

离子液体在 SO₂ 脱除中的研究进展

赵途¹, 孙涛略¹, 张连宇¹, 田月¹, 寇晓倩¹, 胡永琪^{1,2*}

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;
2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北石家庄 050018)

摘要: 在分析了几类常见的离子液体吸收气体 SO₂ 研究的基础上, 针对现有物理化学吸收型离子液体存在的与 SO₂ 结合力强、解析条件苛刻的缺点, 重点介绍了新型的脱硫离子液体——醚基功能化咪唑类离子液体, 该类离子液体是在物理吸收型咪唑类离子液体阳离子上引入醚基, 醚基中的 O 易对 SO₂ 中的 S 形成物理的作用力, 可以通过增加醚基功能基团的数量形成多吸收位以增加吸收量, 且再生条件温和。还对离子液体脱硫过程中的影响因素进行了分析和综述。

关键词: 离子液体; 脱硫; 醚基功能化

中图分类号: TE624.55

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0017-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.005

Research progress of ionic liquids for removal of SO₂

ZHAO Tu¹, SUN Tao-lue¹, ZHANG Lian-yu¹, TIAN Yue¹, KOU Xiao-qian¹, HU Yong-qi^{1,2*}

(1. Hebei University of Science and Technology, College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Pharmaceutical Chemical Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Based on the analysis of several kinds of ionic liquids for the removal of SO₂ in flue gas, a new type of SO₂-adsorbing ionic liquids, ether-functionalized imidazolium-based ionic liquids (EFILs), is emphatically introduced, in which ether group is grafted on the cation of imidazolium-based ionic liquids. Oxygen in ether group may form adsorption forces with S in SO₂. The quantity of absorption can be increased by increasing the number of ether group in the ionic liquids. In particular, the regeneration conditions are mild. The influencing factors in the process of desulfurization are also discussed.

Key words: ionic liquid; desulfurization; ether-functionalized

我国是煤炭燃烧大国, 燃烧后产生的 SO₂ 是大气污染的主要来源之一, 大幅度减少燃煤过程的 SO₂ 排放刻不容缓。目前最常用的方法是以碳酸钙或氧化钙为化学吸收剂进行烟气脱硫, 即所谓的钙法脱硫。钙法脱硫虽然可使烟气中的 SO₂ 脱除 90% 以上, 但是由于产物为亚硫酸钙和硫酸钙粉末, 多数情况下只能废弃, 造成二次污染。同时, 随着我国高品位硫铁矿的枯竭, 硫资源短缺将成为新常态, 将燃煤过程生成的 SO₂ 变废为宝, 是硫资源短缺形势的需要。因此, 寻找一种脱硫操作过程简单, 又能回收 SO₂ 资源的方法, 已成为众多业内人士的研究重点。

离子液体作为一种新型的绿色溶剂, 具有可忽略的蒸汽压、较高的热稳定性和化学稳定性以及结构可设计性等独特的性质, 可溶解或吸收包括 SO₂ 在内的多种气体, 这为包括烟气脱硫在内的气体净化领域提供了新的途径。离子液体脱硫具有反应条件温和、无污染、副产物易处理等特点, 是一种绿色

的脱硫吸收材料。同时, 吸收 SO₂ 后的离子液体可以通过再生的方法将 SO₂ 释放出来, SO₂ 又可以作为生产其他化工产品的原料, 从而实现 SO₂ 的资源化, 因此开展离子液体脱除 SO₂ 的研究具有重要的意义。

1 不同类型离子液体在 SO₂ 脱除中的研究

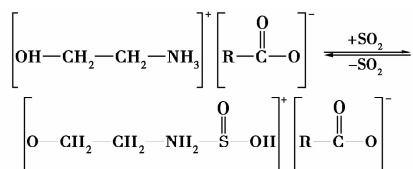
根据离子液体对 SO₂ 吸收性质的不同可划分为物理吸收型和物理化学吸收型离子液体。物理吸收型离子液体的结构中无碱性基团, 对于 SO₂ 的吸收是通过 $\pi-\pi$ 键、氢键、范德华力和库仑力等作用使得离子液体对 SO₂ 产生束缚从而达到脱硫效果。物理化学吸收型离子液体的结构中一般含有碱性基团 (如 NH₂)。Ren 等^[1] 结合离子液体吸收 SO₂ 前后的红外及核磁结果, 证明当离子液体中存在碱性基团时, 离子液体对于 SO₂ 的吸收既有化学吸收也有物理吸收。目前, 在脱硫方面研究最多的是醇胺类、胍盐类^[2-3]、季铵盐类^[4]、咪唑类^[5-7] 4 种离子液体。

