

亚砷类化合物的合成及其脱硫性能研究

刘硕磊, 王建英*, 孟晓彩, 史新乐

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:合成了一系列含有亚砷基团的亚砷类化合物(甲基苯基亚砷、2-氯乙基苯基亚砷、乙烯基苯基亚砷),并对合成的亚砷类化合物进行脱硫性能测定,筛选出脱硫性能好的2-氯乙基苯基亚砷。系统考察了温度与SO₂分压对2-氯乙基苯基亚砷脱硫性能的影响,并对其循环使用性能进行了测定。结果表明:在20℃时1 mol 2-氯乙基苯基亚砷可吸收SO₂达2.33 mol以上,温度升高,2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能下降;随着SO₂分压的增大,2-氯乙基苯基亚砷吸收SO₂的量呈现增大的趋势。2-氯乙基苯基亚砷具有良好的脱硫及再生性能,循环使用5次以上其脱硫能力不变。亚砷类化合物对SO₂的吸收为物理吸收。

关键词:亚砷;吸收;解吸;二氧化硫

中图分类号:O647.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.032

Synthesis of sulfoxide compound and its desulfurization performance

LIU Shuo-lei, WANG Jian-ying*, MENG Xiao-cai, SHI Xin-le

(Hebei University of Science and Technology, College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A series of sulfoxide-based compounds including 2-chloride ethylbenzene sulfoxide, methylbenzene sulfoxide and divinylbenzene sulfoxide are synthesized. Their absorption and desorption performance of SO₂ are investigated. The results show that 2-chloride ethylbenzene sulfoxide whose saturated molar ratio of SO₂ at 20℃ is 2.33 mol/mol, has the best absorption performance. Its SO₂ absorption capacity is significantly increased when the temperature is decreased or the partial pressure of SO₂ is increased. In addition, 2-chloride ethylbenzene sulfoxide saturated with SO₂ is easier to desorb and could be recycled at least 6 times without loss of initial performance. The FTIR of SO₂-free and SO₂-absorbed samples would support that the interactions between SO₂ molecule and 2-chloride ethylbenzene sulfoxide are physical interactions.

Key words: sulfoxide; absorption; desorption; SO₂

二氧化硫(SO₂)是大气主要污染物之一,经过空气中的粉尘催化氧化会形成酸雨,不仅导致土壤和水系酸化,危害动植物的生长,还严重破坏生态环境^[1]。有机溶剂吸收法脱除废气中低浓度SO₂具有投资费用低、操作简单、效率高和可反复利用等特点^[2-5]。二甲基亚砷作为一种应用广泛的极性非质子性有机溶剂,对SO₂具有很好的吸收和解吸能力^[6-8]。Lenoir等^[9]测定了包括SO₂在内12种气体在二甲亚砷(DMSO)、乙二醇等有机溶剂中的亨利常数和溶解度。李华等^[10]选用二甲亚砷为吸收剂,采用静态法测定了常压下SO₂-DMSO二元体系的溶解度数据,实验表明SO₂在DMSO中具有较好的溶解性能。黄若华等^[11]对DMSO吸收SO₂的反应机理进行了研究,有机硫氧化物对极性气体有很好的吸收和解吸能力,DMSO分子中S=O是极性基团,负极位于氧上,容易与SO₂分子中带正电荷

的硫原子发生偶极-偶极相互作用,而SO₂分子中的氧原子也与S=O基中带正电荷的硫原子发生作用,使得DMSO和SO₂分子间具有相互作用,但是该相互作用并非形成牢固的化学键,产生比范德华力稍大的结合力,这种结合力使得两分子间的结合更紧密,DMSO对SO₂的溶解过程为物理过程。但DMSO有较强的吸水性,在脱硫过程中会吸收烟道气中的水分,降低二甲基亚砷的浓度,从而导致脱硫性能降低;董丽彦等^[12]测定了DMSO的循环吸收性能,实验结果表明,DMSO随循环次数增加不断下降,第5次吸收量、解吸量分别为第1次的40.3%、31.5%。因此,DMSO不适宜作为吸收剂循环使用脱除SO₂。

