离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展

崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 河南省绿色化学重点实验室, 精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡 453007

* 联系人, E-mail: jwang@htu.cn

2016-04-27 收稿, 2016-06-21 修回, 2016-06-27 接受, 2016-09-21 网络版发表

国家自然科学基金(21403059, 21133009)、河南省基础与前沿技术研究计划(142300413213)和河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150031)资助

摘要 近年来, 化石燃料燃烧产生的二氧化硫(SO_2)对人类健康和生态环境造成严重威胁, 如何有效捕集 SO_2 引起了国内外学者的广泛关注. 离子液体作为一种新型绿色溶剂, 具有蒸汽压低、液程宽、稳定性好、结构和性质可调节等特殊的性质, 在气体分离领域得到了广泛的应用, 被视为有前景的 SO_2 吸收剂. 调节离子液体的结构, 进一步改善离子液体的捕集性能, 使其快速、高效、低耗、可逆地捕集烟气 SO_2 是研究的关键. 本文综述了近年来离子液体捕集 SO_2 的研究进展, 主要内容包括常规离子液体和功能离子液体, 其中功能离子液体主要包括有机酸盐离子液体、含酚基阴离子或唑基阴离子的离子液体、含醚基或氨基的离子液体和多功能离子液体. 同时, 对目前该领域的发展所面临的主要问题和进一步的研究工作提出了建议.

关键词 离子液体, 二氧化硫, 硫捕集, 功能化

二氧化硫(SO_2)是大气主要污染物之一, 主要来源于煤、石油等化石燃料的燃烧. 大气中的 SO_2 经过空气中的粉尘催化氧化, 形成硫酸型酸雨, 进而对人类健康和生态环境造成严重危害. 中华人民共和国环境保护部“2015年环境状况公报”指出, 尽管与2010年相比, 2015年全国 SO_2 排放总量有所降低, 但仍然高达1859.1万吨^[1]. 控制大气中 SO_2 的含量, 主要是控制 SO_2 的排放. 目前烟气脱硫(flue gas desulfurization, FGD)被认为是控制 SO_2 排放最有效的方法. 最常用的烟气脱硫方法是石灰石/石灰-石膏法, 虽然其综合脱硫效率高达90%以上, 但是生成的低品位石膏60%被废弃, 造成二次污染. 同时, 硫是一种宝贵的化工资源, 如果将烟气中的 SO_2 进行分离富集, 使其资源化, 意义重大.

离子液体(ionic liquid, IL)是完全由离子组成且

在100℃以下呈液态的有机盐, 本文拟讨论的离子液体的阳离子和阴离子的结构及缩写见图1. 离子液体具有很多卓越的性能, 例如: 几乎没有蒸汽压, 不造成大气污染; 具有很宽的液态温度范围, 热稳定性和化学稳定性好; 对极性和非极性化合物均具有良好的溶解能力; 导电能力强, 电化学窗口宽; 可设计性强, 可以根据需要设计出具有特定性能的离子液体^[2]. 由于离子液体的特殊性质, 使其作为溶剂或者反应催化剂在能源、资源、环境等领域得到广泛关注.

2004年, 韩布兴课题组^[3]首次用[TMG][L]离子液体对模拟烟气中 SO_2 气体的捕集进行了研究. 他们发现, 低压下离子液体主要通过化学作用脱除 SO_2 , 而在高压下既有化学作用亦有物理作用. 随后, 国内外众多研究人员对离子液体捕集 SO_2 的行为进行了研究, 新型功能化离子液体不断涌现. 与传统方

引用格式: 崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 等. 离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3115–3126

Cui G K, Zhao N, Zhang F T, et al. Progress in SO_2 capture by ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3115–3126, doi: 10.1360/N972016-00534

图1 用于捕集SO₂的部分离子液体的阳离子和阴离子的结构

Figure 1 The structures of cations and anions of ILs used in SO₂ capture

法相比, 离子液体具有吸收快、捕集效率高、稳定性好、可以回收利用等优点^[4]. 已发表的研究工作表明, 阴离子在离子液体捕集SO₂过程中具有关键作用, 阴离子的共轭酸碱碱性越强, 离子液体对SO₂的捕集效果越好. 此外, 具有孤对电子的氨基氮原子和醚基氧原子也促进离子液体对SO₂的捕集.

1 常规离子液体

本文中, 常规离子液体指的是以BF₄⁻, PF₆⁻, Tf₂N⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻等为阴离子且阳离子上不含功能基团的离子液体. 2006年, Brennecke课题组^[5]测定了25~60℃, 0~3.5 bar(1 bar=0.1 MPa)下SO₂在[Hmim][Tf₂N]和[HmPy][Tf₂N]离子液体中的溶解度, 表明在

25℃和0.1 MPa下1 mol [Hmim][Tf₂N]离子液体可以吸收0.916 mol SO₂, 但在0.01 MPa下仅可以吸收0.005 mol. 同时, 还测定了[Hmim][Tf₂N]捕集SO₂过程的偏摩尔焓(-20.3 kJ mol⁻¹). 据此, 他们认为常温常压下这些离子液体对SO₂均为物理捕集. 这是最早的关于离子液体纯物理吸收SO₂的报道.

随后, Riisager课题组^[6]研究表明, 虽然[Bmim][Tf₂N], [Bmim][BF₄], [TMG][BF₄], [TMG][Tf₂N]和[TMGB₂][Tf₂N]离子液体在20℃和0.1 MPa条件下对SO₂的捕集量比较高, 分别为1.33, 1.50, 1.27, 1.18和1.60 mol/mol IL, 但是在SO₂分压为0.01 MPa条件下的捕集量仅分别为0.007, 0.005, 0.064, 0.061和0.080 mol/mol IL. 循环实验和核磁共振、红外光谱均表明

离子液体与SO₂之间的作用仅为物理作用。

吴有庭课题组^[7]报道了SO₂在[Emim][BF₄], [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄], [Bmim][PF₆], [Bmim][Tf₂N]等咪唑类离子液体中的溶解度。在25℃和0.1 MPa条件下, 1 mol上述离子液体可以分别捕集1.22, 1.33, 1.41, 1.16, 1.23 mol SO₂。研究表明, 这些离子液体捕集SO₂的驱动力属于物理作用, 符合亨利定律, 并可以计算得到亨利系数。吴金平课题组^[8]采用密度泛函理论(DFT)计算方法研究了BF₄⁻, PF₆⁻, Tf₂N⁻对SO₂的吸附行为, 证明了这些阴离子与SO₂的相互作用主要是物理作用。

吴卫泽课题组^[9]将SO₂与N₂混合得到总压为0.1 MPa的混合模拟气, 分别测定了在20℃和不同SO₂分压的条件下, [Bmim][BF₄]和[Bmim][PF₆]对SO₂的捕集量和亨利常数。结果表明, 当SO₂的含量分别为100%时, 1 mol [Bmim][BF₄]和[Bmim][PF₆]离子液体可以分别捕集1.42和1.17 mol SO₂, 而当SO₂的含量降低至0.34%时, 1 mol [Bmim][BF₄]和[Bmim][PF₆]离子液体只能分别捕集0.010和0.005 mol SO₂, 说明降低SO₂分压, 捕集量会明显下降, 且离子液体对烟气中SO₂的吸收量非常小。