收稿日期: 2015-07-22; 修回日期: 2015-11-29

作者简介: 赵途 (1989-), 男, 硕士生; 胡永琪 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为离子液体在脱硫方面的应用, 通讯联系人, 0311-88632153, 937788607@qq.com。

1.1 醇胺类离子液体

醇胺类离子液体一般指的是由醇胺阳离子和羧酸阴离子通过胺基与羧酸的中和反应而制得的一类离子液体。该类离子液体主要是通过碱性基团胺基与 SO_2 的相互作用而达到脱硫效果的,并伴有一定的物理吸收过程。杜红彩^[8]合成了乙醇胺甲酸盐离子液体等一系列醇胺类离子液体,并认真研究了其脱硫机理,反应方程式如下:



吸收过程中,离子液体中胺基上的 1 个 N—H 键断裂,与 SO_2 中的 S 形成 N—S 键发生化学吸收,并伴随一定的物理吸收,但所形成的 N—S 键作用力很弱,在高温条件下容易断裂,从而使所吸收的 SO_2 被释放出来。张军^[9]用乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙酸和乳酸为原料,合成了一系列的碱性醇胺离子液体,并将其应用于 SO_2 吸收实验,发现此离子液体具有较高的 SO_2 吸收容量,25℃、常压下甲醇胺离子液体对于纯二氧化硫的吸收量约为 1 mol/mol。此外,何川等^[10]合成并研究了一系列醇胺类离子液体吸收 SO_2 的性能,通过研究发现,醇胺类离子液体中阴阳离子对于吸收性能具有一定的影响,如当离子液体均为乙醇胺类的离子液体时,单位摩尔量的乙醇胺乳酸盐离子液体、乙醇胺乙酸盐离子液体和乙醇胺甲酸盐离子液体对于 SO_2 的吸附量依次增加。

醇胺离子液体具有成本低廉、脱硫率高、易解析等优点,并且该类离子液体一般具有很好的热稳定性,如 Bicak 用常规方法以等摩尔的乙醇胺和甲酸合成了一种低熔点的乙醇胺甲酸盐离子液体,该离子液体能承受 150℃ 的高温。醇胺离子液体的缺点是吸收速度缓慢,达到吸收平衡一般需要 1 h 左右^[9],且在循环使用中,吸收容量降低得也明显。

1.2 胍盐类离子液体

胍盐类离子液体一般是由胍卤盐和烷基胺合成的一类含有 =NH 结构的离子液体,该类离子液体对于 SO_2 的吸收为物理化学型。Wu 等^[11]用含有 SO_2 的模拟烟气对胍盐类离子液体[1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐(TMGL)]的吸收性能进行研究,并运用红外及核磁等表征手段对吸收前后的离子液体进行研究,证明了低压下离子液体主要是通过化学吸收

完成 SO_2 的脱除的,而在高压条件下既有化学吸收也有物理吸收。一般情况下胍盐类离子液体中的 N 原子能与 SO_2 中的 O 发生较强作用,从而达到脱硫效果。Wang 等^[12]通过全原子力场分析发现,当存在羟基时 N 原子与羟基中的 O 能同时与 SO_2 发生作用,使得单位摩尔的胍盐类离子液体对于 SO_2 的吸收量在 1 mol 以上,而这 2 个活性位点对于 CO_2 的作用力要远小于离子液体对 SO_2 的作用力,解释了 CO_2 在 TMGL 离子液体中溶解度较小的原因。

