其与阳离子主要官能团的作用,或者由于不同的阴离子对阳离子的作用不同,致使后者对  $\text{SO}_2$  的作用发生改变而呈现不同的效果.

除离子液体结构外,脱硫温度也是离子液体脱硫性能的重要影响因素.

由图 3 可知,温度对于  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  脱硫性能的影响较明显. 在  $30.0$ 、 $40.0$ 、 $50.0^\circ\text{C}$  条件下,脱硫率持续在 100% 的时间分别为: 2.6、5.3、3.6 h, 计算出离子液体在该段时间内的累积脱硫量依次为: 66.0、64.5、46.7  $\text{mg}/\text{g}$ . 由此可知在  $40.0^\circ\text{C}$  时  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  的脱硫性能最强,且在  $30.0 \sim 40.0^\circ\text{C}$  范围内脱硫率下降趋势缓慢. 气体的吸收是一个溶解放热过程,因此低温操作可以增大气体在液体中的溶解度,对气体吸附有利. 但是,  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  在  $40.0^\circ\text{C}$  时脱硫效果最好,这是因为  $30.0^\circ\text{C}$  时,纯净的  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  无法呈现完全的液态,仍然存在部分结晶,使  $\text{SO}_2$  无法与离子液体充分接触,导致脱硫性能下降.

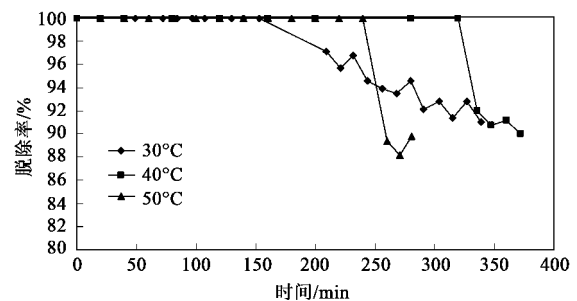


图 3 温度对  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  脱硫性能的影响

Fig. 3 Effects of desulfurization with the temperature factors

由图 4 可知,离子液体在维持  $\text{SO}_2$  吸附量 100% 一段时间后,吸附能力均呈现下降趋势.  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  对  $\text{SO}_2$  的脱除率持续在 100% 的时间段为 14.8 h,  $[\text{Bmim}]\text{NO}_3$  为 3.3 h,  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  为 0.3 h.  $\text{SO}_2$  吸附饱和后,  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Cl}$  吸附性能仍然保持在 90% 左右缓慢下降,其它 2 种离子液体性能则下降较为迅速.

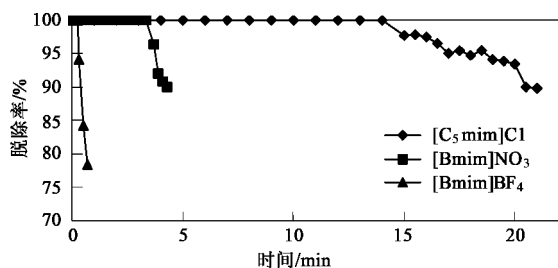


图4  $[C_5mim]Cl$ 、 $[Bmim]NO_3$ 、 $[Bmim]BF_4$  在  $30^\circ C$  时脱硫性能随时间的变化规律

Fig. 4 Comparison of desulfurization properties with time in different ionic liquids

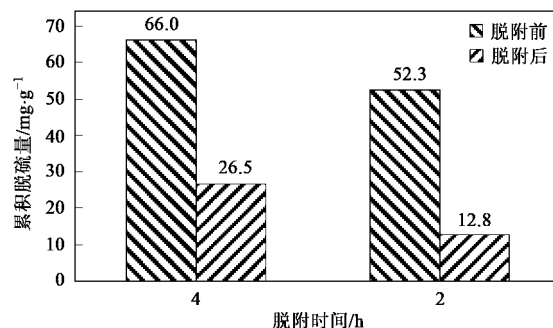


图6 再生时间对离子液体再吸附能力的影响

Fig. 6 Effects of desulfurization properties with regeneration time in ionic liquid

## 2.2 再生离子液体的脱硫性能

图5反映了再生 $[Bmim]Cl$ 离子液体在 $30.0^\circ C$ 下的脱除 $SO_2$ 的性能,累积脱硫量由再生前的 $65.9\text{ mg/g}$ 下降到 $26.5\text{ mg/g}$ 。可知,本试验条件下再生后的离子液体对 $SO_2$ 的吸附性能弱于再生前的吸附性能。对比图7的分析可知,再生后离子液体对于 $SO_2$ 吸附性能变差的原因可能是在脱硫过程中可能发生了离子交换,部分 $Cl^-$ 被含硫基团取代,形成了更强的离子键。

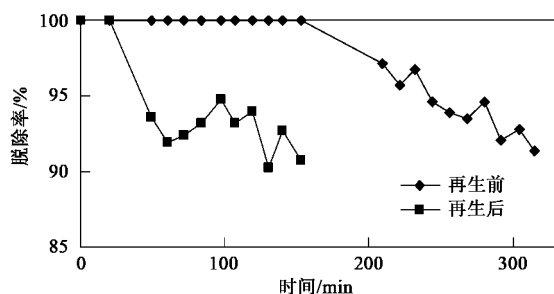


图5  $[Bmim]Cl$  再生前后脱硫性能随时间的变化关系

Fig. 5 Comparison of desulfurization properties with time in  $[Bmim]Cl$  pre-and regenerated