Santos课题组^[10]利用拉曼光谱和分子动力学模拟对[Bmim][Br]和SO₂之间的相互作用进行了研究。结果表明, 在与SO₂接触后, [Bmim][Br]的物理性质有了较大的变化, 该变化源于Br⁻...SO₂之间相互作用产生的屏蔽效应。随后, Jung课题组^[11]系统研究了[Bmim][Cl], [Bmim][Br], [Bmim][I], [Emim][Cl], [Hmim][Cl]和[Omim][Cl]等咪唑卤盐离子液体对SO₂的捕集。结果表明, 在50℃和0.1 MPa下, 1 mol这类离子液体可以捕集1.91~2.19 mol SO₂。此外, 当阳离子相同而阴离子不同时, 离子液体的捕集能力为: [Bmim][Br]>[Bmim][Cl]>[Bmim][I], 且差异较明显。进一步研究表明, 该类离子液体对SO₂的吸收为物理作用。

Prasad和Senapati^[12]用第一性原理计算的方法在分子尺度上研究了烟气中SO₂, CO₂, N₂等不同气体与离子液体的BF₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻等阴离子之间的相互作用。发现阴离子与气体分子之间的相互作用在气体溶解中占主导作用, 尤其是对于极性气体分子SO₂的溶解。同时, 气体分子的溶解并未对离子液体的结构造成影响。Mohammadi和Foroutan^[13]利用分子动力学模拟对SO₂气体在[Emim][BF₄], [Emim][PF₆], [Emim][NO₃], [Emim][Cl], [Emim][Br]等5种离

子液体中的溶解行为及对离子液体的结构和物理化学性质进行了研究。

综上所述, 常规离子液体捕集SO₂的能力受到SO₂分压的影响, 离子液体与SO₂之间的物理作用在捕集过程中占主导地位, 且吸收过程符合亨利定律。我们将上述常规离子液体进行SO₂捕集的主要数据列在表S1中。由表S1可见, 虽然常温常压下这些离子液体对SO₂的捕集量较大, 但若用于烟气中低浓度SO₂的吸收时则吸收量急剧下降。其次, 离子液体的阴离子在捕集SO₂过程中占主导地位。通常, 离子液体的阴离子X⁻所对应的酸HX的酸性越强, 离子液体对SO₂的捕集量越低。因此设计功能化的离子液体, 提高离子液体对烟气条件下SO₂的捕集量具有重要的意义。

2 功能离子液体

2.1 有机酸盐离子液体

有机酸盐离子液体指的是以羧酸根、磺酸根和硫氰酸根等为阴离子且阳离子上不含功能基团的离子液体。韩布兴课题组^[3]利用等摩尔中和反应得到[TMG][L], 并首次对该离子液体捕集SO₂进行了研究。结果表明, 在40℃和0.12 MPa下, 1 mol [TMG][L]可以捕集1.7 mol SO₂, 认为该过程包含化学捕集和物理捕集。在40℃和8% SO₂的条件下, 1 mol [TMG][L]仍可以捕集0.978 mol SO₂, 他们认为该捕集过程是化学捕集, 并通过核磁和红外光谱进行了初步验证。

随后, 越来越多的研究人员从不同角度对该离子液体捕集SO₂的行为进行了研究。李浩然课题组^[14,15]采用量化计算和全原子力场两种方法的研究表明: 阳离子与SO₂作用具有较高的Gibbs自由能, 使得常温常压下反应困难; 阴离子和SO₂之间的S...O作用力是阳离子和SO₂之间的N-H...O氢键的3.5~8.8倍。因此阴离子上带有负电荷的氧原子是该离子液体捕集SO₂过程中的关键因素。Riisager课题组^[16]的研究证明, 具有相同阳离子的[TMG][BF₄]和[TMG][Tf₂N]离子液体与SO₂之间主要是物理作用。Yu和Chen^[16]采用从头算对阳离子相同而阴离子不同的[TMG][L], [TMG][BF₄]和[TMG][Tf₂N] 3种离子液体与SO₂的作用进行了深入分析, 结果表明, [TMG][L]可以与SO₂发生化学作用, 而[TMG][BF₄]和[TMG][Tf₂N]则不能。以上研究表明, 阴离子在离子液体与SO₂的作用

中具有重要作用, [TMG][L]是功能离子液体, [TMG][BF₄]和[TMG][Tf₂N]属于常规离子液体.

张锁江课题组^[17]以醇胺以及甲酸、乙酸和乳酸为原料, 合成了一系列醇胺类有机酸盐功能离子液体, 并研究了这类离子液体对SO₂的捕集性能和循环使用情况. 在25℃和0.1 MPa下, 1 mol [MEA][HCOO], [MEA][Ac]和[MEA][L]离子液体可以分别捕集0.724, 0.786和1.041 mol SO₂, 表明该类离子液体对SO₂具有较强的溶解能力. 钟秦课题组^[18]利用水浴微波法合成醇胺类离子液体, 并研究了其对SO₂的捕集行为. 在25℃和0.1 MPa下, 1 mol [MEA][L]离子液体可以吸收1.06 mol SO₂, 且随着循环次数增加, 捕集量越来越低而脱附剩余量越来越多. 李学良等人^[19]采用量子化学计算的方法对醇胺类离子液体与SO₂之间的相互作用进行了研究. 吴有庭课题组以二元羧酸为阴离子制备了一系列醇胺类离子液体^[20]和季铵类离子液体^[21], 并就这些离子液体对SO₂的捕集行为进行了研究.

吴卫泽课题组^[22,23]研究了阳离子的种类对乳酸盐离子液体捕集SO₂行为的影响. 研究表明, 在60℃和0.1 MPa下, 1 mol [N₂₂₂₂][L], [Bmim][L], [Hmim][L], [TMG][L]和[MEA][L]离子液体可以分别捕集0.791, 0.676, 0.653, 0.414和0.230 mol SO₂, 从而说明阳离子的种类对SO₂的捕集行为有很大影响. 通过对[TMG][L]和[MEA][L]捕集SO₂过程中体系密度、黏度和电导率变化的研究, 区分了物理作用和化学作用对SO₂捕集的贡献; 对化学反应平衡常数、反应焓变及亨利常数进行了计算, 提出了离子液体捕集SO₂的作用机理. 此外, 还计算了捕集过程的摩尔Gibbs自由能变、摩尔焓变以及摩尔熵变. 20℃时, [TMG][L]和[MEA][L]的摩尔反应焓变分别为-71.78和-47.32 kJ mol⁻¹, 说明功能离子液体与SO₂之间存在弱化学作用^[9].