羟基的引入可以增加吸收活性位点,在一定程度上增加离子液体对 SO_2 的吸收量。Huang 等^[13]在阳离子的烷基链上引入羟基,并考察了其在 0.1 MPa 和 20℃ 下,脱除 SO_2 的性能。研究表明,不含羟基的离子液体[TMG]BF₄ 吸收 SO_2 的摩尔比为 1.27,而引入羟基后的离子液体[TMGHPO₂]BF₄ 吸收 SO_2 的摩尔比为 2.01,增加了 0.74,进而改善了胍盐离子液体的吸收性能。安东^[14]在前人的基础上,通过自由基组合将具有选择吸收性功能的基团引入到胍盐类离子液体中,得到了一种结构新颖的可选择性吸收 SO_2 的可再生聚合物脱硫剂(聚丙烯酸 1,1,3,3-四甲基胍盐 PTMGA),发现其在常温(20℃)、常压 ~0.1 MPa 对于 SO_2 有极好的选择性和吸收速率,吸收 SO_2 的摩尔比可达 1.8,而对二氧化碳、氮气、氢气等的吸收量不足 0.15。

胍类离子液体对 SO_2 的吸收容量也高于醇胺类离子液体,该类离子液体合成方法简单,分离纯化容易,但是合成所需的胍类单体非常昂贵。

1.3 季铵盐类离子液体

季铵盐类离子液体又称烷基季铵盐离子液体,其通式为 $[\text{NR}_4]^+[\text{X}]^-$,阳离子是铵离子中的 4 个氢原子都被烷基取代而生成的基团,4 个烷基 R 可以相同,也可以不同,阴离子 X 多为卤素。该类离子液体对 SO_2 的吸收属于化学物理吸收。目前,一般使用其水溶液应用于 SO_2 脱除中。章森森^[15]研究了己内酰胺四丁基卤化铵离子液体(CPL-TBAHILs)水溶液的脱硫机理,认为离子液体中的 N—H 和卤素是以氢键的作用形式结合在一起的,它们之间的作用力较弱,很容易被破坏;当 SO_2 进入体系时, SO_2 中的 S 先与 H_2O 中的 O 相结合,形成 S—O,使得溶液显酸性,从而破坏溶液中原有的氢键,形成 $\text{SO}_2-\text{TBAH/CPL}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_2-\text{CPL}-\text{H}_2\text{O}$,这样就起到了脱除 SO_2 的作用。将吸收后的离子液体水溶液进行旋蒸处理后,可将 H_2O 和 SO_2 一起除去,得到较为纯净的离子液体,完成解析过程。随后他们又

分别研究了在25℃、常压下,H₂O、离子液体及离子液体水溶液3种体系在SO₂中的脱除效果,证明了离子液体水溶液体系的脱硫效果更优。与胍盐类离子液体不同的是,在某些季铵盐类离子液体中,羟基的引入会在一定程度上降低SO₂的吸收量。李婧^[16]通过羟基的引入,研究了AOHNR₃和AHNR₃2种季铵盐离子液体的脱硫性能,发现在SO₂的吸收过程中,单位摩尔量的AHNR₃反而比AOHNR₃的吸收量更多,且具有更高的循环稳定性。

翁建阳^[17]计算了不同离子液体的合成成本,发现季铵盐类的离子液体成本基本都在1万元/t左右,比其他类型的离子液体价格较低,具有较好的经济效益。但关于季铵盐类离子液体的报道较少,在脱硫方面的应用更是少见,针对季铵盐类离子液体的研究还有待于进一步深入。

1.4 咪唑类离子液体

咪唑类离子液体一般是指主部分为咪唑环的一类离子液体,研究表明,咪唑类离子液体对SO₂的吸收主要是通过阴阳离子之间的缝隙进行的,一般认为是物理吸收。咪唑类离子液体的应用最为广泛,自1992年发现了对水和空气相对稳定的咪唑离子液体以来,科研工作者对该类离子液体的研究从未停止过,对于其在烟气脱硫方面的应用也越来越深入。与醇胺类离子液体相比,咪唑类离子液体无论是在SO₂选择性吸收还是在吸收量上都展现了良好的性能。Shiflett等^[18]合成了1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐离子液体([Bmim][MeSO₄]),并研究了其对CO₂和SO₂的选择吸收性。结果表明,即使在较高的CO₂/SO₂的摩尔比下,该离子液体对SO₂的选择性吸收也有较好的效果,且具有较为可观的吸收量。Huang等^[13]以烷基咪唑为阳离子,以四氟硼酸和三氟甲基磺酰胺为阴离子合成了一系列的离子液体,实验结果表明,该系列的离子液体单位摩尔可吸收1~1.6 mol的纯SO₂。肖利容^[19]利用咪唑钠和3-氯丙基三乙氧基硅烷合成了双硅氧烷咪唑离子液体,在30℃、常压下,每克离子液体可以脱除35 mL的SO₂。

