

分类号: \_\_\_\_\_

密级: 无

学校代码: 10414

学号: 402017010591



江西师范大学

# 硕士研究生学位论文

离子材料的制备与选择性捕集 CO 和  
SO<sub>2</sub> 研究

Study on preparation of ionic materials and selective  
capture of CO and SO<sub>2</sub>

安学聪

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

学科专业: 物理化学

研究方向: 离子材料

二〇二〇年五月



## 摘 要

近年来，工业废气中排放的 CO、SO<sub>2</sub> 等有害气体对人类健康和环境造成极大威胁。在另一方面，CO、SO<sub>2</sub> 又是较好的基础原料气体，可用于合成多种高附加值的羰基化学品和硫化学品。目前，CO 和 SO<sub>2</sub> 的选择性捕集，以及吸收速率仍是亟待解决的科学问题。因此，为解决上述问题，本论文根据 CO 和 SO<sub>2</sub> 的气体特性而设计合成了不同离子材料用于 CO 和 SO<sub>2</sub> 的捕集。主要研究内容如下：

首先，合成了醋酸亚铜质子型离子液体 ([EimH][OAc]-0.6CuOAc)，在 293 K，1 bar 下，用于对 CO 进行吸收，吸收量能够达到 0.42 mol CO/mol Cu<sup>+</sup>，且平衡时间仅为 10 min。更重要的是，CO/N<sub>2</sub>，CO/H<sub>2</sub> 的理想选择性分别能够达到 967 和 93，这对于在工业废气中选择性分离 CO 具有重要意义。随后，通过了红外光谱和理论计算研究表明，该气体吸收过程同时包含物理吸收和化学吸收行为，且以化学吸收为主，通过结合生成 Cu(CO)<sup>+</sup> 的方式进行吸收。此外，该离子液体具有良好的循环稳定性能。

其次，设计了一种中空纳米管超交联离子聚合物 (HNIP)，该聚合物可对烟气中的 SO<sub>2</sub> 进行快速且高效地吸附。其中，HNIP-TBMB-1 在 298 K 和 1 bar 压力下具有非常高的 SO<sub>2</sub> 吸附容量 (7.2 mmol g<sup>-1</sup>) 和良好的 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3186) 和 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (91) 分离选择性。此外，HNIP-TBMB-1 还显示出极快的 SO<sub>2</sub> 吸附速率，1.75 分钟即可达到吸附平衡，且 Fick 扩散模型的扩散时间常数为 0.25 min<sup>-1</sup>。穿透实验进一步表明 HNIP-TBMB-1 在去除模拟烟气中 (3000 ppm) SO<sub>2</sub> 方面性能优异。而且，HNIP-TBMB-1 在吸附-解吸循环中显示出良好的可逆性，重复使用 12 次后吸附容量未见明显降低。本工作表明，设计具有中空纳米管特殊结构的 HNIP 材料可以实现快速，选择性和可逆的 SO<sub>2</sub> 捕集。

**关键字：**离子液体；中空材料；气体捕集；选择性分离；可逆吸附

---

## Abstract

In recent years, harmful gases (such as CO and SO<sub>2</sub>) emitted from industrial waste gas pose a great threat to human health and environment. On the other hand, CO and SO<sub>2</sub> are favorable basic raw gas, which can be used to synthesize all kinds of value-added chemicals. At present, the selective capture of CO and SO<sub>2</sub>, and the absorption rate are still scientific issues that need to be solved urgently. Therefore, in order to solve the above problems, this paper designed and synthesized different ionic materials for the capture of CO and SO<sub>2</sub> according to the gas characteristics of CO and SO<sub>2</sub>. The main research contents are as follows:

Firstly, a cuprous acetate proton-type ILs ([EimH][OAc]-0.6CuOAc) was synthesized, it shows efficient and selective for absorbing CO at 293.2 K and 1 bar, the absorption capacity of CO is 0.42 mol CO per mol Cu<sup>+</sup> and the equilibrium time was only 10 min. More importantly, the ideal selectivity of CO/N<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> is 967 and 93 respectively, which is of great significance for the selective separation of CO in industrial waste gas. Then, the infrared spectra and theoretical calculations show that the gas absorption process coexists with physical and chemical absorption behaviors, and the chemical absorption is the main part to absorption by combining the formation of Cu(CO)<sup>+</sup>. In addition, the ionic liquid shows good recyclability.

Secondly, a hypercrosslinked hollow nanotube ionic polymers (HNIPs) was designed, which shows extremely fast and highly efficient for SO<sub>2</sub> absorbed from flue gas. The HNIP-TBMB-1 exhibited very high SO<sub>2</sub> absorption capacity (7.2 mmol g<sup>-1</sup>) and outstanding SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3186) and SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (91) separation selectivity at 298 K and 1 bar. Additionally, HNIP-TBMB-1 also shows unprecedented SO<sub>2</sub> adsorption rate, can reach the equilibrium time to 1.75 min, as well as the diffusion time constant was estimated to be 0.25 min<sup>-1</sup> correlated by Fick's diffusion model. Dynamic breakthrough experiments further demonstrated the excellent performance of HNIP-TBMB-1 in removing 3000 ppm SO<sub>2</sub> in actual flue gas. Furthermore, HNIP-TBMB-1 showed good reversibility in adsorption-desorption cycles. The present work demonstrates that designing a HNIP material that has the special architectural feature of hollow nanotubes with inner-channels, can be an effective strategy for realizing ultrafast, selective, and reversible SO<sub>2</sub> capture.

**Keywords:** Ionic liquids; Hollow material; Gas capture; Selective separation;  
Reversible adsorption

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 工业废气简介.....	1
1.3 CO 的捕集.....	2
1.3.1 铜氨溶液法.....	3
1.3.2 深冷分离法.....	3
1.3.3 Cosorb 法 .....	3
1.3.4 变压吸附法.....	4
1.3.5 固体吸附法.....	4
1.3.6 离子液体吸收 CO .....	4
1.4 SO <sub>2</sub> 的捕集 .....	5
1.4.1 石灰石-石膏法 .....	6
1.4.2 氨法脱硫.....	6
1.4.3 离子液体吸收法.....	7
1.4.4 固体多孔有机材料吸附法.....	8
1.5 离子材料概述.....	9
1.5.1 超交联离子聚合物.....	9
1.6 研究目的、意义和主要内容.....	10
第 2 章 醋酸亚铜质子型离子液体高效捕获 CO 及选择性分离 CO/N <sub>2</sub> .....	12
2.1 引言.....	12
2.2 实验部分.....	13
2.2.1 实验试剂和仪器.....	13
2.2.2 醋酸亚铜质子型 ILs 的制备及表征 .....	13
2.2.3 醋酸亚铜质子型 ILs 的气体捕集研究与检测 .....	14
2.3 实验结果与讨论.....	15
2.3.1 醋酸亚铜质子型 ILs 物理性质的研究 .....	15
2.3.2 醋酸亚铜质子型 ILs 的 CO 吸收性能研究.....	17
2.3.3 CO 的吸收热力学研究.....	20
2.3.4 CO 的吸收机理研究.....	25
2.3.5 醋酸亚铜质子型 ILs 的循环性能评估 .....	28
2.4 本章小结.....	29
第 3 章 中空纳米管状超交联离子材料的制备及快速高选择性吸附 SO <sub>2</sub> 研究...31	
3.1 引言.....	31
3.2 实验部分.....	32
3.2.1 实验试剂和仪器.....	32
3.2.2 离子材料的制备.....	32
3.2.3 离子材料的表征.....	33

3.2.4 超交联离子聚合物吸附 SO <sub>2</sub> .....	34
3.2.5 穿透曲线测试.....	34
3.2.6 HNIP-TBMB-1 催化合成环亚硫酸盐 .....	35
3.3 实验结果与讨论.....	35
3.3.1 离子材料的合成与表征.....	35
3.3.2 HNIPs 材料的 SO <sub>2</sub> 吸附性能.....	39
3.3.3 SO <sub>2</sub> 吸附速率及扩散模型 .....	41
3.3.4 穿透曲线性能测试.....	42
3.3.5 HNIP-TBMB-1 循环性能研究 .....	43
3.3.6 SO <sub>2</sub> 的转化 .....	43
3.4 本章小结.....	44
结论与展望 .....	46
参考文献 .....	47
个人简历 .....	58
在读期间公开发表论文（著）及科研情况 .....	59
致 谢.....	60





# 第 1 章 绪 论

## 1.1 引言

随着我国工业生产的蓬勃发展,化石燃料的燃烧所产生的废气中存在大量的有毒有害物质,对自然环境造成了不可逆转的影响。虽然,自然界具有自我调节和恢复功能,可一旦污染物过度排放,则会打破其原有的平衡,使环境遭到严重的破坏。如 SO<sub>2</sub> 的过度排放,会形成酸雨,从而对土壤,植物以及建筑物都会造成不利影响。CO 是城市的环境污染物占比较高的污染物,高浓度的 CO,会影响人体的神经系统以及心脏功能,对人类身体健康造成严重威胁<sup>[1]</sup>。工业废气中大量存在 CO, SO<sub>2</sub> 等气体,所带来的环境问题已经引起了全球界的关注。我国很早就颁布了《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》,规定了工业废气中各种气体的排放指标<sup>[2]</sup>。与此同时,二氧化硫的捕集与利用(SCU)和碳捕集与封存(CCS)也受到了广泛的关注。所以,如何从工业废气中高效选择性分离出 CO 和 SO<sub>2</sub> 是当今时代研究的热点课题之一。

## 1.2 工业废气简介

工业废气排放的污染物分为两大类,一是颗粒性废气,如烟尘及生产性粉尘;二是气态性废气,如 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, CO 等<sup>[2]</sup>。

碳的不完全燃烧会产生有毒气体 CO。不同的工业废气中,如黄磷炉气,电石炉气,水煤气,炼钢炉废气等都含有一定量的 CO。我国工业生产产生的废气中 CO 含量丰富。1983 年,仅全国的重点钢铁企业高炉气里的 CO 含量便达到了 1720 万吨(137.6 亿立方米)。天津炭黑厂,排放废气达到 8400 m<sup>3</sup>/h, CO 占比 14%, CO 年排放量多达 5 万吨。而四川什邡县的黄磷厂,年排放的 CO 约 0.7 万吨。众所周知,CO 是有毒气体,因此,为了人体健康和保护环境,我国出台了 CO 排放相关规定,《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—79) 规定<sup>[3]</sup>: 车间空气中 CO 的最高浓度为 30 mg/m<sup>3</sup> (若短时间作业可放宽执行标准); 居住区 CO 最高浓度 3.00 (一次)和 1.00 (日平均) 30 mg/m<sup>3</sup>。由表 1-1 可得: 在下列几种工业尾气中,均以混合气体的形式排出,其中,CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO 含量相对较高,因此,若想从混合气中分离提纯 CO,则需要将其余几种气体分离。在几种气体中,仅 CO<sub>2</sub> 为酸性气体,因此能够通过碱性试剂较容易将其除去。而 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 均属于中性气体,且相对分子质量较小,尤其是 N<sub>2</sub>,与 CO 的相对分子量相近,从而更难分离。所以,目前工业上分离 CO 时,CO/H<sub>2</sub> 和 CO/N<sub>2</sub> 的选择性问题是亟

待解决的。

表 1-1 我国几种主要工业尾气中与 CO 有关的数据

	高炉气	转炉气	黄磷炉气	电石炉气	炭黑炉气	乙炔尾气
CO (%)	26.9	60	89	75	15	27.2
H <sub>2</sub> (%)	2.3	3	6	16.8	13	61.7
CO <sub>2</sub> (%)	13.4	18	—	2.1	5	3.2
CH <sub>4</sub> (%)	0.4	—	2	1.9	1	4.9
N <sub>2</sub> (%)	56.9	18.9	2.8	3	66	1.78
O <sub>2</sub> (%)	—	0.1	0.2	<1	—	0.1
热值 (千卡/标米 <sup>3</sup> )	850	2050		3000	800	3000
尾气量 (标米 <sup>3</sup> /吨产品)	2330	80	3000	400		10078
CO 量 (吨/吨产品)	0.78	0.06	3.34	0.34	2.39	3.42
CO 总量 (万吨)	3510	270	45.6	65.7	59.8	15.4

虽然目前在大力开发新能源,但是传统的石油燃料仍占主要能源地位。多数企业依旧是以煤燃烧为主,如炼化厂和火力发电厂,并且这一形式仍会持续一些年。众所周知,烟气中排放的 SO<sub>2</sub> 与雨水会发生化学反应生成亚硫酸,亚硫酸在空气中可氧化成硫酸,硫酸具有很强的腐蚀性,对建筑设备,湖泊,土壤等都会造成损害。除此以外,SO<sub>2</sub> 气体,具有很强的刺激性,长期吸入容易引起慢性支气管炎,损伤心血管等器官。我国的二氧化硫排放量已经位居世界首位,为此,我国有关部门颁布了多项规章制度进行有效监管有关污染物排放。如《火电厂大气污染物排放标准》,《钢铁工业大气污染物排放标准》和《石油炼制工业污染物排放标准》等<sup>[4, 5]</sup>,均对污染物的排放制定了严格的标准。为了使各企业能够达到排污标准,那么高效的气体吸附剂的研究是势在必行。根据相关文献报道,实际的工业烟气中含有大量的 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合物,也存在一定量的 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等。同分离 CO 气体一致,要在混合气中分离得到 SO<sub>2</sub>,则需要较好的 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性。由于 SO<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 都是酸性气体,且固体吸附剂均对 N<sub>2</sub> 有一定的物理吸附作用,因此,设计合理的吸附剂至关重要。

### 1.3 CO 的捕集

随着 C1 化学在化工领域的快速发展,CO 作为一种重要的资源被广泛应用于制备甲酸、乙酸、草酸酯、碳酸二甲酯、酸酐等多种化工产品<sup>[6, 7]</sup>。此外,不同的工业烟气,包括炭黑尾气、碳化硅炉气、黄磷尾气、焦炉气、高炉气等,有大量的副产品 CO 排放<sup>[8-10]</sup>。从工业烟气中,得到的是 CO 与 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和水

蒸气的混合物<sup>[11]</sup>。此外，在工业上，微量的 CO 便会毒害质子交换膜燃料电池等贵金属催化剂，因此 CO 含量被限制在 0.2 ppm 以下，以保护铂电催化剂<sup>[12]</sup>。综上所述，从气体混合物中分离和纯化 CO 具有重要的工业意义和环境意义。

### 1.3.1 铜氨溶液法

铜氨溶液法俗称铜洗，其原理主要是利用亚铜离子和含 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 HCOOH 的氨水溶液为吸收液，与含有 CO 的混合气接触。其吸收机理如下：



图 1-1 铜氨溶液法吸收 CO 的机理

该反应可逆，当对体系加热的时候，平衡逆向移动，释放出 CO。虽然此法技术已经很成熟，但是在投入工业应用时仍存在不足，如该溶液中的 Cu<sup>+</sup>不稳定；这种吸收剂对 CO<sub>2</sub> 也有一定作用，导致 CO 分离选择性不好；在操作过程中，难免会混入 NH<sub>3</sub>，则回收的 CO 不纯；建筑设备费用高等。

### 1.3.2 深冷分离法

深冷分离法又称作低温精馏法，是一种物理分离方法。把气体压缩、冷却后，利用各气体沸点差异进行精馏，使不同气体得到分离。此方法常用于合成气中分离 CO。但是也存在一定的不足：混合气中的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等在低温下固化，从而引起管道堵塞；N<sub>2</sub> 和 CO 沸点相近，难分离；投资成本高等<sup>[3]</sup>。