随后, 邓东顺课题组^[24]合成了2种以乳酸和乙酰丙酸为阴离子的可降解胆碱类离子液体. 研究表明, 在40℃和0.1 MPa下, 1 mol [Choline][L]和[Choline][LA]可以分别捕集1.533和1.770 mol SO₂. 当SO₂的分压降低为0.0004 MPa时, SO₂的溶解量仍然可以达到0.241和0.274 mol. 测定了离子液体与聚乙二醇(PEG)复合溶剂对SO₂的捕集量, 计算了捕集过程的摩尔Gibbs自由能变、摩尔焓变以及摩尔熵变. 40℃时, [Choline][L]/PEG₂₀₀和[Choline][LA]/PEG₂₀₀的摩尔反应焓变分别为-51.69和-39.81 kJ mol⁻¹, 说明吸

收是放热过程.

Shiflett和Yokozeki^[25]通过测定SO₂在[Bmim][Ac]和[Bmim][MeSO₄]离子液体中的气液平衡数据, 得到在25℃和0.1 MPa下, 1 mol [Bmim][Ac]和[Bmim][MeSO₄]对SO₂的捕集量分别为1.91和2.11 mol; 当SO₂的分压降低为0.01 MPa时, 它们对SO₂的溶解量仍然可以达到0.664和0.464 mol. 他们认为这些捕集过程均为化学捕集. Lee等人^[26]的研究结果表明, [Bmim][Ac]捕集SO₂后再生困难, 而[Bmim][MeSO₄]具有中等强度的捕集量且再生性能良好. 同时认为, SO₂与羧基之间的强相互作用导致含羧基阴离子的离子液体不能实现可逆捕集. 吕仁庆课题组^[27]采用混合密度泛函计算的方法, 对[Bmim][MeSO₄]与SO₂, CO₂之间的相互作用进行了研究. 结果表明, [Bmim][MeSO₄]...SO₂的结构与[Bmim][MeSO₄]...CO₂差异很大, 且前者的相互作用能高于后者. 此外, 吴卫泽课题组^[28]通过测定含有不同有机酸根的离子液体对SO₂的捕集量, 得到如下结论: 离子液体的阴离子对有机酸的pK_a值大于亚硫酸的pK_a值时, 该离子液体可以通过化学作用吸收SO₂.

王从敏课题组^[29]研究表明, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][PhCOO], [P₆₆₆₁₄][Ac]和[P₆₆₆₁₄][PhSO₃]离子液体可以分别捕集3.74, 3.48和3.31 mol SO₂. 同时对含有氰基的离子液体[P₆₆₆₁₄][SCN], [P₆₆₆₁₄][OCN], [Emim][SCN], [Emim][C(CN)₃]对SO₂的捕集性能进行了研究^[30,31]. 结果表明, 这些离子液体均显示了较高的SO₂捕集量以及较好的可再生性. 例如, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][SCN]和[P₆₆₆₁₄][OCN]离子液体可以分别捕集3.24和3.64 mol SO₂. 当SO₂分压为0.01 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][SCN]和[P₆₆₆₁₄][OCN]离子液体仍可以分别捕集1.06和1.50 mol SO₂, 表明[SCN]⁻, [OCN]⁻阴离子与SO₂之间为化学作用. 低浓度等摩尔捕集预示着单位点化学作用. 根据实验与理论计算的结果, 推断[SCN]⁻阴离子上带负电荷的硫原子与SO₂上电正性的硫原子之间存在强烈的相互作用, 如图2所示.

随后, 张锁江课题组^[32]合成了一系列吡啶类离子液体, 包括[C₄Py][BF₄], [C₆Py][BF₄], [C₈Py][BF₄]和[C₄Py][Tf₂N]等常规离子液体和[C₄Py][SCN]功能离子液体, 并用于SO₂的吸收. 结果表明, 在20℃和0.02 MPa下, 1 mol [C₄Py][SCN]离子液体可以吸收0.73 mol SO₂, 该值比使用常规离子液体[C₄Py][BF₄]

图2 (网络版彩色)[SCN]功能阴离子与SO₂在低浓度下作用的示意图($\Delta H = -73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[29]

Figure 2 (Color online) The interaction between [SCN] anion and SO₂ under low partial pressure ($\Delta H = -73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[29]

升高了近0.5 mol. 邓友全课题组^[33]合成了一系列以[SCN], [N(CN)₂], [Tf₂N]为阴离子的甜菜碱类离子液体, 表明在20℃和SO₂含量为10%条件下, 1 mol [C₄bet][SCN]对SO₂的捕集量(0.93 mol)是[C₄bet][N(CN)₂]的2倍, 是常规离子液体[C₄bet][Tf₂N]的8倍. 含氰基的有机酸盐离子液体的开发与应用为酸性气体吸收剂的设计、合成提供了新的思路.

综上所述, 与常规离子液体相比, 有机酸盐离子液体不仅在常温常压条件下表现出良好的捕集效果, 在较高温度或者低压SO₂分压的条件下, 该类离子液体仍然可以对SO₂进行等摩尔捕集, 其最具代表性的阴离子为[L]和[SCN]. 根据实验及理论计算结果, 在较高温度或者较低SO₂分压的条件下, 该类离子液体与SO₂之间的作用表现出单一位点的化学作用.

2.2 含酚基阴离子或唑基阴离子的离子液体

含酚基阴离子的离子液体是指以去除酚羟基上的氢以后的苯酚类为阴离子的离子液体, 而含唑基阴离子的离子液体指的是以除去氮原子上的氢之后的唑类为阴离子的离子液体. 其中苯酚类化合物主要是指苯酚及各种以酚为命名母体的取代苯酚, 例如, 卤代苯酚、氰基苯酚等. 唑类化合物主要包括咪唑、三氮唑、四唑等共轭氮上含氢的共轭体系. 张锁江课题组^[34]以苯酚和1,1,3,3-四甲基胍为原料合成了[TMG][PhO]质子型离子液体, 并研究了其对SO₂的捕集行为. 结果表明, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol 离子液体可吸收2.58 mol SO₂. 但是离子液体与SO₂的作用力较强, 离子液体再生比较困难. 在100℃和抽真空条件下, 仍有约0.75 mol SO₂未能脱附. 这大幅度降低了离子液体的有效捕集量. 王从敏课题组^[29]制备了[P₆₆₆₁₄][PhO]非质子型离子液体, 表明在20℃和0.1 MPa下, 1 mol 离子液体可捕集3.02 mol SO₂. 进一步研究表明, 与含有苯酚阴离子的离子液

体相比, 含有卤代苯酚阴离子的离子液体不仅可以提高SO₂捕集量, 而且脱附亦容易.