虽然咪唑类离子液体具有可观的SO₂吸收性能,但吸收SO₂时一般需要有较高的SO₂分压。Hong等^[20]合成了[Bmim][BF₄],[Bmim][Tf₂N]2种咪唑基的离子液体,并发现在20℃,0.1 MPa压力下2种离子液体对于纯SO₂的吸收量分别达到1.50、1.33 mol/mol,但在体积分数为10%的SO₂/N₂混合气体中,2种离子液体对于SO₂的吸收量几

乎为0。此外,高吸收量的咪唑类离子液体会使得解析过程变得不完全,影响离子液体的循环使用。Hong等^[20]合成了一系列的咪唑基离子液体,包括[Bmim][Cl],[Bmim][Ac],[Bmim][BF₄]和[Bmim][MeSO₄]等,并将其置于50℃,SO₂分压为0.067 MPa的SO₂与O₂的混合气中,结果表明,[Bmim][Cl]和[Bmim][Ac]的吸收量较高,每摩尔的离子液体可分别吸收1.69、1.40 mol的SO₂,但在此种条件下,2种离子液体的解析过程不完全,都不能实现良好的循环利用,而[Bmim][MeSO₄]的吸收量虽然最低,只有0.70 mol,但可实现循环利用。同时咪唑类离子液体也存在合成方法复杂,成本相对较高的缺点。表1为上述4种离子液体在0.1 MPa压力,不同吸收条件下SO₂的吸收量。

表1 各类离子液体SO₂吸收量一览表

离子液体	温度/吸收量/ ℃ mol	
	三乙醇胺乳酸盐[TEA][Cl] ^[3]	25
甲醇胺乙酸盐[MEA][CH ₃ COO] ^[3]	25	0.724
甲醇胺甲酸盐[MEA][HCOO] ^[3]	25	0.786
乙醇胺乳酸盐[MEA][L] ^[3]	25	1.041
二乙醇胺甲酸盐[DEA][HCOO] ^[3]	25	0.681
二乙醇胺乳酸盐[DEA][L] ^[3]	25	0.942
四甲基胍乳酸盐[TMG][L] ^[3]	25	0.93
N,N-二丁基-四甲基胍双三氟甲烷磺酰亚胺盐 [TMGB ₂][Tf ₂ N] ^[20]	20	1.61
四甲基胍双三氟甲烷磺酰亚胺盐[TMG][Tf ₂ N] ^[20]	20	1.18
四甲基胍四氟硼酸盐[TMG][BF ₄] ^[20]	20	1.27
四甲基胍苯酚盐[TMG][PhO] ^[21]	20	2.58
氯化1-丁基-3-甲基咪唑[Bmim][Cl] ^[22]	50	2.06
溴化1-丁基-3-甲基咪唑[Bmim][Br] ^[22]	50	2.11
碘化1-丁基-3-甲基咪唑[Bmim][I] ^[22]	50	1.91
1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐 [Bmim][Tf ₂ N] ^[20]	20	1.33
1-丁基-3-甲基咪唑甲基硫酸盐[Bmim][MeSO ₄] ^[23]	50	0.98
1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐[Bmim][CH ₃ COO] ^[24]	25	1.91

2 新型醚基功能化咪唑离子液体

虽然离子液体比传统脱硫工艺具有诸多优势,但都或多或少地存在吸收量小和再生条件苛刻等缺点,人们利用离子液体的可设计性,通过引入吸收SO₂功能性的基团来提高对SO₂的吸收性能。对现有的离子液体提出了醚基功能化离子液体作为脱硫