为了满足工业过程设计开发的需要,笔者进一步设计合成了其他3种亚砷类化合物。通过对比4种亚砷化合物结构及其在脱硫性能上的差别,寻找

收稿日期:2016-04-29

作者简介:刘硕磊(1993-),男,硕士生,研究方向为离子液体在脱硫方面的应用,286537791@qq.com;王建英(1973-),女,博士,教授,研究方向为离子液体、气体分离,通讯联系人,jenneywj@126.com。

最优亚砷化合物并对其在不同温度、不同分压范围内的脱硫性能进行测定,并研究脱硫机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

二甲基亚砷、2-氯乙基苯硫醚、甲基苯基硫醚、3-氯过氧苯甲酸、苯、二氯甲烷、无水乙醇,均为分析纯。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、DZF-150 型真空干燥箱,郑州长城科工贸有限公司生产;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;SO₂ 钢瓶、N₂ 钢瓶,天津市永大化工试剂有限公司生产;FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪,美国伯乐公司生产;Avance 500 MHz 型核磁共振仪,瑞士布鲁克公司生产。

1.2 亚砷化合物合成

由参考文献[13-14]可知,硫醚在强氧化剂作用下生成亚砷。2-氯乙基苯基亚砷/甲基苯基亚砷的合成:将 2-氯乙基苯基硫醚(0.05 mol)溶于 50 mL 二氯甲烷中,0℃ 下滴加 3-氯过氧苯甲酸(0.05 mol),在 10℃ 下搅拌反应 2 h,反应结束后,分别用饱和 NaHCO₃ 洗涤有机相 2 次,饱和食盐水洗涤 1 次,无水 MgSO₄ 干燥,旋转蒸发除去二氯甲烷,得到产物 2-氯乙基苯基亚砷,收率为 95%,无需进一步纯化。用甲基苯基硫醚替换 2-氯乙基苯基硫醚,得到产物甲基苯基亚砷。2-氯乙烯基苯基亚砷的合成:将 15 mmol 2-氯乙基苯基亚砷与等摩尔的 NaOH 加入到 25 mL 苯与 15 mL 水的混合溶液中,加入 5% 物质的量的相转移催化剂四丁基溴化铵,室温下搅拌 24 h,反应完毕后,分别用 25 mL 水洗涤有机相 2 次,25 mL 饱和食盐水洗涤 1 次,无水硫酸镁干燥,旋转蒸发除去苯,得到产物氯乙烯基亚

砷,收率为 95%。反应方程式如图 1 所示。

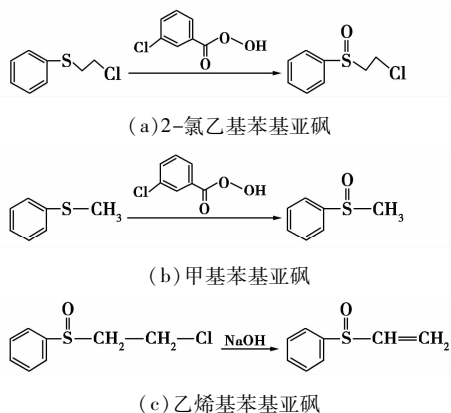


图 1 亚砷化合物的合成

1.3 合成产品核磁表征

为了确定所合成的亚砷化合物的纯度,利用核磁共振氢谱(¹HNMR)对 3 种合成的亚砷化合物进行结构和纯度分析。

¹HNMR (500 MHz, CDCl₃) [2-氯乙基苯基亚砷], δ ppm: 3.196 (s, 1H, —CH₂—Cl), 3.222 (m, 1H), 3.809 (m, 1H), 3.916 (s, 1H), 7.603 (s, 3H), 7.695 (s, 2H); [氯乙烯基苯基亚砷], δ ppm: 5.724 (s, 1H), 6.050 (d, 1H), 6.463 (m, 1H), 7.345 (s, 3H), 7.482 (s, 2H); [甲基苯基亚砷], δ ppm: 2.725 (s, 3H), 7.563 (m, 3H), 7.678 (m, 2H)。