与有机酸盐离子液体和酚基离子液体在低压SO₂条件下表现出单一位点的化学作用不同, Wang等人^[35]分别以四氮唑和咪唑为阴离子制备了2种季磷类离子液体[P₆₆₆₁₄][Tetz]和[P₆₆₆₁₄][Im]. 结果显示, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol离子液体对SO₂的捕集量可以分别达到3.72和4.80 mol, 且在SO₂分压为0.01 MPa条件下的化学捕集量分别为1.54和2.07 mol. 深入研究发现, 在80℃和100% N₂条件下, 吸收SO₂后的[P₆₆₆₁₄][Tetz]容易脱附而[P₆₆₆₁₄][Im]不易脱附, 但这些离子液体仍具有优良的循环使用性能. 通过理论计算和谱学手段研究了离子液体和SO₂之间的相互作用, 表明这类功能离子液体的唑基阴离子上的多个电负性较高的N原子与SO₂之间存在多位点化学作用, 如图3所示. 这是低分压条件下实现SO₂高效捕集的主要原因. 因此, 通过增加离子液体与SO₂的作用位点, 来实现高效可逆捕集SO₂是非常重要的.

随后, 王从敏课题组^[36~38]对含唑基阴离子的离子液体进行了深入研究. 发现含有苯环的唑基离子液体可以促进对SO₂的捕集, 其吸收容量可进一步提高. 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][Im]可以捕集4.80 mol SO₂, 而在阴离子上引入苯环结构后, 1 mol [P₆₆₆₁₄][BenIm]可以捕集5.75 mol SO₂; 在40℃, SO₂含量为500 ppm(1 ppm=1 mL/m³)的烟气条件下, 该离子液体仍然能捕集约1.5 mol的SO₂. 进一步考察了阳离子上引入苯环结构对SO₂捕集量的影响, 结果表明, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [Emim][Tf₂N]和[Bzmim][Tf₂N]对SO₂的捕集量分别为1.49和1.51 mol, 可见阳离子上苯环结构的引入对离子液体的捕集量并无明显影响^[36]. 理论计算和谱学研究进一步证实, 唑基阴离子上的苯环结构和SO₂之间的 $\pi \cdots S$ 强相互作用

图3 (网络版彩色)[Im]阴离子与SO₂在低分压条件下的多位点相互作用($\Delta H_1 = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_2 = -75.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[34]

Figure 3 (Color online) The multiple-site chemical interactions between [Im] anion and SO₂ under low partial pressure ($\Delta H_1 = -124.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_2 = -75.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[34]

用是促进离子液体捕集量增大的重要因素。

王从敏课题组^[39]还对唑基离子液体捕集CO₂进行了研究,表明唑基离子液体可以通过调节其碱性,实现等摩尔捕集CO₂。鉴于唑基离子液体在捕集SO₂过程中表现出的特殊性,其他研究人员也从不同角度对该类离子液体捕集SO₂的行为进行了进一步研究。Tang和Wu^[40]采用DFT方法对唑基阴离子与SO₂、CO₂之间的相互作用进行了研究,表明唑基离子液体可以通过多位点作用的方式与多个SO₂相互作用,而至多只能和1个CO₂相互作用。在这类唑基离子液体中,四唑基阴离子[Tetz]表现出对于SO₂捕集和CO₂捕集不同的性质。例如,在20℃和0.1 MPa下,1 mol [P₆₆₁₄][Tetz]仅可以捕集0.08 mol CO₂^[35]。邓东顺课题组^[41]采用DFT方法对[P₁₁₁₂][Tetz]和[P₁₁₁₄][Tetz]离子液体与SO₂、CO₂的作用进行了深入分析。结果表明,这些离子液体的离子对与SO₂之间的作用能高于它们与CO₂之间的作用能,且前者电荷之间的转移程度远远高于后者。

2.3 含醚基或氨基的离子液体

含醚基的离子液体指的是阳离子上含有1个或者多个醚氧键(—CH₂OCH₂—,用E_n表示,n为醚基数目)的离子液体,该类阳离子易由卤化甘醇单甲醚与甲基咪唑、吡啶、叔胺等直接合成;含氨基的离子液体指的是阳离子或者阴离子上含有伯氨(—NH₂)、仲氨(—NHR¹)、叔氨(—NR¹R²)等基团的离子液体。2011年,Jung课题组^[42]通过将醚氧键引入咪唑阳离子的烷基链上,制备了一系列醚基功能化离子液体,并研究了醚基对离子液体捕集SO₂的影响。结果表明,与常规离子液体相比,该类离子液体对SO₂具有很好的捕集效果,并且随着醚氧键个数的增加,SO₂的溶解量逐步增大。在30℃和0.1 MPa下,1 mol [E₁mim][MeSO₃], [E₂mim][MeSO₃], [E₃mim][MeSO₃]和[E₈mim][MeSO₃]离子液体分别吸收2.30, 3.18, 3.81和6.30 mol SO₂,而阳离子上不含醚键的乙基甲基咪唑型离子液体[Emim][MeSO₃]仅可捕集1.86 mol SO₂。计算模拟和红外光谱研究表明,醚基功能离子液体与SO₂之间较强的物理作用是该类离子液体可以高效捕集SO₂的主要原因。

孙永利课题组^[43]制备了黏度较低的醚基功能化双咪唑类离子液体并用于捕集SO₂,得到了很好的效果。研究表明,在40℃和0.1 MPa下,1 mol [E₁MIm₂]

[Tf₂N]₂, [E₂MIm₂][Tf₂N]₂和[E₃MIm₂][Tf₂N]₂离子液体可以分别捕集1.291, 1.506和1.620 mol SO₂。胡永琪课题组^[44]研究表明,在25℃和0.1 MPa下,1 mol [E₁mim][MeSO₃], [E₂mim][MeSO₃]和[E₃mim][MeSO₃]离子液体负载到SiO₂后可以分别捕集2.621, 3.106和3.453 mol SO₂。此外,还研究了含有[MePhSO₃]阴离子、不同链长的醚基阳离子的离子液体对SO₂的捕集行为^[45]。

张锁江课题组^[46]合成了一系列醚基功能化和非醚基功能化的吡啶类离子液体。研究表明,醚基功能化后,离子液体易形成室温离子液体。在20℃和0.1 MPa下,1 mol [E₂Py][Cl], [E₃Py][Cl]和[E₄Py][Cl]离子液体可以分别捕集3.924, 4.289和4.594 mol SO₂。在相同实验条件下,与[E₃Py][Cl]具有相同数量醚氧键的[E₃Mim][Cl]可以捕集4.367 mol SO₂,且二者捕集行为高度相似。魏雄辉课题组^[47]将一系列甘醇二甲醚和Li[Tf₂N]混合后得到一类高热稳定性和低挥发性的金属螯合型离子液体,并将其应用于SO₂捕集,得到了很好的捕集效果。

