

分类号: _____

学校代码: 10414

密级: _____

学号: 402017010549



江西师范大学

硕士研究生学位论文

含硫离子液体吸附剂的制备及高选择性
捕集二氧化硫研究

**Preparation of Sulfur-containing Ionic liquid
Adsorbents for Highly Selective Capture of Sulfur
Dioxide**

吴先路

院所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

学科专业: 有机化学

研究方向: 气体分离

二〇二〇年六月

摘 要

二氧化硫的大量排放是形成酸雨、酸雾的主要原因之一，对社会环境和人类健康产生巨大威胁。二氧化硫的排放主要来源于煤炭化石燃料的燃烧，如何绿色高效处理燃烧后产生的二氧化硫已成为当前能源环境领域的研究热点。作为绿色溶剂的典型代表，离子液体和低共熔溶剂具有可挥发性低、热稳定性高、结构可设计性等优点，为发展新型二氧化硫捕集技术提供了方向。然而，燃烧排放的尾气同时含有二氧化碳和二氧化硫，现有的离子液体和低共熔溶剂很难实现高选择性地捕集分离二氧化硫和二氧化碳。基于此，本论文分别合成制备了两类含硫离子液体复合吸附剂，并用于选择性捕集分离二氧化硫和二氧化碳，系统考察了不同温度和分压下二氧化硫的吸附量、分离选择性、以及循环性能；同时，结合核磁共振和红外光谱等表征手段，进一步研究了离子液体和离子材料捕集二氧化硫的机理。主要包括：

(1) 利用简单的酸碱中和反应，制备出了三种硫酸氢盐离子液体 $[N_{2222}][HSO_4]$ 、 $[N_{4444}][HSO_4]$ 和 $[N_{6666}][HSO_4]$ ，并用于捕集分离二氧化硫和二氧化碳。结果表明，在温度 293 K 和 1.0 bar 压力下， $[N_{4444}][HSO_4]$ 和 $[N_{6666}][HSO_4]$ 对二氧化硫的吸附平衡容量分别为 2.4 mol mol^{-1} (7.1 mmol g^{-1}) 和 2.6 mol mol^{-1} (5.1 mmol g^{-1})，二氧化硫与二氧化碳的理想分离选择性高达 887，并观测到该类离子液体吸附二氧化硫存在“固体-液体”相变现象。核磁共振、红外光谱表征和量化计算结果表明，阴离子硫酸氢根与二氧化硫形成的分子间氢键，降低了硫酸氢盐离子液体的熔点，使得固相逐渐液化变成液相，最终实现高选择性和高容量吸附二氧化硫。

(2) 采用简单浸渍法，调控硫酸二乙酯离子液体($[TMEDA][DES]$)的浸渍量，制备出了六方氮化硼($h\text{-BN}$)负载硫酸二乙酯离子液体的复合复合吸附剂 $x[TMEDA][DES]@BN$ (x 为 $[TMEDA][DES]$ 与 BN 的质量比, $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)，并用于捕集分离二氧化硫和二氧化碳。结果表明，在温度 293 K 和 1.0 bar 压力下，复合吸收剂 $1.5[TMEDA][DES]@BN$ 对二氧化硫的吸附容量达到 7.6 mmol g^{-1} ，0.1 bar 低压下的 SO_2 吸附容量也高达 3.0 mmol g^{-1} 。进一步的 FT-IR、XRD、TG、SEM、TEM 等表征结果证明，氮化硼二维纳米片很好地分散了硫酸二乙酯离子液体，使得复合吸收剂具有极低的比表面积，在高容量吸附二氧化硫的同时，有效地抑制了二氧化碳的吸附，不同分压下的 SO_2 和 CO_2 理想分离选择性高达 $S(1/1)$

= 109 和 $S(0.1/1) = 431$ ；穿透实验和循环测试结果表明，复合复合吸附剂对模拟烟气中的 2000 ppm SO_2 同样具有优异的吸附性能，5 次循环吸附性能无明显降低。

综上所述，本文成功制备了两类含硫离子材料复合吸附剂，实现了从二氧化碳中高选择性捕集二氧化硫，具有较好的应用前景。

关键词：离子液体；氮化硼；二氧化硫；吸附分离；高选择性

Abstract

The large amount of sulfur dioxide emission is one of the main reasons for the formation of acid rain and acid mist, which poses a huge threat to the social environment and human health. The emission of sulfur dioxide mainly comes from the burning of coal fossil fuels. How to deal with the sulfur dioxide emission after combustion in a green and efficient way has become a research hotspot in the field of energy and environment. As a typical representative of green solvents, ionic liquids and deep eutectic solvents have the advantages of low volatility, high thermal stability, and structural designability, which provide a direction for the development of sulfur dioxide capture technologies. However, the exhaust gas from combustion contains both carbon dioxide and sulfur dioxide. It is difficult for the existing ionic liquids and deep eutectic solvents to capture and separate sulfur dioxide and carbon dioxide with high selectivity. Based on this, two types of sulfur-containing ionic liquid adsorbents were synthesized and used for the selective capture and separation of sulfur dioxide and carbon dioxide. The adsorption capacity, separation selectivity and cycle performance of sulfur dioxide at different temperatures and partial pressures were systematically investigated. At the same time, combined with nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy and other characterization methods, the mechanism of sulfur dioxide capture by ionic liquids and ionic materials was further studied. The main contents include:

(1) Using a simple acid-base neutralization reaction, three bisulfate ionic liquids $[N_{2222}][HSO_4]$, $[N_{4444}][HSO_4]$, and $[N_{6666}][HSO_4]$ were prepared and used to capture and separate sulfur dioxide carbon dioxide. The results show that at a temperature of 293K and a pressure of 1.0 bar, the equilibrium capacity of $[N_{4444}][HSO_4]$ and $[N_{6666}][HSO_4]$ for sulfur dioxide is $2.4 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($7.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) and $2.6 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($5.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), the ideal separation selectivity between sulfur dioxide and carbon dioxide is as high as 887, and the “solid-liquid” phase transition phenomenon of this type of ionic liquid adsorbed sulfur dioxide is observed. Nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy characterization and quantitative calculation results show that the intermolecular hydrogen bond formed by the anion bisulfate and sulfur dioxide reduces the melting point of the bisulfate ionic liquid, making the solid phase gradually liquefy into liquid phase, and finally achieve high selectivity and high capacity adsorption of sulfur dioxide.

(2) Using a simple impregnation method to adjust the loading of diethyl sulfate ionic liquid ($[TMEDA][DES]$), a composite adsorbent of hexagonal boron nitride

(*h*-BN) supported diethyl sulfate ionic liquid was prepared x [TMEDA] [DES] @BN (x is the mass ratio of [TMEDA] [DES] to BN, $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$), and was used to capture and separate sulfur dioxide and carbon dioxide. The results show that at a temperature of 293 K and a pressure of 1.0 bar, the adsorption capacity of the composite adsorbent 1.5[TMEDA][DES]@BN for sulfur dioxide reaches $7.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption capacity of SO_2 at a low pressure of 0.1 bar is also as high as $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Further, FT-IR, XRD, TG, SEM, TEM and other characterization results prove that the two-dimensional boron nitride nanosheets disperse the diethyl sulfate ionic liquid well, making the composite adsorbent with a very low specific surface area. The capacity of adsorbing sulfur dioxide effectively inhibits the adsorption of carbon dioxide. The ideal separation selectivity of SO_2 and CO_2 at different partial pressures is as high as $S(1/1) = 109$ and $S(0.1/1) = 431$. Penetration experiment and circulation tests results show that the composite adsorbent also has excellent adsorption performance for 2000 ppm SO_2 in simulated flue gas, and there is no significant decrease in adsorption performance for 5 cycles.

In summary, this article successfully prepared two types of sulfide ion-containing material adsorbents to achieve high selective capture of sulfur dioxide from carbon dioxide, and has a good application prospect.

Keywords: ionic liquid; boron nitride; sulfur dioxide; adsorption separation; high selectivity

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 SO ₂ 工业捕集技术简介	1
1.2.1 SO ₂ 工业捕集现状	1
1.2.2 SO ₂ 工业捕集存在的问题	3
1.3 SO ₂ 捕集近期研究进展	3
1.3.1 离子液体简介.....	3
1.3.2 离子液体吸收二氧化硫的进展.....	3
1.3.3 DES 简介	6
1.3.4 DES 吸收二氧化硫进展	6
1.3.5 多孔固体材料简介.....	9
1.3.6 多孔固体材料吸附二氧化硫进展.....	9
1.3.7 现有技术捕集二氧化硫存在的问题.....	10
1.4 本论文的研究目的、意义和主要内容	11
第 2 章 硫酸氢根离子盐自相变捕集二氧化硫研究	12
2.1 前言.....	12
2.2 实验部分.....	12
2.2.1 实验试剂与仪器.....	12
2.2.2 硫酸氢根离子盐的制备与表征.....	13
2.2.3 离子盐捕集 SO ₂ 实验和检测	15
2.3 实验结果与讨论.....	16
2.3.1 硫酸氢根离子盐捕集 SO ₂ 的速率曲线	16
2.3.2 硫酸氢根离子盐捕集 SO ₂ 相变过程	17
2.3.3 离子盐 and 不同材料的 SO ₂ 捕集容量和 SO ₂ /CO ₂ 选择性	19
2.3.4 捕集 SO ₂ 热力学研究	20
2.3.5 硫酸氢根离子盐捕集 SO ₂ 机理研究	22
2.3.6 离子盐的再生与循环测试.....	23
2.4. 本章小结.....	24

第 3 章 [TMEDA][DES]@BN 的制备和高选择性捕集 SO ₂ 研究.....	25
3.1 前言.....	25
3.2 实验部分.....	26
3.2.1 实验试剂与仪器.....	26
3.2.2 复合复合吸附剂的制备方法与表征.....	27
3.3 实验结果与讨论.....	28
3.3.1 离子液体[TMEDA][DES]的核磁氢谱和碳谱分析	28
3.3.2 复合复合吸附剂表征.....	29
3.3.3 复合复合吸附剂吸附 SO ₂ 性能研究	32
3.3.4 复合复合吸附剂吸附 SO ₂ 机理研究	34
3.3.5 [TMEDA][DES]负载量对二氧化碳的吸附影响.....	34
3.3.6 复合复合吸附剂的穿透曲线与循环测试.....	35
3.3.7 不同复合吸附剂的 SO ₂ 吸附量及选择性对比	37
3.4 本章小结.....	38
结论与展望	39
参考文献	41
研究成果	51
致 谢	52

第 1 章 绪 论

1.1 引言

随着工业迅速发展和人们的生活水平的提高,我国每年消耗的化石燃料的也迅速增加,而化石燃料的燃烧会排放大量的 CO_2 , SO_2 等酸性气体。众所周知, CO_2 是产生温室效应的主要因素,而 SO_2 则造成酸雨和酸雾等环境问题。清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室研究了 2007-2017 年间中国的认为排放量,研究表明 2010-2017 年中国人均为排放量的相对变化率如下: SO_2 为-62%, NO_x 为-17%, 非甲烷挥发性有机化合物(NMVOCs)为+11%, NH_3 为 1%, CO 为-27%, PM_{10} 为-38%, $\text{PM}_{2.5}$ 为-35%, CO_2 为+16%^[1]。2018 年《中国环境状况公报》指出全国 38 个地级及以上城市中 121 个城市环境空气质量达标,占全部城市数的 35.8%,比 2017 年上升 6.5 个百分点;217 个城市环境空气质量超标,占 64.2%。在 471 个监测降水的城市(区、县)中,酸雨频率平均为 10.5%,比 2017 年下降 0.3 个百分点。出现酸雨的城市比例为 37.6%,比 2017 年上升 1.5 个百分点;降水中主要的阳离子为钙离子和铵离子,当量浓度比例分别为 26.6% 和 15.0%;主要阴离子为硫酸根,当量浓度比例为 19.9%,硝酸根当量浓度比例为 9.5%,酸雨类型总体仍为硫酸型^[2]。因此,严格控制二氧化硫的排放量是解决酸雨的重要途径。二氧化硫的排放主要来源于工业上的废气排放,而废气中的二氧化硫分压又较小,传统的分离方法往往存在效率差,容易造成二次污染等问题。因此开发新的材料高效捕集和分离二氧化硫是值得研究的课题。

1.2 SO_2 工业捕集技术简介

1.2.1 SO_2 工业捕集现状

目前工业上降低 SO_2 排放量主要采用烟道气脱硫(Flue Gas Desulfurization, FGD)技术,该技术也是应用范围最为广泛、成熟的 SO_2 污染治理技术^[3-6]。按照脱硫剂的使用的不同,可将脱硫的技术分为石灰石-石膏法、氨法、镁法、双碱法和海水法等工艺;

石灰石-石膏法是国内外烟气脱硫应用最为广泛的技术,其工艺流程图如下

图 1-1 所示,该法是利用石灰石或石灰浆液吸收烟气中的 SO_2 并与鼓入的氧化空气反应生成石膏的工艺。石灰石—石膏法占地面积较大;脱硫塔阻力大,需要增压风机;浆液循环量大,耗电量较高;不能很好地脱除 SO_3 和 NO_x 等污染物^[7, 8]。

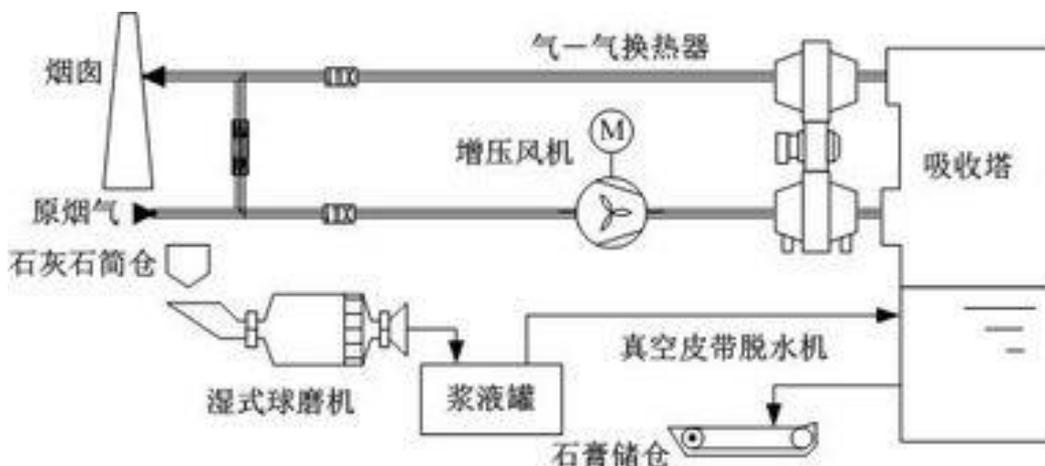


图 1-1 石膏法脱硫简易流程图

氨法是利用氨的碱性,通过氨、二氧化硫、水之间的一系列化学反应,将烟气中的 SO_2 转化成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式而除去,其反应速度快,反应完全,设备相对简单,但吸收剂利用率不高,且后续工序(氧化、干燥、结晶等)比较复杂,吸收液中亚硫酸铵氧化成硫酸铵是一个动态平衡过程,传统氧化很难使之全部氧化,而亚硫酸铵在硫酸铵干燥结晶过程中会分解放出二氧化硫和氨,对干燥、结晶设备产生二次腐蚀^[9, 10]。

镁法采用氧化镁作为吸收剂,将锅炉尾部烟气通过氧化镁浆液,吸收烟气中二氧化硫,生成物是硫酸镁和多水硫酸镁。该方法脱硫效率高技术成熟,具有较高的运行可靠性,不会结垢堵塞,不存在设备腐蚀等问题。但是依旧存在二氧化碳排放,水耗等问题^[11, 12]。

双碱法是指先通过碱性吸收剂进行脱硫,之后再利用脱硫产物再生的吸收液投入脱硫塔进行循环使用的方法。该方法解决了石灰石/石灰—石膏法易结垢的问题,但得到是纯度不太高的石膏^[13, 14]。

海水脱硫技术是利用海水的天然碱度来脱除烟气中 SO_2 。该方法的优点是不产生废弃物,具有工艺简单、技术成熟、系统运行安全可靠、脱硫率较为理想和投资运行费用较低等特点,适用于一些沿海国家和地区,缺点是对周围的水域造成一定影响,对水域的生态环境造成破坏,不适用于环境质量较敏感或者环保要求高的地区的方法^[15, 16]。

1.2.2 SO₂ 工业捕集存在的问题

综合上述工业脱硫技术特点可知,工业脱硫技术总体上效率较高,但还存在很多缺陷。例如石灰石-石膏法占地面积大、耗能较高;氨法容易腐蚀设备;镁法水耗较大,排放 CO₂ 较多;双碱法得到的石膏不纯;海水法对水域造成污染等问题。因此,开发新型的吸收剂和吸收材料用于工业上 SO₂ 的脱除具有重大的意义。

1.3 SO₂ 捕集近期研究进展

1.3.1 离子液体简介

离子液体是指由阴阳离子所组成的在 100 ℃ 以下呈液体的熔融物质。早在 100 多年前就 Walden 等人就发现了熔点为 12.5 ℃ 的硝酸乙基胺离子液体^[17],由于该离子的稳定性差,容易爆炸,因此被人忽略。直到近二十年来更多的研究者开始在离子液体的制备和应用方面做了进一步的研究,离子液体逐渐被人们认识,由于其具有蒸气压低、液态范围广、热稳定性好、电化学窗口大以及可设计性强^[18-27]等优势,被广泛应用于有机合成^[28]、萃取分离^[29, 30]、能量储存^[31-33]、电化学^[34]、催化^[35, 36]和气体捕集^[37-39]等领域。

1.3.2 离子液体吸收二氧化硫的进展

2004 年,韩布兴课题组^[40]首次报道了四甲基胍乳酸离子液体([TMG][L])用于 SO₂ 的捕集。报道指出在 40 ℃ 和 0.12 MPa 下,1 mol [TMG][L]可以捕集 1.7 mol SO₂,他们认为该过程包含化学作用和物理作用。并且在 40 ℃ 下对浓度为 8% 的 SO₂(V: SO₂/N₂=8/92)可以达到 1:1 的等摩尔吸收,其吸收量为 0.978 mol SO₂/mol IL,并且通过红外谱学证明[TMG][L]与 SO₂ 的作用为化学作用。吸收机理如下图 1-2 所示:

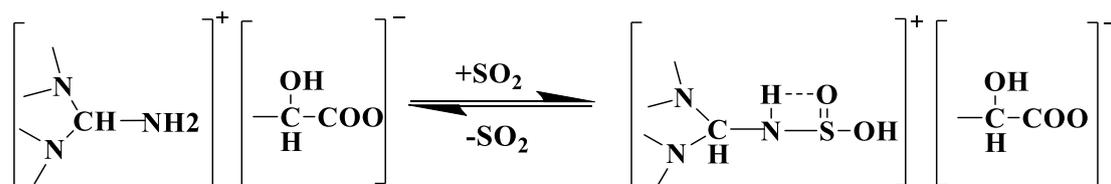


图 1-2 [TMG][L]与 SO₂ 作用的机理

2006年, Brennecke^[41]等人合成了[Hmim][Tf₂N]和[HmPy][Tf₂N]两种离子液体,研究了不同压力(0-3.5 bar)和不同温度(298.15-333.15 K)下对二氧化硫的捕集量。研究发现在相同温度下,随着压力的降低,这两种离子液体对二氧化硫的吸收量明显降低,其中[Hmim][Tf₂N]对二氧化硫的吸收从0.916 mol/mol (1.0 bar) 降到 0.005 mol/mol(0.1bar)。此外,还测定了该离子液体对 SO₂ 的吸收焓为-20.3 KJ/mol,从而指出这两种离子液体和二氧化硫的作用为物理作用。同年, Riisager 课题组^[42]报道了一系列四甲基胍类离子液体对二氧化硫的捕集情况,结构简式如图 1-3 所示。其中[TMG][BF₄]在 293.15 K 和 0.1Mpa 下对 SO₂ 的吸收量达到了 1.27 mol SO₂ mol⁻¹ IL,并且在一定温度和真空度下半个小时内能够全部解吸。通过红外光谱及核磁的表征,他们分析得到该离子液体与 SO₂ 只存在较弱的相互作用,属于物理吸收。