1.4 亚砷化合物的脱硫性能评价

1.4.1 亚砷化合物对 SO₂ 的吸收

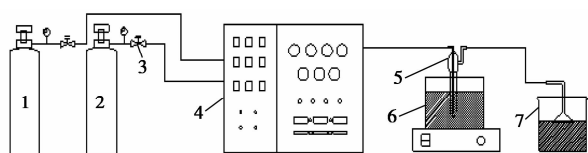
将亚砷化合物置于吸收管中称量质量,连接装置,调节恒温水浴锅至指定温度,将吸收管置于水浴锅中,打开 SO₂ 钢瓶,通入 SO₂ 气体,调节流量为 30 mL/min。实验装置如图 2 所示,每隔 10 min 用电子分析天平(精度为 ±0.000 1 g)对吸收装置进行称量,直至装置总质量达到恒重。记录最终数据。

(上接第 136 页)

- [18] Srinivas C, Kumar C N S S P, Rao V J, *et al.* Efficient, convenient and reusable polyaniline-sulfate salt catalyst for the synthesis of quinoxalinederivatives[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265(1): 227-230.
- [19] 鲍少华, 权南南, 张敬, 等. 磺酸基功能化离子液体催化合成甘油缩环己酮的研究[J]. *应用化工*, 2009, 1: 1-4.
- [20] 尚倩倩, 刘群, 肖国民. 固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化合成环己酮甘油缩酮[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2011, 1: 140-144.
- [21] 梁学正, 于心玉, 彭惠琦, 等. Hβ 沸石催化合成缩醛(酮)[J]. *石油化工*, 2005, 11: 1083-1085.
- [22] Liu X Y, Huang M, Ma H L, *et al.* Preparation of a carbon-based

solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process[J]. *Molecules*, 2010, 15(10): 7188-7196.

- [23] Abdullah S A, *et al.* Physical properties (density, excess molar volume, viscosity, surface tension, and ref-raction index) of ethanol + glycerol. [J]. *Chem Eng*, 2008, 53: 2793-2796.
- [24] 任立国, 张晓丽, 高文艺. 二氧化硅负载磷钨酸催化甘油与丙酮的缩合反应[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2011, 4: 9-13.
- [25] 刘秉智. 苯甲醛甘油缩醛绿色催化合成工艺研究[J]. *应用化工*, 2012, 1: 116-117+12.
- [26] 余尚先, 王晋康. 用有机酸催化甘油缩醛的合成[J]. *北京师范大学学报*, 1980, 1: 83-88.
- [27] 任立国, 张晓丽, 高文艺. 二氧化硅负载的磷钨酸催化合成苯乙醛甘油缩醛[J]. *石油化工*, 2008, 4: 373-377. ■



1—SO₂ 钢瓶;2—N₂ 钢瓶;3—阀门;4—配气装置;5—SO₂ 脱除管;6—恒温磁力搅拌器(水/油浴);7—尾气吸收装置

图2 吸收实验流程

以吸收平衡时 SO₂ 与亚砷化合物的摩尔比[$n(\text{SO}_2):n(\text{L})$]来表征亚砷化合物的脱硫能力。

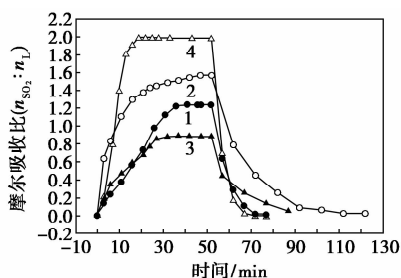
1.4.2 亚砷化合物的解吸和循环使用

将吸收饱和后的亚砷化合物脱硫管置于油浴锅中,调节油浴锅温度至 80℃,打开氮气钢瓶,调节氮气流量为 30 mL/min,通入氮气,每 10 min 取下试管并称量质量,至质量不发生改变或质量小于脱硫前离子液体质量。再进行脱硫实验,反复 6 次,记录数据。

2 结果与讨论

2.1 亚砷化合物的筛选

将 4 种亚砷化合物在 25℃ 下吸收纯 SO₂ 气体,并在 80℃ 下通入 30 mL/min 的 N₂ 进行解吸。脱硫实验结果如图 3 所示。



1—甲基苯基亚砷;2—DMSO;3—乙烯苯基亚砷;
4—2-氯乙基苯基亚砷

图3 亚砷化合物的 SO₂ 吸收-解吸过程比较

4 种亚砷化合物对 SO₂ 的吸收量与时间成线性关系,并且在短时间内达到吸收饱和。从图 3 中可看出,2-氯乙基苯基亚砷对 SO₂ 的吸收量最高,在 20 min 左右 1 mol 2-氯乙基苯基亚砷可饱和吸收高达 1.99 mol SO₂;其解吸速率较高,在 20 min 解吸率为 99.8%。由实验结果可以看出,上述 4 种亚砷化合物均具有亚砷官能团,但在吸收 SO₂ 性能方面差距较大。对 4 个亚砷化合物自身的化学结构进行分析可以看出,当甲基被苯环取代后,由于苯环具有离域大 π 键分散电子云的作用,导致亚砷上 S 的电正性及 O 的电负性均减弱,导致与 SO₂ 的结合减弱。