需要特别指出的是,虽然在常温常压条件下,醚基离子液体显示出良好的物理捕集效果,但是在高温或者低浓度SO₂条件下,这类离子液体捕集SO₂的作用非常有限。Santos课题组^[10]研究了[Bmim][Br]和SO₂之间的相互作用,认为带有—NH₂, —NHR和—NR₂等能够作为SO₂电子给予体基团的咪唑阳离子能够提高气体的分离效率。刘宝友课题组^[48]制备了4种氨基功能化离子液体,并将其应用于SO₂捕集。在20℃和0.1 MPa下,1 mol [Et₂NEmim][BF₄]和[Et₂NEmim][PF₆]离子液体分别捕集1.80和1.06 mol SO₂。阴离子的结构对吸收效果有较大的影响,以[BF₄]为阴离子的离子液体比[PF₆]为阴离子的离子液体具有较高的吸收效率。吸收了SO₂的离子液体经过简单蒸馏即可回收使用,脱附率为96%。氨基功能化离子液体吸收SO₂具有吸收率高、离子液体可以循环使用等优点。

吴卫泽课题组^[49]合成了2种疏水性的氨基功能化离子液体[Et₂NEmim][PF₆]和[Et₂NEmpyr][PF₆],并应用于烟气SO₂捕集。当温度为30℃时,1 mol [Et₂NEmim][PF₆]离子液体在0.1 MPa或者3% SO₂条件下,可以分别捕集2.11或0.94 mol SO₂。氨基功能化离子液体对SO₂的高捕集量来源于阳离子上的功能基团(Et₂NE)与SO₂之间的化学作用。同时,[Et₂NEmim][PF₆]是一种理想的可以循环使用的离子液体。

Park课题组^[50]制备了一种氨基功能化的季铵类离子液体[Bztmeda][MeSO₃],并通过主成分分析技术和二维红外相关光谱技术对该离子化合物捕集SO₂的行为进行了研究.结果表明,在30℃和0.1 MPa下,1 mol [Bztmeda][MeSO₃]可以捕集1.329 mol SO₂.作者认为氨基上的2个氢原子与SO₂上的2个氧原子形成的氢键作用是使[Bztmeda][MeSO₃]可以高效捕集SO₂的主要原因.

Lee课题组^[51]利用双叔氨基化合物进行单季铵化反应,合成了3种含叔氨基的离子化合物[BTMEDA][Cl], [BDMP][Cl], [BDABCO][Cl],并考察了这些盐的水溶液对SO₂的吸收和解吸性能.谱学和计算结果表明,没有被季铵化的叔氨基的碱性对这些盐在水溶液中捕集SO₂具有重要的影响.SO₂与水反应得到的H₂SO₃再与盐反应,得到一种以HSO₃⁻和Cl⁻为阴离子的双阳离子盐溶液.

2.4 多功能离子液体

含有单一功能基团的离子液体在捕集SO₂过程中仍显不足,具体表现在捕集量普遍不高、化学作用比较强、不易解吸.在离子液体用于SO₂捕集过程中,以上2个问题是研究者普遍关注的问题.根据离子液体所具有的可设计性强的优点,通过调节阴阳离子的结构,增加SO₂与离子液体之间的作用位点来实现捕集量的增加,降低SO₂与离子液体之间的强作用焓来实现易于解吸的目的.何良年课题组^[52]以双叔氨基化合物DABCO(三乙烯二胺)为原料,用三乙二醇单甲醚进行单季铵化后,得到碱性离子液体[E₃DABCO][Tf₂N].该离子液体具有2种功能基团,分别是醚氧键以及没有被季铵化的叔氨基.在25℃时,1 mol [E₃DABCO][Tf₂N]离子液体在SO₂压力为0.1 MPa或者0.01 MPa条件下,可以分别捕集4.38或1.01 mol SO₂.常温常压下该离子液体具有高效捕集SO₂的原因,可能是由于醚氧键具有较强的亲SO₂的特性引起的.

王从敏课题组^[53,54]开发了一类含有醚氧键的双功能离子液体,该类离子液体对SO₂具有很强的吸收能力.结果表明,在20℃和0.1 MPa下,1 mol [P_{444E3}][Tetz]和[E₃mim][Tetz]对SO₂的可逆捕集容量分别为5.0和4.43 mol.当SO₂分压下降为0.01 MPa时,它们仍可以捕集1.87和1.58 mol SO₂.常温常压下醚基与SO₂的物理作用效果显著,而低压下离子液体仅表现

出[Tetz]...SO₂之间的化学作用.此外,阳离子为醚基螯合金属离子的双功能离子液体也可以通过阴阳离子与SO₂的双重作用,提高SO₂捕集量.例如,在20℃和0.1 MPa下,1 mol [Na(TX-10)][Im], [Na(TX-10)][PhO]和[Na(TX-10)][SCN]离子液体可以分别捕集6.65, 5.40和4.89 mole SO₂^[54].与传统离子液体相比,这类离子液体合成简单、成本低,并且可以通过改变金属离子、阴离子、配体大小等来调控离子液体的捕集、脱附性能.

韩布兴课题组^[55]合成了一类阳离子含有叔氨基、阴离子为四唑基的双功能离子液体.在20℃和0.1 MPa下,1 mol [Et₂NEmim][Tetz]和[Et₂NEmim][Tf₂N]对SO₂的捕集量分别为4.32和2.81 mol,主要原因在于前者的唑基阴离子与SO₂之间存在强烈的相互作用.当SO₂分压下降为0.01 MPa时,[Et₂NEmim][Tetz]和[Et₂NEmim][Tf₂N]对SO₂的捕集量分别为1.85和0.89 mol,说明[Et₂NEmim][Tetz]的阳离子和阴离子均能够与SO₂进行化学作用.通过红外及核磁共振波谱对双功能离子液体[Et₂NEmim][Tetz]捕集SO₂的机理进行了研究,推断1mol [Et₂NEmim][Tetz]之所以能够在低分压条件下捕集约2 mol SO₂,是因为其阳离子具有含碱性孤对电子的氨基和阴离子具有带负电荷的氮原子,这2个位点均可以与SO₂进行化学作用,如图4所示.随后,付爱萍课题组^[56]利用量子化学计算对[Et₂NEmim][Tetz]与SO₂之间的相互作用进行了理论研究.

张锁江课题组^[57]合成了一系列以[SCN]为阴离子的吡啶类双功能离子液体[NEt₂C₂Py][SCN], [C₄CNPy][SCN]和[C₄OPy][SCN].与单一[SCN]功能化的[C₄Py].[SCN]离子液体相比,这些双功能离子液体对SO₂的捕集量较高.其中,阳离子含有叔氨基、阴离子为[SCN]的双功能离子液体[Et₂NC₂Py][SCN]对

图4 [Et₂NEmim][Tetz]功能离子液体的结构及与SO₂在低分压条件下相互作用的示意图^[55]

Figure 4 The interactions between [Et₂NEmim][Tetz] functionalized IL and SO₂ under low partial pressure^[55]

SO₂具有良好的捕集效果. 此外, 还就SO₂的捕集对这些离子液体的密度和黏度的影响进行了研究^[58].