### 1.3.3 Cosorb 法

Cosorb 法<sup>[13, 14]</sup>是七十年代初美国的 Tenneco 化学公司提出的，其优点是该吸收液对混合气中除 CO 外的气体几乎没有作用，而对 CO 有定量吸收作用，因此，采用这种方法，能够得到高纯度的 CO<sup>[15]</sup>。Cosorb 法能够有效吸收 CO，关键在于 Cosorb 吸收剂，使用四氯化亚铜甲苯络合物作为吸收液<sup>[16, 17]</sup>，其中 Cu(I) 是活性组分。虽然 Cosorb 法已经工业化，并且能够高效率分离出高纯度的 CO，但是该工艺和上述两种方法存在相似的缺点，吸收剂不稳定并且设备腐蚀严重。其吸收机理如下：

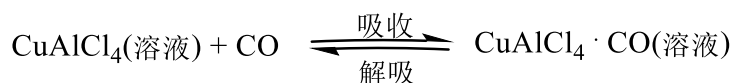


图 1-2 Cosorb 法吸收 CO 的机理

### 1.3.4 变压吸附法

变压吸附 (PSA) [18-20]是在 1960 年由 Skarstrom 提出。PSA 法是在加压下吸附,减压下解吸的循环过程。变压吸附操作由于吸附剂的热导率较小,吸附热和解吸热所引起的吸附剂床层温度变化不大,故 PSA 过程可近似看作是一种等温过程。PSA 气体分离过程就是利用各种吸附剂对不同气体吸附和解吸能力的差异,并经多次的吸附解吸循环处理而将气体各组份分离开来的过程[19]。

### 1.3.5 固体吸附法

固体吸附剂主要利用一价铜离子对 CO 的络合作用对其进行吸附,最常见的手段就是将一价铜盐负载在载体上制备吸附剂,如典型的有: Cu(I)-沸石吸附剂 [21]、Cu(I)-活性炭吸附剂 [10]、CuAlCl<sub>4</sub>-活性炭吸附剂、高分子固载化络合物吸附剂。近年来,金属有机框架材料 (MOF) 受到了广泛研究者的欢迎,有不少研究者也采用 CuCl 负载在 MOF 材料上,用于 CO 吸附,也取得了一定成效。如 0.9Cu@MIL-100 [22], 0.8Cu(I)@MIL-100(Fe) [23], Cu(I)MFe-3 [24]对 CO 吸附量分别为 3.52 mol/kg, 2.78 mol/kg, 3.75 mol/kg。据文献报道,除了 Cu<sup>+</sup>对 CO 有络合作用,还有其他金属同样有吸附作用,且与 CO 作用力强弱如下 [25]: Ni > Co > Fe > Mg > Mn > Zn, Ni(dobdc)对 CO 吸附量达到 5.79 mol/kg, Co(dobdc)对 CO 吸附量达到 5.95 mol/kg,但是 CO/N<sub>2</sub>的理想吸附溶液(IAST)选择性最高仅 289。由此可见,开发新的高选择性捕集 CO 的吸附剂是具有重要意义的。

### 1.3.6 离子液体吸收 CO

离子液体 (Ionic Liquids, ILs) 一般由阴阳离子组成,在温度低于 100 °C 下通常呈液态的离子化合物,ILs 又称室温熔融盐 [26, 27] (Room Temperature Molten Salts)。离子液体常见的阴阳离子的结构如图 1-3 所示。离子液体具有以下特性:

- (1) 几乎没有蒸汽压,难挥发,ILs 被认为是传统有机溶剂的极佳替代品。
- (2) 溶解能力强,对许多有机、无机、乃至高分子化合物有很好溶解性。
- (3) 液程宽,热稳定性强,电化学窗口宽,多数离子液体的热分解温度约为 300 °C 以上
- (4) 结构可调控,易于功能化,有利于设计合成适宜的催化剂
- (5) 制备简单,可循环利用 [26, 27], 遵循绿色化学理念。

离子液体的应用非常广泛,如在催化 [28], 电化学 [29], 合成 [30, 31], 分离 [32], 等领域,以及做润滑剂 [33], 炸药 [34], 萃取剂 [35-37], 离子液晶 [38, 39] 等。目前已经有大量的研究者对离子液体的气体分离性能进行了研究。

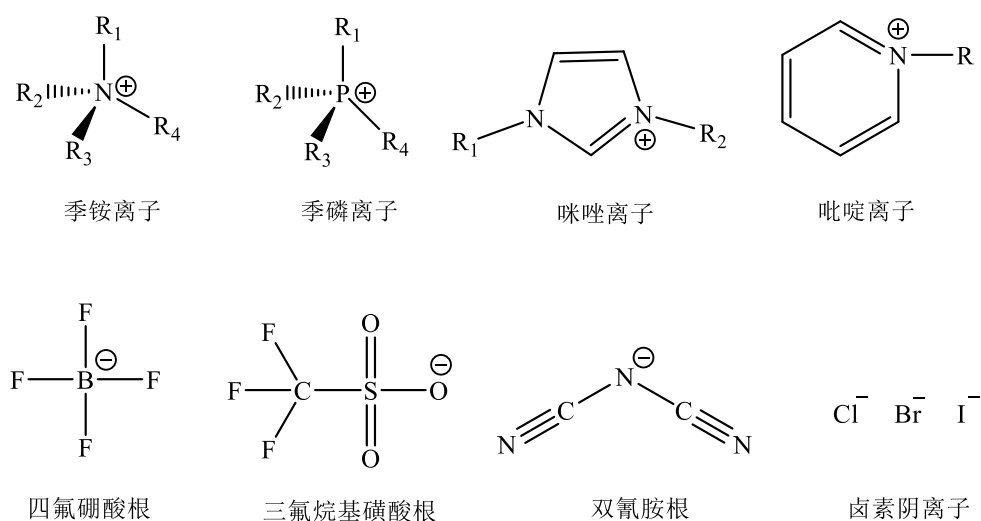


图 1-3 ILs 常见的阳离子和阴离子结构

离子液体对 SO<sub>2</sub><sup>[40-46]</sup>, CO<sub>2</sub><sup>[47-51]</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>[52-55]</sup>, NH<sub>3</sub><sup>[56]</sup>, NO<sub>x</sub><sup>[57-59]</sup>等均有很好的捕集能力。同样地,离子液体对 CO 的捕集在近年来也取得了突破性的进展。2004 年,Laurency 课题组<sup>[60]</sup>首次测定了一些传统有机溶剂和 37 种离子液体中 CO 的溶解度,其中[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]在 1 bar 条件下,CO 吸收量为  $1.25 \times 10^{-3}$  mol/mol。Tao D.J.课题组利用碳负离子液体的亲核性<sup>[61]</sup>,制备的[P<sub>4448</sub>][Pen]获得的 CO 吸收量高达 0.046 mol/mol,与之前报道的文献值相比取得了数量级的突破。CO 易与 d 区过渡金属形成  $\pi$ -络合物,文献报道,Cu<sup>+</sup>能够有效的捕集 CO<sup>[62,63]</sup>。David 等人<sup>[64]</sup>制备了亚铜离子吸收材料[hmim][CuCl<sub>2</sub>],该吸收剂在室温条件下对 CO 的吸收只有 0.002 mol/mol,说明 Cu<sup>+</sup>在[hmim][Cl]中活性较低。随后,Tao 等又利用亚铜质子型离子液体<sup>[65]</sup>在一个大气压下 CO 的值达到了 0.12 mol/mol。与此同时,Wu Y.T.等人<sup>[66]</sup>同样报道了一种亚铜质子型离子液体在 8 个大气压下,CO 的吸收量高达 0.96 mol/mol,并且详细探究了离子液体在吸收过程的相变过程以及吸收机理。由此可见,亚铜质子型离子液体对 CO 有很好的吸收作用。

## 1.4 SO<sub>2</sub> 的捕集

SO<sub>2</sub> 是大气主要污染物之一,SO<sub>2</sub> 的存在导致了一系列环境污染问题。全球卫生组织(WHO)表明糟糕的空气质量直接导致死亡人口占全球死亡人数的 1/8。此外,SO<sub>2</sub> 也会促进雾霾的产生,雾霾对人体的影响尤其严重,每年约有 50 万人因为雾霾过早死亡<sup>[67]</sup>。SO<sub>2</sub> 主要由化石燃料燃烧产生,随烟气排放。因此研究者们提出的烟气脱硫(FGD)是控制煤、汽油等化石燃料燃烧过程中二氧化硫排放的最有效技术之一,即指从烟道气或其他工业废气中除去硫氧化物。据文献调研,近年来,烟气脱硫技术迅速发展,按照不同标准,可以分为以下几类,正如

表 1-2 所示，按照脱硫剂可以分为钙法<sup>[68]</sup>，镁法，氨法<sup>[69]</sup>，碱法，钠法等。

表 1-2 烟气脱硫方法分类

分类标准	脱硫方法
有无液相介入	湿法；半干法；干法；电子束法；海水法等
脱硫剂	以石灰石、生石灰为基础的钙法；以氧化镁为基础的镁法；以合成氨为基础的氨法；以有机碱为基础的碱法；以亚硫酸钠、氢氧化钠为基础的钠法等

### 1.4.1 石灰石-石膏法

目前投入工业应用的烟气脱硫方法主要为湿法烟气脱硫，其中主要是石灰石-石膏法，该法是目前世界上技术最成熟，应用最广泛的脱硫工艺。其反应原理如图 1-4 所示。

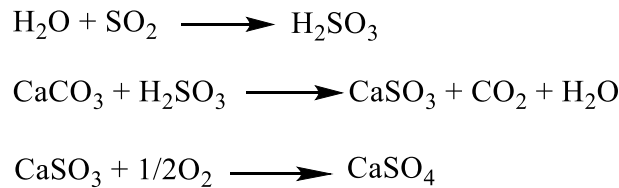


图 1-4 石灰石-石膏法烟气脱硫反应原理

此法工艺流程如下：石灰石经过破碎，碾磨，制成浆液后传输到吸收塔后，再通过循环泵将浆液送到喷淋装置进行喷淋。烟气中烟道排出后经过加压装置进行加压，烟气通过气-气换热器（GGH）冷却后进入吸收塔与喷淋的石灰石浆液接触，从而去除烟气中的 SO<sub>2</sub>。石灰石-石膏法脱硫效率可达 90 % 以上，且石灰石廉价易得，但反应完后容易积垢，石膏难以处理。

### 1.4.2 氨法脱硫

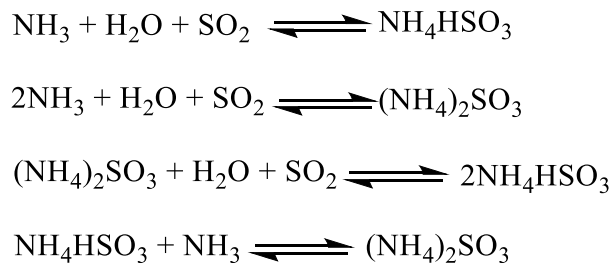


图 1-5 氨法脱硫吸收过程反应原理

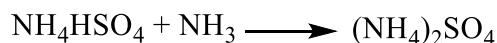
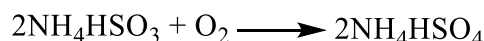
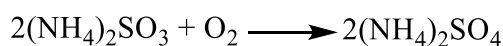
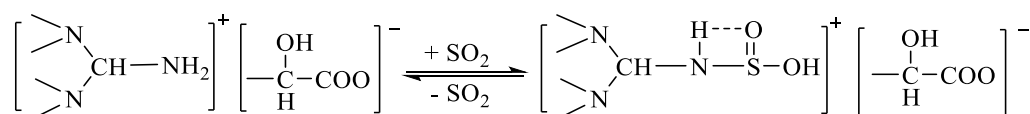


图 1-6 氨法脱硫氧化过程反应原理

氨法脱硫<sup>[70]</sup>也是工业上使用较多的一种技术手段，其工艺主要有：氨-硫酸铵法、氨-亚硫酸氢铵法、氨-酸法以及氨-石膏法。下面主要介绍氨-硫酸铵法。氨法脱硫主要依靠氨水来吸收烟气中的 SO<sub>2</sub> 生成亚硫酸铵，并在富氧条件下氧化物硫酸铵，随后加热蒸发结晶析出硫酸铵晶体，再经过过滤干燥可得到化肥产品，该工艺主要有吸收过程，氧化过程和结晶过程，其反应原理如图 1-5，1-6 所示。根据反应原理可知，反应副产物硫酸铵虽然可以作为化肥，带来一定的经济效益，但对于脱硫而言，净化后的烟气中汇含有微量的氨气和亚硫酸铵以及硫酸铵气溶胶，造成二次污染。

### 1.4.3 离子液体吸收法

离子液体具有一系列突出的优点，备受广大研究者的青睐。大量新型的功能化离子液体应用气体分离领域。2004 年，Han B.X. 等人<sup>[71]</sup>首次报道了四甲基胍乳酸盐 ([TMG][L])，一种功能化离子液体用于吸收 SO<sub>2</sub>。在 40 °C 下，SO<sub>2</sub> 体积分数为 8% 的 N<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 混合气中，吸收量约为 1 mol/mol。当使用纯的 SO<sub>2</sub>，1.2 bar 条件下吸收时，吸收量可达 1.7 mol/mol。其反应机理如图 1-7 所示，SO<sub>2</sub> 与阳离子上的 -NH<sub>2</sub> 反应，而胺的 H 原子可能与 S=O 上的 O 原子形成分子内氢键。


 图 1-7 [TMG][L] 吸收 SO<sub>2</sub> 的反应机理

Brennecke J. F. 等人<sup>[72]</sup>和 Riisager A. 等人<sup>[73]</sup>随后报道了一些普通的离子液体用于吸收 SO<sub>2</sub>，发现 SO<sub>2</sub> 依然能够达到较高的吸收量，但是普通离子液体在低压时的吸收量远不及 [TMG][L]。由于工业实际烟气中 SO<sub>2</sub> 的浓度通常为几百到几千 ppm 级别的，因此吸收剂需要对 SO<sub>2</sub> 具有很强的亲和性。Zhang S.J. 等人<sup>[74]</sup>报道了醇胺羧酸盐系列的功能化离子液体，如乙醇胺乳酸盐 ([MEA][L]) 在常温常压下，可达到 SO<sub>2</sub> 吸收量为 1 mol/mol。

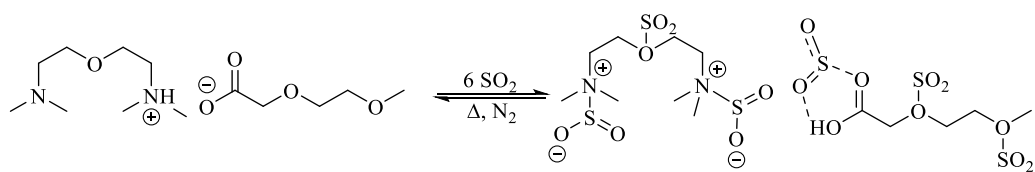


图 1-8 [BDMAEEH][MEEAc]吸收 SO<sub>2</sub> 反应机理

随着功能化离子液体的深入研究，研究者们开始设计合成“多位点”吸收剂用于捕获 SO<sub>2</sub>。Jung K.D.等人<sup>[75]</sup>和 Wang C.M.等人<sup>[76]</sup>均提出了“多位点”吸收 SO<sub>2</sub>的新方法，前者是利用醚基中的氧原子与 SO<sub>2</sub>作用进行吸收，而后者利用的咪唑基离子液体中 N 原子与 SO<sub>2</sub>分子的相互作用进行吸收，二者所报道的“多位点”离子液体对 SO<sub>2</sub>均有很好的吸收效果，能达到 3~5 摩尔比的 SO<sub>2</sub>。2018 年，Wu Y.T.等人<sup>[17]</sup>研究报道了双酯功能化离子液体[BDMAEEH][MEEAc]用于 SO<sub>2</sub>的捕集和转化，该反应原理如图 1-8 所示，通过离子液体上的 N 位点和醚基上的 O 位点实现了 6 mol SO<sub>2</sub>/mol ILs 吸收。离子液体吸收 SO<sub>2</sub>在吸收量方面已经取得了显著的成绩，但是由于离子液体本身粘度较大的问题，导致气体吸收过程中，存在传质阻力，从而吸收速率降低。因此，要解决吸收速率问题，就需要继续深入研究，设计合成低粘度的离子液体。