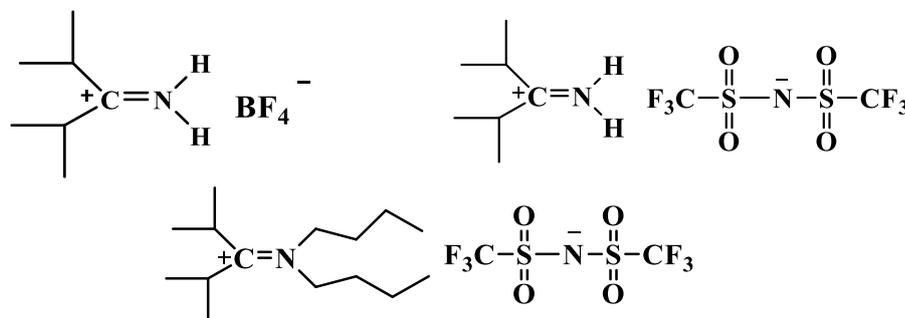


图 1-3 [TMG][BF₄], [TMG][BTA]和[TMGB₂][BTA]的结构图

吴有庭课题组^[43]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。实验结果表明此类离子液体在 25 °C, 1.0 bar 条件下对二氧化硫的吸收量达到了 1.2-1.4 mol SO₂ mol⁻¹IL, 并通过亨利系数的计算证明等是物理溶解在此类离子液体中。Lee 等人^[44]研究了一系列卤素阴离子分别各类吡啶和咪唑阳离子形成的离子液体对 SO₂ 的吸收。该类离子液体对二氧化硫的吸收量在 2.01-2.22 mol SO₂ mol⁻¹IL, 且在阳离子相同阴离子不同时, 吸收量大小顺序为[Br]⁻> [Cl]⁻> [I]⁻。此外, 吡啶类离子液体吸收量略大于咪唑类离子液体的吸收量。通过理论计算得到[EMIM]Cl, [EMIM]Br 和[EMIM]I 与 SO₂ 的结合能分别为-11.1 kJ mol⁻¹, -10.7 kJ mol⁻¹ 和-11.1 kJ mol⁻¹, 说明此类离子液体与二氧化硫的作用为物理作用。

戴胜课题组^[45]报道的季磷盐阳离子和三氮唑以及咪唑阴离子的离子液体实现了多位点高效吸收二氧化硫。研究结果表明, [P₆₆₆₁₄][Tetz]和[P₆₆₆₁₄][Im] 在 1.0 bar, 20 °C 分别吸收 3.72 mol/mol 和 4.80 mol/mol 的二氧化硫, 并且在 0.1 bar 的低压下也能达到 1.54 mol/mol 和 2.07 mol/mol 的吸收量。通过理论计算 [P₆₆₆₁₄][Tetz]与 SO₂ 的结合能, 得到[Tetz]-SO₂=-89.3 kJ mol⁻¹, [Tetz]-2SO₂=-59.9

kJ mol^{-1} , $[\text{Tetz}]\text{-3SO}_2 = -39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $[\text{Tetz}]\text{-4SO}_2 = -34.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, 表明该离子液体多位点吸收 SO_2 的过程是逐渐从化学吸收到物理吸收的过程。图 1-3 为该离子液体实现多位点吸收 SO_2 的过程:

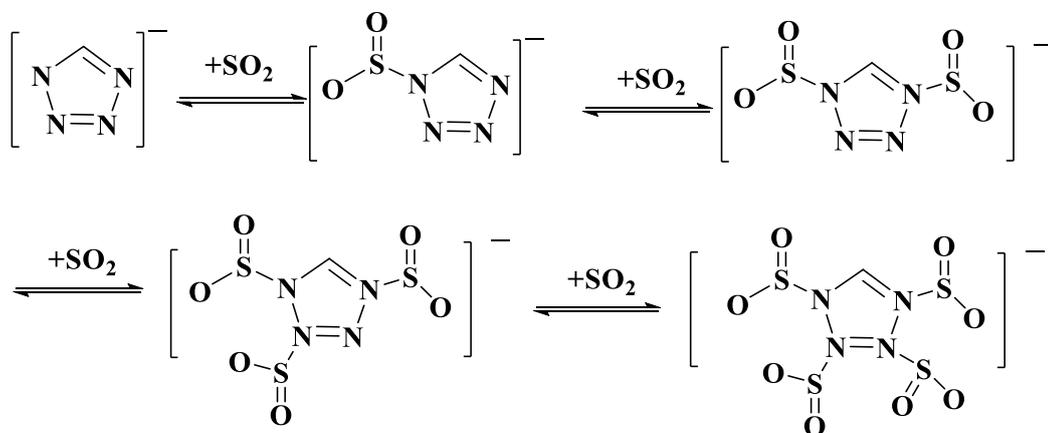


图 1-4 $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$ 与 SO_2 的结合过程

崔国凯等人^[46]也报道了苯并咪唑类的离子液体 $[\text{P}_{66614}][\text{BenIm}]$ 在 1.0 bar, 20 °C 下吸收量达到了 5.75 mol $\text{SO}_2/\text{mol IL}$ 。并通过理论计算和光谱学 SO_2 容量的显著提高源自于苯丙咪唑的阴离子上的苯基与 SO_2 之间的 $\pi \cdots \text{S}$ 相互作用。次年, 崔国凯等人^[47]又报道了基于酰胺基的阴离子功能化离子液体(如图 1-5 所示)通过多位高效捕集 SO_2 , 研究数据表明 $[\text{P}_{66614}][\text{DAA}]$ 在 1.0 bar, 20 °C 下吸收量达到 4.47 mol $\text{SO}_2/\text{mol IL}$, 并通过光谱学研究和量子化学计算表明, SO_2 容量的显著提高是由于酰基酰胺基阴离子与 SO_2 之间的强 $\text{N} \cdots \text{S}$ 和 $\text{C}=\text{O} \cdots \text{S}$ 相互作用。

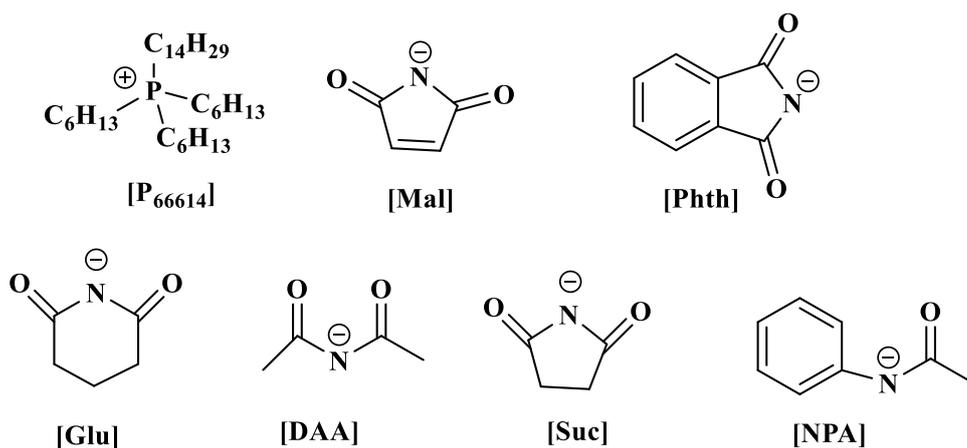


图 1-4 酰胺基的阴离子功能化离子液体结构式

1.3.3 DES 简介

DES(DES)通常是指由两种或是两种以上物质通过氢键所形成的熔点比各个组分都低的室温下呈液态的低共熔混合物^[48, 49]。2003年, Abbott 等人^[50]发现氯化胆碱(熔点 595K)和尿素(熔点 426K)经加热搅拌形成室温下呈液体的低共熔混合物, 并得出其具有较好的溶剂性质之后, DES 开始被更多的学者重视和研究。虽然 DES 和离子液体在组成上有本质的区别, 但许多研究发现, DES 在很多物化性质和应用方面都有相似之处, 故而又称为类离子液体^[51]。由于 DES 可由两种或两种以上的化合物组成, 因此 DES 比离子可设计性更强。因此 DES 作为一种新型溶剂广泛应用在有机合成^[52, 53]、萃取分离^[54-58]、催化^[59-61]、化工^[62, 63]、气体分离^[64-67]等方面。

1.3.4 DES 吸收二氧化硫进展

2013年, 刘宝友等人^[68]先后报道了酰胺-硫氰酸盐 DES 和基于己内酰胺的 DES^[69]的物化性质以及对二氧化硫的吸收情况, DES 形成过程分别如下图 1-5 和 1-6 所示。根据研究发现, 前者合成的 DES 中己内酰胺: 硫氰酸钾(3: 1)对二氧化硫的吸收量最大, 其在 293.15 K, 1.0 bar 下吸收量达到 0.607g SO₂/g DES, 并通过核磁氢谱的分析吸收过程可能为物理吸收过程。后者合成的 DES 中则以内酰胺: 咪唑(1: 1)的吸收量为首, 在 303.15 K, 1.0 bar 条件下吸收量达到了 0.624 g SO₂/g DES, 并通过核磁谱图推测出该 DES 之间存在化学作用。

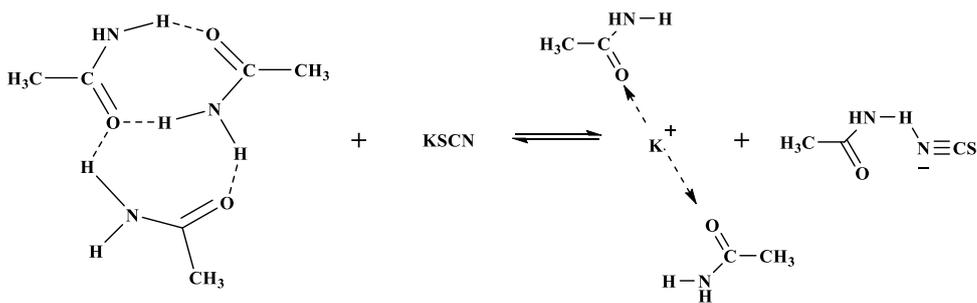


图 1-5 酰胺-硫氰酸盐 DES 形成过程示意图

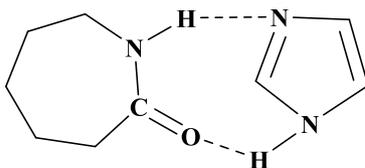


图 1-6 己内酰胺的 DES 结构式

同年, 韩布兴课题组^[70]报道了氯化胆碱-甘油 DES 对 SO_2 的有效吸收。研究表明, 氯化胆碱(ChCl): 甘油(Gly)= 1: 1(摩尔比)时对二氧化硫的吸收量最大, 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 101 kPa 下达到 $0.678\text{ g SO}_2/\text{g DES}$ 。通过吸收、脱附以及循环实验表明该 DES 具有较快的吸收速度, 较易脱附, 且具有很好的循环使用性能。亨利常数的计算和核磁氢谱的表征结果表明该体系与二氧化硫之间为物理作用。李红平等人^[65]则通过理论计算得到了此类 DES 与二氧化硫的作用是电荷转移的造成的。研究表明二者相互作用后, 二氧化硫分子带正电, 低共溶剂分子带负电, 并且指出通过路易斯酸碱的调控可以优化捕集二氧化硫。

邓东顺以乙酰丙酸为氢键给体, 以六种季铵盐(氯化胆碱、胆碱乙酰氯、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵)为氢键受体制备了六种 DES 用来吸收二氧化硫^[71]。实验结果表明, 这几种 DES 都对二氧化硫有很好的吸收效果。其中乙酰丙酸: 四丁基氯化铵(3: 1)的效果最佳, 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 101 kPa 下达到 $0.625\text{ g SO}_2/\text{g DES}$, 并且循环性, 稳定性良好。实验进一步计算了吸收焓, 得到了较小的负值。根据 NMR 和 FTIR 分析, DES 中 SO_2 的吸收是一个物理过程。此外, 所有 DES 对 SO_2/CO_2 均显示出较高选择性。2018 年, 邓东顺等人^[72]又制备了乙酰胆碱氯化物(ACC)和唑类(咪唑 Im, 1, 2, 4-三唑 Tri)形成的 DES, 并将其用于 SO_2 捕集。实验结果表明, 咪唑为氢键供体的 DES 的吸收量大于以 1, 2, 4-三氮唑为氢键受体的吸收量, 并且乙酰胆碱氯化物: 咪唑(1: 2)的 DES 的吸收量最高, 在 303.15 K , 0.1 bar 时的捕集量为 $0.381\text{ g SO}_2/\text{g DES}$ 。此外, ACC-Tri(1: 2)在 3300 ppm SO_2 低分压下能够吸收 $0.116\text{ g SO}_2/\text{g DES}$ 。核磁谱图和红外光谱表明该体系是通过酸碱作用来捕集二氧化硫。图 1-7 为该 DES 吸收 SO_2 的机理:

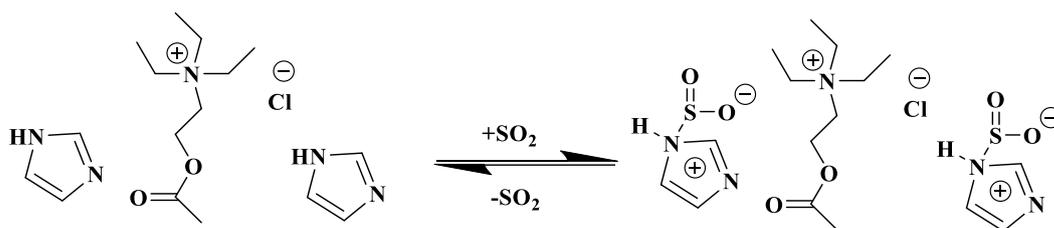


图 1-7 乙酰胆碱氯化物 DES 与 SO_2 作用机理

戴胜课题组^[73]报道了 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物(EmimCl)和乙二醇(EG)在不同条件下形成的 DES 对 SO_2 的吸收。制备了具有不同摩尔比的 EmimCl 和 EG(从 2: 1 至 1: 2)形成的 DES, 所有 EmimCl-EGDES 对 SO_2 都有一个很好的吸收效果。结果表明, 随着 DES 中 EmimCl 浓度的增加, SO_2 的溶解度增加, 其中 Emim-EG(2: 1)在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1.0 atm 的条件下能够吸收 $1.15\text{ g SO}_2/\text{g DES}$, 吸收机

理图 1-8 所示。吸收-解析过程表明此类 DES 的循环稳定性良好。核磁和红外分析表明该类 DES 对二氧化硫的吸收主要是通过氢键受体上的 Cl 与二氧化硫之间的物理作用。

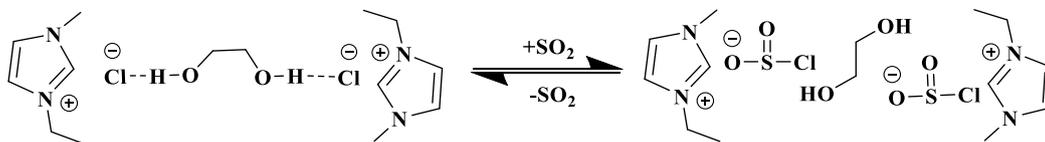


图 1-8 Emim-EG(2: 1)DES 与 SO₂ 作用机理

吴有庭等人^[74]制备了 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物和乙酰胺的形成的 DES 用于吸收和转化 SO₂。研究结果显示在 20 °C 和 1.0 atm 的条件下此类 DES 中最高吸收能力为 1.39 g SO₂ / g DES，并且吸收的 SO₂ 可以通过鼓入 N₂ 并加热而完全解析，循环稳定性优良。核磁和红外结果显示该类 DES 对二氧化硫的吸收主要是物理吸收。此外，在室温下，无需任何添加剂，即可通过以此类 DES 为介导的 Claus 工艺将吸收的 SO₂ 完全转化为有机硫。因此，基于咪唑的 DES 为绿色和可持续的 SO₂ 吸收和转化具有潜在的应用价值。

江兵等人^[75]应用一种有效的预组织策略合成了几种具有多酰亚胺作为氢键供体的新型 DES(结构式如下图 1-9 所示)以提高 SO₂ 的吸收和解吸性能。结果表明，所制备的 DES 具有较高的 SO₂ 吸收能力。在 293.15 K 下，在 1 个大气压和 0.02 个大气压下乙基脲(EU)/ 1-丁基-3-甲基咪唑盐(BmimCl)(1: 2)分别可以达到 1.18 g SO₂ / g DES 和 0.25 g SO₂ / g DES。此外，DESs 吸收剂可以在温和条件下轻松再生，并且在连续几个吸收-解吸循环后吸收容量几乎保持不变。在光谱研究和量子化学计算的基础上，阐明了可逆吸收机理：氢键供体和氢键受体的协同作用促进了 SO₂ 的吸收，并且 DES 与 SO₂ 之间的电荷转移和氢键相互作用可以通过预组织策略可以有效地调节 DES，从而使 DES 具有出色的解吸性能。

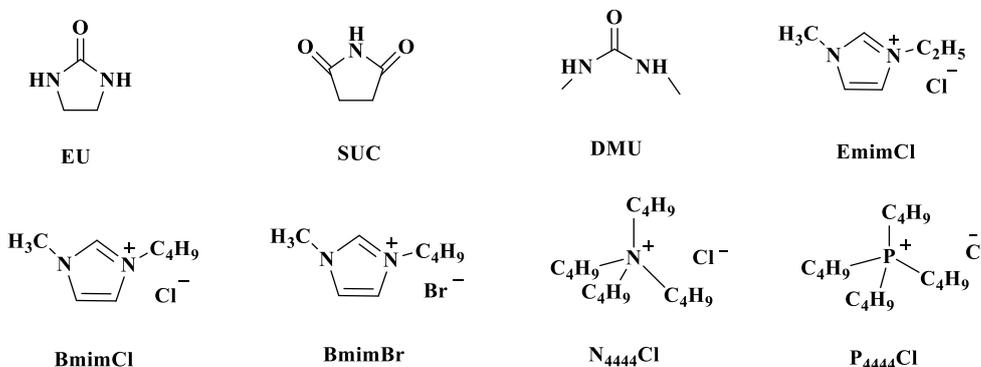


图 1-9 多酰亚胺型 DES

1.3.5 多孔固体材料简介

多孔材料是指由相互贯通的开孔或封闭的孔洞所形成的具有网状结构的功能力材料^[76, 77]。多孔材料具有较大的比表面积、孔体积以及丰富的孔结构。按照孔径大小的不同, 多孔材料可以分为微孔材料(孔径小于 2 nm)、介孔材料(孔径 2-50 nm)和大孔材料(孔径大于 50 nm)。常见的多孔材料包括活性炭、沸石分子筛(ZIF)、金属有机框架配合物(MOF)、共价有机骨架材料(COF)、乙烯基聚合物(POP)等。孔的存在使许多小分子物质得以进入孔中, 由此使得多孔材料在气体储存^[78]、物质运输^[79]、催化^[80-82]、电池^[83-86]、储能^[87]、气体分离^[88-91]等领域有着广泛的应用。

1.3.6 多孔固体材料吸附二氧化硫进展

邓华课题组^[92]报道了三种沸石(NaY, NaX, CaA)用于吸附脱除烟气中的 SO₂、CO₂ 和 NO_x。实验结果表明 NaY, NaX, CaA 在 40 kPa, 50 °C 下对 SO₂ 的吸附量分别为 1.5, 2.7, 1.6 mmol/g。通过纯组分吸附平衡实验和动力学数据表明此类分子筛对 SO₂ 有很大的吸附亲和力, 具有强极性表面的沸石是理想的复合吸附剂, 并且所有吸附均受微孔扩散控制。通过多组分穿透实验以及元素分析得到了沸石表面的硫元素以硫酸根的形式存在, 这表明沸石分子筛与 SO₂ 之间发生了化学作用。同年邓华等人^[92]又研究了 13X 和 5A 这两种沸石对烟气组分中的 SO₂, NO, CO₂ 的脱除效果。在 40 kPa, 50 °C 下 13X, 5A 对 SO₂ 的吸附容量分别为 2.7 mmol/g 和 1.6 mmol/g。亨利定律常数和选择性以及吉布斯自由能的计算数据发现两种沸石上吸附亲和力都遵循 SO₂> CO₂> NO> N₂ 的顺序。并且通过多组分吸附平衡模拟, 发现 5A 比 13X 沸石具有更好的吸附 SO₂, NO 和 CO₂ 的性能。