吸收剂。醚基中的 O 易对 SO₂ 中的 S 形成物理的作用力,可以通过增加醚基功能基团的数量形成多吸收位以增加吸收量,在一定程度上解决了吸收量小的问题,同时由于两者之间的相互作用属于物理吸收,可以在相对温和条件下进行解吸,使得解析也变得较为容易。

Hong 等^[20]使用醚醇、甲基磺酰氯及 1-甲基咪唑,合成了不带醚基的咪唑类离子液体([Emim]MeSO₃, E₀),及阳离子分别带有 1([E₁mim]MeSO₃, E₁)、2([E₂mim]MeSO₃, E₂)、3([E₃mim]MeSO₃, E₃)及 8([E₈mim]MeSO₃, E₈)个醚基的 4 种咪唑类离子液体。在常压、30℃的条件下,1 mol 的 E₀ 只可以吸收掉 1.86 mol 的 SO₂,而 1 mol 的 E₁、E₂、E₃、E₈ 对于 SO₂ 的吸收量分别为 2.3、3.19、3.81、6.3 mol,证明了醚基的引入可以增强离子液体对于 SO₂ 的吸收能力,且在阴阳离子相同的情况下,随着醚基个数的增加 SO₂ 的吸收量也随之增加。此外他们还发现,带有 5 个醚氧原子的四甘醇二甲醚[TEGDME]及 E₃ 在 0.2 MPa 压力下单位摩尔的 SO₂ 吸收量分别为 2.14、7.40 mol,即 TEGDME 中每个氧原子可吸收 0.43 mol 的 SO₂,而离子液体中的氧原子可以吸收掉不少于 1.23 mol 的 SO₂,这可能是阴阳离子的协同作用提高了离子液体中醚基氧原子的吸收能力。在 SO₂ 的解析实验中,醚基功能化离子液体也表现出了令人满意的效果,经过 5 次 SO₂ 反复的吸收和解析,E₁ 和 E₃ 的吸收能力基本不变,且每次解析过程中 SO₂ 几乎可以被完全地解析掉。

Zhao 等^[25]也用类似的方法合成了阳离子分别带有 1([C₃O₁mim][H₃CSO₃])、2([C₅O₂mim][H₃CSO₃])和 3([C₇O₃mim][H₃CSO₃])个醚基的 3 种咪唑类离子液体。并分别研究了他们在常压、25、35、45、55℃下各自的吸收能力,结果如表 2。

表 2 3 种醚基功能化离子液体 SO₂ 吸收量一览表

离子液体种类	mol/mol			
	25℃	35℃	45℃	55℃
[C ₃ O ₁ mim][H ₃ CSO ₃]	2.621	2.420	1.827	1.477
[C ₅ O ₂ mim][H ₃ CSO ₃]	3.106	2.510	1.980	1.507
[C ₇ O ₃ mim][H ₃ CSO ₃]	3.453	2.625	2.075	1.686

从表 2 中可以看到,随着温度的升高,3 种离子液体对于 SO₂ 的吸收量均逐渐降低,但即使在 55℃ 的高温下,3 种离子液体对于 SO₂ 的吸收摩尔比也均维持在 1.5 左右。

在实验中,他们发现该类离子液体的黏度偏

大^[26],将影响到其在实际过程中的应用,因此他们将 [C₃O₁mim][H₃CSO₃] 按质量比为 0.1:1、0.2:1、0.3:1、0.4:1 和 0.5:1 的比例固载在多孔硅胶上,制得了以硅胶为载体的醚基功能化离子液体 [C₃O₁mim][H₃CSO₃]/SiO₂,并在常压、25℃ 下研究它们各自的吸收性能,发现随着离子液体质量比的增加 SO₂ 的吸收量也随之增加。当离子液体与硅胶的质量比为 0.1:1 时,平均每克 [C₃O₁mim][H₃CSO₃]-SiO₂(0.1/1) 可以吸收 0.11 g 纯 SO₂,相当于每克纯 ILs-[C₃O₁mim][H₃CSO₃] 可以吸收 1.1 g 纯 SO₂。而将表 2 中的摩尔吸收量折合成质量吸收量,每克纯离子液体 [C₃O₁mim][H₃CSO₃] 可吸收 0.762 g 纯 SO₂ 气体。多吸收的部分 0.338 g 为硅胶贡献的结果。在随后的 5 次反复解吸实验中,该离子液体几乎可以将吸收的 SO₂ 完全解析掉,且吸收性能几乎未见改变。可见将醚基功能化离子液体固载化后可以进一步提高其对于 SO₂ 的吸收性能。