#### 1.4.4 固体多孔有机材料吸附法

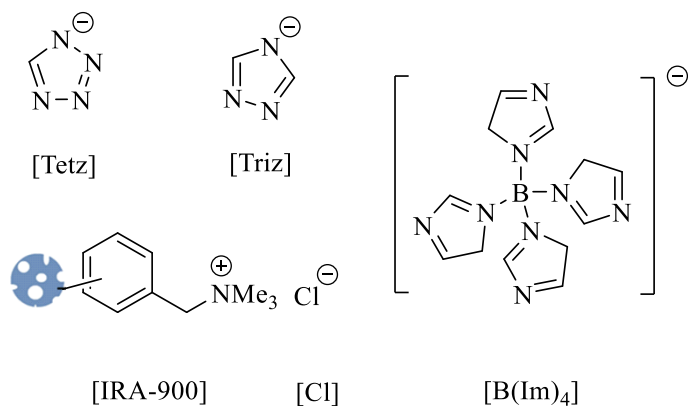


图 1-9 阴离子大孔树脂的结构式

上述提到的[TMG][L]虽然对 SO<sub>2</sub>是一种良好的吸收剂，但是由于粘度较高 (>800 mPa.s)，在吸收过程中存在较大的传质阻力。随后，Zhang L.Q.等人<sup>[77]</sup>和 Zhu S.P.等人<sup>[78]</sup>分别将四甲基胍乳酸盐离子液体负载在介孔分子筛和多孔硅胶上，SO<sub>2</sub>的吸附量和吸附速率均得到了提升。实现了离子液体和固体吸附剂均可以多位点捕集 SO<sub>2</sub>。2018 年，Wang C.M.等人<sup>[79]</sup>提出阴离子功能化大孔树脂用于二氧



化硫的多位点高效捕集,他们提出了一种功能化大孔阴离子树脂的新策略,在 20 °C 和一个大气压下,达到了超高的 SO<sub>2</sub> 吸附量(> 10 mmol/g)。其中[IRA-900][B(Im)<sub>4</sub>]在 20 °C, 10.13 kPa 的低压环境下仍能达到 10.62 mmol/g 的 SO<sub>2</sub> 吸附量。通过红外光谱和密度泛函理论(DFT)计算研究大孔阴离子树脂的吸附机理,研究表明,主要是阴离子[B(Im)<sub>4</sub>]提供了多个位点吸附 SO<sub>2</sub>, 其主要结构如图 1-9 所示。

孔材料在近年来广受研究者的欢迎,金属有机框架材料(MOF),共价有机框架材料(COF)以及负载型活性炭纳米纤维材料(ACF)等在 SO<sub>2</sub> 吸附领域得到了广泛的应用。2015 年, Wu Y.B. 等人<sup>[80]</sup>制备了新型聚丙烯腈/醋酸纤维素纳米活性炭纤维对低浓度 SO<sub>2</sub> 的吸附性能进行测定。Yang S.H. 等人<sup>[67]</sup>在 2016 年制备的 MOF 材料(MFM-300(In))实现了选择性吸附 SO<sub>2</sub>, S<sub>SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> = 60, 吸附量可达 8.28 mmol/g。2017 年, Xing H.B. 等人<sup>[81]</sup>提出的 SIFSIX-1-Cu 能达到 11 mmol/g 吸附量,且在低压下有较高的吸附。由此看来,孔材料在 SO<sub>2</sub> 吸附领域有很好的应用前景。

## 1.5 离子材料概述

### 1.5.1 超交联离子聚合物

超交联聚合物(HCPs, 也称为 Davankov 树脂)是 Tsyurupa 和 Davankov 在 20 世纪 70 年代初报道的一种多孔有机聚合物(POPs)<sup>[82]</sup>,被认为是最早的 HCP, 可以通过无水 FeCl<sub>3</sub> 催化的 Friedel-Crafts 烷基化反应制备。一般来说, 这种方法包括两个关键步骤:(1)聚合物前体的完全溶解或溶胀(2)剧烈后交联。超交联方法如图 1-10。

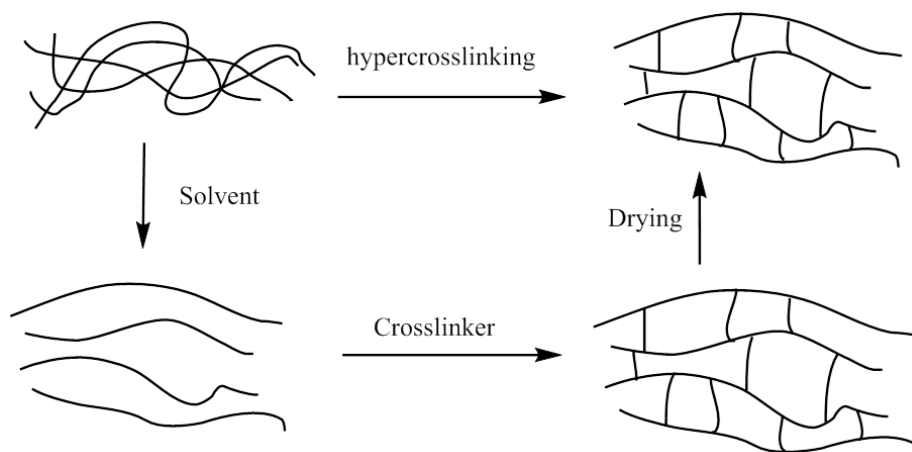


图 1-10 超交联方法示意图

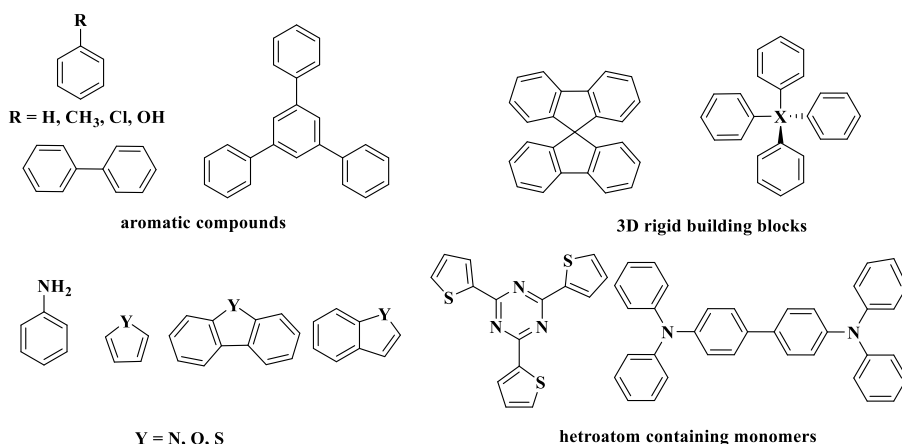


图 1-11 常用单体结构

从合成的角度来看，HCP 主要通过以下三种方法制备<sup>[82, 83]</sup>：（1）功能性聚合物前体的后交联<sup>[84]</sup>，（2）功能性单体的直接缩聚<sup>[85-87]</sup>，和（3）外部交联剂编织硬质芳烃结构单元<sup>[82, 88, 89]</sup>。超交联特性使 HCP 具有出色的热稳定性和化学稳定性。离子液体具有可设计性，通过将 IL 单元掺入 POPs 网络制备的多孔聚离子液体(PILs)，不仅结合了 ILs 和 POPs 的优点，而且克服了 ILs 高粘度和催化剂分离的问题，且具有介孔的材料可以改善气体吸附和多相催化的传质速率。2017 年，Wang J.等人<sup>[90]</sup>通过一步法实现自聚，共聚以及季铵化反应合成了超交联离子聚合物（HIPs）并应用于二氧化碳的高效吸附和环加成。其制备过程如图 1-12 所示。离子聚合物易于实现功能化，为气体吸附以及催化领域都提供了良好的契机。

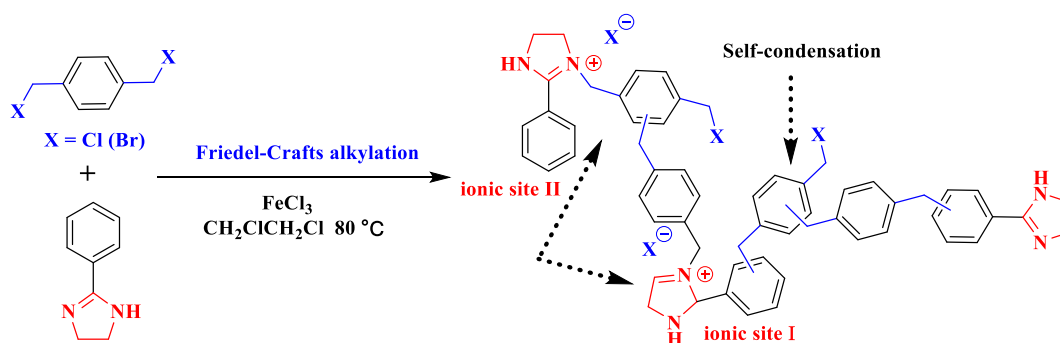


图 1-12 一步法 Friedel-Crafts 烷基化制备超交联离子聚合物

## 1.6 研究目的、意义和主要内容

固体吸附剂大多数利用亚铜离子与 CO 的配位作用进行吸收，虽然有的材料能够达到一定的吸收量，但其吸附选择性还需进一步提升。目前，离子液体吸收 CO 的报道比较罕见，尤其是通过化学法吸收 CO。烟气脱硫早已被研究者广泛

关注，文献报道了很多 SO<sub>2</sub> 的分离方法，其中通过离子液体吸收法就有大量文献报道。然而，多数离子液体由于受自身物理性质，如：粘度大，导致其对 SO<sub>2</sub> 吸收速率较慢而很难被推广应用。

因此，在已有文献的基础上，本工作首先设计合成了一种醋酸亚铜质子型离子液体用于 CO 的选择性吸收，该离子液体不仅吸收量比目前报道的亚铜质子型离子液体高，还对氮气具有超高的分离选择性，吸收速率快等优势。其次，利用离子聚合物能够解决离子液体由于粘度太大而造成的气-液传质问题。为此，设计合成了一种超交联中空纳米管离子聚合物，该材料由于具有规则的纳米管结构，可快速吸附气体分子从而具有提高扩散速率以及对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 很高的 IAST 选择性。上述研究在实际尾气脱除中具有很大的潜力。

## 第 2 章 醋酸亚铜质子型离子液体高效捕获 CO 及选择性分离 CO/N<sub>2</sub>

### 2.1 引言

随着我国工业生产的蓬勃发展,化石燃料的燃烧所产生的废气中存在大量的有毒有害物质,为自然环境造成了不可逆转的影响。CO 虽然有毒,但 CO 仍作为一种重要的 C1 资源<sup>[91]</sup>被广泛应用于制备甲酸、碳酸二甲酯、酸酐等多种化工产品<sup>[6,7]</sup>。此外,不同的工业烟气,包括炭黑尾气、碳化硅炉气、黄磷尾气、焦炉气、高炉气等,排放了大量的 CO 作为副产品<sup>[8-10]</sup>。从工业烟气中,得到的 CO 与 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和水蒸气的混合物<sup>[11]</sup>。在工业上,微量的 CO 也会毒害质子交换膜燃料电池等贵金属催化剂,使 CO 含量限制在 0.2 ppm 以下,以保护铂电催化剂<sup>[12]</sup>。因此,从不同气体混合物中分离和纯化 CO 具有重要的工业意义和环境意义。目前,工业上 CO 的分离手段主要有:铜氨溶液法, Corsorb 法,深冷分离法以及变压吸附法(PSA),液膜吸附法等。虽然这些方法已经广泛应用于工业上,但仍然存在一些缺陷:分离得到的 CO 不纯,二次污染;设备腐蚀;管道堵塞;气体吸收选择性不高,尤其是 CO 和 N<sub>2</sub> 难分离,需要高选择性吸收剂。

近些年来,固体材料吸附 CO 也受到了研究者的喜爱。由于 CO 作为一种  $\pi$  酸,提供  $\pi$  键上的  $\sigma$  电子与元素周期表中 d 区的过渡金属形成  $\pi$ -络合物。2014 年, Jeffrey R. Long 等人制备了含不同金属的 MOF 材料选择性吸附 CO,探究其与 CO 结合能力的强弱,得出以下规律: Ni > Co > Fe > Mg > Mn > Zn。随着研究者的不断探究,研究发现亚铜离子对 CO 有很好的配位作用,因此,有不少研究者将亚铜盐负载在孔材料上进行吸附,虽然报道的文献中吸附量有一定的优势,但是气体吸附选择性还有待提高,并且这种亚铜负载的多孔材料,在制备过程中较难使亚铜离子负载均匀,从而暴露活性位点达到良好的吸附效果。

离子液体是一种绿色溶剂,在气体分离以及催化等领域都得到了广泛应用。2004 年, G. Laurenczy 等人<sup>[60]</sup>首次测定了 CO 在离子液体中的溶解度,在 1 个大气压下, [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] 基于亚铜离子的吸收量为  $1.25 \times 10^{-3}$  mol/mol。随后, Peters 等人<sup>[92]</sup>测定了高压下 CO 在离子液体中的溶解度。Tao 等人<sup>[61, 65]</sup>在 2017 年和 2019 年相继设计合成了碳负离子液体和亚铜质子型离子液体用于 CO 捕集,尤其是亚铜质子型离子液体吸收量可达 0.12 mol/mol。同时, Wu 等人<sup>[66]</sup>研究了亚

铜质子型离子液体高压吸收 CO 及其吸收时的相变过程。上述离子液体吸收 CO，其吸收效果都在快速的增长，但是其吸收选择性和吸收速率还需要进一步提升。

本工作设计合成了一种醋酸亚铜质子型离子液体用于捕获 CO。该离子液体由于本身的低粘度，大大降低了 CO 捕集时候的传质阻力。根据理论计算结果可知，这种离子液体在制备时形成了二聚体，使铜配位数增加，从而使吸收量增加。并且根据光谱表征，热力学公式拟合以及理论计算综合分析，该离子液体吸收 CO 是物理吸收和化学吸收行为共存。正是由于化学吸收的存在，大大提高了气体分离选择性，从而实现了高效高选择性快速吸收 CO。所以，醋酸亚铜质子型离子液体有望成为工业分离 CO 的候选材料。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂：1-乙基咪唑（Eim, 99%）和 1-乙基咪唑盐酸盐（[EimH]Cl, 99%）购于中科院兰州化学物理研究所，醋酸亚铜（CuOAc, 98%）购于 Strem 化学公司（Strem Chemicals, Inc）。乙酸（HAC, AR）。其中 Eim 和 HAC 重蒸后使用，其他使用到的化学试剂，均为分析纯，未经提纯，直接使用。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（上海亚荣公司提供），精宏 DZF-6020 真空干燥箱，DF-101S 磁力搅拌器，99.99% CO，99.99% N<sub>2</sub>，99.99% H<sub>2</sub>，99.99% CO<sub>2</sub>。