Chabal 等人^[93]报道了两种有机金属骨架 Ni(bdc)(ted)_{0.5} 和 Zn(bdc)(ted)_{0.5} 在 298 K, 1.13 bar 的压力下能够分别吸附 9.97 mol kg⁻¹ 和 4.41 mol kg⁻¹ 的 SO₂。通过红外光谱和 DFT 计算得到的高吸收能力主要归因于框架单元的分子结构与 SO₂ 分子的多重相互作用。这些作用包括硫原子与次要构建单元的金属氧碳单元, 以及 SO₂ 的氧原子与有机连接基的 CH, CH₂ 的相互作用。IR 数据还指出了 SO₂ 的另一种构型与有机连接物的结合更牢固, 可以在 150 °C 下除去而不会破坏骨架结构。这些发现对于开发构建单元框架以有效捕集 SO₂ 至关重要。Martin Schröder 等人^[94]报道的超坚固 MOF 材料[MFM-300(In)]在 298 K 和 1 bar 下对 SO₂ 的吸附量 8.28 mmol g⁻¹, 具有较高的 SO₂/CO₂ 的选择性。并且材料可以在吸附后容易地再生, 而不会引起任何明显的骨架降解。

马丁等人^[95]研究椰子壳活性炭(SAC)和煤基活性炭(CAC)对烟气中 SO₂, NO

和 CO_2 的吸附效果。通过静态吸附实验得到在 323 K, 0.5 bar 的条件下 SAC 和 CAC 对 SO_2 的吸附量分别为 3.286 和 1.666 mmol/g。根据 BET 的表征结果得到了 SAC 具有更高的表面积和微孔体积, 因此其吸附量高于 CAC。通过 Virial 模型计算得出的亨利系数表明, 在 SAC 上吸附亲和力依次为 $\text{SO}_2 > \text{CO}_2 > \text{NO} > \text{N}_2$, 在 CAC 上 $\text{SO}_2 > \text{NO} > \text{CO}_2 > \text{N}_2$ 。并且通过扩展的 Toth 模型预测了不同烟气组分的竞争性吸附, 得到了在多组分吸附中 SAC 具有比 CAC 更好的吸附性能的结论。

邢华斌课题组^[96]首次报道了具有无机阴离子簇的金属-有机骨架的混合多孔材料对二氧化硫的高效吸附。实验制备的 SIFSIX-1-Cu 在 298 K, 1.0 bar 的条件下能够吸附 11.0 mmol/g SO_2 , 并且在 0.01 bar 也能达到 3.4 mmol/g SO_2 的超高吸附量, 而 SO_2/CO_2 选择性也达到了 70.7。实验指出高的吸附量和选择性源于无机阴离子和芳族连接基的多个结合位点通过与 SO_2 各个原子的主客体相互作用而达到了对 SO_2 的特异性识别, 而 SO_2 分子之间的偶极客体相互作用促进吸附作用, 吸附形成 SO_2 团簇。实验还指出适中的孔径对于为 SO_2 的致密堆积提供足够的增强主客相互作用至关重要。通过穿透实验证明即使在 SO_2 浓度较低的情况下, 也能从烟道气或天然气中高效去除 SO_2 , 这项工作也将用于其他气体净化工艺的多孔材料的设计带来启发。次年, 该课题组^[97]采用 Gemini IL 单体的光聚合制备了具有高离子密度的一类高度交联的无孔聚离子液体(PIL)干凝胶 P(D[VImC6]Br) 用于高选择性捕集二氧化硫。并进一步探索了一种微流控技术来制备相应的单分散 PIL 微凝胶, 该凝胶的大小分别为直径范围为 43 至 250 μm 。实验结果表明在 298 K, 1.0 bar 的条件下对二氧化硫的吸收量为 498mg/g, SO_2/CO_2 选择性也高达到了 614。光学显微镜和差示扫描量热法测量验证结果表明这种新型的致密无孔离子干凝胶/微凝胶完全排除了对普通气体(CO_2 , CH_4 等)的吸附, 而通过选择性溶胀机制却表现出非常高的 SO_2 吸附能力。更重要的是, 这些干凝胶在吸附-解吸循环中显示出优异的可逆性。色谱柱突破性实验证实了这些 PIL 干凝胶在 SO_2 捕集方面的出色性能。这项工作表明, 设计与某些分子具有特定溶胀相互作用的无孔材料可以是实现极高选择性的有效策略。

1.3.7 现有技术捕集二氧化硫存在的问题

综合上述可知, 现有技术主要包括离子液体、DES、多孔材料等新型溶剂和材料, 这些新型溶剂与材料对比传统工业采用的溶剂或者固体材料具有绿色可持续以及高效捕集二氧化硫的特点。但是, 上述材料中还存一些缺陷, 例如离子液体存在吸收速率较慢, 制备过程较繁琐, 并且在吸收二氧化硫过程中存在粘度增大影响吸收速率的问题, DES 相对离子液体制备过程简易但是对二氧化硫与二氧化碳的选择性分离效率低下的问题, 多孔材料多二氧化硫的吸附容量普遍较高,

但由于孔径的存在,使得对二氧化硫和二氧化碳具有吸附的兼容性,从而分离效果较差,而多孔材料在制备过程中耗能高,制备成本大,从而也限制了其普遍应用。

1.4 本论文的研究目的、意义和主要内容

二氧化硫的脱除一直是工业上烟气处理的重要问题。目前工业主要处理方法是石膏法,然而该法存在着处理后的废品难以处理容易造成二次污染等问题。目前离子液体、DES 以及其他多孔材料已经被人们应用于二氧化硫脱除,也取得了较好的功效。然而上述溶剂或多孔材料存在捕集过程存在粘度增大影响吸收速率和吸收量、对二氧化硫和二氧化碳分离性能差等问题。因此解决吸收过程中粘度增加影响吸收的以及提高二氧化硫和二氧化碳分离性能等问题具有重要意义。

本文先通过简单的酸碱中和反应合成三种季铵盐硫酸氢根离子盐用于捕集 SO_2 。此类离子盐在捕集 SO_2 过程中的“固体-液体”的相变机制降低了离子盐的粘度从而提高了 SO_2 对捕集量,达到了一个较高捕集量。而此类离子盐对 CO_2 的超低的捕集量使得该类离子盐有着优良的选择性,通过谱学和理论计算,解释了此类离子盐捕集二氧化硫的机理,循环实验结果表明此类离子盐循环稳定性良好。接着,采用简单的浸渍法将硫酸二乙酯型离子液体浸入到自制的类石墨烯氮化硼,得到了一系列的复合吸附剂用于快速高效二氧化硫的脱除。此类复合吸附剂在低压下对二氧化硫有很好的吸附效果。各种表征结果表明由于离子液体的浸入,使得吸附剂变成无孔材料,从而对二氧化碳和氮气没有吸附作用,使得此类吸附剂有着很好的 $\text{SO}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性。通过谱学和穿透实验验证此类吸附剂吸附二氧化硫的机理,此外,还考察了这类吸附剂的循环稳定性。

第 2 章 硫酸氢根离子盐自相变捕集二氧化硫研究

2.1 前言

酸雨的形成严重危害了农业、工业以及人类的日常活动，对社会环境和人类健康产生巨大威胁。酸雨形成的主要因素与大气中 SO_2 含量的超标有关，因此减少对 SO_2 的排放成为当前亟待解决的问题。

离子液体和低共熔溶剂因具有优异的物理化学性质，比如具有蒸汽压低、不易燃、高热稳定性、液程宽、可设计性强等特点，现已广泛应用于分离学、能源生产、化学合成和气体吸收等方面^[32, 48, 98-100]。近年来，离子液体和低共熔溶剂在捕集 SO_2 方面已经取得了很大的成就。早在 2004 年，韩布兴课题组^[101]首次利用 [TMG][L] 吸收 SO_2 ，其吸收量到达了 $1.7 \text{ mol mol}^{-1} \text{ IL}$ 。随后，离子液体的功能化设计对 SO_2 的捕集的报道如雨后春笋，层出不穷。韩布兴等人随后合成的阳离子含有叔氨基、阴离子为四唑基的双功能离子液体^[102]，张锁江课题组合成的醇胺类有机酸盐功能离子液体^[103]和吡啶类离子液体^[104-106]，王丛敏课题组设计的苯酚阴离子^[107]和醚氧键的双功能离子液体^[108, 109]都表现出对 SO_2 的有效吸收。近年来，吴有庭等人^[74]设计的低共熔溶剂也展现出很好的效果，其中合成的 EmimCl-AA(2: 1) 对 SO_2 的吸收达到了 1.39 g g^{-1} 的超高吸收量。

以往文献报道的离子盐液体和 DES 大部分都存在一定的碱性，具有酸性的离子液体用于捕集二氧化硫鲜有报道，并且离子液体和 DES 由于碱性位点的存在使得 SO_2 和 CO_2 选择性分离很差，因此开发具有一定酸性的离子液体材料和解决 SO_2 和 CO_2 选择性分离问题成为了研究的重点方向。本工作通过简单的合成方法制备出了三种季铵阳离子的硫酸氢根离子盐，其在常温常压下为白色固体。而其中有两种离子盐在吸收过程中出现了“固-液”相变现象，使得这两种简单的离子盐能够对 SO_2 进行有效吸收，并且使用循环性能好。此外，这三种离子盐对二氧化碳的吸收量极低，因此，这三种离子盐在分离 SO_2 和 CO_2 应用中有着独特的优势。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与仪器

主要试剂：四乙基氢氧化铵 ($[N_{2222}][OH]$) (40% 水溶液) 和四丁基氢氧化铵 ($[N_{4444}][OH]$) (25% 水溶液) 购买自安耐吉化学上海分公司，四己基溴化铵 ($[N_{6666}][Br]$) 和阴离子交换树脂 Amberlitter 717 购买自上海阿拉丁试剂股份公司 (Aladdin Chemical Reagent Co. Ltd)。硫酸和无水乙醇购于天津福晨化学试剂股份有限公司。纯度为 99.999% 的 SO_2 和 CO_2 气体均购于江西省华泓特种气体有限公司。其他使用的试剂，都为分析纯，直接用于实验之中。本文中的去离子水均为实验室自制。

实验器材：RE-52AA 旋转蒸发仪 (上海亚荣公司)，精宏 DFZ-6020 真空干燥箱，DF-101S 磁力搅拌器，TX2202L 电子天平 (岛津)，自制吸收装置。

分析仪器：核磁共振波谱仪 (Bruker DPX 400MHz)，以 DMSO 为溶剂，TMS 为内标，傅里叶红外光谱仪 (NEXUS870)。熔点仪 (SGWX-4B)。热重-热差分析仪 (PerkinElmer TGA4000)。

2.2.2 硫酸氢根离子盐的制备与表征

硫酸氢根离子盐的合成方法通过将四烷基氢氧化铵和硫酸以等摩尔比在蒸馏水中搅拌而成。其中四己基氢氧化铵 $[N_{6666}][OH]$ 水溶液需要由四己基溴化铵 ($[N_{6666}][Br]$) 水溶液通过阴离子交换树脂制得。具体操作如下：取 3-4g 四己基溴化铵 ($[N_{6666}][Br]$) 配成水溶液，一次性加入到装有阴离子交换树脂当中，收集碱液。交换完成后得到 $[N_{6666}][OH]$ 水溶液，收集到的碱液用 0.1 mol/L 的邻苯二钾酸氢钾溶液对 $[N_{6666}][OH]$ 水溶液的浓度进行标定，滴定出溶液中 $[N_{6666}][OH]$ 的含量。以 $[N_{4444}][HSO_4]$ 的合成为例，取适量的已知浓度的 $[N_{4444}][OH]$ 的水溶液，按照等摩尔比加入硫酸，室温下搅拌 6 小时后在 $70^\circ C$ 旋转蒸发仪下除去大量的水。将得到的 ILs 粗产品放入 $80^\circ C$ 的真空干燥箱 24h 进一步除去痕量的水。得到白色固体。ILs 的熔点由熔点仪测定，热稳定性测定的温度为 $100-900^\circ C$ ，升温速率为 $10^\circ C/min$ ， N_2 作为保护气。合成的结构示意图如下 2-1：

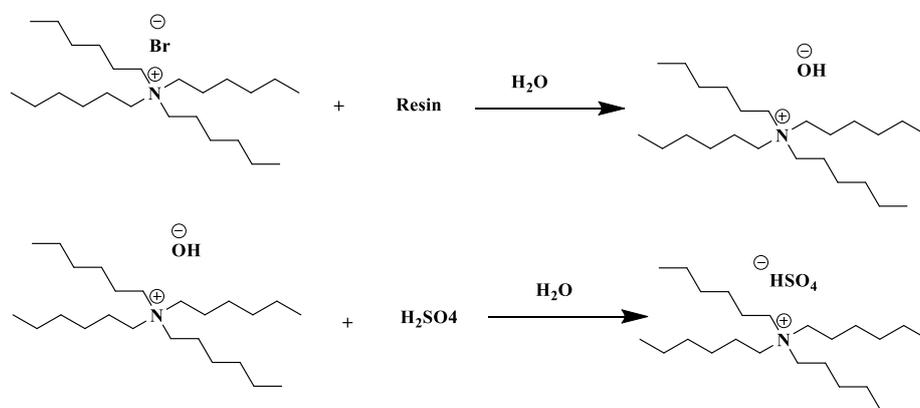


图 2-1 硫酸氢盐离子盐的合成路线图

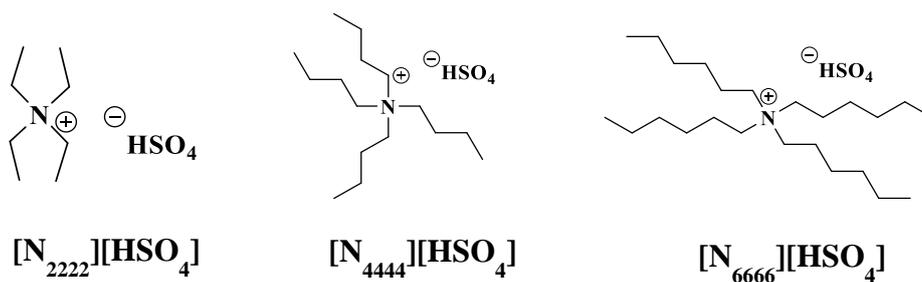


图 2-2 硫酸氢盐离子盐的结构

N₆₆₆₆HSO₄: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.18 (t, 8H), 1.57 (m, 8H), 1.29 (m, 24H), 0.88 (t, 12) ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 58.2, 31.0, 25.9, 22.3, 21.5, 12.2. Melting point: 202-203.

N₄₄₄₄HSO₄: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.18 (t, 8H), 1.57 (m, 8H), 1.32 (m, 8H), 0.94 (t, 12) ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 58.0, 23.6, 19.7, 14.0. Melting point: 171-172.

N₂₂₂₂HSO₄: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.21 (t, 12H), 1.57 (q, 8H, *J*=14.5 Hz), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 51.9, 7.6. Melting point: 63-64.

本工作设计的阴阳离子结构如图 2-2 所示, 对合成好的离子盐烘干后进行核磁共振氢谱、碳谱、红外、熔点、热重-热差分析的表征。表 2-1 和图 Figure 1 展示了这些离子盐的基本物性。从图 2-3 的热重-热差分析可知, 这三种离子盐的热稳定性都很好, 它们的分解温度都在 200 °C 以上。

表 2-1 硫酸氢盐离子盐的物性数据

Ionic Liquid	<i>M_w</i> (g/mol)	<i>T_d</i> (°C)	Melting point (°C)
$[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$	227.3	300	202-203
$[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$	338.5	275	170-171
$[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$	451.8	202	63-64

从表中的数据可以得知, 这三种离子盐的熔点和热解温度的顺序具有一致性, 其顺序为: $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4] > [\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4] > [\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 。这是因为季铵阳离子的烷基碳链越短, 分子间的作用力越强, 从而使得阴阳离子结合的越牢固, 所以

熔点和分解温度也就越高。

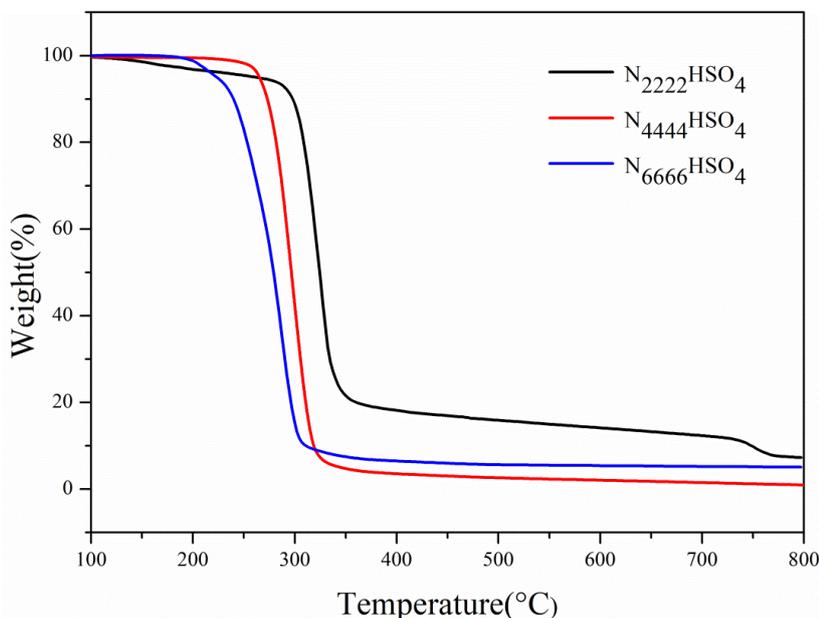


图 2-3 硫酸氢根离子盐的热重-热差图

2.2.3 离子盐捕集 SO_2 的研究和监测

本课题组已经报道了 SO_2 捕集的装置及其使用方法^[110-112]，整个捕集装置由两个体积不一样的 316L 不锈钢罐子组成，其中体积较大的为储气罐，体积较小的罐子为捕集罐。储气罐和捕集罐通过针阀连接，储气罐和捕集罐中的气体的压力由压力传感器(型号 WIDEPLUS-8)测定，该传感器购买于由福州上润精密仪器有限公司，其量程-100-500 KPa，精度 $\pm 0.1\%$ 。并通过数显仪表(型号 WP-D821-200-1212-N-2P 连接来显示从而实时显示压力的变化，并通过配套的数据采集输送到电脑终端便于数据的采集与使用。

详细吸收过程如下：首先准确称量一定质量 m 的离子盐(一般称取 0.2000 g-0.3000 g)置于气体捕集罐中，并对整个装置抽真空至 0.1 KPa 左右，保持半个小时，待示数稳定不变，记下此时的捕集罐的压力 P_0 ，然后通过不锈钢导管将一定量二氧化硫气体通过钢瓶导入到储气罐中，使储气罐在将要测试的温度下稳定半个小时以上，待储气罐压力示数基本保持不变后，记录初始压力为 P_1 。接下来打开连接储气罐和捕集罐的针阀，放入一定量的二氧化硫到捕集罐，此时捕集罐中的二氧化硫和离子盐相互作用后被捕集。当吸收罐的压力在半个小时内变化小于 0.1 KPa，即表明 SO_2 的捕集达到了平衡。此时，吸收罐和捕集罐的压力分别 P_2 ， P_1' 。因此，捕集罐的 SO_2 的压力为 $P_{\text{SO}_2} = P_2 - P_0$ 。那么 SO_2 的捕集量