针对具有较强化学作用的阴离子不易脱附的问题, 王从敏课题组^[29,31]开发了一种双重调节方法来改善阴离子功能化离子液体对SO₂的捕集性能. 他们在阴离子上引入具有可以与SO₂相互作用的卤素、氰基等吸电子基位点, 来提高离子液体捕集SO₂的能力, 同时降低主作用位点的吸收焓, 使脱附容易进行. 例如, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][4-BrPhCOO]和[P₆₆₆₁₄][PhCOO]对100% SO₂的捕集量分别为4.12和3.74 mol. 当脱附条件为120℃和100% N₂时, 上述2种离子液体中SO₂的剩余量分别为0和0.35 mol. DFT计算表明, [4-BrPhCOO]...SO₂之间的作用焓低于[PhCOO]...SO₂. 除了卤代苯甲酸阴离子外, 卤代苯酚阴离子、卤代乙酸阴离子和卤代苯酚阴离子等也在捕集SO₂过程中显示出双重作用. 王从敏课题组^[31]对一系列氰基功能化的双功能离子液体的阴离子的碱性与SO₂的捕集量、作用焓之间的关系进行了研究. 表明在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][4-CNPhCOO], [P₆₆₆₁₄][2-CNPyro], [P₆₆₆₁₄][OCN]和[P₆₆₆₁₄][4-CNPhO]离子液体可以分别捕集3.90, 3.74, 3.64和3.55 mol SO₂, 且在阴离子上引入氰基后离子液体捕集SO₂的增加量与引入前阴离子的碱性有一定联系, 即原来的阴离子碱性越强, 其上引入氰基后离子液体捕集SO₂的增量越大, 且捕集增量与碱性和吸收焓成线性关系.

本课题组^[59]发展了一类酰胺基阴离子双功能化离子液体, 并研究了其在SO₂捕集中的应用. 酰胺基阴离子就是将酰胺去氢后形成的阴离子, 该阴离子上除了含有带负电荷的氮原子外还有带电负性的羰基氧原子. 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][DAA], [P₆₆₆₁₄][Phth], [P₆₆₆₁₄][Glu], [P₆₆₆₁₄][Suc], [P₆₆₆₁₄][Mal]和[P₆₆₆₁₄][NPA]离子液体可以分别捕集4.47, 4.40, 4.12, 4.10, 4.15和3.59 mol SO₂. 与[P₆₆₆₁₄][Phth]相比, 20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄][Indo]的捕集量仅为2.86 mol. 当SO₂分压为0.01 MPa时, [P₆₆₆₁₄][Phth]可以捕集1.87 mol SO₂而[P₆₆₆₁₄][Indo]仅能捕集1.58 mol SO₂. 深入研究表明, [P₆₆₆₁₄][Phth]双功能离子液体显示出的较高捕集量来源于C=O...S的相互作用.

此外, 本课题组^[60]还考察了不同卤素在不同取代位置时对含有己酸阴离子的离子液体捕集SO₂的影响. 研究表明, 在20℃和0.1 MPa下, 1 mol [P₆₆₆₁₄

[6-BrC₅H₁₀COO], [P₆₆₆₁₄][6-ClC₅H₁₀COO], [P₆₆₆₁₄][2-BrC₅H₁₀COO]和[P₆₆₆₁₄][C₅H₁₀COO]离子液体可以分别捕集4.34, 4.28, 3.97和3.82 mol SO₂. 通过谱学与理论计算说明, 该类离子液体可以通过卤素与COO⁻两种官能团与SO₂作用并获得更高的捕集量, 其中卤素与SO₂之间为物理作用, 而COO⁻与SO₂之间为化学作用. 离子液体经过30次循环捕集, 捕集量没有明显下降.

综上所述, 功能离子液体在常温常压条件下表现出良好的捕集效果, 具有位点效应, 并且多位点功能离子液体对SO₂的捕集量要高于只具备单位点的功能离子液体. 我们将上述功能离子液体进行SO₂捕集的主要数据列在表S2中. 由表S2可见, 通过物理作用吸收SO₂的醚基功能离子液体对低分压SO₂的吸收效果并不好, 但是其他功能离子液体, 不仅在常温常压下表现出良好的捕集效果, 而且可以对低分压SO₂进行有效捕集, 其最具代表性的阴离子为[Tetz]和[SCN]. 当功能离子液体的阴离子X⁻所对应的酸HX的碱性过强时(例如[Im]阴离子), 其所捕集的SO₂因吸收焓较高而难以脱附.

3 总结与展望

如何根据烟气SO₂浓度低且温度高的特点, 设计开发新型功能离子液体, 实现对烟气中SO₂进行快速高效可逆捕集与利用, 是目前所面临的关键问题. 本文综述了离子液体捕集SO₂气体的研究进展, 重点关注了离子液体的阴离子在SO₂捕集中的关键作用以及多功能离子液体的研发. 在对上述应用于SO₂捕集的离子液体分析比较后可以得出, 无论是常规离子液体还是功能离子液体, 阴离子与SO₂的作用在离子液体捕集SO₂过程中都是关键的因素. 常规离子液体一般通过物理作用捕集SO₂, 亨利常数的大小决定了这类离子液体的捕集性能, 而功能离子液体一般通过化学作用捕集SO₂, 但作用焓较大时离子液体不易脱附. 离子液体的碱性与气体吸收焓之间有一定联系. 最近发展起来的多功能离子液体是根据离子液体的可设计行强的优点, 将可以与SO₂进行化学作用的官能团和可以与SO₂进行物理作用的官能团进行重组, 使离子液体同时具备多个官能团来克服单一官能团带来的缺点, 既降低了主官能团与SO₂之间的作用焓, 又增加了离子液体的物理捕集量, 最终达到快速高效可逆低耗捕集的目的.

虽然目前对于离子液体捕集SO₂的研究有了较

大的进展,我们认为,要真正将离子液体捕集SO₂应用到工业过程(如火电厂烟气脱硫),面临的挑战至少包括以下几个方面:(1) 与传统的石灰石/石灰-石膏等方法相比,离子液体尤其是功能化离子液体仍然具有较高的成本;(2) 对离子液体捕集SO₂的机理需要不断深入和完善,从而开发出新型“物美价廉”的离子液体;(3) 目前离子液体捕集SO₂的研究条件一

般都是常温常压,而烟气的温度比较高,SO₂的分压比较低,因此,需要进一步研究高温、低分压条件下离子液体对SO₂的捕集;(4) 烟气中除了SO₂外,还有其他成分,比如CO₂, NO_x, O₂, 水分和粉尘,这些组分对离子液体性能的影响不可忽视. 此外, CO₂也是酸性气体,如何提高离子液体对SO₂/CO₂的选择性捕集具有重要的现实意义.