分析仪器：傅立叶红外光谱仪（Thermo Fisher NEXUS 870），密度仪（Anton Paar DMA4500），粘度仪（Brookfield DV II+Pro）。

### 2.2.2 醋酸亚铜质子型 ILs 的制备及表征

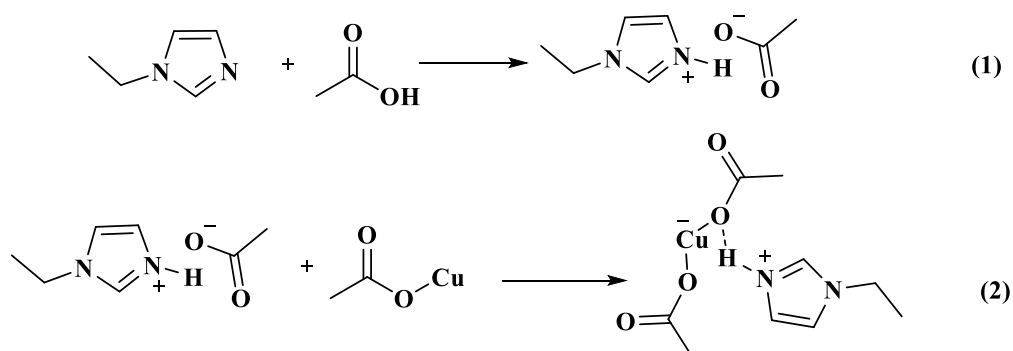


图 2-1 醋酸亚铜质子型离子液体[EimH][OAc]-0.6CuOAc 的制备过程

醋酸亚铜质子型离子液体可以通过咪唑醋酸盐和醋酸亚铜简单混合搅拌制得。以[EimH][OAc]-0.6CuOAc 的制备过程为例，如图 2-1 所示。典型的制备过程为两个步骤：第一步，称取等摩尔比的 Eim 和 HAc 至反应瓶中，冰水浴搅拌 2 h，得到中和反应产物[EimH][OAc]；第二步，称取[EimH][OAc]与 HAc 摩尔比为 1:0.6，于反应烧瓶中 60 °C 条件下，磁力搅拌 2 h，获得蓝色透明溶液。制得的[EimH][OAc]-0.6CuOAc 结构式如图 2-2 所示。

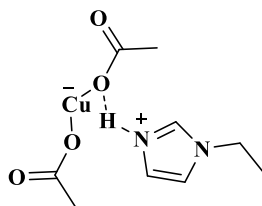


图 2-2 醋酸亚铜质子型离子液体[EimH]Ac-CuAc 结构式

离子液体的 293.2 K-333.2 K 温度范围内的密度由 Anton Paar DMA4500 密度仪测得，粘度由 Brookfield DV II+Pro 粘度仪测得，每 5 K 记录一个测量数据。密度仪精度范围为  $\pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，每次使用前均用蒸馏水以及干燥空气分别进行校准。粘度仪的不确定性为 1%，约 30 min 达到稳定。红外光谱通过 Thermo Fisher NEXUS 870 傅立叶红外光谱仪测定。ILs 的水含量通过卡尔费休水分测定仪测定得到，结果显示水含量少于 0.1 wt%。

### 2.2.3 醋酸亚铜质子型 ILs 的气体捕集研究与检测

测量 CO 吸收的设备与多数离子液体气体吸收的工作中报道的设备相同<sup>[56, 93-96]</sup>。装置图如图 2-3 所示，整个设备由两个 316 L 不锈钢罐组成，其容积分别为  $122.9453 \text{ cm}^3$  ( $V_1$ ) 和  $50.555 \text{ cm}^3$  ( $V_2$ )。较大的罐子用作储气池，可在气体与较小罐子中的吸收剂接触之前隔离气体。较小的罐子，称为平衡池。两个罐子的温度 (T) 使用误差为  $\pm 0.1 \text{ K}$  的循环恒温水槽进行水浴控制。两个罐子中的压力通过两个误差为  $\pm 0.2\%$  (相对于满量程) 的压力传感器进行监控。压力传感器连接到数字仪器以在线记录压力变化。在典型运行中，将已知质量 (w) 的吸收剂放入平衡池中，并抽空两个罐子中的空气。平衡池中的剩余压力记录为  $P_0$  ( $< 0.001 \text{ bar}$ )。然后将来自钢瓶的气体送入储气池，使其压力达到  $P_1$ 。打开两个罐子之间的针阀，以将气体引入平衡池。当两个罐子的压力保持恒定至少 2 h 时，认为达到吸附平衡。平衡池的压力表示为  $P_2$  和储气罐的平衡压力记为  $P'_1$ 。平衡池中的样品吸收了的气体分压为  $P_g = P_2 - P_0$ 。气体吸收量  $n$  ( $P_g$ ) 因此可以使用公式 (2-1) 计算：

$$n(P_g) = \rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P'_1, T)V_1 - \rho_g(P_g, T)(V_2 - \frac{w}{\rho_{IL}}) \quad (2-1)$$

式中  $\rho_g(P_i, T)$  表示在压力  $P_i$  ( $i=1, g$ ) 和温度  $T$  时的气体密度, 单位为  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $\rho_{IL}$  是温度为  $T$  时 IL 的密度, 单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $V_1$ 、 $V_2$  和  $V_{IL}$  表示分别表示气体储存池, 平衡池和离子液体的体积, 单位 mL;  $T$  是测定时的水浴温度, 单位 K。每组测试数据重复三次以上, 求平均值。通过本装置测出的数据误差为  $\pm 0.1\%$ 。

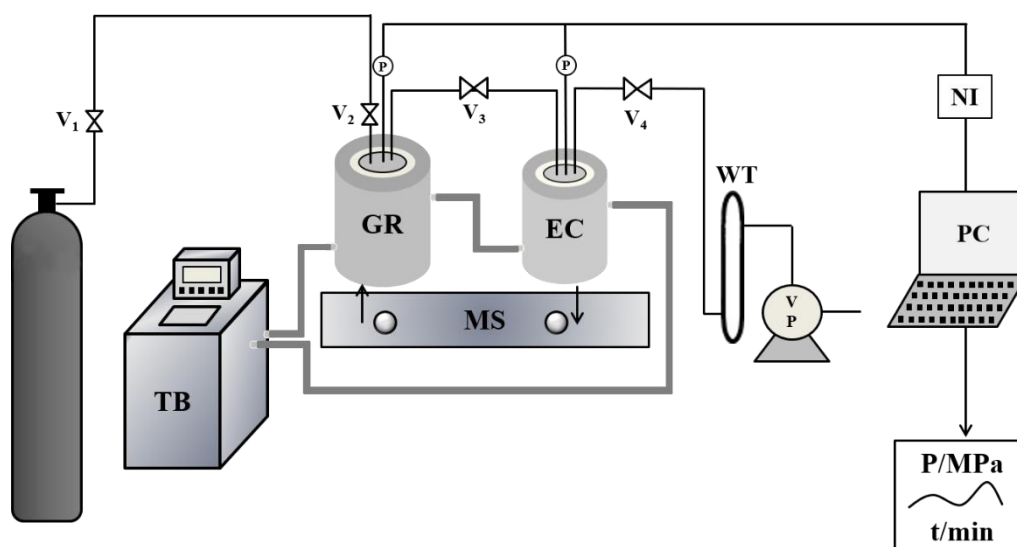


图 2-3 气体吸收装置简图

VP: 真空泵, WT: 冷阱, V1, V2, V3, V4: 阀门 1, 阀门 2, 阀门 3, 阀门 4, P: 压力传感器, GR: 储气罐, EC: 吸收罐, MS: 磁力搅拌器, TB: 循环恒温水槽, PC: 电脑, NI: 数显仪

CO 吸收循环性能: 吸收 CO 已经达到平衡的 ILs 在 60 °C 水浴温度下, 连续抽真空解吸 6 h, 确保 CO 完全解吸。

理论计算<sup>[97]</sup>是通过 Gaussian 09 程序包在 B3LYP/6-311++G(d,p)基组上对 [EimH][OAc]-0.6CuOAc, CO, CuOAc, ILs-CO 的结构进行频率优化和自然原子轨道 (NBO) 电荷理论计算得到。

## 2.3 实验结果与讨论

### 2.3.1 醋酸亚铜质子型 ILs 物理性质的研究

ILs 密度和粘度数据对气体吸收过程有很大的参考作用, 同时也是基本的物理数据。密度对气体吸收量的计算是必不可少的一个参数, 而粘度的大小则与气

体吸收速率有直接联系。图 2-4a 中显示了醋酸亚铜 ILs 在温度为 293.2 -333.2 K 范围的密度，从图中可以看出密度与温度成线性关系，温度越高，密度越小。同时，密度也随着 CuOAc 量的增加而增大。

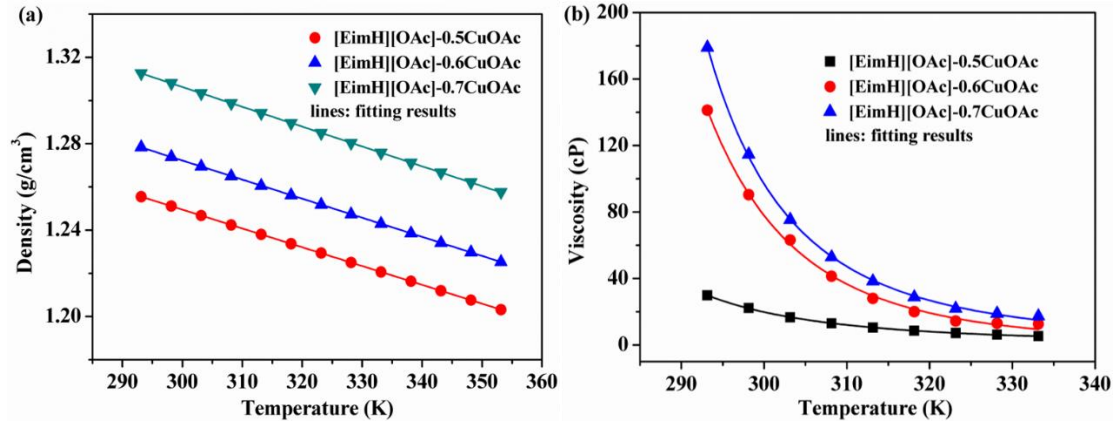


图 2-4 醋酸亚铜 IL(a)密度；(b)粘度及线性拟合图

图 2-4b 中可得醋酸亚铜 ILs 的粘度随温度升高而降低，并且所有的醋酸亚铜 ILs 粘度在 293.2 K 下粘度均低于 200 cP，低粘度的离子液体吸收气体，能够大大加快气体吸收速率。这由于醋酸亚铜 ILs 的粘度较低，减小了气体吸收过程的传质阻力。密度和粘度还通过了关于温度的经验公式拟合，拟合公式如下：

$$\rho = A + BT \quad (2-2)$$

$$\eta = \eta_0 * \exp\left(\frac{D}{T-T_0}\right) \quad (2-3)$$

表 2-1 方程 (2-2) 和 (2-3) 的拟合参数

Parameters	[EimH][OAc]-0.5CuOAc	[EimH][OAc]-0.6CuOAc	[EimH][OAc]-0.7CuOAc
A	1.5106	1.5374	1.5817
B×10 <sup>-4</sup>	-8.7056	-8.83769	-9.1822
R <sup>2</sup>	1	1	1
η <sub>0</sub>	0.15799	0.00539	0.23002
D	419	1120	447
T <sub>0</sub>	213	183.	225
R <sup>2</sup>	0.9998	0.9978	0.9994

方程 (2-2) 和方程 (2-3) 中 ρ 是离子液体密度，单位 g/cm<sup>3</sup>；η 是粘度，单位 cP；T 是温度，单位 K；A, B, η<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> 均为拟合参数 (表 2-1)



### 2.3.2 醋酸亚铜质子型 ILs 的 CO 吸收性能研究

#### (1) CO 吸收容量以及吸收速率

首先, 根据我们以前的工作报道中可以得知, 质子型离子液体对一氧化碳气体的吸收效果远优于非质子型离子液体<sup>[65]</sup>。因此, 我们测定了一系列质子型离子液体在 293.2 K, 1 bar 条件下的 CO 吸收量。从表 2-2 中可以明显看出, 醋酸亚铜质子型离子液体的气体吸收效果最佳, 吸收容量可达到 0.42 mol/mol, 而氯化亚铜质子型离子液体虽然也能达到良好的吸收量 (0.13 mol/mol), 但是仍然远低于醋酸亚铜质子型离子液体。并且, [EimH][OAc]和 CuOAc 均对 CO 几乎无吸收效果, 说明二者形成离子液体后达到了 1+1 大于 2 的作用。除此之外, 我们还与文献值对比, 由表 2-3 中可以得出, 与已经报道的文献值对比可得, 如[P<sub>4448</sub>][Pen]的吸收量<sup>[61]</sup>为 0.046 mol/mol, [Bmim][PF<sub>6</sub>] ( $3.0 \times 10^{-3}$  mol/mol)<sup>[60]</sup>, [TEA][CuCl<sub>2</sub>] (0.068 mol/mol)<sup>[66]</sup>。由此可见, 醋酸亚铜质子型离子液体对一氧化碳的吸收效果仍处于较高水平。

工业废气中的 CO, 往往伴随着其他的气体, 如 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 等。CO 的分压不足 1 bar。因此, 表 2-2 中列出了[EimH][OAc]-0.6CuOAc 在不同温度, 不同压力下对 CO 的吸收量。由表中数据可分析得出, 293.2 K, 0.1 bar 时, 吸收量高于氯化亚铜质子型离子液体, 其可达到 0.23 mol/mol, 说明该离子液体在工业尾气中分离 CO 具有很大的应用前景, 有望成为捕集 CO 的候选材料。

表 2-2 不同吸收剂对 CO 的吸收

DES	Conditions	CO absorption (mol CO/mol Cu <sup>+</sup> )	CO absorption (mol/kg)
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2 K, 1 bar	0.42	1.11
[EimH][OAc]	293.2 K, 1 bar	-	-
CuOAc	293.2 K, 1 bar	0.0021	0.017
[EimH]Cl-0.6CuCl	293.2 K, 1 bar	0.13	0.41
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2 K, 1 bar	0.068	0.17
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2 K, 0.02 bar	0.12	0.32
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2 K, 0.1 bar	0.23	0.59
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2 K, 2 bar	0.50	1.31
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	303.2 K, 1 bar	0.39	1.00
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	313.2 K, 1 bar	0.33	0.86

表 2-3 与文献报道吸收剂对 CO 吸收的性能对比

Absorbent	T (K)	CO uptake		S <sub>ideal</sub> <sup>b</sup>	S <sub>IAST</sub> <sup>c</sup>	Ref.
		(mol/mol)	(mol/kg)	CO/N <sub>2</sub>	CO/N <sub>2</sub>	
[EimH][OAc]-0.6CuOAc	293.2	0.42		967	2583	This work
[EimH][CuCl <sub>2</sub> ]	303.2	0.12		79		[65]
[TEA][CuCl <sub>2</sub> ]	303.2	0.068		94	102 <sup>a</sup>	[66]
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	295.2	$3.0 \times 10^{-3}$				[60]
[Bmim][Tf <sub>2</sub> N]	303.2	$1.5 \times 10^{-3}$				[92]
[Hmim][CuCl <sub>2</sub> ]	303.2	0.020				[9]
[P <sub>4448</sub> ][Pen]	298.2	0.046				[61]
Ni(dobdc)	298.2		5.79		289	[25]
Co(dobdc)	298.2		5.95		206	[25]
CuCl(5.0)/Y	303.2		3.03	68		[21]
Cu(I)MFe-3	298.2		3.75		424	[24]
0.8Cu(I)@MIL-100(Fe)	298.2		2.78		280	[23]
0.9Cu@MIL-100	303.2		3.52	176		[22]
Cu(I)-4/AC	298.2		2.03		34	[11]