可以由 $m_{SO_2} = [\rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P_1', T)V_1 - \rho_g(P_{SO_2}, T)(V_2 - V_3)]/W$ 得到。

式中的 m_{SO_2} 为离子盐对二氧化硫的吸收量，单位为 mmol/g， P_1 ， P_1' 和 P_{SO_2} 在上述内容中已经介绍过， T 是测试温度， V_1 ， V_2 ， V_3 分别表示储气罐、捕集罐、样品的体积，其单位为 cm^3 ，它们的体积均由氦气标定。通过这种方法测定出来的气体的捕集量的不确定度为 $\pm 0.3\%$ 。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 硫酸氢根离子盐捕集 SO_2 的速率曲线

首先对不同结构的硫酸氢根离子盐对 SO_2 的捕集的实验进行了探究，图 2-4 展示了这三种硫酸氢根离子盐在 293K，1.0 bar 对 SO_2 的捕集随时间的变化。从图中可以看出这三种离子盐的吸收速率都较快，基本在 20 min 就能达到最大捕集量。并且这三种离子盐 $[N_{2222}][HSO_4]$ ， $[N_{4444}][HSO_4]$ 和 $[N_{6666}][HSO_4]$ 对 SO_2 的捕集量分别 0.7(3.0)，2.4(7.1)，2.6(5.1) mol/mol(括号里的数值为值 $mmol\ g^{-1}$)。结果表明季铵阳离子的烷基链越长，离子盐对 SO_2 的捕集量越大。而由于 $[N_{4444}][HSO_4]$ 的质量小于 $[N_{6666}][HSO_4]$ ，在摩尔吸收量相差不太大情况下，得到的质量吸收量的值反而 $[N_{4444}][HSO_4]$ 更大一些。

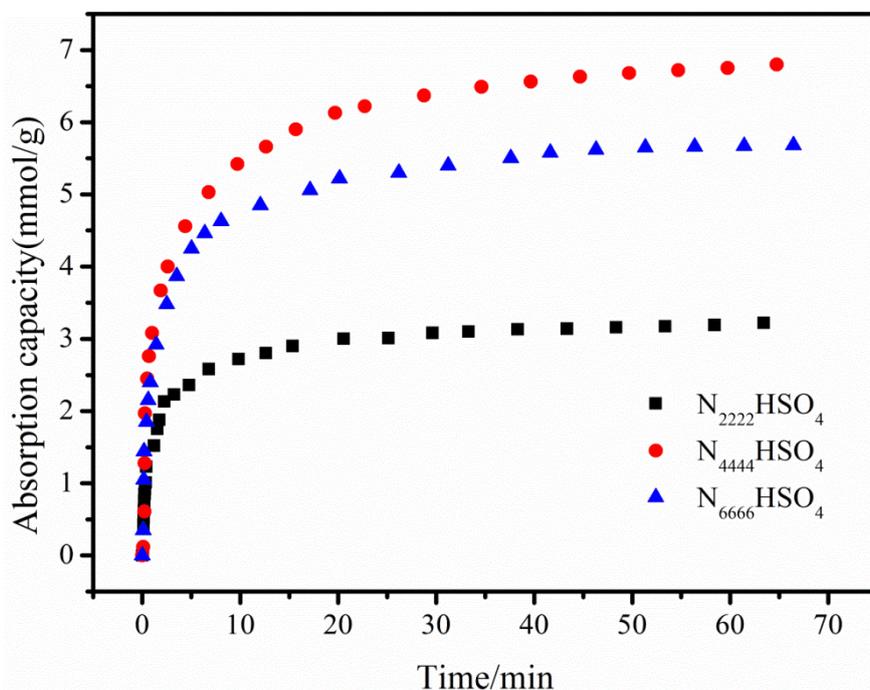


图 2-4 硫酸氢根离子盐对 SO_2 在 293.15 K，1.0 bar 下的吸收速率曲线

2.3.2 硫酸氢根离子盐捕集 SO₂ 相变过程

为了探究压力和温度对这三种硫酸氢根离子盐对 SO₂ 捕集量的影响,我们分别测定了这三种离子盐在不同温度、不同压力下对 SO₂ 捕集量。如图 2-5 所示,随着压力的升高,吸收量也随之升高,当压力从 0.1 bar 上升到 1.0 bar 时,[N₄₄₄₄][HSO₄]对 SO₂ 的捕集量从 0.3 mmol g⁻¹ 上升到 7.1 mmol g⁻¹。另外,当温度从 293.15 K 上升到 313.15 K 捕集量从 7.1 mmol g⁻¹ 下降到 3.6 mmol g⁻¹。因此,压力的增大和温度的降低有利于 SO₂ 的捕集。

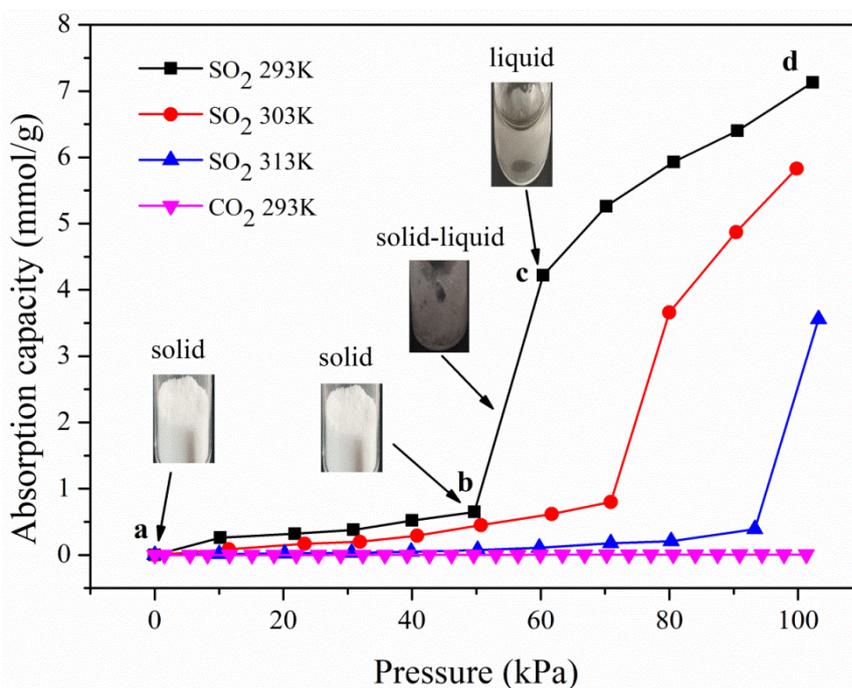


图 2-5 [N₄₄₄₄][HSO₄]在不同温度和压力对 SO₂ 的捕集曲线

在对 [N₄₄₄₄][HSO₄]的不同压力和温度下对 SO₂ 的捕集过程中,我们观察到 [N₄₄₄₄][HSO₄]经过如 2-5 图所示的“固相-固液混合相-液相”相变过程,而捕集量也因相变的发生也出现了突跃。由图 2-5 可看到,在常温常压状态下,[N₄₄₄₄][HSO₄]为 a 点所示的白色固体,在 SO₂ 压力从 a 点(0 bar) 上升到 b 点 (0.5 bar)过程中,[N₄₄₄₄][HSO₄] 仍保持白色固体的相态,此过程中 SO₂ 的捕集量也只有 0.7 mmol g⁻¹。当 SO₂ 压力从 b 点 (0.5 bar)上升到 c 点 (0.6 bar) 时,此时 [N₄₄₄₄][HSO₄]开始逐渐“融化”,变成了“固相-液相”的混合相,SO₂ 的捕集量也从 0.7 mmol g⁻¹ 突跃到 4.2 mmol g⁻¹。当 SO₂ 压力从 c 点(0.6 bar)上升到 d 点(1.0 bar) 时,[N₄₄₄₄][HSO₄]由“固相-液相”的混合相进一步“融化”,直至变成 d 点所示的澄清液相,在这个过程中捕集量不再突跃变化,而是较为平缓的从 4.2 mmol g⁻¹ 上升到 7.1 mmol g⁻¹。从整个“固相-固液混合相-液相”相变过程可知,

随着 SO_2 的测试压力增大, $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 对 SO_2 的捕集量的累积减弱了 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 中阴阳离子的作用力造成了离子盐熔点的下降从而发生相变, 相变的发生又能使离子盐的粘度降低, 从而又能加速离子盐对 SO_2 的捕集, 这个现象首次在此类离子盐中被发现。另外, 随着温度的升高, SO_2 的捕集量的“突跃点”所需要的 SO_2 的压力也逐渐升高。从图中可以观察到, 当温度从 293 K 上升到 313 K 时, “突跃点” 0.5bar 从上升到 0.9 bar, 这说明温度对 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 的相变有很大的影响。

图 2-6、图 2-7 分别展示了 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 在不同温度和压力下 SO_2 的捕集量。从图 2-6 可以观察到, 在整个 SO_2 的捕集过程中, SO_2 的测试压力从 0 bar 上升到 1.0 bar 对 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 的相态没有明显的影响。整个过程中都保持白色固体的状态, SO_2 捕集量也没出现如 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 中出现“突跃点”的现象, 而是随 SO_2 的测试压力的上升而较为平缓的上升, 这是因为 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 离子盐中的阴阳离子间的作用力太大, 捕集 SO_2 后未能破坏离子间的作用力, 从而没有造成离子盐的熔点明显降低因而未发生明显的相态变化, 二氧化硫的捕集量也相对较少。

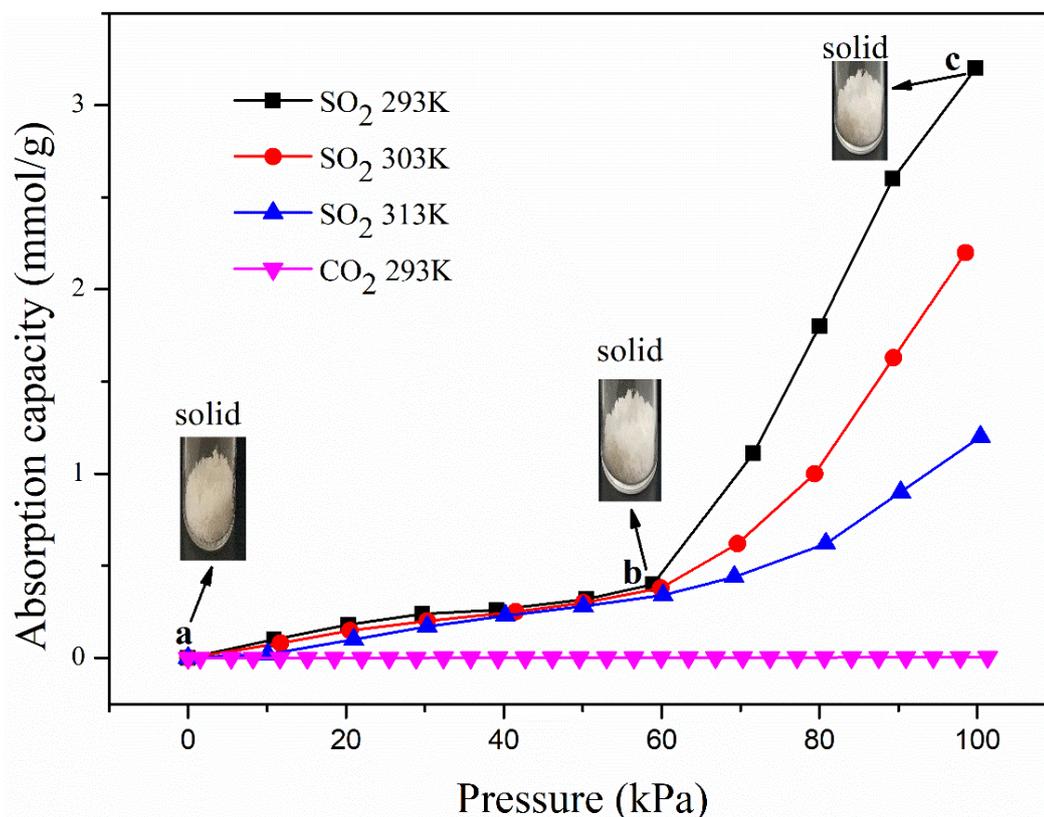


图 2-6 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 在不同温度和压力对 SO_2 的捕集速率曲线

从图 2-7 可以发现, $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 在 a 点时为白色固相, 当 SO_2 的压力从 a 点

上升到 b 点(0.1 bar)时, $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 就已经逐渐“融化”成了液相, 这与前面提到的 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 不同。这是由于 $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 中阳离子的体积最大, 少量 SO_2 就能和阴离子作用进而减弱了阴阳离子间的作用力造成离子盐的熔点降低而发生相态变化。正是由于相变的存在, 在低压段, $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 对 SO_2 捕集量要远远高于 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 对 SO_2 捕集量。

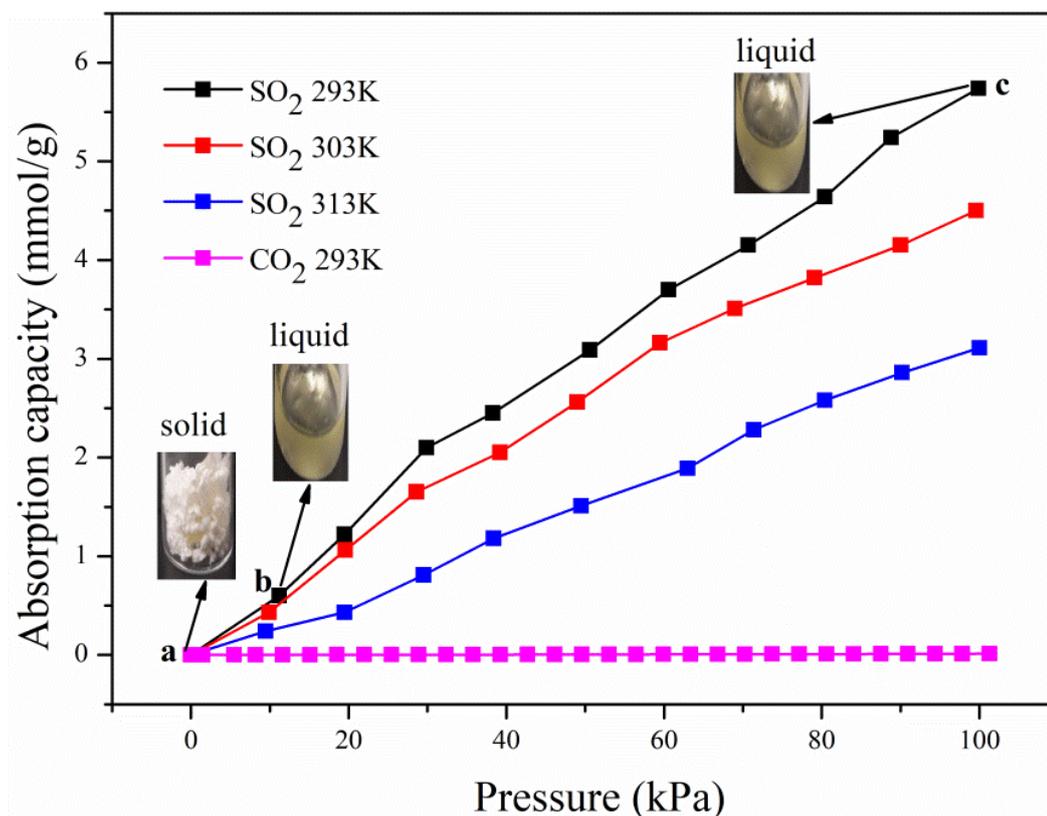


图 2-7 $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 在不同温度和压力对 SO_2 的捕集曲线

综合这三种离子盐的捕集曲线可知, SO_2 捕集量基本上与 SO_2 的测试压力成线性关系(对 $[\text{N}_{2222}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 而言, 可将压力分成两段), 可以看做典型的物理吸收, 由此我们推测是 SO_2 与 $[\text{HSO}_4]$ 间的氢键作用使得这三种离子盐对 SO_2 的捕集。

2.3.3 离子盐和不同材料对 SO_2 的捕集容量和 SO_2/CO_2 的选择性

表 2-2 列出了本工作中的三种硫酸氢根离子盐对 SO_2 的捕集容量以及 SO_2 和 CO_2 的选择性。从表中的数据可知, $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 的 SO_2 捕集量高于大部分传统的离子就液体捕集量, 并且在 1.0 bar 下 SO_2 和 CO_2 的选择性则具有较高的值。这表明了本工作合成的硫酸氢根离子盐在选择性分离 SO_2 和 CO_2 具独特的

优势，因此设计酸性离子盐能够提高 SO₂ 和 CO₂ 的分离性能。

表 2-2 三种离子材料其他材料对 SO₂ 的捕集容量以及 SO₂/CO₂ 选择性

absorbent	T(K)	SO ₂ capacity mmol/g	selectivity ^a	ref
[N ₄₄₄₄][HSO ₄]	293	7.1	887	this work
[N ₂₂₂₂][HSO ₄]	293	3.0	750	this work
[N ₆₆₆₆][HSO ₄]	293	5.7	518	this work
[TMG][L]	313	8.3	212	[40]
[P ₆₆₆₁₄][Tetz]	293	6.7	47	[45]
LA-CC	293	8.7	155	[71]
LA-TBAC	293	8.4	141	[71]
[Et ₂ NEMim][Tf ₂ N]	293	6.1	40	[102]
[hmim][2-NO ₂ -Ben]	298	3.8	227	[116]
PPZBr+Gly	293	5.4	9.5	[117]

^a 选择计算的条件是在相同温度、1.0 bar 下对 SO₂ 和 CO₂ 捕集容量的比值

2.3.4 捕集 SO₂ 热力学研究

为了研究这三种离子盐捕集 SO₂ 热力学性质，我们选取[N₆₆₆₆][HSO₄]作为研究对象。前面我们已经知道[N₆₆₆₆][HSO₄]对 SO₂ 的捕集属于典型的物理捕集。亨利定律常用来描述气体在溶剂中的物理吸收规律：

$$H_m(T, P) = \lim_{m_{SO_2} \rightarrow 0} \left(\frac{f^g}{m_{SO_2}} \right) \approx \frac{P}{m_{SO_2}} \quad (1)$$

其中， $H_m(T, P)$ 表示亨利常数，单位为 kPa kg mol^{-1} ， m_{SO_2} 表示 SO₂ 在液相中溶解的摩尔浓度，单位为 mol kg^{-1} ， f^g 为气体逸度系数，P 为 SO₂ 气体分压。因此亨利常数可以通过计算质量摩尔浓度对压强的线性斜率的倒数得到，表 2-3 中 列出了 293 K-313 K 下[N₆₆₆₆][HSO₄]的 SO₂ 溶解的亨利系数的计算值和拟合值。由表中数据可知，计算值和实验值数据吻合的很好，表明亨利定律在描述 [N₆₆₆₆][HSO₄] 对 SO₂ 的捕集行为是可靠的。

表 2-3 [N₆₆₆₆][HSO₄]₄ 的 SO₂ 捕集的亨利系数计算值和拟合

Method	$H_m / \text{kPa kg mol}^{-1}$		
	293 K	303 K	313 K
Calculation	16.4±0.7	20.0±1.5	33.8±2.3
Fit	16.9±0.2	20.6±0.4	32.1±0.1