参考文献

- 1 Ministry of Environmental Protection of the people's Republic of China. Report on the State of the Environment in China (in Chinese). <http://www.zhb.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb> [中华人民共和国环境保护部. 2015 中国环境状况公报 (2016-06-01). <http://www.zhb.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb>]
- 2 Zhang S J, Xu C M, Lü X M. Ionic Liquids and Green Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009 [张锁江, 徐春明, 吕兴梅. 离子液体与绿色化学. 北京: 科学出版社, 2009]
- 3 Wu W Z, Han B X, Gao H X, et al. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2415–2417
- 4 Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture. *Chem Soc Rev*, 2016, doi: 10.1039/c5cs00462d
- 5 Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15059–15062
- 6 Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, et al. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids. *Chem Commun*, 2006, 4027–4029
- 7 Jiang Y Y, Wu Y T, Zhou Z, et al. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 5058–5061
- 8 Xing X W, Yao S J, Zhou C G, et al. Density functional theory study on the SO₂ adsorption on several ionic liquid anions (in Chinese). *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*, 2008, 54: 162–166 [邢旭伟, 姚淑娟, 周成冈, 等. 几种常用离子液体阴离子吸附 SO₂ 行为的 DFT 计算. 武汉大学学报(理学版), 2008, 54: 162–166]
- 9 Jin M, Hou Y, Wu W, et al. Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 6585–6591
- 10 Ando R A, Siqueira L J A, Bazito F C, et al. The sulfur dioxide-1-butyl-3-methylimidazolium bromide interaction: Drastic changes in structural and physical properties. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 8717–8719
- 11 Lee K Y, Kim C S, Kim H, et al. Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31: 1937–1940
- 12 Prasad B R, Senapati S. Explaining the differential solubility of flue gas components in ionic liquids from first-principle calculations. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 4739–4743
- 13 Mohammadi M, Foroutan M. Molecular investigation of SO₂ gas absorption by ionic liquids: Effects of anion type. *J Mol Liq*, 2014, 193: 60–68
- 14 Wang Y, Wang C M, Zhang L Q, et al. Difference for SO₂ and CO₂ in TMGL ionic liquids: A theoretical investigation. *Phys Chem Chem Phys* 2008, 10: 5976–5982
- 15 Wang Y, Pan H H, Li H R, et al. Force field of the TMGL ionic liquid and the solubility of SO₂ and CO₂ in the TMGL from molecular dynamics simulation. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 10461–10467
- 16 Yu G R, Chen X C. SO₂ capture by guanidinium-based ionic liquids: A theoretical study. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 3466–3477
- 17 Yuan X L, Zhang S J, Lu X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 596–599
- 18 Zhai L Z, Zhong Q, He C, et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 807–813
- 19 Li X L, Chen J J, Luo M, et al. Quantum chemical calculation of hydroxyalkyl ammonium functionalized ionic liquids for absorption SO₂ (in Chinese). *Acta Phys Chin Sin*, 2010, 26: 1364–1372 [李学良, 陈洁洁, 罗梅, 等. 羟烷基胺功能化离子液体吸收 SO₂ 的量子化学计算. 物理化学学报, 2010, 26: 1364–1372]
- 20 Shi L N, Chen M B, Huang K, et al. Performance of MDEA-bicarboxylic acid ionic liquid aqueous solutions for SO₂ capture (in Chinese). *CIESC J*, 2014, 65: 599–604 [施丽娜, 陈茂兵, 黄宽, 等. MDEA-二元羧酸离子液体溶液吸收/解吸 SO₂ 性能. 化工学报, 2014, 65: 599–604]
- 21 Huang K, Wang G N, Dai Y, et al. Dicarboxylic acid salts as task-specific ionic liquids for reversible absorption of SO₂ with a low enthalpy change. *RSC Adv*, 2013, 3: 16264–16269

- 22 Tian S, Hou Y, Wu W, et al. Absorption of SO₂ by thermal-stable functional ionic liquids with lactate anion. *RSC Adv*, 2013, 3: 3572–3577
- 23 Tian S, Hou Y, Wu W, et al. Absorption of SO₂ at high temperatures by ionic liquids and the absorption mechanism. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, 35: 2791–2796
- 24 Han G Q, Jiang Y T, Deng D S, et al. Absorption of SO₂ by renewable ionic liquid/polyethylene glycol binary mixture and thermodynamic analysis. *RSC Adv*, 2015, 5: 87750–87757
- 25 Shiflett M B, Yokozeki A. Chemical absorption of sulfur dioxide in room-temperature ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 1370–1377
- 26 Lee K Y, Gong G T, Song K H, et al. Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 6031–6036
- 27 Gu P, Lü R, Wang S, et al. The comparative study on interactions between ionic liquid and CO₂/SO₂ by a hybrid density functional approach in the gas phase. *Comput Theor Chem*, 2013, 1020: 22–31
- 28 Ren S, Hou Y, Tian S, et al. What are functional ionic liquids for the absorption of acidic gases? *J Phys Chem B*, 2013, 117: 2482–2486
- 29 Cui G, Zheng J, Luo X, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂ capture. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10620–10624
- 30 Wang C, Zheng J, Cui G, et al. Highly efficient SO₂ capture through tuning the interaction between anion-functionalized ionic liquids and SO₂. *Chem Commun*, 2013, 49: 1166–1168
- 31 Cui G, Zhang F, Zhou X, et al. Tuning the basicity of cyano-containing ionic liquids to improve SO₂ capture through cyano-sulfur interaction. *Chem Eur J*, 2015, 21: 5632–5639
- 32 Zeng S, Gao H, Zhang X, et al. Efficient and reversible capture of SO₂ by pyridinium-based ionic liquids. *Chem Eng J*, 2014, 251: 248–256
- 33 Yang B, Zhang Q, Fei Y, et al. Biodegradable betaine-based aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO₂ absorption. *Green Chem*, 2015, 17: 3798–3805
- 34 Shang Y, Li H P, Zhang S J, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324–329
- 35 Wang C, Cui G, Luo X, et al. Highly efficient and reversible SO₂ capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11916–11919
- 36 Cui G, Lin W, Ding F, et al. Highly efficient SO₂ capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions. *Green Chem*, 2014, 16: 1211–1216
- 37 Cui G. The synthesis of new functionalized ionic liquids and their application in the capture of sulfur dioxide (in Chinese). Doctor Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2013 [崔国凯. 新型功能化离子液体的合成及其应用于二氧化硫捕集的研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2013]
- 38 Chen K, Lin W, Yu X, et al. Designing of anion-functionalized ionic liquids for efficient capture of SO₂ from flue gas. *AIChE J*, 2015, 61: 2028–2034
- 39 Wang C, Luo X, Luo H, et al. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4918–4922
- 40 Tang H, Wu C. Reactivity of azole anions with CO₂ from the DFT perspective. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1050–1056
- 41 Cui Y H, Chen Y F, Deng D S, et al. Difference for the absorption of SO₂ and CO₂ on [Pnnm][Tetz] ($n = 1, m = 2$, and 4) ionic liquids: A density functional theory investigation. *J Mol Liq*, 2014, 199: 7–14
- 42 Hong S Y, Im J, Palgunadi J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1802–1806
- 43 Zhang L, Zhang Z, Sun Y, et al. Ether-functionalized ionic liquids with low viscosity for efficient SO₂ capture. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 16335–16340
- 44 Zhao Y, Wang J, Jiang H, et al. Desulfurization performance of ether-functionalized imidazolium-based ionic liquids supported on porous silica gel. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1941–1945
- 45 Chen Y, Wang J Y, Liu C, et al. Sulfur dioxide absorption by PEG-based functionalized ionic liquids (in Chinese). *CIESC J*, 2015, 66 (Suppl): 332–337 [陈莹, 王建英, 刘超, 等. PEG 基功能化离子液体的脱硫性能. *化工学报*, 2015, 66(Suppl): 332–337]
- 46 Wang J, Zeng S, Bai L, et al. Novel ether-functionalized pyridinium chloride ionic liquids for efficient SO₂ capture. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 16832–16839
- 47 Sun S, Niu Y, Xu Q, et al. Highly efficient sulfur dioxide capture by glyme-lithium salt ionic liquids. *RSC Adv*, 2015, 5: 46564–46567
- 48 Yang H L, Liu B Y, Wang Y Y. Characterization of amino-functionalized ionic liquids and their application in SO₂ absorption (in Chinese). *J Hebei Univ Sci Tech*, 2011, 32: 220–224 [杨会龙, 刘宝友, 王园园. 氨基功能化离子液体表征及吸收 SO₂ 的实验研究. *河北科技大学学报*, 2011, 32: 220–224]
- 49 Tian S, Hou Y, Wu W, et al. Hydrophobic task-specific ionic liquids: Synthesis, properties and application for the capture of SO₂. *J Hazard Mater*, 2014, 278: 409–416