<sup>a</sup> 分离系数定义为:  $(q_{CO}, 0.1/q_{N_2}, 0.9)/(0.1/0.9)$ ; <sup>b</sup> 理想选择性; <sup>c</sup> 理想吸附溶液理论选择性和 N<sub>2</sub> 的体积分数为 0.333

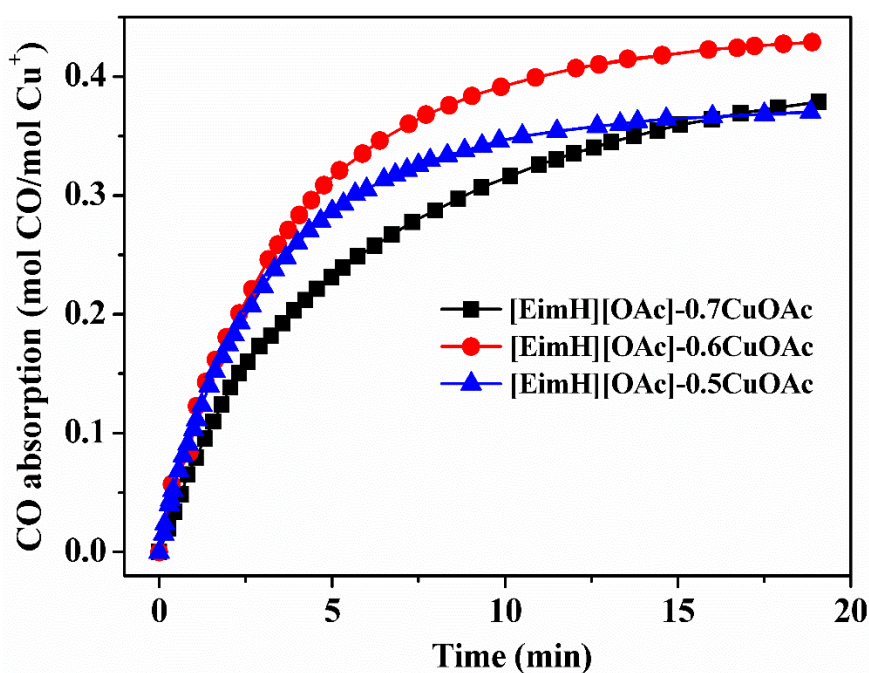


图 2-5 不同摩尔比的醋酸亚铜质子型离子液体的吸收速率曲线

为了进一步探究醋酸亚铜的量对 CO 捕集的影响,制备了不同的摩尔含量醋酸亚铜质子型离子液体,并测试其 CO 吸收能力。如图 2-5 所示, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO 的吸收取得了较好的吸收效果,从图中可以看出,该醋酸亚铜质子型离子液体不仅对 CO 有较高的吸收容量,并且表现出较快的吸收速率,10 min 便能够达到吸收平衡。这是由于此类离子液体的粘度比普通的离子液体的粘度低,从而降低了气体吸收过程的传质阻力,使其能够快速吸收,达到平衡。

## (2) 醋酸亚铜质子型 ILs 对气体分离选择性评估

CO 是一种宝贵的 C1 资源,而工业废气中,如黄磷炉气,高炉气,炼钢炉废气,电石炉气等中,CO 的含量约为 20%~90%,其余存在较多的 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 和少量的氧,硫化物等<sup>[1-3]</sup>。因此,要在工业废气中分离得到 CO,则需要对 CO 气体有较高选择性的吸收剂。CO<sub>2</sub> 属于酸性气体,因此在工业上可以通过碱性材料将其分离出来,而 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 属于中性分子,尤其是 N<sub>2</sub> 分子,其相对分子质量与 CO 的相对分子质量相等,二者较难分离。所以提高吸收剂对 CO/N<sub>2</sub> 分离选择性是非常重要的。

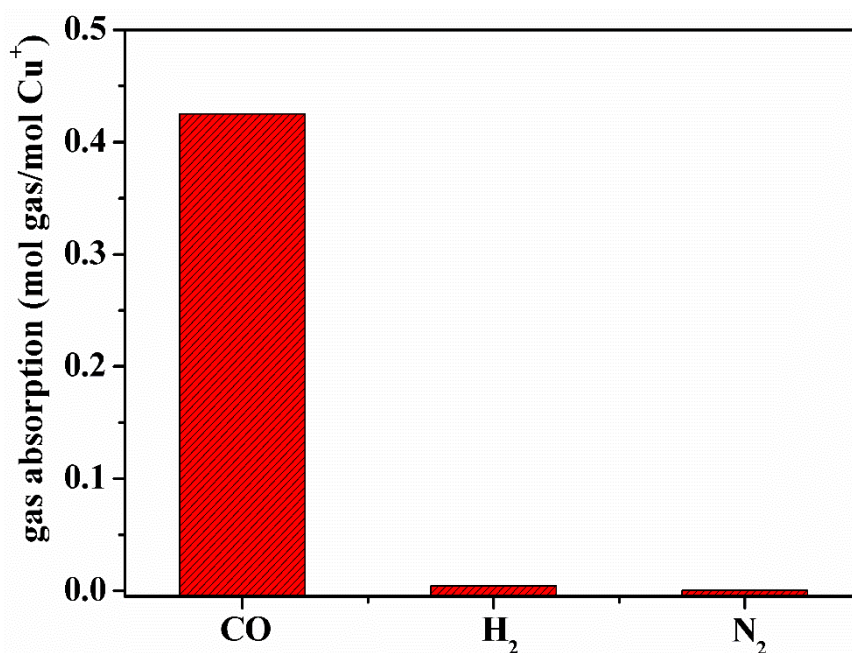


图 2-6 在 293.2 K, 1 bar 下[EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 的吸收

对[EimH][OAc]-0.6CuOAc 在 293.2 K, 1 bar 条件下对各气体的吸收量进行了测试。如图 2-6 所示, ILs 对各气体的平衡吸收量为 0.42 mol CO/mol ILs, 4.56 × 10<sup>-3</sup> mol H<sub>2</sub>/mol ILs, 4.4 × 10<sup>-4</sup> mol N<sub>2</sub>/mol ILs。由此可见,该离子液体对 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸收量均比较低。通过理想选择性公式<sup>[98]</sup> (2-4):

$$S_{q1/q2} = R_{q1}/R_{q2} \quad (2-4)$$

公式(2-4)中  $S_{q1/q2}$  表示 CO 对其他气体的理想选择性,  $R_{q1}$ ,  $R_{q2}$  分别表示 ILs 对 CO 和其他气体的吸收量。通过吸收数据计算可得,  $S_{CO/H_2}=93$ ,  $S_{CO/N_2}=967$ 。如表 2-3 可得, 已知文献报道类似的质子型离子液体[EimH][CuCl<sub>2</sub>]的选择性<sup>[65]</sup>,  $S_{CO/N_2}=79$ , 并且吴等人研究发表的[TEA][CuCl<sub>2</sub>]对气体的选择性<sup>[66]</sup>为  $S_{CO/N_2}=94$ , 而醋酸亚铜质子型离子液体的  $S_{CO/N_2}$  高达 967, 表明[EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO 具有很好的分离性能。

CO 主要来源于不同的工业废气, 因此, 本工作还对该醋酸亚铜质子型 ILs 对 CO 分离的 IAST 选择性进行了评估。如表 2-4 所示, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 在不同的工业废气中都表现出了很好的 IAST 选择性。其值是通过 IAST 公式(2-5) 计算得出:

$$S_{IAST} = \frac{R_{q1}/R_{q2}}{P_1/P_2} \quad (2-5)$$

表 2-4 各种工业废气中气体成分以及[EimH][OAc]-0.6CuOAc 对各气体的 IAST 选择性

工业废气	CO (%)	H <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO/H <sub>2</sub>	CO/N <sub>2</sub>
高炉气	26.9	2.3	56.9	293	3036
炭黑炉气	15	13	66	437	4524
黄磷炉气	89	6	2.8	110	1142
电石炉气	75	16.8	3	128	1324
转炉气	60	3	18.9	154	1601

公式(2-5)中,  $R_{q1}$ ,  $R_{q2}$  分别表示 ILs 对 CO 和其他气体的吸收量,  $P_1$ ,  $P_2$  代表各气体的分压。由表 2-4 可以得出结论, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 对工业废气的气体分离具有很好的应用前景, 尤其是对于炭黑炉气的分离, 其对 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的 IAST 选择性都比较高, 分别达到了 437 和 4524, 该性能优于大多数 CO 吸收剂。

### 2.3.3 CO 的吸收热力学研究

为了研究醋酸亚铜质子型 ILs 对 CO 吸收的热力学性质, 如图 2-7 所示, 测定了不同摩尔比的醋酸亚铜质子型 ILs 在 293.2 K, 0-3 bar 压力下对 CO 吸收的等温线。从图中可以明显看出, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 表现出了较好的吸收性能。本工作, 进一步测定了[EimH][OAc]-0.6CuOAc 在温度范围为 293.2 K-323.2

K, 压力范围为 0-3 bar 的吸收等温线。如图 2-8 可见, 出现了一个有趣的现象, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 的 CO 吸收等温线不同与别的离子液体, 多数传统的离子液体对 CO 的吸收量随压力呈线性增长, 表现出典型的物理吸收<sup>[65]</sup>。而 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 在 0-0.5 bar 时, CO 吸收量急剧上升, 后续随着压力的增加, 吸收量缓慢增长, 趋于平缓。调研文献可知, 这种情况可以解释为物理吸收和化学吸收行为共存。

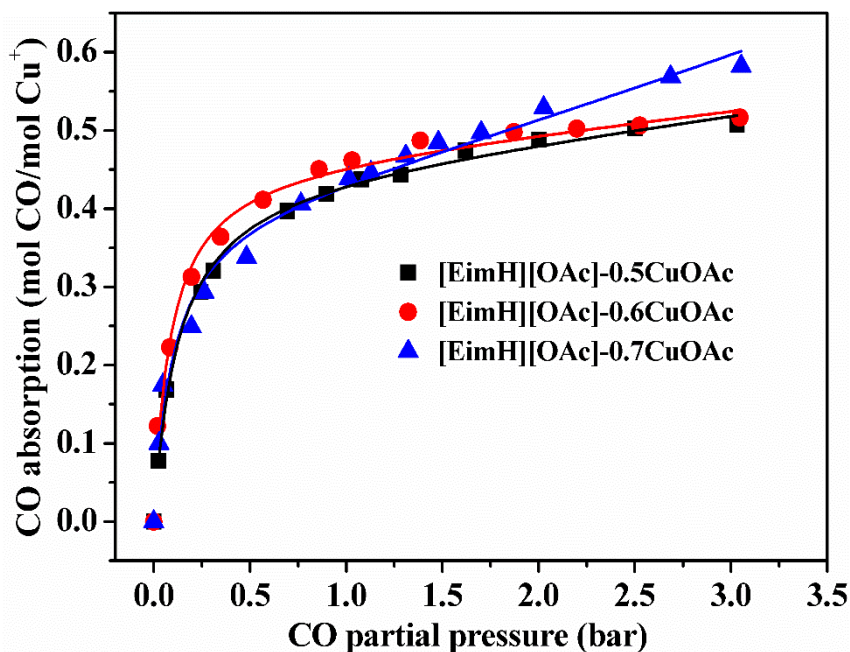


图 2-7 不同摩尔比 ILs, 在 293.2 K 时的等温线

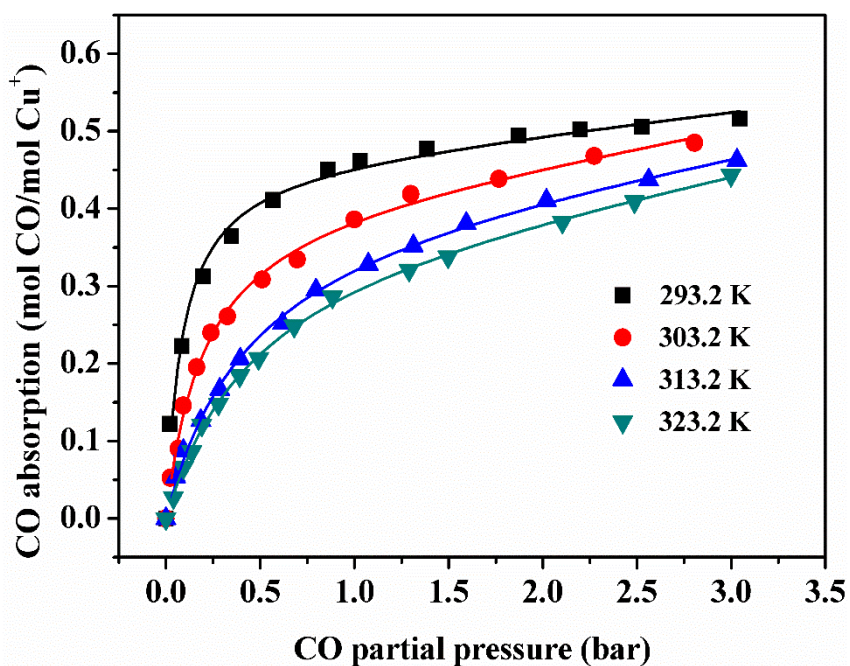
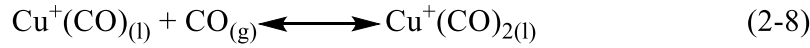


图 2-8 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 不同温度等温线

为了定量研究该离子液体物理吸收和化学吸收的贡献，应用了 Goodrich 等人<sup>[99]</sup>提出的“deactivated model”对等温线数据进行拟合。该模型推导过程如下：



方程 2-6, 2-7 和 2-8 代表此模型的完整反应机理，我们假设 1:1 和 1:2 反应机理都可以发生。值得注意的是，对于每个阴离子或双阴离子，必须有一个或两个阳离子，这样溶液才能保持电中性。另外，我们假设一定数量的离子液体失活，因此它不能与 CO 反应。表达式 2-9 是亨利定律，它是根据摩尔分数定义的。H 是亨利常数，单位为 bar， $P_{\text{CO}}$  是 CO 的分压，单位为 bar，[X] 是化合物 X 的浓度，以 mol/L 为单位， $[\text{CO}_{(\text{phys})}]$  是物理溶解的 CO 浓度，以 mol/L 为单位。与方程式 2-7 和 2-8 中一样，为简单起见，我们在表达式 2-9 的分母中省略了必须与每个阴离子和二价阴离子相关的阳离子。对于所有包含阴离子和双阴离子浓度的后续方程式也是如此。表达式 2-10 和 2-11 分别是表达式 2-7 和 2-8 中化学反应的平衡方程式，其中  $K_1$  和  $K_2$  是化学平衡常数，单位为  $\text{bar}^{-1}$ 。表达式 2-12 是离子液体的质量平衡，表达式 2-13 是 IL 中 CO 的质量平衡。 $[\text{dIL}]$  是不与 CO 反应的失活 IL 的浓度。 $[\text{Cu}^+]_0$  是离子液体的初始浓度，是一个常数。

$$P_{\text{CO}} = H^* \frac{[\text{CO}_{(\text{phys})}]}{[\text{CO}_{(\text{phys})}] + [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^+(\text{CO})] + [\text{Cu}^+(\text{CO})_2] + [\text{dIL}]} \quad (2-9)$$