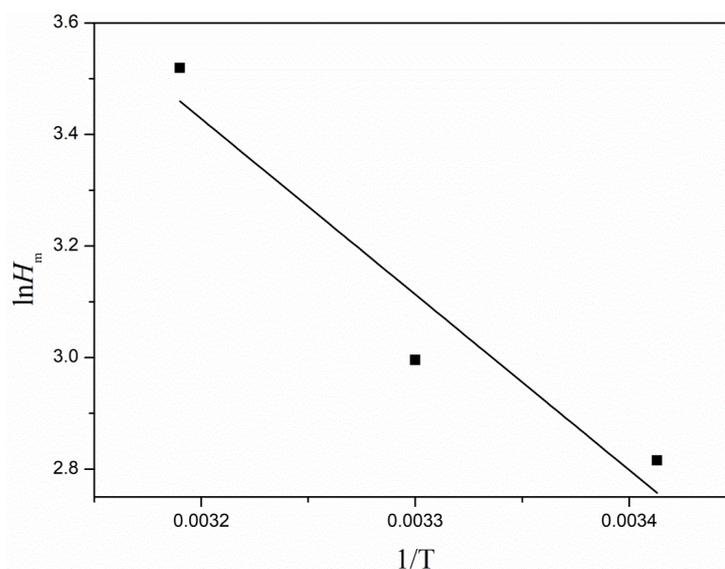
溶解焓 ΔH_{sol} 可以进一步反应 SO₂ 在 [N₆₆₆₆][HSO₄]₄ 中的热效应。通过拟合 $\ln H_m$ 和 $1/T$, ΔH_{sol} 可以通过方程(5)得到, 拟合图如 2-8 所示。此外通过方程式(3)和方程 (4) 得到吉布斯自由能(ΔG_{sol})和溶解熵(ΔS_{sol})。

$$\frac{\partial \ln H_m}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \quad (2)$$

$$\Delta G_{sol} = \frac{RT \ln(H_m(T, P))}{p^0} \quad (3)$$

$$\Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol} - \Delta G_{sol}}{T} \quad (4)$$

其中 P^0 为标准压力, 单位为 100 kPa。

图 2-8 $\ln H_m$ 和 $1/T$ 的关系图表 2-4 [N₆₆₆₆][HSO₄]₄ 捕集 SO₂ 的热力学特征值

Sample	$\Delta H_{sol} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{sol} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{sol} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
[N ₆₆₆₆][HSO ₄] ₄	-26.2±0.2	-8.0±0.1	-62.2±2.2

ΔH_{sol} 和 ΔS_{sol} 数值在 293 K 下计算得到

如表所示, $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 的焓值 ΔH_{sol} 为 $-26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 略大于氢键的结合能 (-10 到 -20 kJ mol^{-1}), 说明捕集过程中可能还存在其他物理结合力的作用。吉布斯自由能在 293 K 计算结果为 -8.0 kJ mol^{-1} , 说明 $[\text{N}_{6666}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 是热力学有利过程

2.3.5 硫酸氢根离子盐捕集 SO_2 机理研究

在前述部分我们推测此类离子盐与 SO_2 的结合方式是通过与 $[\text{HSO}_4]$ 形成了氢键作用。为了进一步证实此类离子盐捕集 SO_2 的机理, 我们通过对 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 前后的样品进行了 FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 光谱表征。如图 2-9 所示, $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 与 SO_2 结合后, 其分子内缔合的羟基的 $-\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰 3414 cm^{-1} 的吸收峰消失了。同时红外光谱中出现三个新的振动吸收峰, 分别为 1320 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 和 835 cm^{-1} 。其中 1320 cm^{-1} 归属于 $\text{S}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动, 1050 cm^{-1} 归属于 $\text{S}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动, 835 cm^{-1} 归属于 $\text{S}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[113-115]。此外, 图 2-10 中的 $^1\text{H NMR}$ 谱图还可以看出, 当 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 后, $[\text{HSO}_4]$ 中的 $-\text{O}-\text{H}$ 在 9.58 ppm 处的化学位移消失, 说明 SO_2 与 $-\text{OH}$ 发生了作用, 使得氢原子更容易游离出来, 导致捕集后的 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 中观察不到 $[\text{HSO}_4]$ 中的活泼氢的位移。

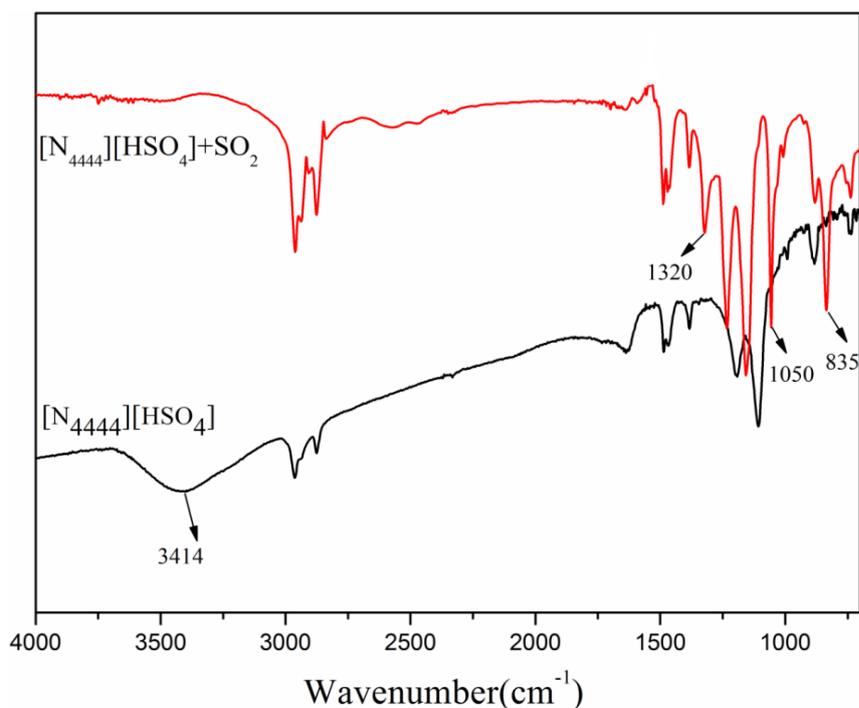


图 2-9 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 前后的 IR 谱图

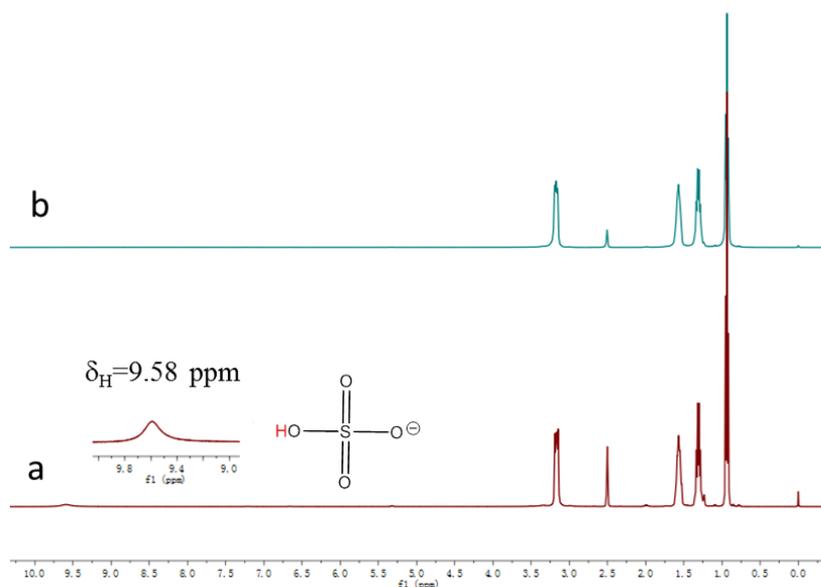


图 2-10 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 前后的 ^1H NMR (a.吸收前 b.吸收后)

为了进一步验证我们的结论，我们还采取了 DFT 理论计算。如图 2-11 所示， $[\text{HSO}_4]$ 和 SO_2 的结合方式为氢键作用，形成了一个六元环，其结合能为 $H=-34.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这与我们通过实验结果计算出来的结合能很接近。因此，此类离子盐捕集 SO_2 的作用机制是通过 $[\text{HSO}_4]$ 与 SO_2 氢键结合所导致的。

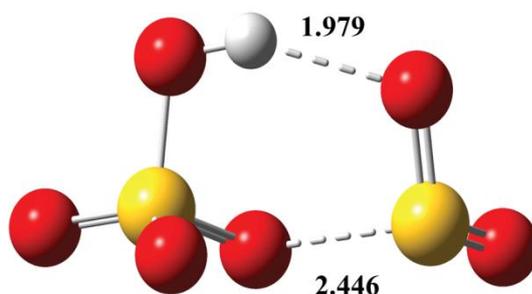


图 2-11 离子盐与 SO_2 结合方式以及结合能的计算图
(红色：氧原子 黄色：硫原子 白色：氢原子)

2.3.6 离子盐的再生与循环测试

为探究此类硫酸氢根离子盐的循环使用性及稳定性，我们选取性能比较优异的 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 进行了测试。将首次吸收完后的 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 在 333K 抽真空的环境下保持 2 h 使得 SO_2 完全解析出来，然后对解析完毕的 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 重

新进行 SO_2 的捕集，反复进行 10 次相同的操作。如图 2-12(a)和图 2-12(b)所示的循环数据图以及捕集前和解析后的红外光谱图可知，在循环 10 次后的捕集量没有明显的损失并且结构保持不变，说明 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 具有很好的循环性能和稳定的结构。

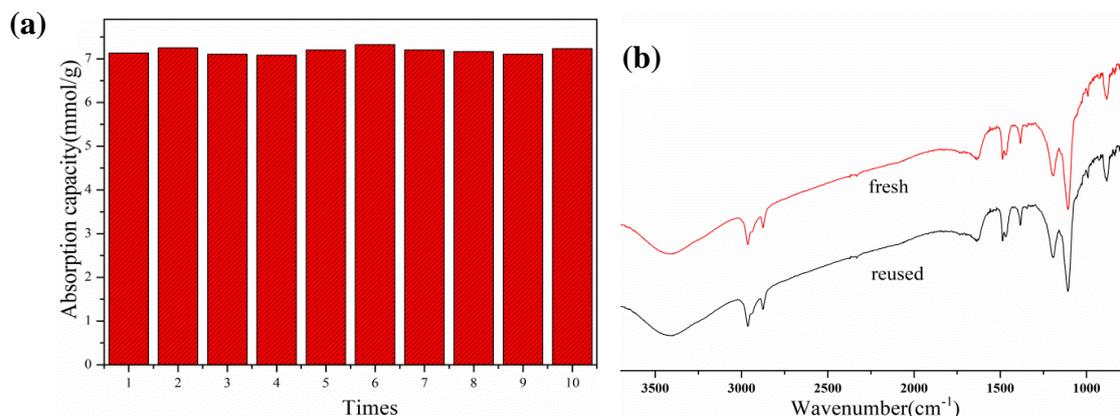


图 2-12 (a) $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ 捕集 SO_2 的循环测试图(b)解析前后红外对比

2.4. 本章小结

综上所述，通过“固-液相变”的机制降低离子盐的在捕集过程中的粘度，因而能够显著提高硫酸氢根离子盐与 SO_2 的相互作用。首次实现了硫酸氢根类离子盐“固-液”相变机制自促进对 SO_2 的捕集，其捕集量达到了 7.1 mmol g^{-1} 。通过红外光谱、核磁氢谱以及 DFT 模拟计算探究了此类离子盐对 SO_2 的捕集的机理。并且 1.0 bar 下，对二氧化硫和二氧化碳具有很好的分离选择性，其数值达到了 887。本工作对开发其他高效捕集 SO_2 的离子盐材料有极大促进作用。

第3章 [TMEDA][DES]@BN 的制备和高选择性吸附 SO₂ 研究

3.1 前言

根据中国《大气环境质量标准》规定：自然保护区、风景游览区等执行一级标准，SO₂日平均浓度值不得超过 0.05 毫克/立方米，任何一次采样测定值不得超过 0.15 毫克/立方米；居民区、文化区等地区执行二级标准，SO₂日平均浓度值不得超过 0.15 毫克/立方米，任何一次采样测定值不得超过 0.50 毫克/立方米；工业区等地区执行三级标准，SO₂日平均浓度值不得超过 0.25 毫克/立方米，任何一次测定值不得超过 0.70 毫克/立方米。大气中 SO₂ 主要来源于工业废气的排放，因此工业废气脱除二氧化硫成为解决大气中 SO₂ 含量的关键。目前工业传统的石膏法脱硫有很好脱除效果，成本低廉等优点，但是存在二次废弃物难以处理等问题^[7, 8]。因此，开发新材料绿色可持续脱除工业废气中的二氧化硫具有重大意义。

上一个工作介绍了季铵阳离子硫酸氢根离子盐对二氧化硫的捕集，此类离子液捕集过程中的相变现象能够促进对二氧化硫的捕集，具有制备成本低廉，高选择性，循环稳定性优良等特点，但在低压下对二氧化硫的捕集量不够大，因此开发出新型材料在低分压下对二氧化硫的高选择性捕集是解决工业脱硫问题的关键。

目前，多孔材料在二氧化硫的吸附应用非常广泛。例如，Martin Schroder 等人^[118]报道的 NOTT-300 在 273 K，1.0 bar 下 SO₂ 吸附量为 8.1 mmol/g，而在 0.1 bar 左右就已经达到了吸附平衡。但是在 273 K，1.0 bar 条件下对 CO₂ 的吸附量也达到了 7.1 mmol/g，因而该材料对这两种酸性气体的分离性能不好。随后，该课题组^[94]报道的 MFM-300(In) 在对二氧化硫低压高吸收量的情况下对 CO₂ 的选择分离性也较高。Chabal 等人^[93]报道的两种有机金属骨架 Ni(bdc)(ted)_{0.5} 在 298 K，1.13 bar 的压力下能够吸附 9.97 mol kg⁻¹ 的 SO₂，在 0.1 bar 左右也能吸附 2.5 mol kg⁻¹。邢华斌课题组^[96]报道了 SIFSIX-1-Cu 在 298 K，1.0 bar 的条件下能够吸附 11.0 mmol/g SO₂ 并且在 0.01 bar 也能达到 3.4 mmol/g SO₂ 的超高吸附量，SO₂/CO₂ 选择性也高达 70.7。该课题组^[97]的具有高离子密度的一类高度交联的无孔聚离子液体(PIL)干凝胶 P(D[VImC₆]Br)对二氧化硫和二氧化碳具有超高的选择性。

基于此, 本工作通过简单的浸渍方法将一种硫酸二乙酯离子液体浸入氮化硼, 通过调控离子液体的量得到一系列的固体复合吸附剂。氮化硼和离子液体的协同作用使得复合吸附剂在低压下对二氧化硫有一个较大的吸收量, 而由于离子液体的浸入使得复合吸附剂变成无孔材料而对二氧化碳的吸附量极低, 因而此类复合吸附剂对 SO_2 和 CO_2 的分离效果优良。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂与仪器

表 2.1 实验原料和试剂

试剂名称	纯度	生产厂家
尿素	A.R.	麦克林
硼酸	A.R.	国药集团
四甲基乙二胺	99.0%	麦克林
硫酸二乙酯	99.0%	麦克林
无水乙醇	A.R.	国药集团
无水甲醇	A.R.	国药集团
乙酸乙酯	A.R.	国药集团
SO_2	99.999%	江西省华泓特种气体
CO_2	99.999%	江西省华泓特种气体
N_2	99.999%	江西省华泓特种气体

表 2-2 实验仪器与设备

仪器设备名称	型号	生产商
磁力搅拌器	DF-101S	巩义予华
真空干燥箱	DFZ-6020	福州精宏
恒温油浴锅	DF-101S	巩义予华

仪器设备名称	型号	生产商
旋转蒸发仪	RE-52AA	上海亚荣
数控超声波清洗机	KQ2200DB	昆山市超声仪器有限公司
电子分析天平	TX2202L	日本岛津
管式炉	BTF-1200C	安徽贝意克
核磁共振仪	AVAVCE 400	美国布鲁克
傅里叶红外光谱仪	NEXUS 870	Thermo Fisher Scientific
粉末 X 射线衍射仪	RINT-2200	Rigaku
场发射扫描电子显微镜	SU8020	日本日立
高峰辨透射电子显微镜	G2-F20	Tecnai
热重分析仪	Netsch STA 449C	日本精工
比表面测试仪	TriStar II 3020	美国 Micromeritics 公司

3.2.2 复合吸附剂的制备方法表征

(1) h-BN 的合成

称取 14.44 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 0.62 g H_3BO_3 放入 100 mL 烧杯中, 依次向烧杯中加入 50 mL 无水甲醇和 50 mL 蒸馏水使其溶解。然后将烧杯转移到 50 °C 的恒温油浴锅中并持续搅拌, 直至液体完全烘干出现白色固。将白色固体取出研成粉末后转移到管式炉中煅烧。在氮气气氛下, 以 5 °C/min 的速率从 50 °C 上升到 900 °C, 并保持 120 min, 自然冷却至室温即得到白色产物 h-BN。

(2) 离子液体 [TMEDA][DES] 的制备

称取 1.0 mmol 硫酸二乙酯于 50 mL 圆底烧瓶中, 向烧杯中加入 20 mL 的乙酸乙酯搅拌均匀, 然后将圆底烧瓶转移至冰水浴中并保持搅拌。取 1.1 mmol 四甲基乙二胺于恒压滴液漏斗中, 通过恒压滴液向圆底烧瓶中缓慢滴加四甲基乙二胺, 整个反应持续 12 h。反应结束后液体出现分层现象, 将上层清液取出, 剩下的液体用乙酸乙酯洗涤 3 遍。然后转移至真空干燥箱 80 °C 干燥 12 h。将所得的离子液体表示为 [TMEDA][DES]。

(3) [TMEDA][DES]@BN 的制备

取 1.0 g h-BN 于 50 mL 的烧杯中, 加入 20 mL 无水乙醇将其分散, 然后超声 10 min, 使其均匀分散。向分散好的悬浮液中加入 1.5 g [TMEDA][DES],

在室温下搅拌 12 h。待反应结束后将混合液转移到旋转蒸发器将无水乙醇除去，然后转移至真空烘箱 80 °C 干燥 12 h。所得到的白色固体粉末命名为 1.5[TMEDA][DES]@BN。

其他比例的复合吸附剂的制备和上述步骤类似，只是将[TMEDA][DES]分别变为 0.5g ,1.0g ,2.0g。将得到的复合吸附剂分别表示为 0.5[TMEDA][DES]@BN, 1.0 [TMEDA][DES]@BN, 2.0[TMEDA][DES]@BN。

(4) 复合吸附剂的表征

核磁氢谱图和碳谱图通过 AVAVCE 400 得到。FT-IR 是在 NEXUS 870 型红外仪上进行的。TGA 是 Netzsch STA 449C 型热重仪上进行的。XRD 测试是在 RINT-2200 型 X-射线衍射仪上进行的，采用 Cu-K α 辐射，扫描速率 3 % min，扫描范围是 0-90 °。SEM 测试是在 SU8020 型冷场发射扫描电子显微镜上进行的。TEM 测试是在 JEM-2100 型场发射透射电子显微镜上进行。比表面积是在 TriStar II 3020 型吸附仪上测试的。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 离子液体[TMEDA][DES]的核磁氢谱和碳谱分析

合成的离子液体 [TMEDA][DES] 的结构通过核磁共振仪进行表征，得到如图 3-1 图所示，图 3-1(a)为 ^1H NMR 谱图，3-1(b) ^{13}C NMR 谱图。出峰位置及峰面积结果如下：

[TMEDA][DES]: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 1.27 (t, 6H), 2.28 (t, 6H), 2.75 (m, 2H), 3.25 (s, 6H), 3.55(q, 2H), 3.62(t, 2H), 4.02(q, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 63.0, 60.2, 59.8, 53.6, 50.3, 49.6, 45.2, 15.2, 8.3.