对比表 1 中的 4 类常见的离子液体,醚基功能化离子液体具有较高的 SO₂ 吸收能力,尤其是固载化后的醚基功能化离子液体表现出了更为优越的吸收性能,而且由于离子液体中的醚基氧原子与 SO₂ 之间的作用属于非键和形式,使得 SO₂ 能够在较低的温度下即可被完全地解析出来,提高了离子液体的重复利用率。但醚基功能化离子液体的合成过程极为复杂,且原料昂贵,距离实现工业化还有很长的距离。

3 影响离子液体吸收 SO₂ 的因素

研究影响离子液体吸收 SO₂ 的因素,不但可以有目的地合成出高吸收容量的离子液体,同时,物理影响因素的研究可以使人们得知何种形式的离子液体具有更好的吸收效果,使得离子液体的使用效果达到最优。

3.1 离子液体自身结构的影响

首先是离子液体中官能团的影响,一般情况下,若离子液体中含有对 SO₂ 具有较强亲和能力的官能团时,有利于离子液体对 SO₂ 吸收量的增加。如在咪唑类离子液体中,含有醚基的 [E₁mim]MeSO₃、[E₂mim]MeSO₃、[E₃mim]MeSO₃、[E₈mim]MeSO₃ 4 种离子液体^[20]对 SO₂ 的吸收容量远高于结构中不含有醚键的 [Emim]MeSO₃ 离子液体对 SO₂ 的吸收容量,且在阴离子相同的条件下,SO₂ 的吸收量随醚基数量的增加而增加。但并不是所有的对 SO₂ 具

有较强亲和能力的官能团都对SO₂的吸收量有益。如在阴离子均为乳酸根的醇胺类离子液体[MEA]L和[TEA]L中^[9],羟基的存在确实可以在化学吸收过程中增加离子液体对于SO₂的吸收量,但化学吸收过程中SO₂吸收的增加会使得离子液体的黏度增加,阻碍离子液体与SO₂的接触,对之后的物理吸收过程造成影响,最终使得吸收总量没有随着羟基的引入而增加。在季铵盐类离子液体中,羟基的引入反而使得吸收性能下降。由此可见在引入能与SO₂产生相互作用的官能团时,要根据不同的情况引入不同且适量的官能团,以此才能达到预期的效果。

其次是离子液体中阴离子的影响,离子液体中的阴离子一般可分为2类^[26],一类是卤素类,Br⁻、Cl⁻和I⁻等;另一类是非卤素的,如CH₃COO⁻、PO₃³⁻、CH₃CHOHCOO⁻(乳酸根)等。但无论是卤素类还是非卤素类的阴离子,一般情况下阴离子对应的酸性越强,离子液体对SO₂的吸收量就越低^[9],如[Bmim]Br、[Bmiin]Cl、[Bmiin]I 3种离子液体阴离子对应酸的酸性强弱顺序为HI > HBr > HCl,而对SO₂的吸收容量顺序为[Bmim]Br > [Bmiin]Cl > [Bmiin]I。所以在满足离子液体稳定性的同时,要尽量选取对应酸性较强的阴离子,以此来提高吸收效果。

3.2 黏度、界面张力等物性对离子液体的影响

在使用过程中,SO₂的吸收与离子液体的黏度和界面面积有关,离子液体虽然具有良好的脱硫效果,但是也存在黏度大、界面面积小等缺点,阻碍了SO₂等酸性气体在离子液体中的溶解和扩散^[27],一般情况下,对于吸收气体型的离子液体不能直接使用,应经过进一步地处理之后再使用,如离子液体的固载化^[25]。该方法通过物理或化学方法将离子液体固载到某种无机或有机固体材料上,从而制得负载离子液体或得到表面具有离子液体结构的固体材料,并且改变固体的表面性质。离子液体经固载化后不但可以提高其利用率,而且兼具离子液体和多孔载体材料的双重特性,有利于界面面积的扩大和扩散路径的缩短,从而增强脱硫效果。