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}^+(\text{CO})]}{P_{\text{CO}}[\text{Cu}^+]} \quad (2-10)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}^+(\text{CO})_2]}{P_{\text{CO}}[\text{Cu}^+(\text{CO})]} \quad (2-11)$$

$$[\text{Cu}^+]_0 = [\text{CO}_{(\text{phys})}] + [\text{Cu}^+(\text{CO})] + [\text{Cu}^+(\text{CO})_2] + [\text{dIL}] \quad (2-12)$$

$$[\text{CO}] = [\text{CO}_{(\text{phys})}] + [\text{Cu}^+(\text{CO})] + [\text{Cu}^+(\text{CO})_2] \quad (2-13)$$

将表达式 2-12 代入表达式 2-9，得到表达式 2-12：

$$[CO_{(phys)}] = \frac{[Cu^+]_0 P_{CO}/H}{1 - P_{CO}/H} \quad (2-12)$$

将表达式 2-12 代入表达式 2-10，得到表达式 2-13：

$$[Cu^+(CO)] = \frac{K_1 P_{CO}}{1 + K_1 P_{CO}} ([Cu^+]_0 - [Cu^+(CO)]_2) - [dIL] \quad (2-13)$$

为了简化计算过程，令  $a$  代表  $\frac{K_1 P_{CO}}{1 + K_1 P_{CO}}$ ，得到表达式 2-14：

$$\frac{K_1 P_{CO}}{1 + K_1 P_{CO}} = a \quad (2-14)$$

将表达式 2-12 和 2-14 代入表达式 2-11，得到表达式 2-15：

$$[Cu^+(CO)]_2 = \frac{a K_2 P_{CO}}{1 + a K_2 P_{CO}} ([Cu^+]_0 - [dIL]) \quad (2-15)$$

表达式 2-15 代入表达式 2-13，得到表达式 2-16：

$$[Cu^+(CO)] = \frac{a}{1 + a K_2 P_{CO}} ([Cu^+]_0 - [dIL]) \quad (2-16)$$

假定  $[dIL]$  为常数，不受 CO 浓度的影响，因此  $[Cu^+]_0 - [dIL]$  为常数，可以组合为一个常数。将表达式 2-12，2-15 和 2-16 代入表达式 2-13 并除以  $[Cu^+]_0$ ，得到表达式 2-19，其中  $Z$  定义为表达式 2-17， $C$  定义为表达式 2-18。

$$Z = \frac{[CO]}{[Cu^+]_0} \quad (2-17)$$

$$\frac{[Cu^+]_0 - [dIL]}{[Cu^+]_0} = C \quad (2-18)$$

$$Z = \frac{P_{CO}/H}{1 - P_{CO}/H} + \frac{1 + K_2 P_{CO}}{\frac{1 + K_1 P_{CO}}{K_1 P_{CO}} + K_2 P_{CO}} C \quad (2-19)$$

在数据拟合过程中， $Z$  为纵坐标， $P_{CO}$  为横坐标， $K_1$ ， $K_2$ ， $C$  和  $H$  均为参数，直接拟合得到。拟合结果如图 2-8 所示，如我们所见，该模型成功拟合了 CO 吸收的实验数据，因此，这里提出的模型给出了吸收行为最可靠的可能性。具体拟合参数见表 2-5，平衡常数  $K$  随着为温度升高而下降，符合该反应的热力学规律。



由图 2-9 中可明显看出，化学吸收占整个吸收容量的主要部分。正如文献中报道一致，当化学吸收趋于饱和，物理吸收才开始对溶解度起主要作用的时候，吸收等温线形成非常陡峭的曲线，这是由于低压区数据的不足。

表 2-5 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 热力学参数

T (K)	H	C	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
293	43.44	0.46	11.7	0.093	-5.67	-139.18	-46.45
303	30.12	0.41	4.99	0.041	-4.28		
313	32.18	0.41	2.30	0.019	-2.89		
323	28.97	0.37	2.15	0.01	-1.49		

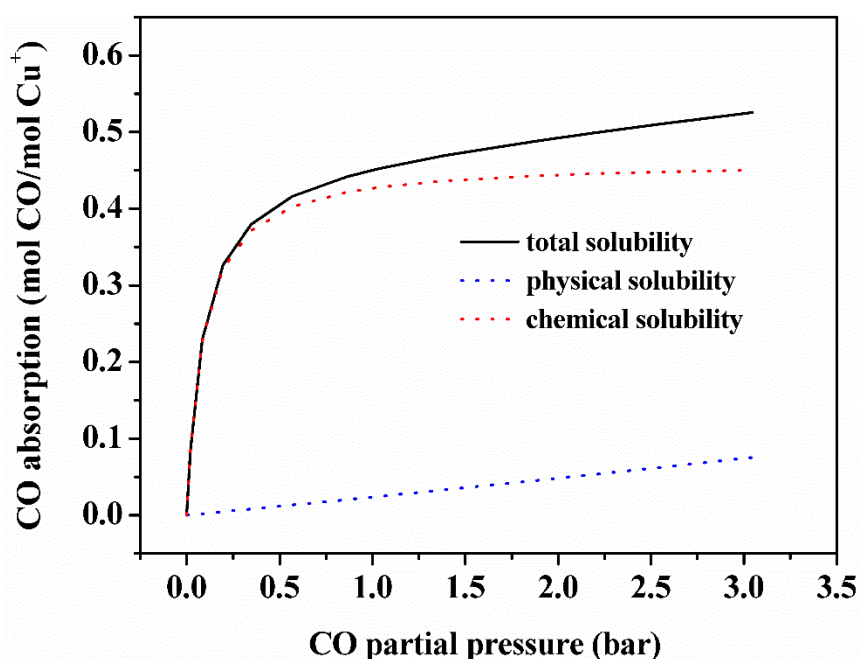


图 2-9 293.2 K, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO 物理和化学吸收分段拟合曲线

吸收焓能够进一步反映 CO 吸收过程的热效应，利用基本的热力学方程，我们可以通过熵的变化和平衡常数来估计反应的焓变，用  $\ln K$  对  $1/T$  线性拟合（图 2-10）得到吸收焓（ $\Delta H$ ）和吸收熵（ $\Delta S$ ），如式子（2-20）。吉布斯自由能（ $\Delta G$ ）的计算方程如式子（2-21）：

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2-20)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-21)$$

如表 2-5 所示，在温度范围 293.2 ~ 313.2 K 计算得到的  $\Delta G$  为 -5.67~-1.49



kJ/mol, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO 的吸收焓由公式计算得出为-46.45 kJ/mol。因此, 由实验数据通过热力学推导得出的吸收焓属于化学吸收, 与之前讨论的结论一致。

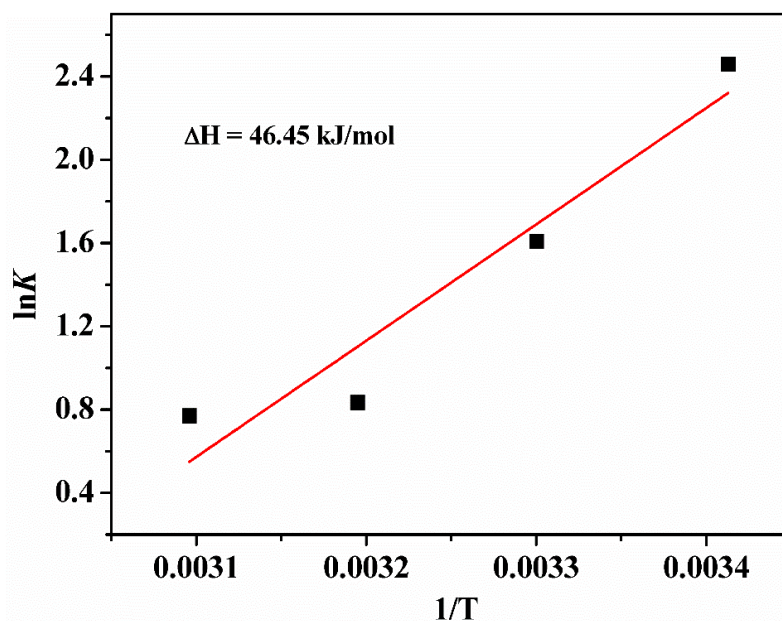


图 2-10  $\ln K$  对  $1/T$  线性拟合图

### 2.3.4 CO 的吸收机理研究

为了清楚[EimH][OAc]-0.6CuOAc 对 CO 的吸收机制, 我们进行了傅里叶红外吸收光谱的表征。

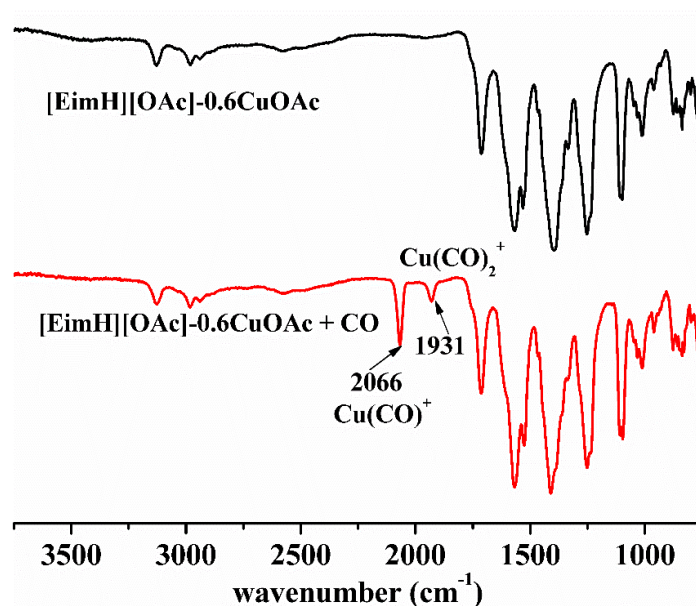


图 2-11 [EimH]Ac-0.6CuAc 吸收 CO 前后的红外光谱图

在图 2-11 中可以看到, [EimH][OAc]-0.6CuOAc 吸收 CO 前后的红外光谱图, 吸收后光谱图在  $2066\text{ cm}^{-1}$  和  $1931\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个新的特征峰, 相对于自由 CO 的特征吸收峰 ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ) [100-104]发生了红移。如吴课题组所报道的文献一致, 此峰归属于 CO 吸收特征峰, 分别为  $\text{Cu}(\text{CO})^+$  和  $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$ , 并且和理论计算出来的红外光谱吸收特征峰相近, 说明该 ILs 成功吸收 CO。

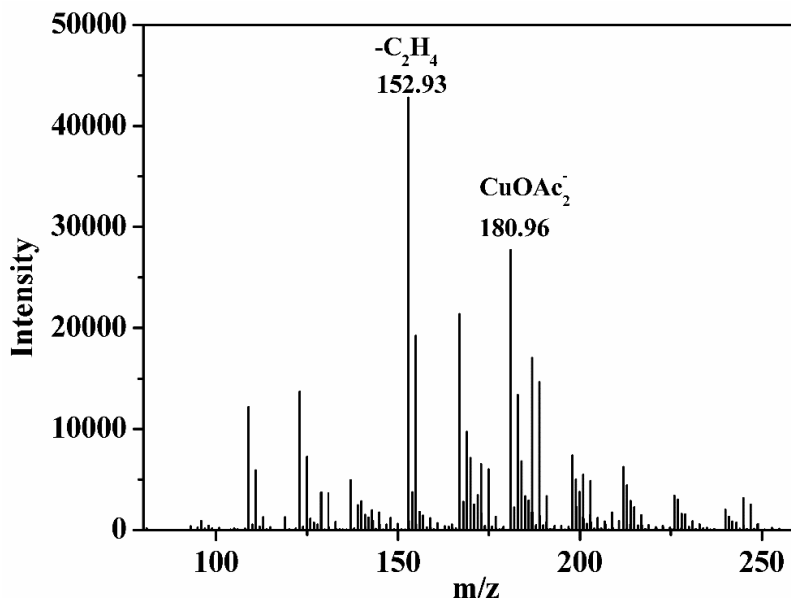


图 2-12 ESI-MS 图

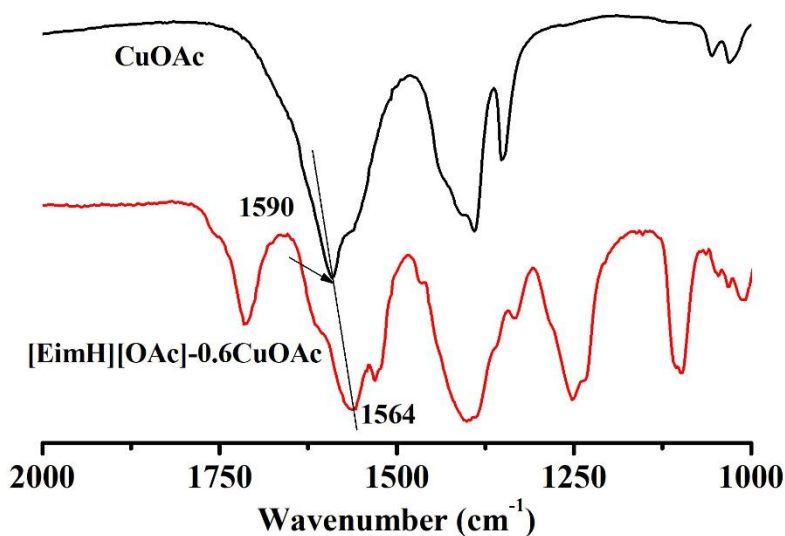


图 2-13 CuOAc 和 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 红外光谱图

为了研究醋酸亚铜形成离子液体后的化学结构, 我们进行了电喷雾质谱

(ESI-MS) 的测试, 离子液体的阴离子测试结果如图 2-12 所示,  $m/z$  为 180.96 处, 经文献对比分析得出该结构为  $\text{CuOAc}_2^-$ , 而 152.93 处为  $[\text{HCOOCuOOCH}]^-$ , 其形成过程由式 2-22 可表达。这一结果与图 2-13 中的  $[\text{EimH}][\text{OAc}]$  和  $[\text{EimH}][\text{OAc}]-0.6\text{CuOAc}$  的红外光谱图能分析结果一致, 由于形成离子液体后形成二聚体, 羧基峰红移 ( $1590\text{cm}^{-1}$  红移至  $1564\text{cm}^{-1}$ )。以上研究表明二聚体的形成, 并为理论计算建模提供了有力依据。