当另 1 个甲基被乙烯基取代后,电子云分散范围更大,导致亚砷上 S 的电正性及 O 的电负性减弱幅度更大,导致与 SO₂ 的结合能力更弱。2-氯乙基苯基亚砷具有较好的吸收 SO₂ 性能,由于 Cl 的电负性较强,导致相邻的 α -C 上的电正性增强,电子云密度分布有所变化,增加了吸收 SO₂ 的位置点,提高了吸收 SO₂ 的能力。化学方程式如图 4 所示。对 2-氯乙基苯基亚砷进行脱硫前后的样品进行了红外表征,结果表明脱硫后未出现新的吸收峰,仅在 SO₂ 的影响下峰的宽度与强度有一定的变化,说明 2-氯乙基苯基亚砷吸收 SO₂ 的过程与 DMSO 一致,为物理吸收过程。

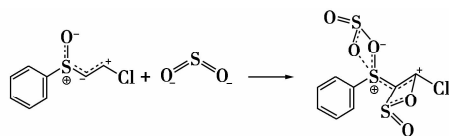


图4 2-氯乙基苯基亚砷与 SO₂ 结合示意图

综上所述,2-氯乙基苯基亚砷的吸收与解吸性能要优于其他 3 种亚砷化合物,所以选用 2-氯乙基苯基亚砷作为吸收剂进行下一步的研究。

2.2 温度对 2-氯乙基苯基亚砷脱硫能力的影响

不同温度的脱硫实验结果如图 5 所示。

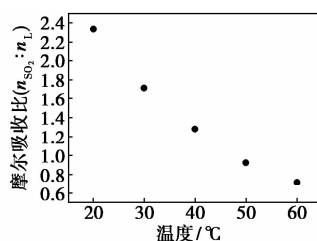


图5 不同温度条件下亚砷的脱硫性能

由图 5 可以看出,在 20℃ 时,1 mol 2-氯乙基苯基亚砷吸收 SO₂ 2.339 mol,随着温度的升高,2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能逐渐降低。这是因为从反应热力学角度来看,亚砷化合物吸收 SO₂ 为放热反应,温度升高不利于吸收的自发进行^[15];从分子间作用力来看,SO₂ 的吸收过程为物理吸收,吸收主要靠亚砷化合物的 S=O 键和 SO₂ 分子间的范德华力,温度升高时,分子间作用力减弱,解吸趋势增强^[16-17]。

2.3 SO₂ 分压对亚砷化合物脱硫性能的影响

SO₂ 压力依次为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06 MPa,通入混合气,在 25℃ 下进行脱硫实验,实验结果如图 6 所示。

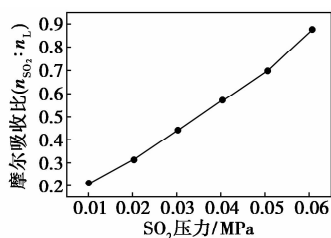


图6 SO₂不同分压下2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能

由图6可以看出,在SO₂压力为0.01 MPa时,1 mol 2-氯乙基苯基亚砷吸收SO₂ 0.210 mol,随SO₂压力的提高,2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能呈线性增长。2-氯乙基苯基亚砷吸收SO₂的方式为物理吸收,其溶解度与SO₂压力之间服从亨利定律,溶解度曲线通常近似地为一直线^[18]。

2.4 2-氯乙基苯基亚砷的循环使用性能

在25℃下进行重复脱硫实验,以测定其循环使用性能,结果如表1所示。

表1 2-氯乙基苯基亚砷循环脱硫性能

循环次数/次	1	2	3	4	5	6
摩尔吸收比	1.9857	1.9783	1.9747	1.973	1.968	1.961
$[n(SO_2):n(L)]$						

由表1可以看出,2-氯乙基苯基亚砷在6次吸收-解析循环过程中,吸收性能并没有因循环次数的增加而降低。这是由于2-氯乙基苯基对SO₂的吸收为物理吸收过程,无新的化合键形成,解吸所需温度低,解吸过程中吸收剂几乎无损失。