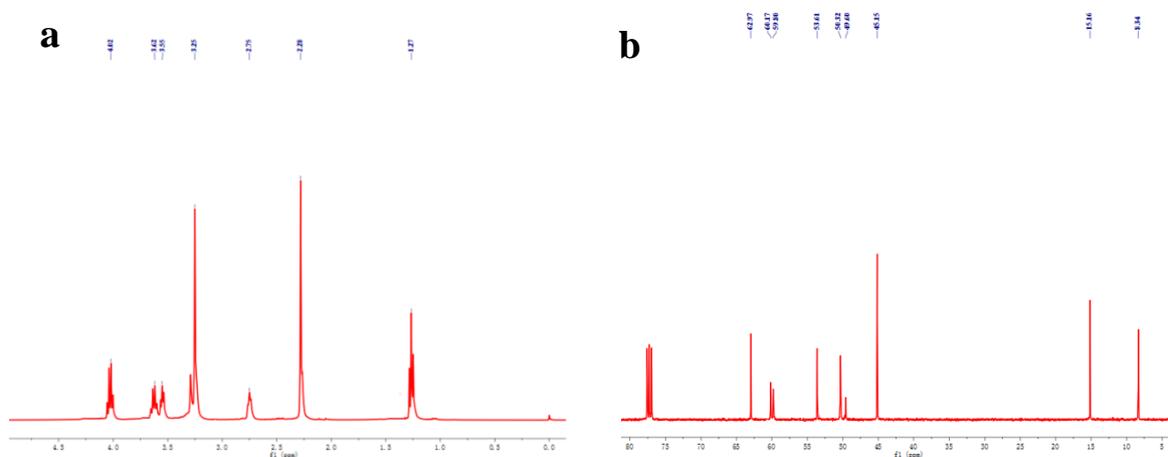


图 3-1 [TMEDA][DES] 核磁共振氢谱图 (a) 和碳谱图 (b)

3.3.2 复合吸附剂表征

h-BN 的透射电镜和扫描电镜图、1.5[TMEDA][DES]@BN 的扫描电镜图如图 3-2 所示。*h*-BN 的 Tem 图(A, B)和 Sem 图(C)显示制备的 *h*-BN 具有不规则的片状结构。此外, 1.5[TMEDA][DES]@BN 的扫描图(D)与 *h*-BN 结构类似, 说明浸渍后的 *h*-BN 的结构并未被破坏, 而片状结构明显少于 *h*-BN 说明离子液体的浸入使得 *h*-BN 层间距离减小, 从而表现出片状结构的减少。

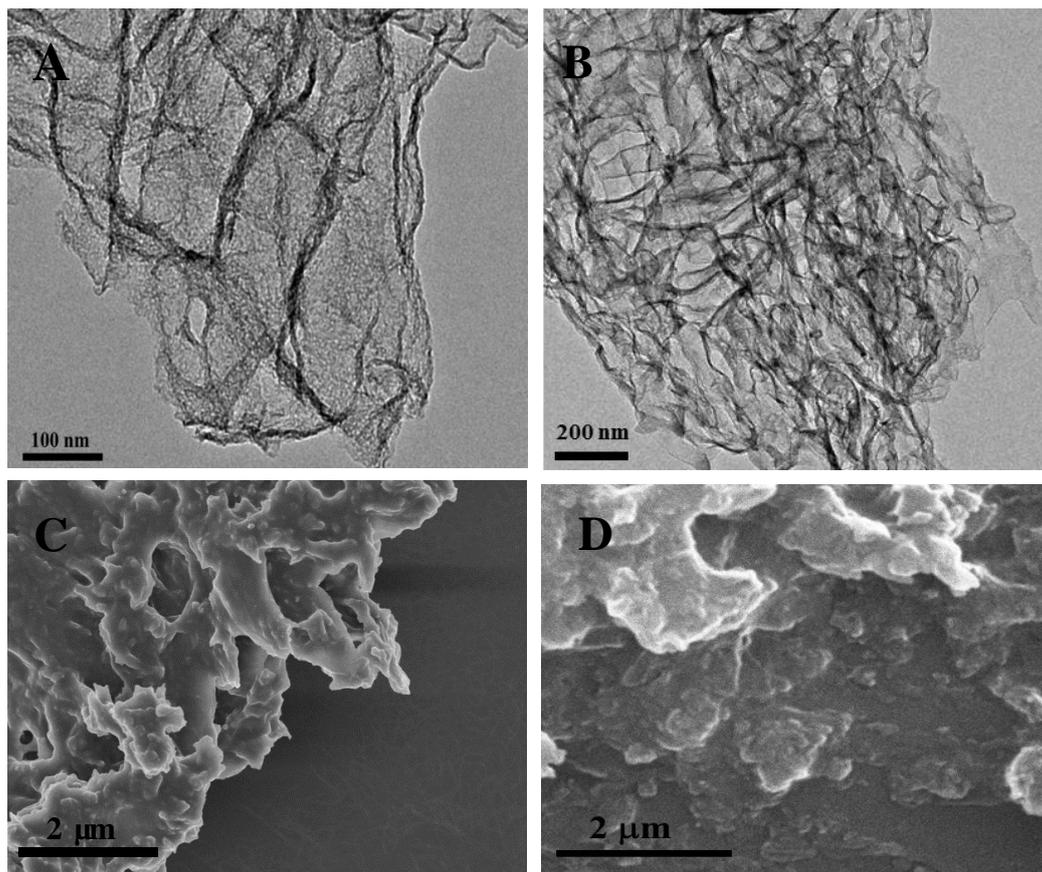


图 3-2 *h*-BN 的 TEM 图(A, B), *h*-BN 的 SEM 图(C)和 1.5[TMEDA][DES]@BN 的 SEM 图(D)

为了研究 *h*-BN 和 [TMEDA][DES]@BN 的结构, 采用 X 射线衍射仪(XRD)进行了检测。图 3-3 为 *h*-BN 和不同离子液体浸渍量的复合吸附剂的 XRD 图。从 *h*-BN 的衍射图可以看到 25.8°和 42.6°有两个特征峰, 分别归属于(002)和(100)晶格面, 这与 BN 的六方结构(JCPDS Card No. 34-0421)是一致的^[119]。此外, 随着离子液体的浸渍量增加, (002)晶面的峰强度逐渐减弱宽化, 并在其他小角度出现了离子液体的衍射峰, 说明随着离子液体的含量越多, BN 的结晶度越低。此外, 我们还对复合吸附剂进行了热重的测试, 图 3-4 为 BN 和不同复合吸附剂的热重图。从图可以看到, 随着浸渍量的增加, 质量的损失也逐渐增加, 并且分

解温度都在 200 °C 左右，说明此类复合吸附剂的热稳定性良好。

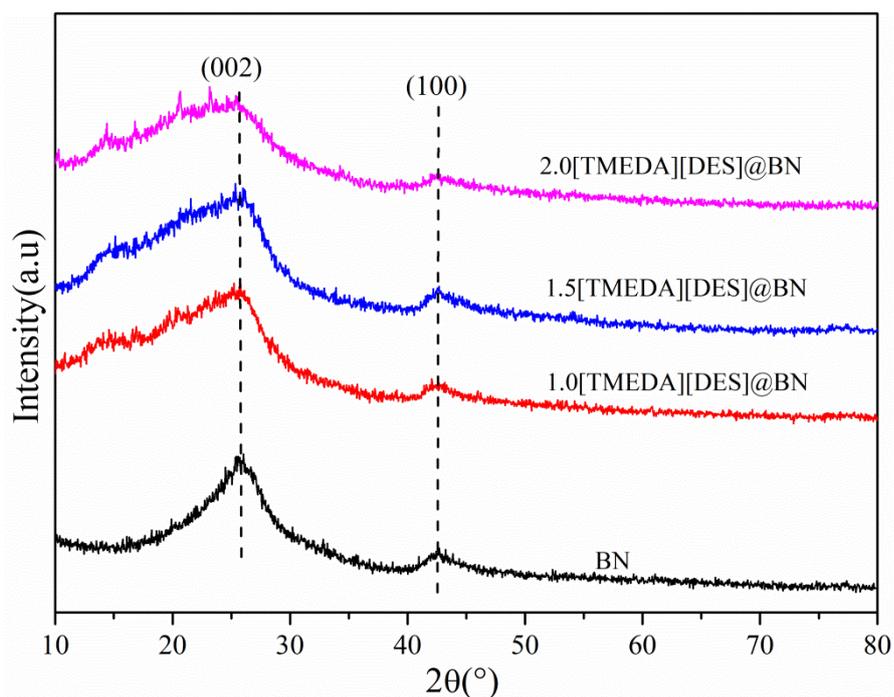


图 3-3 *h*-BN 和 [TMEDA][DES]@BN 的 XRD 图

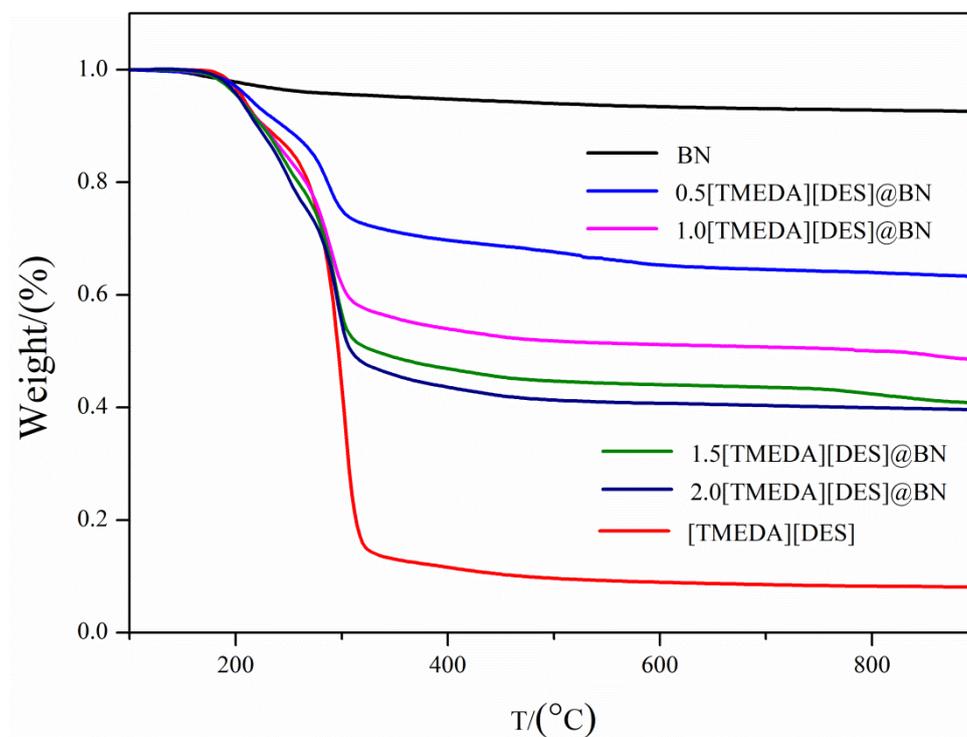


图 3-4 *h*-BN 和 [TMEDA][DES]@BN 的热重图

图 3-5 为 *h*-BN, [TMEDA][DES] , [TMEDA][DES]@BN 的红外光谱图。从

图中可以看 *h*-BN 的结构在离子液体浸入后并没被破坏。其中 1380 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于 BN 中的 B-N 键的面内外振动模式， 800 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于 B-N-B 键的伸缩振动，而在 3400 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 的吸收峰则属于 BN 缺陷位置的 N-H 的振动峰^[120, 121]。以 1.5[TMEDA][DES]@BN 复合吸附剂为例，浸渍后的 BN 出现的比较明显的吸收峰 2980 cm^{-1} ， 1240 cm^{-1} ， 1020 cm^{-1} ， 920 cm^{-1} 。其中 2980 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于[TMEDA][DES] 中的甲基和亚甲基的伸缩振动峰， 1240 cm^{-1} 处的吸收峰归属于[TMEDA][DES] 的 C-N 键的吸收峰，而 1020 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 附近的峰归分别属于[TMEDA][DES] 的 S=O 和 S-O 的吸收峰，说明了离子液体成功浸入到了 BN 中。而随离子液体的浸渍量的增大和减少，特征峰的强弱也随着加强或者减弱。

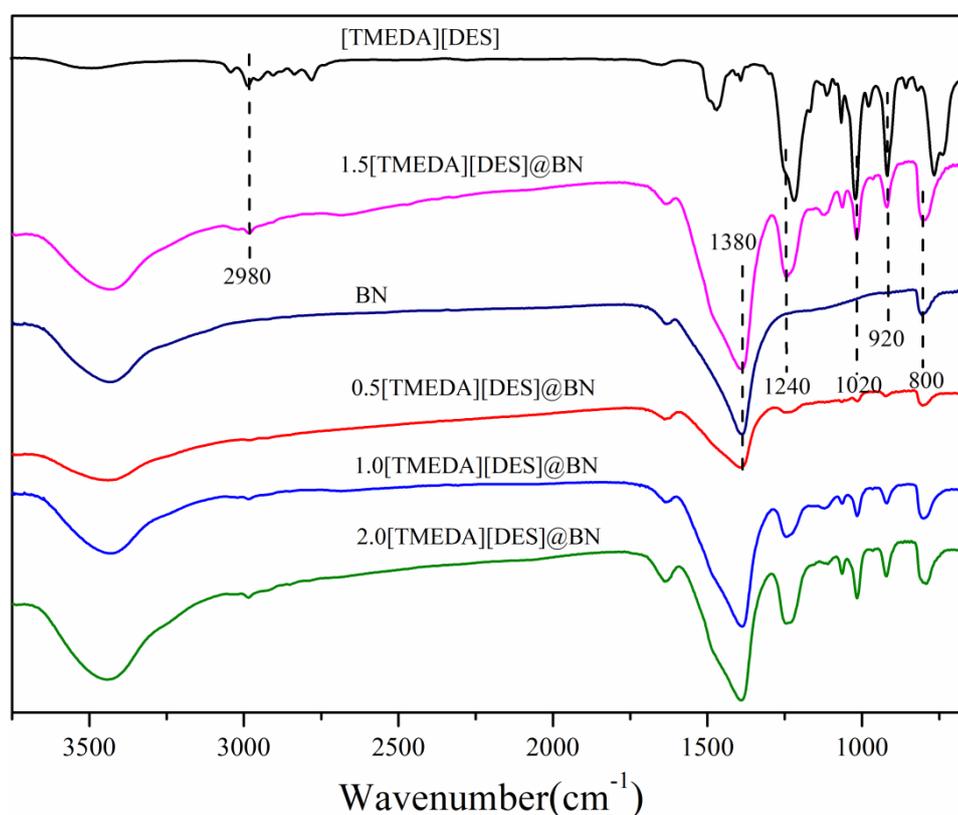


图 3-5 为 *h*-BN，[TMEDA][DES]，[TMEDA][DES]@BN 的红外光谱图

此外，我们还测试了 *h*-BN 以及不同浸渍量的复合吸附剂的比表面来探究浸渍量对复合吸附剂的比表面积以及孔径孔容的影响。表 3-2，3-5(a)和 3-5(b)分别列出了 *h*-BN 和[TMEDA][DES]@BN 的比表面积的以及孔径分布相关信息。可以看出，随着离子液体的浸渍量的增高，复合吸附剂的比表面积大幅减低，孔容也大幅减小，这说明离子液体浸入到 BN 到的层间填装了 BN 的孔隙，使得复合吸附剂几乎处于无孔的状态，这为复合吸附剂分离气体提供了可能。

表 3-2 BN, [TMEDA][DES]@BN 的比表面积、孔容和状态

Absorbents	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_t(\text{cm}^3/\text{g})$	State
BN	264	0.62	Dry powder
0.5[TMEDA][DES]@BN	44	0.27	Dry powder
1.0[TMEDA][DES]@BN	32	0.17	Dry powder
1.5[TMEDA][DES]@BN	18	0.09	Dry powder
2.0[TMEDA][DES]@BN	10	0.03	Dry powder

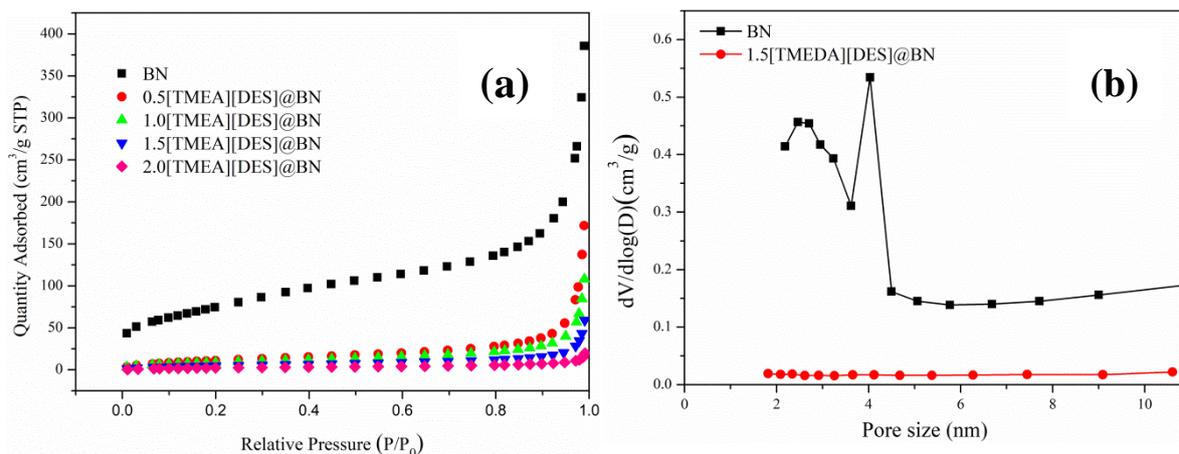


图 3-5(a) h -BN 和 [TMEDA][DES]@BN 的 N_2 吸附图

(b) h -BN 和 1.5[TMEDA][DES]@BN 的孔径布图

3.3.3 复合吸附剂吸附 SO_2 性能研究

图 3-6 为 293 K, 1.0 bar 下不同复合吸附剂的速率曲线图, 从图可以看出, 各类复合吸附剂对 SO_2 的捕集在 1 min 内就达到了平衡, 并且随着离子液体的浸渍增加, 复合吸附剂对 SO_2 的吸附容量也增加, 最高可达到 7.8 mmol/g。当离子液体的浸渍量超出了 BN 的 1.5 倍后, SO_2 的吸附容量不再随离子液体的浸渍量的增加而增加, 这归因于离子液体在 BN 上的浸渍量已经达到了最大值, 此时随着离子液体浸渍量的增加, BN 外表面的离子液体阻碍 SO_2 进入到 BN 内部与离子液体结合, 因而 BN 外表面的离子液体成为吸附容量的主导因素。离子液体的浸渍量小于 BN 的 1.5 倍时, 离子液体还未占据 BN 所有孔道和外表面, 此时 SO_2 可以进入到 BN 的内部与 BN 内部的离子液体与发生作用, 此时吸附作用表现为 BN 内外表面的离子液体的协同吸附机理。

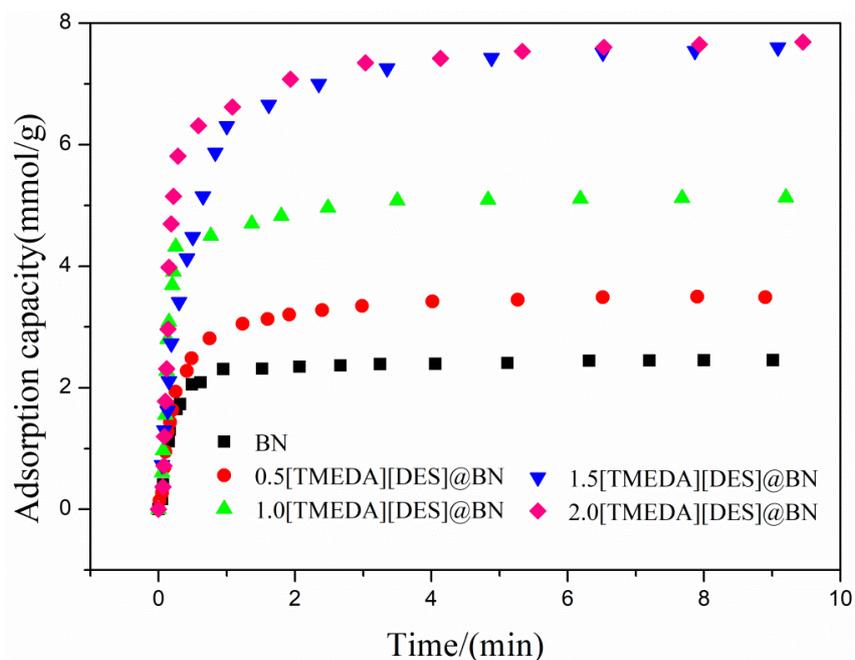


图 3-6 BN, [TMEDA][DES]@BN 在 293 K, 1.0 bar 下的速率曲线图

为了探究温度和压力对复合吸附剂吸附 SO_2 的影响, 我们选取性能较好的 1.5[TMEDA][DES]@BN 作为研究对象, 测试了其在 293 K, 303 K, 313 K 的不同压力下的 SO_2 吸收容量, 如图 3-7 所示。随着温度的升高, 复合吸附剂对 SO_2 的吸附容量降低, 而随着 SO_2 的压力的增大, 复合吸附剂对 SO_2 吸附量也随之增大, 这和大部分复合吸附剂的吸附情况一样。此外, 从图中可以看出该复合吸附剂对 CO_2 的几乎无吸收, 因而该复合吸附剂对这两种气体的分离性能极好。