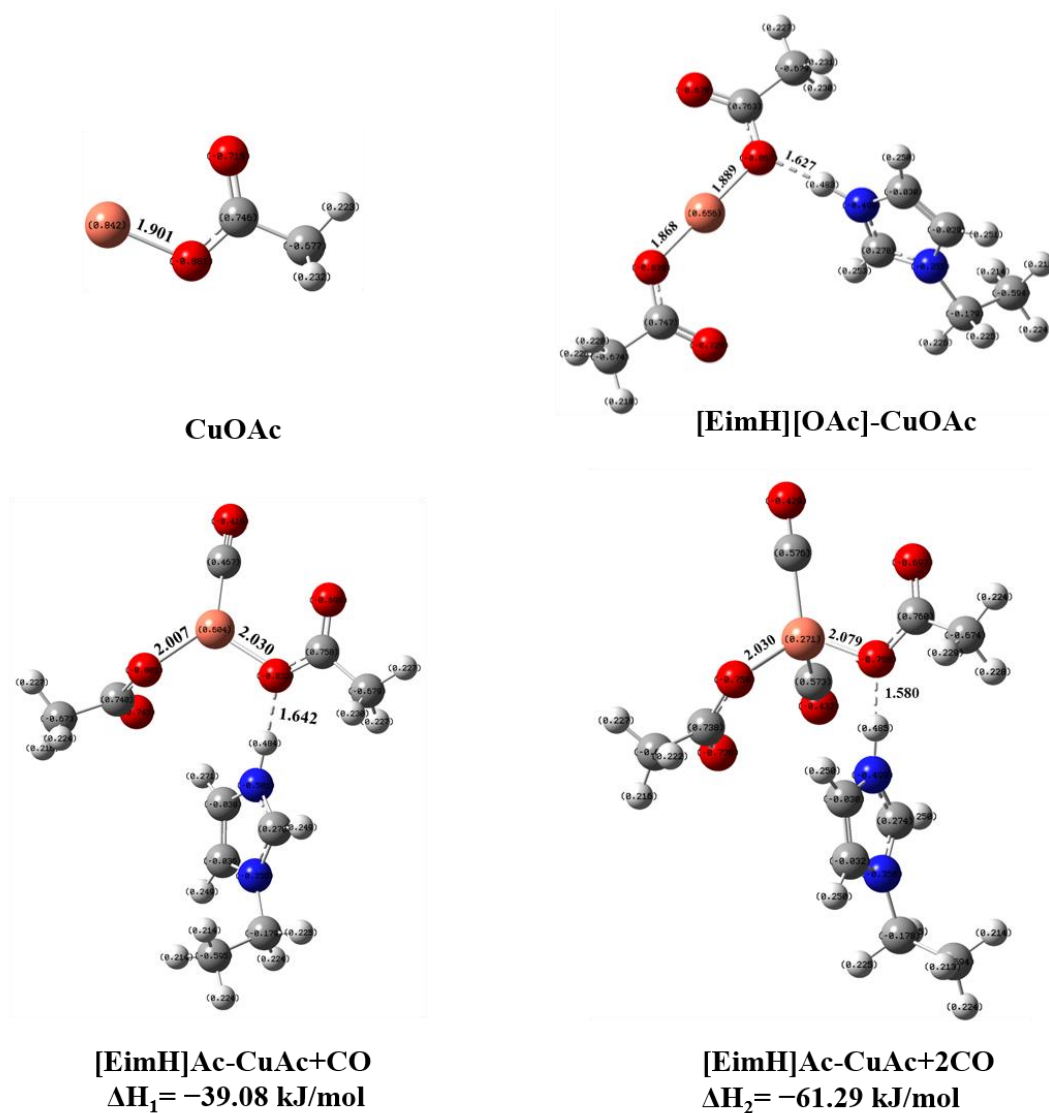


图 2-14 ILs 和 ILs-CO 结构优化和 NBO 电荷图

(红色: 氧原子, 橘色: 铜原子, 蓝色: 氮原子, 灰色: 碳原子, 白色: 氢原子)

为了进一步解释离子液体和 CO 吸收过程的机制, 本工作还使用了 Gaussian09 在 B3LYP/6-311+G 基组上进行 DFT 理论计算和自然原子轨道理论电荷 (NBO) 计算。首先, 通过对离子液体结构进行优化, 再分别计算结合一个和两个 CO 的结合能 (图 2-14)。理论计算的  $[\text{EimH}][\text{OAc}]-\text{CuOAc} + \text{CO}$  和

[EimH][OAc]-CuOAc+2CO 的结合能分别为-39.08 kJ/mol 和-61.29 kJ/mol, 该结果与实验等温线数据拟合热力学方程计算出的  $\Delta H=-46.45$  kJ/mol 能够很好的吻合, 均属于化学吸收, 两种 CO 的结合形式, 也与图 2-11 红外光谱结论一致, 说明我们采用的实验以及理论计算方法是适用于本工作的。从图 2-14 中可以观察到, CuOAc 在形成 ILs, ILs+CO 和 ILs+2CO 后  $\text{Cu}^+$  上的 NBO 电荷从 0.842 依次降为 0.656, 0.604, 0.271, 说明亚铜离子上的配位数逐渐增多。因此, 能够合理解释该醋酸亚铜离子液体能够高效吸收 CO。

### 2.3.5 醋酸亚铜质子型 ILs 的循环性能评估

吸收剂的循环性能对于其工业应用价值判断具有重要意义。[EimH][OAc]-0.6CuOAc 吸收平衡后, 在 333.2 K 抽真空, 解吸 6 h, 得到的 ILs 继续用于吸收 CO, 反复循环 6 次后, 如图 2-15 所示, 吸收量没有明显的降低。

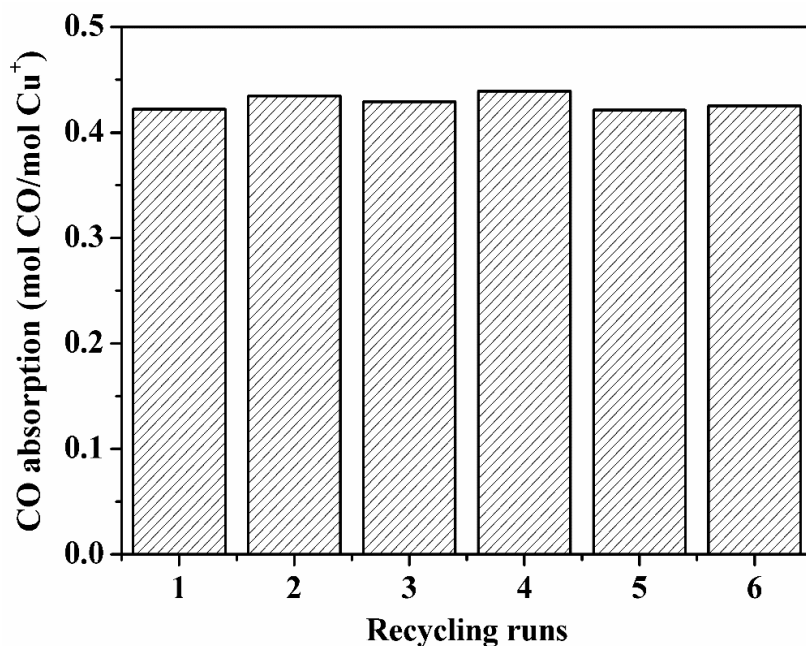


图 2-15 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 循环测试

并且, 测定了吸收前后的粘度, 由图 2-16, 粘度柱状图可得到信息, 吸收前后粘度并无太大变化, 说明其结构稳定, 循环多次后并无改变。为了进一步证明其结构稳定性, 我们将循环使用 6 次, 并再生后的吸收剂与新鲜的吸收剂进行了红外光谱表征。从光谱图 (图 2-17) 中可以分析得知, 吸收前后的红外光谱没有明显的红移和蓝移, 且没有多余的特征吸收峰。说明, 我们在解吸过程中, 能够完全解吸, 并且该离子液体的结构和性能稳定性良好, 对工业分离 CO 具有很大的应用前景。

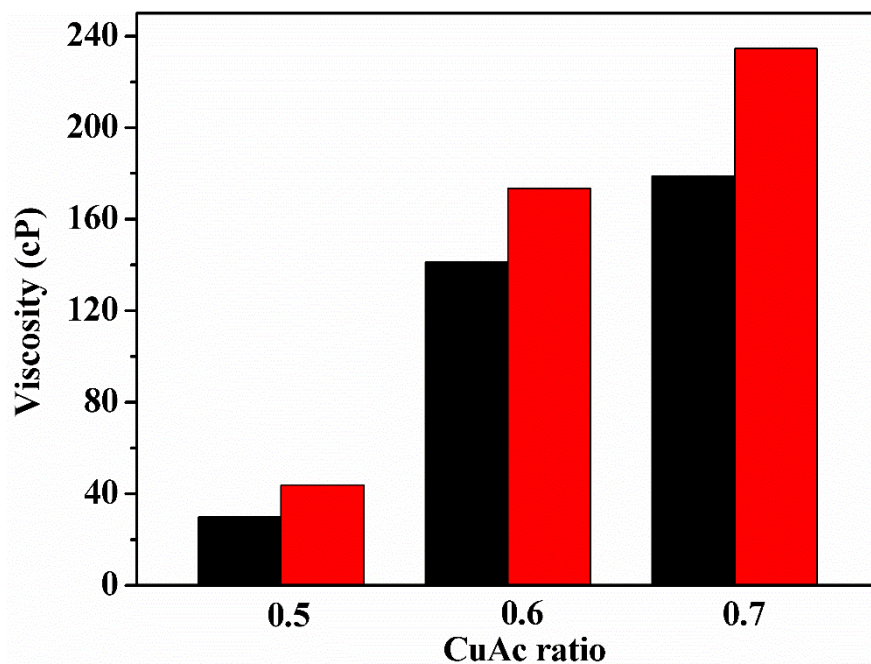


图 2-16 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 吸收 CO 循环前后的粘度

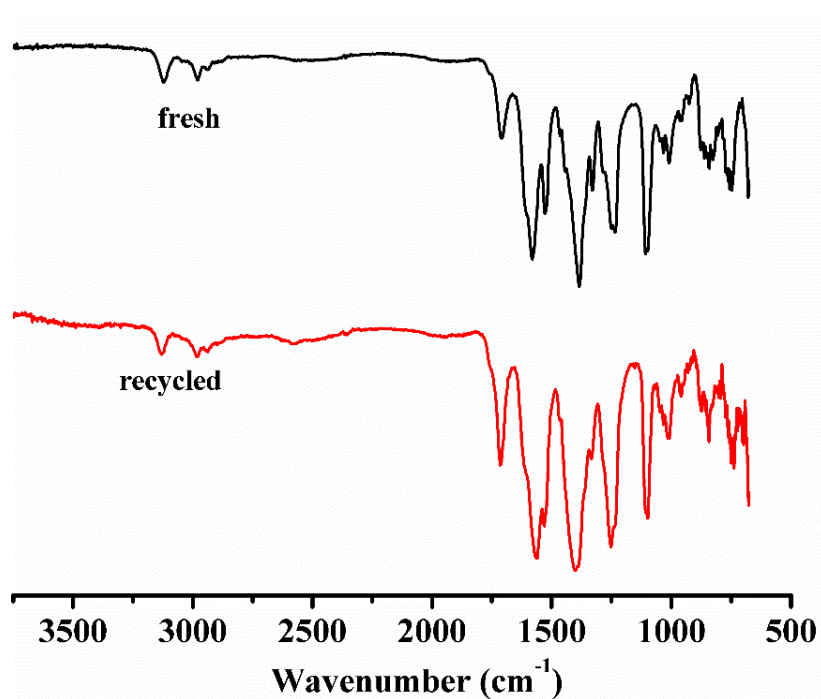


图 2-17 [EimH][OAc]-0.6CuOAc 吸收 CO 循环前后红外光谱图

## 2.4 本章小结

综上所述，醋酸亚铜质子型 ILs 是一种具有工业应用价值的 CO 吸收剂。该离子液体不仅能够达到很高的 CO 吸收量 (0.42 mol/mol)，且具有很快的吸收速率。更重要的是，其对 N<sub>2</sub> 的理想选择性达到 967，能够实现在 N<sub>2</sub> 氛围中实现 CO

的高效分离。且发现实验与理论计算所得吸收焓 $-46.45 \text{ kJ/mol}$ 相一致，并通过理论计算与红外光谱相结合，证明该吸收过程是物理吸收与化学吸收行为共存，且主要以结合成  $\text{Cu}(\text{CO})^+$  的化学吸收形式存在。该吸收剂的循环稳定性良好，在工业废气中分离并提纯 CO 具有重要意义。

## 第 3 章 中空纳米管状超交联离子材料的制备及快速高选择性吸附 SO<sub>2</sub> 研究

### 3.1 引言

烟气中的二氧化硫 (SO<sub>2</sub> = 500~3000 ppm) 主要是来源于低级煤和燃料的过度燃烧, 它对自然环境和人类健康造成巨大威胁<sup>[77, 105, 106]</sup>。如今, 解决此问题的常用策略是用液体溶剂吸收 SO<sub>2</sub><sup>[107-109]</sup>。据文献报道, 通过使用氨或湿石灰石作为吸收剂的传统烟气脱硫 (FGD) 工艺, 可以去除烟气中约 90-95% 的 SO<sub>2</sub><sup>[110]</sup>。然而, 这些烟气脱硫工艺能耗大, 并且对于烟道气中痕量二氧化硫的去除效率不高。因此, 烟道气深度脱硫吸收剂的研究一直是当今时代的热点。

众所周知, 具有大比表面积的多孔材料在气体存储/分离方面有巨大潜力<sup>[111-115]</sup>。在过去的几十年中, 各种多孔材料, 例如多孔聚合物<sup>[82, 116]</sup>, N 掺杂碳材料<sup>[117]</sup>, 金属有机骨架 (MOF)<sup>[99, 118]</sup>和共价有机骨架 (COF)<sup>[119, 120]</sup>被广泛报道高效, 选择性和可逆捕集 SO<sub>2</sub>。例如, Savage 等<sup>[67]</sup>证明 MOF 材料 MFM-300 (In) 在 298 K 和 1.01 bar 下通过特定的多个超分子相互作用, 显示出 8.28 mmol g<sup>-1</sup> 的高 SO<sub>2</sub> 容量。邢等<sup>[81]</sup>报道了一系列无机阴离子堆积的 MOF, 它们通过多种主体和客体相互作用, 实现了超高选择性 SO<sub>2</sub> 吸收 (SIFSIX-1-Cu 中为 11.01 mmol g<sup>-1</sup>)。但是, 应注意的是, 吸附动力学对于实际和工业应用而言是非常重要的性质。由已知研究可知, 提供高表面积 (> 300 m<sup>2</sup>/g) 和丰富的微孔率的许多多孔吸附剂如 MOF 无法实现令人满意的 SO<sub>2</sub> 吸附速率, 导致非常长的饱和时间 (≥30 分钟)<sup>[121]</sup>。更重要的是, 人们普遍认为多孔的介孔吸附剂有利于气体分子的传质, 并会提高吸附速率。因此, 介孔材料的设计和合成并且具有非常快的气体吸收速率, 对于有效地去除 SO<sub>2</sub> 是非常有吸引力的策略。

近年来, 多孔离子聚合物 (PIPs) 作为一种多孔有机聚合物 (POPs), 由于其独特的性能, 在气体存储, 分离和利用领域 (如 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) 已被广泛研究。超交联的网络和强大的相互作用被丰富的离子簇所限制<sup>[90, 122, 123]</sup>。然而, 人们很少关注利用 PIP 进行有效和选择性的 SO<sub>2</sub> 捕集<sup>[123]</sup>。因此, 设计和制备新颖的超交联的 PIP, 以有效地, 选择性和快速地吸附 SO<sub>2</sub> 是被大家所期望的。

本工作通过两步法制备了一种超交联的中空纳米管离子聚合物 (HNIPs)。第一步是通过季铵化, 第二步是 Friedel-Crafts 烷基化 (图 3-1)。这种新型的 HNIPs



可以高效地吸附  $\text{SO}_2$ ，同时具有非常快的吸附速率和高容量（在 298 K 和 1.01 bar 下，0.5~2 min 内达  $7.2 \text{ mmol g}^{-1}$ ）。而且，这些 HNIP 吸附  $\text{SO}_2$  表现出对其他气体的高选择性，例如，在 298 K 和 1.01 bar 下， $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  的 IAST 选择性分别高达 3186 和 91。此外，通过具有实际烟气成分的穿透实验评估了其出色的实际  $\text{SO}_2$  分离性能。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂和仪器