图6反映了脱附时间分别为 $4.0\text{ h}$ 和 $2.0\text{ h}$ 时,脱附前后累积脱硫量的变化,脱附时间增长,离子液体再吸附能力变化程度减小。这是因为再生时间越长,离子液体中吸附的 $SO_2$ 去除得越彻底, $C-S$ 键的断裂也越彻底,离子液体的结构和组成越与脱硫前接近,故再吸附能力变强。

## 2.3 脱硫与再生对 $[Bmim]Cl$ 红外光谱的影响

图7表征了 $[Bmim]Cl$ 在脱硫各个阶段的化学结构,分析谱中的吸收谱带和特征吸收波数,归属出纯净离子液体 $[Bmim]Cl$ 的主要官能团,分析结果如表1所示。

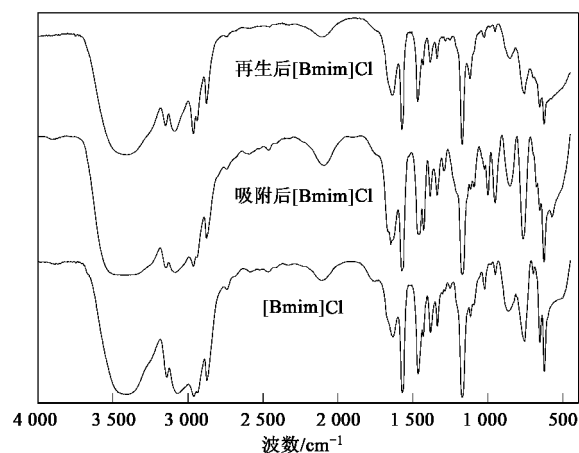


图7  $[Bmim]Cl$ 、脱硫后 $[Bmim]Cl$ 和再生后 $[Bmim]Cl$ 的红外光谱表征

Fig. 7 FT-IR spectra of  $[Bmim]Cl$  pre-desulfurated, desulfurated and regenerated

表1 脱硫前 $[Bmim]Cl$ 样品红外特征峰标注及解析

Table 1 Characteristic peaks of ionic liquid pre-desulfurated

波数范围/ $cm^{-1}$	谱带归属
3 392	咪唑环上 C—H 伸缩振动
3 380	与 N 相连甲基的反对称伸缩振动
2 959、2 938、2 879	脂肪族 C—H 伸缩振动
1 472	环上的对称伸缩振动
1 463、1 380	甲基变形振动
1 170	环上 C—N 对称伸缩振动
760	环的弯曲振动
624	C—Cl 伸缩振动

由图7可知,与脱硫前 $[Bmim]Cl$ 的IR图谱比较,脱硫后 $[Bmim]Cl$ 的IR图谱中在 $1\ 425$ 、 $1\ 089$ 、 $676$ 、 $565\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新峰,但这些新峰均为弱峰。在波数为 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 、 $620\text{ cm}^{-1}$ 附近范围内,位于 $1\ 292$ 、 $997$ 、 $948$ 、 $849$ 、 $763\text{ cm}^{-1}$ 的峰强度显著增

强.  $1\ 089\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{SO}_2$  的特征峰;  $1\ 292\ \text{cm}^{-1}$  属于  $\text{SO}_2$  的特征峰;  $676\ \text{cm}^{-1}$  属于 C—S 键的吸收峰.  $997\ \text{cm}^{-1}$ 、 $948\ \text{cm}^{-1}$  处的峰是不饱和中心与— $\text{SO}_2$ —直接连接发生共轭而产生的.  $565\ \text{cm}^{-1}$  是 C—S—C 键的特征峰, 但峰较弱.

此外, 在脱硫前 [Bmim]Cl 的 IR 光谱中, 波数为  $650\ \text{cm}^{-1}$  处波峰强且尖锐, 脱硫后, 该峰明显变弱, 再生后此峰强度没有回复至原强度.  $650\ \text{cm}^{-1}$  是 C—Cl 键的顺式构象吸收峰, 由此可知, 在 [Bmim]Cl 吸附  $\text{SO}_2$  后, 发生了离子交换, 部分  $\text{Cl}^-$  离子被—S 或— $\text{SO}_2$  取代, 再生后未能回复到原来的结构. 这也是离子液体经再生后吸附能力下降的原因之一.