4 结论及展望

目前,国内外许多专家学者已投身于离子液体的脱硫研究中,并取得了一定的成果,一方面离子液体相比于传统的脱硫方法确实有较好的脱硫效果,醚基功能化离子液体更是具有优良的脱硫性能,但在离子液体的使用过程中也存在价格昂贵、回收利

用困难等问题,所以离子液体在脱硫方面的使用很难实现工业化。除了研究离子液体的合成以外,其使用形式的探索也是十分必要的,如离子液体支撑液膜^[12]以及硅胶负载等手段,采用此种方法不但可减少离子液体的使用量,而且具有性质稳定、脱硫效果好等优点,是实现离子液体工业化的一种有效途径。

参考文献

- [1] Ren Shuhang, Hou Yucui, Wu Weize, *et al.* Properties of ionic liquids absorbing SO₂ and the mechanism of the absorption[J]. *Phys Chem B*, 2010, 114(6): 2175 - 2179.
- [2] 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[J]. *河北科技大学学报*, 2011, 32(3): 222 - 226.
- [3] Yuan Xiaoliang, Zhang Suojiang, Lu Xiaomei. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂[J]. *Chem Eng Dat*, 2007, 52(2): 596 - 599.
- [4] Wang Congmin, Cui Guokai, Luo Xiaoyan, *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.
- [5] Jiang Yingying, Zhou Zheng, Jiao Zhen, *et al.* SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes[J]. *Phys Chem B*, 2007, 111(17): 5058 - 5061.
- [6] Sungyun Hong, Jinkyu Im, Jelliarko Palgunadi, *et al.* Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1802 - 1806.
- [7] Ki Young Lee, Chang Soo Kim, Honggon Kim, *et al.* Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(7): 1937 - 1940.
- [8] 杜红彩. 醇胺类离子液体的合成及其在烟气脱硫中的性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [9] 张军. 吸收SO₂功能离子液体设计合成研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [10] 何川, 钟秦, 杜红彩, 等. 微波法合成醇胺类离子液体及其吸收SO₂研究[J]. *化学工程*, 2009, 37(2): 8 - 11.
- [11] Wu weize, Han Buxing, Gao Haixiang, *et al.* Desulfurization of flue gas; SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(18): 2415 - 2417.
- [12] Wang Y, Pan H, Li H, *et al.* Force field of the TMGL ionic liquid and the solubility of SO₂ and CO₂ in the TMGL from molecular dynamics simulation[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(35): 10461 - 10467.
- [13] 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.
- [14] 安东. 聚丙烯酸四甲基胍盐的合成及其对SO₂的吸收性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [15] 章森森. 季铵盐离子液体及其水溶液的物性与吸收SO₂机理研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2011.

裂解的结焦率明显降低。Patrick 等^[12]在小规模试验装置上考察乙烷-石脑油混合裂解性能,发现乙烷转化率不是很高且乙烯产率增加的同时结焦率也会大幅度上升。Sundaram 等^[13]通过简化机理模型分别进行了乙烷与丙烷单独裂解和混合裂解动力学计算并比较了3个体系乙烯选择性的大小,得出混合裂解的乙烯选择性存在负偏差的结论。直到1994年,邹晋等^[14]采用相同的模型对乙烷-丙烷混合裂解过程的自由基浓度及乙烯选择性进行了具体计算及分析,明确指出 Sundaram 等在动力学计算过程忽视乙烷对丙烷裂解的抑制作用及丙烷对乙烷裂解的促进作用的不妥之处,并分析了混合裂解乙烯产率大于其单独裂解的迭加产率的可能性,人们对于混合裂解乙烯选择性才有了更进一步的认识。