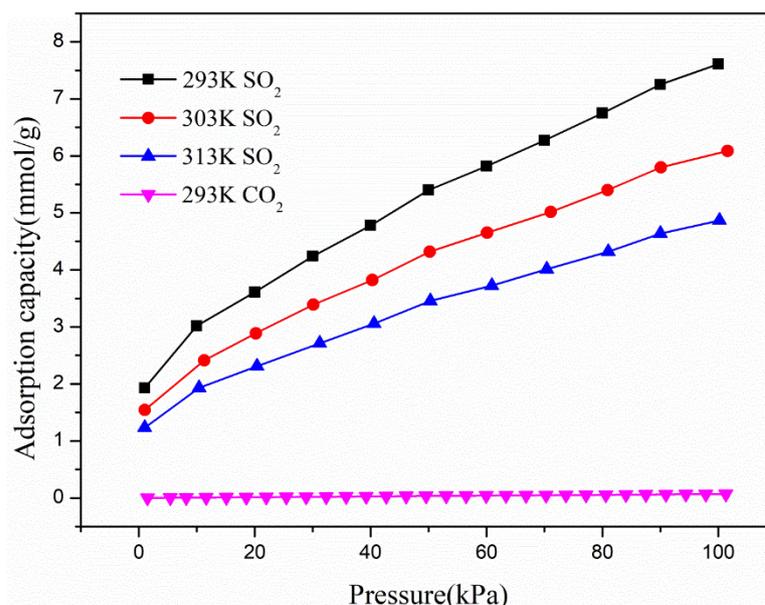


图 3-7 1.5[TMEDA][DES]@BN 在不同温度和压力下对 SO_2 吸附容量图

3.3.4 复合吸附剂吸附 SO₂ 的机理研究

为了研究复合吸附剂和 SO₂ 的作用机理，我们将 1.5[TMEDA][DES]@BN、吸附 SO₂ 后的 1.5[TMEDA][DES]@BN 以及脱附后的 1.5[TMEDA][DES]@BN 的红外谱图进行了对比。如图 3-8 所示。从图可以看出，复合吸附剂吸附 SO₂ 后出现了三个新的特征峰 1240、984、765 cm⁻¹，分别归属于 S=O 键的不对称伸缩振动 S=O 键的对称伸缩振动，以及 S-O 键的伸缩振动峰^[122, 123]。并且在 3400 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 处的氨基特征峰消失，这说明复合吸附剂中 BN 缺陷位的 N-H 和 SO₂ 也发生了作用。因此，本实验制备的复合复合吸附剂与 SO₂ 的作用是 BN 和浸入的离子液体协同作用。脱附后的复合吸附剂的红外谱图与未使用的复合吸附剂的红外谱图相同，说明复合吸附剂的稳定性很好，有利于循环使用。

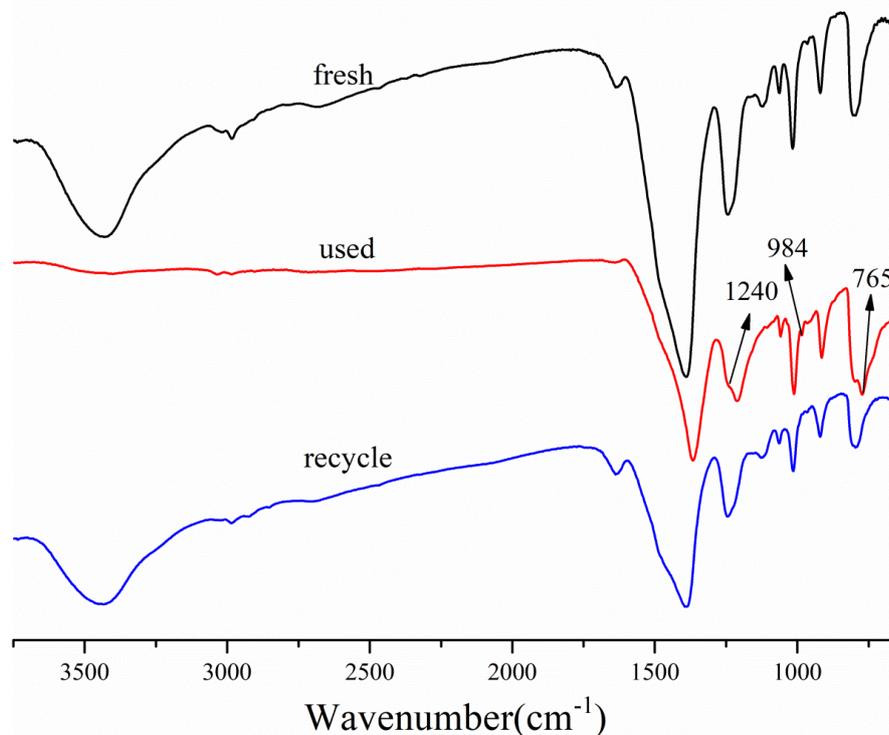


图 3-8 1.5[TMEDA][DES]@BN 吸附前后以及脱附后的红外谱图对比图

3.3.5 [TMEDA][DES]浸渍量对二氧化碳的吸附影响

为了探究离子液体浸渍量对复合吸附剂吸附 CO₂ 的影响，我们测定了在 293 K, 1.0 条件下不同离子液体的浸渍量的复合吸附剂对 CO₂ 的吸附量，如图 3-9 所示。从图可以看出，随着离子液体浸渍量的增加，复合吸附剂对 CO₂ 的吸附量急剧减少。当离子液体质量分数从 0 增加到 0.33 时，CO₂ 的吸附量从 1.09

mmol/g 急剧下降到 0.09 mmol/g。当离子液体的浸渍量继续增加时, CO₂ 的吸附量开始缓慢下降, 离子液体的质量分数从 0.33 增加到 0.67 时, CO₂ 的吸附量从 0.09 mmol/g 缓慢下降到 0.06 mmol/g。此外, 我们通过下列等式计算了复合吸附剂吸附 CO₂ 的理论吸附量:

$$m_{CO_2} = M_{IL}w_{IL} + M_{BN}w_{BN}$$

其中 M_{IL} 为离子液体的 CO₂ 吸收量, 单位为 mmol/g, w_{IL} 为离子液体的质量分数, M_{BN} 为 BN 的 CO₂ 吸附量, 单位为 mmol/g, w_{BN} 为 BN 的质量分数。

由图可以得知, 理论值与实际测试值相差很大, 这是因为当离子液体的浸渍量为 0 时, 氮化硼的大比表面积和孔容以及缺陷位的氨基位点为 CO₂ 的吸附提供了可能。当少量离子液体浸入到氮化硼中, 氮化硼的比表面积和孔容急剧减少, 此时主要表现为离子液体和氮化硼缺陷位氨基对 CO₂ 的吸收。随着离子液体的浸入量进一步增加, 复合吸附剂的比表面积和孔容持续降低, 部分离子液体存在于氮化硼的外表面, 此时主要表现为复合吸附剂外部的离子液体对 CO₂ 的吸收, 当外部离子液体对 CO₂ 的吸收量达到饱和后, CO₂ 分子进入复合吸附剂内部需要克服传质阻力, 因而导致复合吸附剂的吸附 CO₂ 量随着离子液体的量进一步降低。因此实验值远远小于理论计算值。

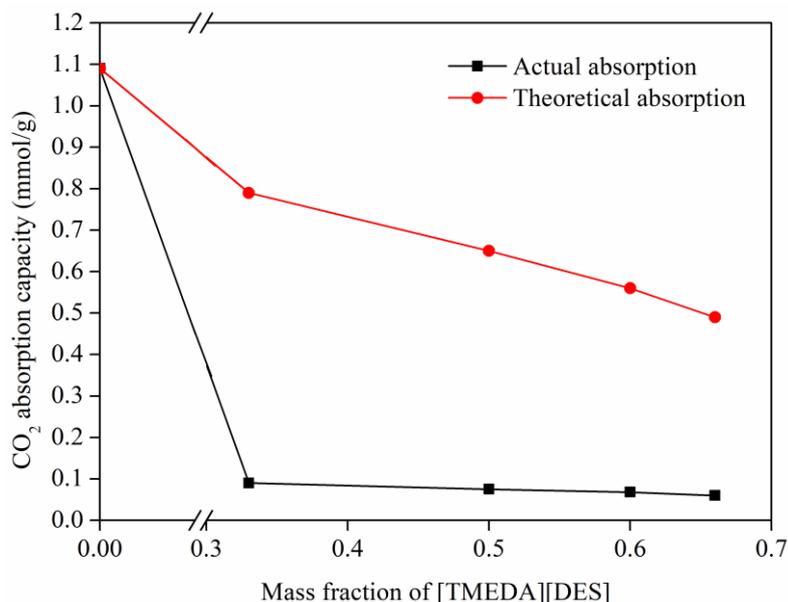


图 3-9 1.5[TMEDA][DES]浸渍量对 CO₂ 吸附量的影响

3.3.6 复合吸附剂的穿透曲线与循环测试

为了测试复合吸附剂对 SO₂/CO₂/N₂ 分离性能, 我们在 303 K, 1.0 bar 的条件下对不同离子液体比例的复合吸附剂进行了穿透测试。图 3-10(a)为不同复合吸附剂的穿透曲线, 其中 SO₂、CO₂ 和 N₂ 的含量分别为 0.2%、15% 和 84.8%,

气体流速为 23.5 mL min^{-1} 。从图可以看出，随着复合吸附剂中的[TMEDA][DES]比例从 0.5 增加到 2.0 时， SO_2 的穿透时间从 180 min/g 增加到 390 min/g 。当 [TMEDA][DES] 的比例从 1.5 增加到 2.0 时， SO_2 的穿透时间基本不变，这与前述章节中的速率曲线测试得到的 SO_2 的吸附容量结果相吻合。图 3-10(b) 为 $1.5[\text{TMEDA}][\text{DES}]\text{@BN}$ 的循环穿透曲线图，其测试条件与前述穿透曲线的测试条件一致。由图可知，该复合吸附剂在循环四次后 SO_2 的穿透时间基本保持不变。

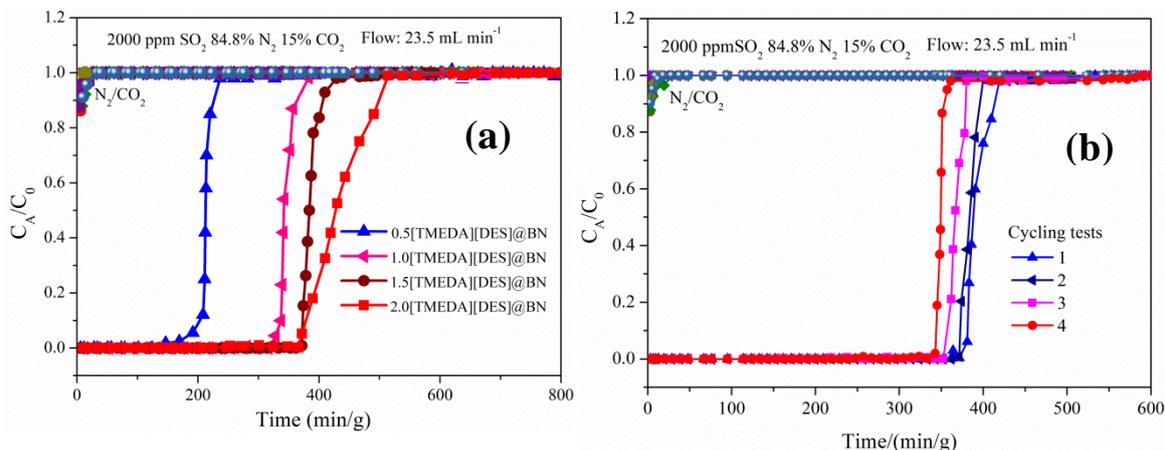


图 3-10 (a) 不同复合吸附剂的穿透曲线 (b) $1.5[\text{TMEDA}][\text{DES}]\text{@BN}$ 穿透循环曲线图

为了进一步验证复合吸附剂的吸附循环性能，我们在 SO_2 的气氛下进行吸附脱附测试。吸附条件为 293.0 K , 1.0 bar ，脱附条件为 0.2 kPa , $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保持 1h 。图 3-11 为 $1.5[\text{TMEDA}][\text{DES}]\text{@BN}$ 的循环吸附测试图。从图可以看出，除去第一次吸附的情况，在接下来的 9 次循环的 SO_2 的吸附容量基本不变，因此，此类复合吸附剂的循环效果良好。而第一次脱附后的吸附容量的下降现象为 SO_2 与离子液体的强碱性位点难以脱去造成的。

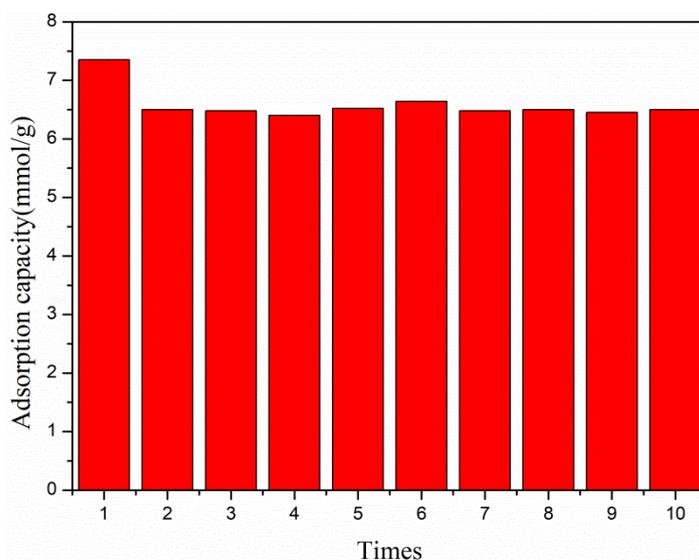


图 3-11 $1.5[\text{TMEDA}][\text{DES}]\text{@BN}$ 的循环吸附测试图

3.3.7 不同吸附剂的 SO₂ 吸附量及选择性对比

表 3-2 不同吸附剂的吸附量及选择性与文献值得对比

Materials	T(°C)	SO ₂ uptake		Selectivity for		Ref
		[mmol g ⁻¹]		SO ₂ /CO ₂		
		0.1 bar	1.0 bar	S(1/1)	S(10/90) ^a	
1.5[TEMA][DES]@BN	20	3.0	7.6	109	431	This work
2.0[TEMA][DES]@BN	20	3.1	7.8	129	513	This work
SIFSIX-1-Cu	25	8.7	11.0	2.4	70	[96]
SIFSIX-2-Cu-i	25	6.0	6.9	1.4	87	[96]
ELM-12	25	1.9	2.7	-	30	[124] ¹
MFM-300(In)	25	7.1	8.3	2.1	50	[94]
MFM-601	25	-	12.3	32	-	[125]
NOTT-300	0	7.8	8.1	1.2	24	[118]
P(D[VImC ₆]Br)	25	-	7.8	614	-	[97]

^a S(10/90) 的选择性是根据 IAST 模型算出的

我们可以从表 2-4 中发现, 本实验制备的复合吸附剂在常压下的吸附量与大部分的材料相当, 在低压吸附下较低, 这主要归于大部分的材料具有大的比表面和孔结构, 使得即使在低压下 SO₂ 也能容易进入到孔结构中材料与材料发生作用。而本实验制备的复合吸附剂为无孔材料, 与 SO₂ 的作用主要归于氮化硼表面和内部的离子液体共同作用, 在低分压下 SO₂ 需要克服氮化硼外部的离子液体传质阻力, 故低压下的吸附量低于多孔材料。而在常压下, 此时的 SO₂ 的压力能克服氮化硼表面的离子液体的传质阻力进入到氮化硼内部与内部的离子液体发生作用, 因此表现为在常压或者高压下与多孔材料吸附量相当。正是由于本实验合成的复合吸附剂的无孔特点以及吸附机理, 复合吸附剂对 CO₂ 的吸附量极低, 因此表现出优良的 SO₂ 和 CO₂ 的分离选择性。从表中数据可知, 其不同分压的选择性都优于大部分的多孔材料。

3.4 本章小结

本工作通过简单的浸渍方法将离子液体浸渍在氮化硼上,通过控制离子液体的量,得到了本工作合成的氮化硼上离子液体的最大负载量约为 1.5[TEMA][DES]@BN。通过一系列表征手段证明离子液体成功浸渍在 BN 上,并且 BN 的结构未被破坏。在吸附二氧化硫的实验中,SO₂的吸附容量随离子液体的浸渍量的增加而升高,并且在离子液体的负载量达到最大值后 SO₂的吸附容量也达到最值。在低压吸附实验中,本实验合成的复合吸附剂吸附效果良好,并且在 SO₂和 CO₂选择性的不同分压下的值分别为 129 和 513,因此此类复合吸附剂在分离 SO₂和 CO₂的具有很大的应用前景。通过红外谱图表明复合吸附剂吸附 SO₂是氮化硼与离子液体协同作用的结果。穿透实验和循环实验证明了此类复合吸附剂的稳定性和循环性能优良,进一步说明了此类复合吸附剂在工业废气中的脱除 SO₂具有潜在的应用前景。

结论与展望

一、 结论

SO₂的脱除是工业废气处理的重大问题，开发低成本、绿色可持续的材料用于二氧化硫的脱除具有很大的应用前景。本文从解决离子液体吸收 SO₂ 后粘度增大以及 SO₂ 和 CO₂ 选择性分离的问题，找到合理的方法策略，并解释了机理。

首先，本工作通过简单的酸碱中和的合成方法制备出了三种季铵阳离子的硫酸氢根离子盐 [N₂₂₂₂][HSO₄], [N₄₄₄₄][HSO₄], N₆₆₆₆][HSO₄], 这三种离子盐在常温常压下为白色固体。而其中[N₄₄₄₄][HSO₄]和[N₆₆₆₆][HSO₄]离子盐在吸收 SO₂ 过程中出现了“固-液”相变现象，使得这 2 种简单的离子盐能够对 SO₂ 进行有效捕集。通过红外光谱、核磁氢谱以及 DFT 模拟计算探究了此类离子盐对 SO₂ 的捕集的机理，并且使用循环性能好。此外，这三种离子盐对二氧化碳的吸收量极低，因此，这三种离子盐在分离 SO₂ 和 CO₂ 应用中有着独特的优势。

然后，本工作通过简单的浸渍方法将离子液体浸渍在氮化硼上，通过调控离子液体的量，得到了一系列固体复合吸附剂 x[TEMDA][DES]@BN。研究表明，本工作合成的氮化硼上离子液体的最大负载量约为 1.5[TEMDA][DES]@BN。通过一系列表征手段证明离子液体成功浸渍在 BN 上，并且 BN 的结构未被破坏。在吸附二氧化硫的实验中，SO₂ 的吸附容量随离子液体的浸渍量的增加而升高，并且在离子液体的负载量达到最大值后 SO₂ 的吸附容量也达到最值。在低压吸附实验中，本实验合成的复合吸附剂吸附效果良好，并且在 SO₂ 和 CO₂ 选择性的不同分压下的值分别为 129, 513，因此此类复合吸附剂在分离 SO₂ 和 CO₂ 的具有很大的应用前景。通过红外谱图表明复合吸附剂吸附 SO₂ 是氮化硼与离子液体协同作用的结果。穿透实验和循环实验证明了此类复合吸附剂的稳定性和循环性能优良，进一步说明了此类复合吸附剂在工业废气中的脱除 SO₂ 具有潜在的应用前景。