可见, [Bmim]Cl 对  $\text{SO}_2$  存在一定的溶解性, 同时也存在一些无规键接, 即物理吸附和化学吸附同时存在. 波数为  $1\ 292\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 089\ \text{cm}^{-1}$  处分别属  $\text{SO}_2$  对称和不对称吸收峰, 可看出, 脱硫之后, 峰强增加很明显. 脱附后峰强减弱到与脱硫前几乎相同, 且波数为  $1\ 089\ \text{cm}^{-1}$  处出现新的  $\text{SO}_2$  吸收峰. 在波数为  $676\ \text{cm}^{-1}$  处虽出现归属于 C—S 键的新峰, 但峰强很弱, 故知其以物理吸附为主. 再生后的 [Bmim]Cl 的 IR 曲线所示, 波数为  $565$ 、 $676$ 、 $1\ 089$ 、 $1\ 425\ \text{cm}^{-1}$  的峰皆消失, 波数为  $1\ 292$ 、 $996$ 、 $948$ 、 $849$ 、 $763\ \text{cm}^{-1}$  处的峰强也减弱, 基本恢复到与脱硫前 [Bmim]Cl 相同, 说明再生过程中将离子液体中  $\text{SO}_2$  分子脱除, 并使形成的 C—S 键断开.

### 3 结论

(1) 在温度为  $30.0^\circ\text{C}$ 、模拟烟气流率为  $100.0\ \text{mL/min}$ 、离子液体装量  $6.0\ \text{g}$  条件下 4 种离子液体的脱硫能力顺序为 [C<sub>5</sub>mim]Cl > [Bmim]Cl > [Bmim]NO<sub>3</sub> > [Bmim]BF<sub>4</sub>. 在 [Bmim]X 结构的离子液体中, 阴离子对  $\text{SO}_2$  吸附能力的贡献为:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{BF}_4^-$ . 其中 [Bmim]Cl 离子液体的最优脱硫温度为  $40^\circ\text{C}$ ; 在 [Ymim]Cl 结构的离子液体中, 吸附能力 [C<sub>5</sub>mim]Cl > [Bmim]Cl. 阳离子取代基上碳链的增长可显著增加离子液体的脱硫性能.

(2) 经过温度为  $90^\circ\text{C}$ 、压强为  $0.09\ \text{MPa}$ 、时间为  $4\ \text{h}$  的再生处理后, [Bmim]Cl 累积脱硫量由再生前的  $65.9\ \text{mg/g}$  下降到  $26.5\ \text{mg/g}$ .

(3) [Bmim]Cl 离子液体对  $\text{SO}_2$  同时存在物理吸附和化学吸附 2 种机制, 脱硫过程中发生了离子交换, 部分 C—Cl 键可能被 C—S 键或 C— $\text{SO}_2$  键取代.

### 参考文献:

- [1] 贾立军, 刘炳光. 我国烟气脱硫技术综述 [J]. 盐业与化工, 2006, 5: 35-39.
- [2] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备及应用 [J]. 化工进展, 2002, 21(1): 34-48.
- [3] 王勇. 离子液体的结构及其相互作用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [4] 张进. 室温离子液体的制备及其萃取脱硫性能的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2006.
- [5] 桑潇. 离子液体的物理化学性质研究 [J]. 科技信息, 2008, 6: 257-258.
- [6] Leveque J M, Luche J L, Petier C, et al. An improved preparation of ionic liquids by ultrasound [J]. Green Chem, 2002, 4: 357-360.
- [7] 王军, 杨许召, 吴诗德, 等. 离子液体的性能及应用 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007. 115-149.
- [8] Wasserscheid P, Gordon C M, Hilgers C, et al. Ionic liquids: polar, but weakly coordination solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher olefins with cationic Ni complexes [J]. Chem Commun, 2001, 1186-1187.
- [9] 翟林智, 钟秦, 杜红彩, 等. 醇胺类离子液体合成及其烟气脱硫特性 [J]. 化工学报, 2009, 60(2): 450-454.
- [10] Zhang S G, Zhang Z C. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature [J]. Green Chem, 2002, 4: 376-379.
- [11] 胡松青, 张军, 刘冰, 等. 离子液体萃取脱硫的探索性研究 [J]. 石油学报 (石油化工), 2007, 2: 100-102.
- [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(18): 2415-2417.
- [13] Jessica L A, Janeille K D, Edward J M, et al. Measurement of  $\text{SO}_2$  solubility in ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(31): 15059-15062.
- [14] 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(2): 596-599.
- [15] Bosmann A, Datsevich L, Jess A, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids [J]. Chem Commun, 2001, 2494-2495.
- [16] Jochen A B, Peter W, Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids [J]. Green Chem, 2004, 6: 316-322.
- [17] 周瀚成, 陈楠, 石峰, 等. 离子液体萃取脱硫新工艺研究 [J]. 分子催化, 2005, 19(2): 94-97.
- [18] Wang J L, Zhao D S, Zhou E P, et al. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids [J]. J Fuel Chem and Tech, 2007, 35(3): 293-296.
- [19] Jiang X C, Nie Y, Li C X, et al. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids—A potential solvent for extractive desulfurization of fuel [J]. Fuel, 2008, 87: 79-84.
- [20] 张傑, 黄崇品, 陈标华, 等. 用 [Bmim][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] 离子液体萃取脱除汽油中的硫化物 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(4): 431-434.
- [21] Huang J, Anders R, Rolf W B, et al. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption [J]. J Mol Catal A-Chem, 2008, 279(2): 170-176.