目前,国外对于组成复杂的馏分油混合裂解的研究较多。国外研究者 Hájeková 等^[15]和 Mlynková 等^[16]将高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯以及三组分的混合物等物质热分解形成油/蜡,然后以质量分数10%分别掺入石脑油和重石脑油中进行混合裂解试验,结果发现,高密度聚乙烯能提高双烯收率,聚丙烯能提高丙烯和支链烯烃的产率。随后,Angyal 等^[3]在温度530℃、停留时间15 min的条件下分解聚乙烯、聚乙烯-聚丙烯、聚乙烯-聚苯乙烯以形成液态烃类,并分别进行了其与乙烯料的混合裂解试验,结果发现,除聚乙烯-聚苯乙烯中的芳香烃会使乙烷和丙烯的产率降低外,其余2种情况下的乙烷和丙烯产率均有所提升。以上研究表明,聚烯烃形成的油/蜡可作为蒸汽裂解装置的原料,并为塑料垃圾的回收利用及乙烯裂解原料的拓宽提供了

借鉴及依据。Seifzadeh 等^[17]运用可预测烃类裂解行为的数学模型,在裂解温度800~850℃、二氧化碳与原料质量比0.5的条件下,考察了二氧化碳与石脑油混合裂解行为,结果发现,二氧化碳不仅能提高乙烯和其他主要产物的产率,而且能减少结焦的形成,延长装置的运行周期,降低生产成本。

2.2 国内混合裂解制乙烯研究进展

由于我国原油偏重,我国的乙烯原料主要以石脑油和轻柴油为主,轻烃极少,因此轻烃资源的合理利用受到极大重视。朱景旭等^[10]从裂解反应机理出发,分析了共裂解提高乙烯收率的可行性,并通过乙烷/丙烷和石脑油/乙烷共裂解实验模拟结果以及乙烷/丙烷混合裂解的工业应用证明了共裂解能提高乙烯选择性的事实。堵祖荫^[18]对900 kt/a乙烯装置石脑油单独裂解和乙烷/石脑油共裂解过程进行了全面的物料衡算,结果表明,后者可大大节省物耗和能耗,累计每年节省石脑油26.64 kt,节约液态燃料约3 812 t。杨利斌等^[19]对比气态、液态乙烯原料单独裂解和混合裂解性能,发现形态相近的乙烷和丙烷以及油田轻烃和拔头油的混合裂解性能均优于其单独裂解性能,而油田轻烃与石脑油的混合裂解性能较差,得出混合原料的选取宜遵循“相似相混”原则的结论。汲永刚等^[20]在SC-1型裂解炉中,通过优化重烃和石脑油混合裂解的操作条件,确定了最佳的原料掺混比及合适的工艺条件;当重烃质量分数为35%、裂解温度为850℃、水蒸汽稀释比为0.5时,三烯收率达54.39%,其工业应用结果表明,重烃和石脑油共裂解的乙烯和三系收率均有所提高。陈鹏等^[21]比较了重整拔头油与乙烷、重整拔

(上接第21页)

- [16] 李婧. 烟气脱硫功能化离子液体的制备及其量子化学研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [17] 翁建阳. 新型季铵型离子液体的合成及其应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [18] Shifflett M B, Yokozeki A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [Bmim][MeSO₄][J]. *Energy and Fuels*, 2009, 24(2): 1001-1008.
- [19] 肖利容. 双硅氧烷咪唑离子液体/SBA-15杂化材料的制备、表征及其在SO₂捕集中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [20] Hong S Y, Im J, Palgunadi J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1802-1806.
- [21] 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.
- [22] Ki Young Lee, Chang Soo Kim, Honggon Kim, et al. Effects of hal-

ide anions to absorb SO₂ in ionic liquids[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(7): 1937-1940

- [23] 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[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 6031-6036.
- [24] Shifflett M B, Yokozeki A. Chemical absorption of sulfur dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(3): 1370-1377.
- [25] Zhao Ying, Wang Jianying, Jiang Haichao, et al. Desulfurization performance of ether-functionalized imidazolium-based ionic liquids supported on porous silica gel[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1941-1945.
- [26] 邵安定. 三种铁质文物脱盐处理对表面锈层影响的对比研究[J]. *考古与文物*, 2010, (1): 99-102.
- [27] 张正敏. 负载化离子液体用于酸性气体的分离[D]. 杭州: 浙江大学, 2008. ■