二、 展望

在二氧化硫的脱除的领域虽然本工作有一定的贡献，但是结合目前众多课题组以及本课题组在研究过程中发现的问题，本文还有许多问题需要深入研究。作

者主要包括以下几个问题：

(1) 实验结果表明 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ ， $\text{N}_{6666}[\text{HSO}_4]$ 这两种离子盐在捕集二氧化硫过程中的“固-液”相变机制能否通过更加先进的技术进行压力的量化，从而可以用作二氧化硫的指示剂应用于其他领域检测二氧化硫的浓度。

(2) 实验结果表明 $[\text{N}_{4444}][\text{HSO}_4]$ ， $\text{N}_{6666}[\text{HSO}_4]$ 这两种离子盐在低压下对二氧化硫的捕集量不高，能否利用本实验的合成策略合成其他类似的离子盐来提高低压下的二氧化硫的捕集量。

(3) 虽然本文制备的固体复合吸附剂在低压下对二氧化硫的吸附量较高以及有很高的 SO_2 和 CO_2 的分离选择性，但是常压下的吸附量不太高，是否可以 对氮化硼进一步修饰来提高常压下的吸附量。

参考文献

- [1] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in china's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. Atmos Chem Phys, 2018, 18(19): 14095-14111.
- [2] 生态环境公报[J]. 中华人民共和国生态与环境部, 2018.
- [3] 陈欢哲, 何海霞, 万亚萌等. 燃煤烟气脱硫技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2019, 51(05): 6-11.
- [4] 靳晓悦, 刘雅举. 湿法烟气脱硫技术综述[J]. 当代化工研究, 2017, 35(06): 5-6.
- [5] 杨忠凯, 王敬臣, 武宁等. 燃煤烟气脱硫技术综述[J]. 河南化工, 2019, 36(03): 3-6.
- [6] 运明雅, 辛清萍, 张玉忠. 烟气脱硫技术的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(07): 68-71.
- [7] 赵龙彬. 燃煤烟气石灰石-石膏湿法脱硫影响因素研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2017, 33(04): 423-425.
- [8] 王岩, 孙伟, 许鹏. 火电厂石灰石—石膏湿法脱硫特点及效率的影响因素[J]. 东北电力技术, 2011, 32(08): 48-52.
- [9] 毛国群. 降低氨法脱硫气溶胶的研究与探索[J]. 石化技术, 2019, 26(09): 367-368.
- [10] 付志浩, 徐佳欢, 汪丹等. 烟道气氨法脱硫液对 Q235 碳钢腐蚀研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(05): 521-525.
- [11] 梁建华, 罗明聪. 氧化镁法与石灰石-石膏法脱硫技术方案比较[J]. 科技创新与应用, 2014, 32(23): 89-90.
- [12] 赵良庆, 潘利祥, 史利芳等. 镁法烟气脱硫副产物生产硫酸镁工艺研究[J]. 环境工程, 2014, 32(02): 91-94.
- [13] 程立国, 武岩鹏, 周铁柱. “钠钙双碱法”脱硫技术探析[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(04): 16-20.
- [14] 马岸奇, 裘雨晓, 雷建章. 钠钙双碱法烟气脱硫技术治理方法浅析[J]. 砖瓦, 2017, (08): 23-27.
- [15] 高亮明. 烟气海水脱硫应用及改进分析[J]. 节能与环保, 2019, (09):

54-55.

- [16] 张清凤, 陈晓平, 余帆. 海水脱硫技术在船舶废气处理上的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(01): 277-284.
- [17] Walden P J B A I S. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. Bull Acad Imper Sci, 1914, 1800.
- [18] Sanchez L G, Espel J R, Onink F, et al. Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids[J]. J Chem Eng Data, 2009, 54(10): 2803-2812.
- [19] Sowmiah S, Srinivasadesikan V, Tseng M-C, et al. On the chemical stabilities of ionic liquids[J]. Molecules, 2009, 14(9): 3780-3813.
- [20] Tariq M, Forte P A S, Gomes M F C, et al. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion[J]. J Chem Thermodyn, 2009, 41(6): 790-798.
- [21] Aparicio S, Atilhan M, Karadas F. Thermophysical properties of pure ionic liquids: Review of present situation[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(20): 9580-9595.
- [22] Gurkan B, Goodrich B F, Mindrup E M, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture[J]. J Phys Chem L, 2010, 1(24): 3494-3499.
- [23] Hayes R, Warr G G, Atkin R. At the interface: solvation and designing ionic liquids[J]. PCCP, 2010, 12(8): 1709-1723.
- [24] Ab Rani M A, Brant A, Crowhurst L, et al. Understanding the polarity of ionic liquids[J]. PCCP, 2011, 13(37): 16831-16840.
- [25] Castner E W, Margulis C J, Maroncelli M, et al., Ionic liquids: Structure and photochemical reactions[J]. Annul Rev Phys Chem, 2011, 62: 85-105.
- [26] Tariq M, Freire M G, Saramago B, et al. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 829-868.
- [27] Maton C, De N, Stevens C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(13): 5963-5977.
- [28] Dai C, Zhang J, Huang C, et al. Ionic liquids in selective oxidation: catalysts and solvents[J]. Chem Rev, 2017, 117(10): 6929-6983.
- [29] Tan S, MacFarlane D, Upfal J, et al. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid[J]. Green Chem, 2009, 11(3): 339-345.
- [30] Poole C, Poole S. Extraction of organic compounds with room temperature

- ionic liquids[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2268-2286.
- [31] Wishart J F. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(9): 956-961.
- [32] MacFarlane D R, Tachikawa N, Forsyth M, et al. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 232-250.
- [33] MacFarlane D R, Forsyth M, Howlett P C, et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(2): 15005-15020.
- [34] Opallo M, Lesniewski A. A review on electrodes modified with ionic liquids[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 656(1-2): 2-16.
- [35] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 373(1-2): 1-56.
- [36] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chem*, 2011, 13(10): 2619-2637.
- [37] Bara J E, Gabriel C J, Carlisle T K, et al. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes[J]. *Chem Eng J*, 2009, 147(1): 43-50.
- [38] Lei Z, Dai C, Chen B. Gas solubility in ionic liquids[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(2): 1289-1326.
- [39] Berthod A, Ruiz-Angel M J, Carda-Broch S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1559: 2-16.
- [40] Wu W, Han B, Gao H, et al. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(18): 2415-2417.
- [41] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(31): 15059-15062.
- [42] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, et al. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2006, (38): 4027-4029.
- [43] Jiang Y, Zhou Z, Jiao Z, et al. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(19): 5058-5061.
- [44] Lee K, Kim C, Kim H, et al. Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(7): 1937-1940.
- [45] 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]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(31): 11916-11919.

- [46] Cui G, Lin W, Ding F, et al. Highly efficient SO₂ capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions[J]. *Green Chem*, 2014, 16(3): 1211-1216.
- [47] Cui G, Zhang F, Zhou X, et al. Acylamido-based anion-functionalized ionic liquids for efficient SO₂ capture through multiple-site interactions[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(9): 2264-2270.
- [48] Zhang Q, Vigier K D O, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [49] Hunt P A, Ashworth C R, Matthews R P. Hydrogen bonding in ionic liquids[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(5): 1257-1288.
- [50] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chem Commun*, 2003, (1): 70-71.
- [51] Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon M C. Low-transition-temperature mixtures: A new generation of designer solvents[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52(11): 3074-3085.
- [52] Liu P, Hao J-W, Mo L-P, et al. Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(60): 48675-48704.
- [53] Alonso D A, Baeza A, Chinchilla R, et al. Deep eutectic solvents: the organic reaction medium of the century[J]. *Eur J Org Chem*, 2016, 2016(4): 612-632.
- [54] Dai Y, Witkamp G-J, Verpoorte R, et al. Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *carthamus tinctorius*[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(13): 6272-6278.
- [55] Li C, Li D, Zou S, et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chem*, 2013, 15(10): 2793-2799.
- [56] Tang B, Zhang H, Row K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples[J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(6): 1053-1064.
- [57] Duan L, Dou L-L, Guo L, et al. Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(4): 2405-2411.
- [58] Garcia A, Rodriguez-Juan E, Rodriguez-Gutierrez G, et al. Extraction of phenolic compounds from virgin olive oil by deep eutectic solvents [J]. *Food Chem*, 2016, 197: 554-561.
- [59] Carriazo D, Concepcion Serrano M, Concepcion Gutierrez M, et al.

Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(14): 4996-5014.

[60] Durand E, Lecomte J, Villeneuve P. Deep eutectic solvents: synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(4): 379-385.

[61] Wagle D V, Zhao H, Baker G A. Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials[J]. *Acc Chem Res*, 2014, 47(8): 2299-2308.

[62] Dai Y, van Spronsen J, Witkamp G-J, et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 766: 61-68.

[63] Abo-Hamad A, Hayyan M, AlSaadi M A, et al. Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology[J]. *Chem Eng J*, 2015, 273: 551-567.

[64] Li X, Hou M, Han B, et al. Solubility of CO₂ in a choline chloride plus urea eutectic mixture[J]. *J Chem Eng Data*, 2008, 53(2): 548-550.

[65] Li H, Chang Y, Zhu W, et al. Theoretical evidence of charge transfer interaction between SO₂ and deep eutectic solvents formed by choline chloride and glycerol[J]. *PCCP*, 2015, 17(43): 28729-28742.

[66] Liu F, Chen W, Mi J, et al. Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H₂S, CO₂ and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures[J]. *AIChE J*, 2019, 65(5): 16574-16484.

[67] Zhong F, Peng H, Tao D, et al. Phenol-based ternary deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of NH₃[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(3): 3258-3266.

[68] Liu B, Wei F, Zhao J, et al. Characterization of amide-thiocyanates eutectic ionic liquids and their application in SO₂ absorption[J]. *Rsc Adv*, 2013, 3(7): 2470-2476.

[69] Liu B, Zhao J, Wei F. Characterization of caprolactam based eutectic ionic liquids and their application in SO₂ absorption[J]. *J Mol Liq*, 2013, 180: 19-25.

[70] Yang D, Hou M, Ning H, et al. Efficient SO₂ absorption by renewable choline chloride-glycerol deep eutectic solvents[J]. *Green Chem*, 2013, 15(8): 2261-2265.

[71] Deng D, Han G, Jiang Y. Investigation of a deep eutectic solvent formed by levulinic acid with quaternary ammonium salt as an efficient SO₂ absorbent[J]. *New J Chem*, 2015, 39(10): 8158-8164.

[72] Deng D S, Liu X B, Gao B. Physicochemical properties and investigation ofazole-based deep eutectic solvents as efficient and reversible SO₂ absorbents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(46): 13850-13856.

- [73] Yang D Z, Han Y L, Qi H B, et al. Efficient absorption of SO₂ by deep eutectic solvents[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(8): 6382-6386.
- [74] Zhao T, Liang J, Zhang Y, et al. Unexpectedly efficient SO₂ capture and conversion to sulfur in novel imidazole-based deep eutectic solvents[J]. Chem Commun, 2018, 54(65): 8964-8967.
- [75] Jiang B, Zhang H, Zhang L, et al. Novel deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of SO₂ by preorganization strategy[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(9): 8347-8357.
- [76] Velev O, Jede T, Lobo R, et al. Porous silica via colloidal crystallization[J]. Nature, 1997, 389(6650): 447-448.
- [77] Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids[J]. Science, 1998, 281(5376): 538-540.
- [78] Wales D J, Grand J, Ting V P, et al. Gas sensing using porous materials for automotive applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(13): 4290-4321.
- [79] Sun M, Huang S, Chen L, et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(12): 3479-3563.
- [80] Perego C, Millini R. Porous materials in catalysis: Challenges for mesoporous materials[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(9): 3956-3976.
- [81] Li M, Xu F, Li H, et al. Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(11): 3670-3693.
- [82] Chen Y, Zhang R, Jiao L, et al. Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis[J]. Coord Chem Rev, 2018, 362: 1-23.
- [83] Yu Y, Gu L, Zhu C, et al. Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(44): 15984-15985.
- [84] Chen L, Zhang X, Liang H, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7092-7102.
- [85] Luo W, Hu X, Sun Y, et al. Electrospun porous ZnO nanotubes as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2012, 22(18): 8916-8921.

- [86] Wang H, Wu Z, Meng F, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(1): 56-60.
- [87] Li Y, Fu Z, Su B. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(22): 4634-4667.
- [88] Bae Y, Snurr R. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(49): 11586-11596.
- [89] Wilmer C, Farha O, Bae Y, et al. Structure-property relationships of porous materials for carbon dioxide separation and capture[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(12): 9849-9856.
- [90] Nugent P, Belmabkhout Y, Burd S, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation[J]. *Nature*, 2013, 495(7439): 80-84.
- [91] Cui X, Chen K, Xing H, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 141-144.
- [92] Deng H, Yi H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites[J]. *Chem Eng J*, 2012, 188: 77-85.
- [93] Tan K, Canepa P, Gong Q, et al. Mechanism of preferential adsorption of SO₂ into two microporous paddle wheel frameworks M(bdc)(ted)_{0.5}[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(23): 4653-4662.
- [94] Savage M, Cheng Y, Easun T L, et al. Selective adsorption of sulfur dioxide in a robust metal-organic framework material[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8705-8711.
- [95] Yi H, Wang Z, Liu H, et al. Adsorption of SO₂, NO, and CO₂ on activated carbons: Equilibrium and thermodynamics[J]. *J Chem Eng Data*, 2014, 59(5): 1556-1563.
- [96] Cui X, Yang Q, Yang L, et al. Ultrahigh and selective SO₂ uptake in inorganic anion-pillared hybrid porous materials[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(28): 1606929-1606938.
- [97] Xia L, Cui Q, Suo X, et al. Efficient, selective, and reversible SO₂ capture with highly crosslinked ionic microgels via a selective swelling mechanism[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(13): 1704292-1704302.
- [98] Tang S, Baker G A, Zhao H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific

ionic liquids: Attractive properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(10): 4030-4066.

[99] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, et al. Natural deep eutectic solvents - solvents for the 21st century[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(5): 1063-1071.

[100] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep eutectic solvents and their applications[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(21): 11060-11082.

[101] Wu W, Han B, Gao H, et al. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(18): 2415-2417.

[102] Yang D, Hou M, Ning H, et al. Reversible capture of SO₂ through functionalized ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(7): 1191-1195.

[103] Yuan X L, Zhang S J, Lu X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂ [J]. *J Chem Eng Data*, 2007, 52(2): 596-599.

[104] Wang J, Zeng S, Bai L, et al. Novel ether-functionalized pyridinium chloride ionic liquids for efficient SO₂ capture[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(43): 16832-16839.

[105] Zeng S, Gao H, Zhang X, et al. Efficient and reversible capture of SO₂ by pyridinium-based ionic liquids[J]. *Chem Eng J*, 2014, 251: 248-256.

[106] Zeng S, He H, Gao H, et al. Improving SO₂ capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(4): 2470-2478.

[107] Cui G, Zheng J, Luo X, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂ capture[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52(40): 10620-10624.

[108] 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[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(20): 2633-2635.

[109] 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[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(48): 18568-18574.

[110] Chen F, Huang K, Zhou Y, et al. Multi-molar absorption of CO₂ by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55(25): 7166-7170.

[111] Tao D, Chen F, Tian Z, et al. Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion-functionalized ionic liquids through c-site interactions[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56(24): 6843-6847.

[112] Liu Y, Tian Z, Qu F, et al. Tuning ion-pair interaction in cuprous-based protic

- ionic liquids for significantly improved CO capture[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(13): 11894-11900.
- [113] Sun S, Niu Y, Xu Q, et al. Efficient SO₂ absorptions by four kinds of deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(33): 8019-8024.
- [114] Devarahan V, Shurvell H.F. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of crystalline potassium pyrosulfite K₂S₂O₅[J]. Spectrochimica Acta, 33: 1041-1047.
- [115] Lee H J, Lee K I, Kim M, et al. Diamine-anchored polystyrene resins for reversible SO₂ adsorption[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(4): 2012-2019.
- [116] Huang K, Wu Y, Hu X. Effect of alkalinity on absorption capacity and selectivity of SO₂ and H₂S over CO₂: Substituted benzoate-based ionic liquids as the study platform[J]. Chem Eng J, 2016, 297: 265-276.
- [117] Cui G, Liu J, Lyu S, et al. Efficient and reversible SO₂ absorption by environmentally friendly task-specific deep eutectic solvents of PPZBr + Gly[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(16): 14236-14246.
- [118] Yang S, Sun J, Ramirez-Cuesta A J, et al. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host[J]. Nat Chem, 2012, 4(11): 887-894.
- [119] Liu L, Park J, Siegel D A, et al. Heteroepitaxial growth of two-dimensional hexagonal boron nitride templated by graphene edges[J]. Science, 2014, 343(6167): 163-167.
- [120] Wu P, Zhu W, Chao Y, et al. A template-free solvent-mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization[J]. Chem Commun, 2016, 52(1): 144-147.
- [121] Wu P, Dai B, Chao Y, et al. Graphene-like boron nitride anchored brønsted acid ionic liquids as metal-free catalyst for advanced oxidation process[J]. Mol Catal, 2017, 436: 53-59.
- [122] Zhao W, Zhao Q, Zhang Z, et al. Liquid-solid phase-change absorption of acidic gas by polyamine in nonaqueous organic solvent[J]. Fuel, 2017, 209: 69-75.
- [123] Wang Y, Zhao W, Chai M, et al. Phase-change absorption of SO₂ by imidazole in organic solvents and conversion of the absorption product in the presence of water and oxygen[J]. Energ Fuel, 2017, 31(12): 13999-14006.
- [124] Zhang Y, Zhang P, Yu W, et al. Highly selective and reversible sulfur dioxide adsorption on a microporous metal-organic framework via polar sites[J]. ACS Appl

Mater Inter, 2019, 11(11): 10680-10688.

[125] Carter J H, Han X, Moreau F Y, et al. Exceptional adsorption and binding of sulfur dioxide in a robust zirconium-based metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(46): 15564-15567.

研究成果

1. **Wu Xian-Lu**, Li Zhang-Min*, TAO Duan-Jian*. Physicochemical Properties and Basicity of Carbanion-Functionalized Ionic Liquids. Journal of Molecular Liquids. (accept, SCI 二区)
2. Tao Duan-Jian, **Wu Xian-Lu**. Hydrogen sulfate ion salt self-phase change for SO₂ capture. (in preparation)
3. 陶端健*, 赵鑫, 周言, 曹志军, **吴先路**. 一种热解低共熔溶剂制备负载型纳米钴催化剂的方法及应用, CN107952462A.

致谢

日月如梭，时光飞逝，转眼间硕士生涯已经接近尾声。此刻回顾三年的硕士生活，感慨万千。三年的磨砺让我学到了很多知识，明白许多的道理。

本论文是在导师陶端健教授的指导下完成的，在这三年的学习中，陶老师以严谨的学术精神以及求真务实的科研态度，在课题研究、理论指导以及文献写作方面给予我极大的帮助。陶老师教会我对学习、工作的态度，拓宽了我的知识面与眼界，是段值得牢记的经历。

感谢化学化工学院分析测试中心提供的测试平台以及老师们的专业技术，他们在我科研的道路上提供了巨大帮助。

感谢三年来课题组给予我帮助的同门以及师兄师姐和师弟师妹们，感谢你们给我学习上的指点与帮助以及生活上的帮助，这三年因为你们而精彩。在此，特别感谢曲峰、安学聪、龚文强、冷杰几位同门以及师弟在学习与生活上的帮助与照顾。

特别感谢我的父母及家人，在我人生重要的节点给我最大的支持与帮助，你们的期许与希望让我坚强，你们的爱护让我无所畏惧。感谢女友三年来的谅解与照顾，因为有你，给了我持续奋斗的动力。

最后，感谢一路走来遇见到的善良的人们，愿你们人生的道路越走越顺，愿你们能够实现自己的人生目标。

吴先路

2020年6月于江西师范大学