3 结论

以二氯甲烷为溶剂,3-氯过氧苯甲酸为氧化剂,将硫醚氧化为亚砷。在20℃下,1 mol 2-氯乙基苯基亚砷可以吸收2.33 molSO₂,具有较高的吸收速率,随着温度的升高,2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能逐渐降低;SO₂分压的增大使2-氯乙基苯基亚砷的脱硫性能增强,两者之间呈线性关系;2-氯乙基苯基亚砷对SO₂的吸收方式为物理吸收,吸收的SO₂在80℃条件下可彻底解吸,循环使用性能良好。

参考文献

[1] Chen W H. Dynamics of sulfur dioxide absorption in a raindrop falling at terminal velocity [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (28): 4777 - 4790.
 [2] 李喜,李俊. 烟气脱硫技术研究进展 [J]. 化学工业与工程,

2006, 23 (4): 351 - 354.

- [3] Hakka L E, Ouimet M A. Method and apparatus for NO_x and SO₂ removal; WO, US 6872371 B2 [P]. 2005.
 [4] Luis P, Garea A, Irabien A. Sulfur dioxide non-dispersive absorption in *N,N*-dimethylaniline using a ceramic membrane contactor [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008, 83 (11): 1570 - 1577.
 [5] 李惕川,张敦仪,张有民,等. 某些极性非质子溶剂对SO₂的高效吸收 [J]. 环境化学, 1987 (6).
 [6] Hua L, Warren C. Solubility of dilute SO₂ and CO₂ in dimethyl sulfoxide [J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2005, 43 (3): 289 - 298.
 [7] Li H, Liu D, Wang F. Solubility of dilute SO₂ in dimethyl sulfoxide [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2002, 47 (4): 772 - 775.
 [8] Zhao T, Sha F, Xiao J, et al. Absorption, desorption and spectroscopic investigation of sulfur dioxide in the binary system ethylene glycol + dimethyl sulfoxide [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 405: 7 - 16.
 [9] Lenoir J Y, Renon H, Renault P. Gas chromatographic determination of Henry's constants of 12 gases in 19 solvents [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1971, 16 (3): 340 - 342.
 [10] 李华,刘大壮,王福安. 低浓度SO₂在二甲基亚砷中溶解度热力学模型 [J]. 化学工程, 2003, 04: 71 - 74, 7.
 [11] 黄若华,李子燕,李士达,等. 二甲基亚砷吸收SO₂及催化还原反应机理研究 [J]. 昆明工学院学报, 1994, 04: 77 - 82.
 [12] 董丽彦,周欣,刘玉朋,等. 二甲基亚砷吸收解吸二氧化硫的实验研究 [J]. 环境工程, 2015 (S1): 362 - 365 + 369.
 [13] Shimizugawa Y, Takahashi T, Ishii M, et al. Effective and preferential transformation of compounds-having 2-haloethyl groups on positive sulfur into ethenyl compounds under ptc conditions [J]. Organic Preparations and Procedures International, 1990, 22 (4): 522 - 525.
 [14] Egami H, Katsuki T. Fe(salan)-Catalyzed asymmetric oxidation of sulfides with hydrogen peroxide in water [J]. Synfacts, 2007, 38 (49): 8940 - 8941.
 [15] 郑争志,李钰,王琪,等. 多元胺溶液吸收/解吸SO₂的研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2011, 01: 141 - 144.
 [16] Huang J, Riisager A, Berg R W, et al. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2008, 279 (2): 170 - 176.
 [17] Zhang L, Zhang Z, Sun Y, et al. Ether-functionalized ionic liquids with low viscosity for efficient SO₂ capture [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (46): 16335 - 16340.
 [18] Huang K, Shuang X, Zhang X M, et al. Comparative study of the solubilities of SO₂ in five low volatile organic solvents (sulfolane, ethylene glycol, propylene carbonate, *N*-methylimidazole, and *N*-Methylpyrrolidone) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59 (4): 1201 - 1212. ■