- 50 Lee H, Jung Y M, Lee K I, et al. Understanding the unique interaction of amine-containing ionic compounds with SO₂ for high absorption capacity. *RSC Adv*, 2013, 3: 25944–25949
- 51 Lim S R, Hwang J, Kim C S, et al. Absorption and desorption of SO₂ in aqueous solutions of diamine-based molten salts. *J Hazard Mater*, 2015, 289: 63–71
- 52 Yang Z Z, He L N, Song Q W, et al. Highly efficient SO₂ absorption/activation and subsequent utilization by polyethylene glycol-functionalized Lewis basic ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 15832–15839
- 53 Cui G, Wang C, Zheng J, et al. Highly efficient SO₂ capture by dual functionalized ionic liquids through a combination of chemical and physical absorption. *Chem Commun* 2012, 48: 2633–2635
- 54 Ding F, Zheng J, Chen Y, et al. Highly efficient and reversible SO₂ capture by surfactant-derived dual functionalized ionic liquids with metal chelate cations. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 18568–18574
- 55 Yang D, Hou M, Ning H, et al. Reversible capture of SO₂ through functionalized ionic liquids. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1191–1195
- 56 Du D, Fu A, Qin M, et al. π -Hole interaction: A theoretical insight into the mechanism of SO₂ captured by [Et₂NEMim][Tetz] ionic liquids. *J Mol Model*, 2015, 21: 1–10
- 57 Zeng S, He H, Gao H, et al. Improving SO₂ capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids. *RSC Adv*, 2015, 5: 2470–2478
- 58 Zeng S, Zhang X, Gao H, et al. SO₂-induced variations in the viscosity of ionic liquids investigated by *in situ* fourier transform infrared spectroscopy and simulation calculations. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 10854–10862
- 59 Cui G, Zhang F, Zhou X, et al. Acylamido-based anion-functionalized ionic liquids for efficient SO₂ capture through multiple-site interactions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2264–2270
- 60 Cui G, Huang Y, Zhang R, et al. Highly efficient and reversible SO₂ capture by halogenated carboxylate ionic liquids. *RSC Adv*, 2015, 5: 60975–60982

补充材料

表 S1 主要常规离子液体对 SO₂ 的摩尔捕集量

表 S2 主要功能离子液体对 SO₂ 的摩尔捕集量

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Progress in SO₂ capture by ionic liquids

CUI GuoKai, ZHAO Ning, ZHANG FengTao & WANG JianJi

Henan Key Laboratory of Green Chemistry, Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

Minimizing the emissions of SO₂ is highly important, because it is a significant source of atmospheric pollution that threatens environment and human health. SO₂ can be absorbed by ionic liquids (ILs) due to their unique properties, such as ultra low vapor pressure, wide liquid temperature range, non-flammability, chemical stability, and tunable structure and properties. As a new sorption technology, ILs with useful functional groups are attracting the attention of a growing number of scientists and engineers in recent years. In this article, the recent advances on the studies of ILs in the capture of SO₂ were reviewed, where traditional ILs and functionalized ILs were included. Traditional ILs with the anions such as BF₄⁻, PF₆⁻, Tf₂N⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ and I⁻ could uptake SO₂ at ambient temperature and pressure through physical interaction between IL and SO₂, but they could not be used under industrial conditions because of the weak interactions. Industrial condition means high temperature and low SO₂ partial pressure, which needs strong interaction between IL and SO₂. Functional ILs, including organic acid salt ILs, phenolate ILs, azolate ILs, ether-based ILs, amine-based ILs and multi-functional ILs, showed highly efficient SO₂ absorption under ambient conditions. 1,1,3,3-Tetramethylguanidine lactate ([TMG][L]) was the first functional IL used to achieve about equal mole SO₂ capacity under 40°C and 8% SO₂ through chemical interaction. [SCN]-based ILs were proved to be highly efficient and reversible ILs for SO₂ capture under low partial pressure by the single-site interaction mechanism. Although ether-based ILs could achieve much higher SO₂ capacity due to their multiple ether groups, they could not be used to capture SO₂ under industrial conditions because of the weak physical interaction. Among the functional ILs investigated, novel azolate ILs were found to have the two mole of chemical absorption capacity through two-site cooperative interactions under low partial pressure. Very recently, other kinds of multiple-site based ILs were developed, including sites on the independent cation and anion as well as those on the same anion. [Et₂NEmim][Tetz] was found to be a kind of multi-functional IL that could absorb two mole of SO₂ under low partial pressure through independent anion...SO₂ and amine...SO₂ interactions. Among the above mentioned functional ILs, the ILs based on [Tetz] and [SCN] anions were proved to be more efficient and highly reversible for the capture of SO₂ under low SO₂ partial pressure. The perspective for further researches on the design of functionalized ILs was also provided. Finally, some challenges in the absorption of SO₂ from flue gas were indicated, which includes the high cost of ILs, the deep mechanism study of SO₂ absorption, the investigations under high temperature and low SO₂ partial pressure, as well as the effect of other species (such as CO₂, NO_x, O₂, dust, and moisture) in flue gas. The development of alternative ILs that are able to achieve rapid and reversible SO₂ capture in high capacity is always highly desired.

ionic liquids, SO₂, sulfur capture, functional

doi: 10.1360/N972016-00534