4,4'-联吡啶 (4,4'-bpy, 98%)，1,3,5-三溴甲基苯 (TBMB, 98%)，1,4-对二氯苯 (DCX, 98%)，和无水氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ , CP) 由上海麦克林生物化学有限公司提供。1,2-二氯乙烷 (DCE, AR)，二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ , 99.999 v/v%)，二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ , 99.999 v/v%)，氮气 ( $\text{N}_2$ , 99.999 v/v%) 和氦气 ( $\text{He}$ , 99.999 v/v%) 购自江西华特特种气体有限公司。所有化学药品和其他试剂直接使用，未经进一步纯化。

实验器材：RE-52AA 旋转蒸发仪（上海亚荣公司提供），精宏 DZF-6020 真空干燥箱，DF-101S 磁力搅拌器，99.99 %  $\text{SO}_2$ ，99.99 %  $\text{N}_2$ ，99.99 %  $\text{He}$ ，99.99 %  $\text{CO}_2$ 。

分析仪器：傅立叶红外光谱仪 (Thermo Fisher NEXUS 870)，场发射扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI SU8020)，透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 from JEOL)，气体吸附仪 (Micromeritics TriStar II 3020)，X 射线光电子能谱法 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, AlK  $\alpha$  辐射源)，热重分析 (TGA, PerkinElmer Diamond)。

### 3.2.2 离子材料的制备

图 3-1 说明了 HNIP-TBMB- $x$  ( $x = \text{TBMB}$  与 ISM-TBMB 的质量比) 的制备，该过程由两步法组成，包括季铵化和 Friedel-Crafts 烷基化 (图 3-1)。图 3-2 中还显示了 HNIP-DCX- $y$  的合成示意图 ( $y = \text{DCX}$  与 ISM-DCX 的质量比)。

离子盐单体 (ISM) 的合成：通常，将 4,4'-bpy (0.3 g, 4 mmol) 溶解在 15 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  中，并以 0.25 mL/min 的速率，1 h 内添加将 TBMB (1.46 g, 2 mmol) 溶解在 15 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的溶液。将混合物在回流下于 353 K 搅拌 24 h。反应后，从混合物中过滤出沉淀物，并用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  15 mL) 洗涤。然后获得黄色粉末，并在 353 K 的真空下干燥 24 小时。制得的前体称为 ISM-TBMB。类似地，根据 ISM-TBMB 的合成方法制备了另一种前体 ISM-DCX，其中用 DCX 代替了 TBMB。

超交联中空纳米离子聚合物 (HNIP) 的合成：HNIP 是通过 ISM 和卤化物通



过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成的。在典型的 HNIP-TBMB-1 合成中，将 ISM (0.3 g) 和等质量比的 TBMB (0.3 g) 溶解在 30 mL DCE 中，然后在室温下将 FeCl<sub>3</sub> (0.3 mmol, 0.55 g) 添加到悬浮液中。将混合物在氮气 (N<sub>2</sub>) 气氛下在 353 K 下搅拌 24 小时。然后，将沉淀物冷却至室温，过滤并用甲醇，去离子水，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和丙酮洗涤直至滤液澄清。甲醇中索氏提取 24 h，然后在 353 K 的真空中干燥 24 小时。获得 HNIP-TBMB-1，为褐色粉末固体。ISM-TBMB 和 TBMB 的质量比为 2 的 HNIP，可以按照相同的步骤获得 HNIP-TBMB-2。相应地，HNIP-DCX 也可以用类似的方法合成，ISM-DCX 和 DCX 的质量比为 1，可以制备得到 HNIP-DCX-1。

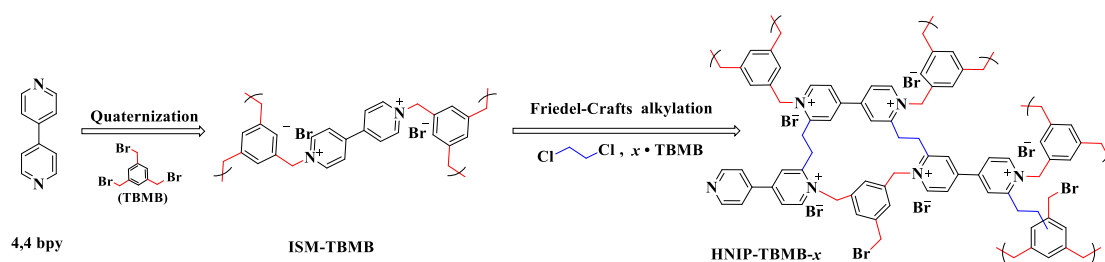


图 3-1 两步合成 HNIP-TBMB-*x* 的步骤

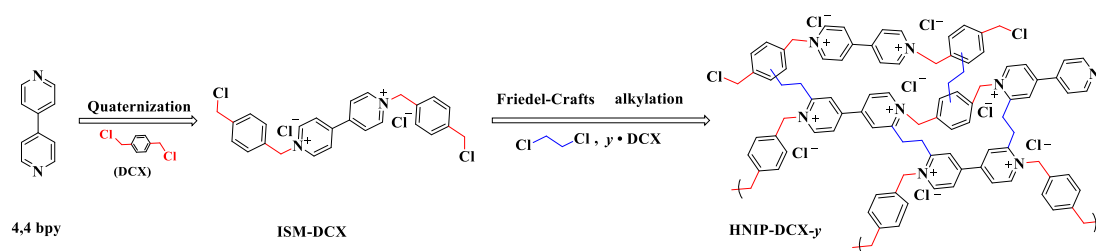


图 3-2 两步合成 HNIP-DCX-*y* 的步骤

### 3.2.3 离子材料的表征

使用 HITACHI SU8020 冷场发射仪进行场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和通过透射电子显微镜 (TEM, JEOL 的 JEM-2100) 研究样品的形态和尺寸。使用 Micromeritics TriStar II 3020 分析仪在 77 K 温度下测量 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线和 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积。在分析之前，将样品在 393 K 下脱气 12 h，以达到 10<sup>-3</sup> 托的真空度。使用 BJH 方法计算材料的中孔体积，而总孔体积是从 P/P<sub>0</sub> = 0.99 的 N<sub>2</sub> 等温线获得的。孔径分布是根据非局部密度泛函理论 (NLDFIT) 基于碳狭缝孔上的 N<sub>2</sub> @ 77 计算的。在 Micromeritics TriStar II 3020 自动等温吸附仪上于 298 K 进行 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附。表面化学组成通过 X 射线光电电子能谱法 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, AlK α 辐射源) 测定。傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 光谱记录在 NEXUS870 FT-IR 光谱仪上。在室温下，在流动的 N<sub>2</sub> 下，以 10 K min<sup>-1</sup> 的升温速率在室温至 1073 K 上对 PerkinElmer

Diamond 进行热重分析 (TGA)。穿透曲线是在自制装置上 (图 3-3) 在 298 K 和 1.01 bar 下测量的实际烟气 (3000 ppm SO<sub>2</sub>)。HNIP 中二元混合物的理想吸附溶液理论 (IAST) 选择性为也是根据 Myers 等人提出的模型方程计算的<sup>[70]</sup>。

### 3.2.4 超交联离子聚合物吸附 SO<sub>2</sub>

测量 SO<sub>2</sub> 吸收的设备, 测试步骤, 计算方法与上章节 2.2.3 一致。不同之处在于上章节中离子液体体积由密度仪测出吸收剂密度后再求得, 而固体吸附剂体积则通过测定气体吸收的装置用氦气校正法进行测量。计算公式如下:

$$n(P_g) = \rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P'_1, T)V_1 - \rho_g(P_g, T)(V_2 - V_0) \quad (3-1)$$

$$V_0 = \frac{\rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P'_1, T)V_1}{\rho_g(P_g, T)} \quad (3-2)$$

式中  $\rho_g(P_i, T)$  表示在压力  $P_i$  ( $i=1, g$ ) 和温度  $T$  时的气体密度, 单位为 mol/cm<sup>3</sup>;  $T$  是测定时的水浴温度, 单位 K。  $V_1$ 、 $V_2$  和  $V_0$  表示分别表示气体储存池, 平衡池和离子材料的体积, 单位 mL;  $V_0$  可以使用等式 (3-2) 来计算。在每次测量气体吸附之前, 需要测定吸附剂的体积。每组 HNIP 数据进行重复实验以获得平均值, 这项工作中吸附容量数据的可重复性在  $\pm 0.1\%$  之内。

### 3.2.5 穿透曲线测试

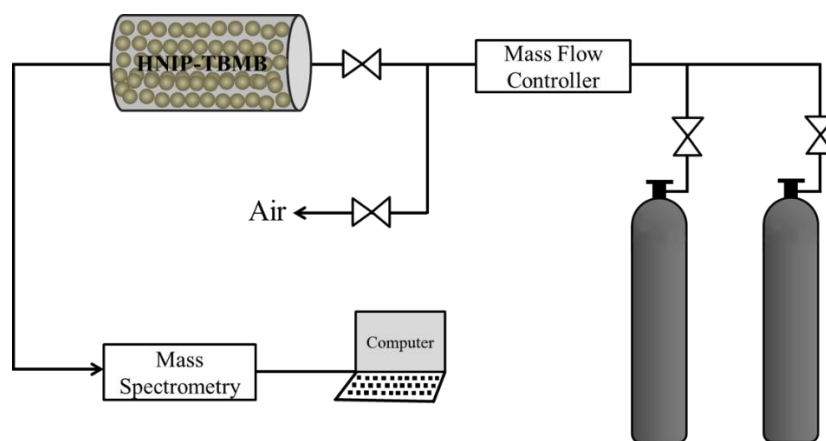


图 3-3 穿透曲线测试装置图

穿透曲线是在自制装置 (图 3-3) 上测量的, 在 298 K 和 1.01 bar 下的实际烟气。在分离实验中, 将样品 (HNIP-TBMB-1, 0.3900 g; HNIP-TBMB-2, 0.1882 g) 填充到  $\Phi 6.3 \times 140$  mm 不锈钢柱中, 并在 393 K 减压下活化 5 h。在室温下, 使用载气 ( $\text{He} \geq 99.999\%$ ) 将吸附床吹扫约 8 h。原始混合气体以  $10 \text{ mL min}^{-1}$  的

流速通过吸附。气流在入口处通过质量流量计进行控制，质谱仪（英国，Hidden）连续监测来自吸附床的废气。穿透性实验后，样品在 313 K 下以 20 mL min<sup>-1</sup> 的 He 气氛下再生。

### 3.2.6 HNIP-TBMB-1 催化合成环亚硫酸盐

使用不锈钢高压釜将 SO<sub>2</sub> 催化转化为环状亚硫酸盐。通常，将 HNIP-TBMB-1 (0.05 g)，环氧丙烷 (10 mmol) 和 CH<sub>3</sub>CN (5 mL) 添加到 25 mL 不锈钢高压釜中。通入氮气排出不锈钢高压釜中的空气，随后，在室温下将 SO<sub>2</sub> (2 bar) 通入反应混合物中，将反应混合物在 393 K 下加热搅拌 6 小时。反应后，将高压釜冷却至室温，通过气相色谱法测定基于环氧丙烷的产物收率。

## 3.3 实验结果与讨论

### 3.3.1 离子材料的合成与表征

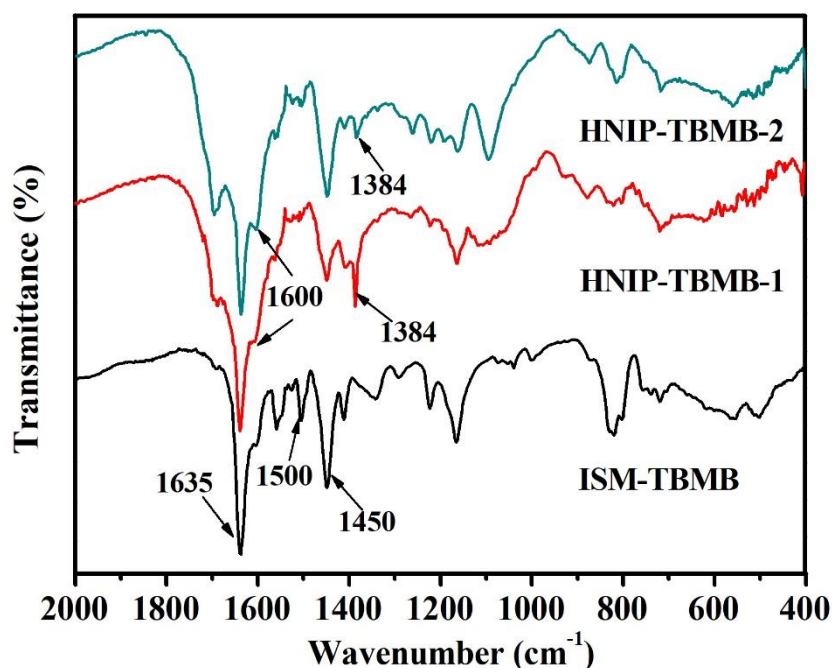


图 3-4 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的 FT-IR 光谱

成功制备了两种超交联的介孔离子聚合物 HNIP-TBMB 和 HNIP-DCX (图 3-1, 图 3-2)，它们不溶于常用的有机溶剂，例如甲醇，乙酸乙酯，乙醚，四氢呋喃和二甲基亚砷等。图 3-4 显示了 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的 FT-IR 光谱。在谱图中这三个样品均在 1635 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup>, 1500 cm<sup>-1</sup>, 1450 cm<sup>-1</sup> 处有特征峰，在 1635 cm<sup>-1</sup> 处特征峰，这归因于季铵化吡啶环的骨架振动<sup>[124]</sup>。这表明季铵化反应是在 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的合成中成功进行。1600 cm<sup>-1</sup>, 1500 cm<sup>-1</sup>, 1450

$\text{cm}^{-1}$  处特征峰为芳环的骨架振动<sup>[113, 114, 124]</sup>。此外, 值得关注的是, 1,2-二氯乙烷可作为直接的外部交联剂, 通过 Friedel-Crafts 反应形成超交联聚合物网络(图 3-1)<sup>[83, 125]</sup>。因此, 与 ISM-TBMB 的 FT-IR 光谱相比, HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 均在  $1384 \text{ cm}^{-1}$  处观察到一个新的特征峰, 其 C-H 弯曲振动为  $-\text{CH}_2$  官能团源自 1,2-二氯乙烷<sup>[126]</sup>。

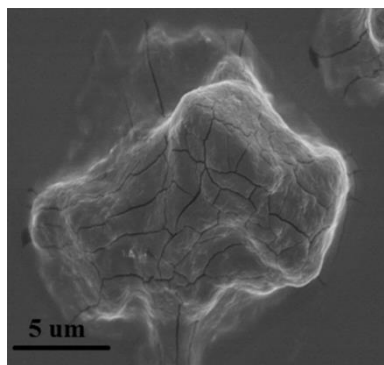


图 3-5 ISM-TBMB 扫描电镜图

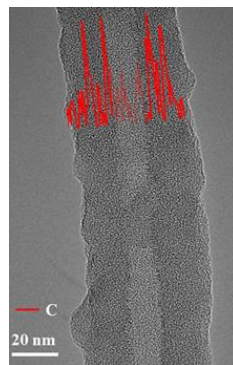


图 3-6 HNIP-TBMB-1 线性扫描

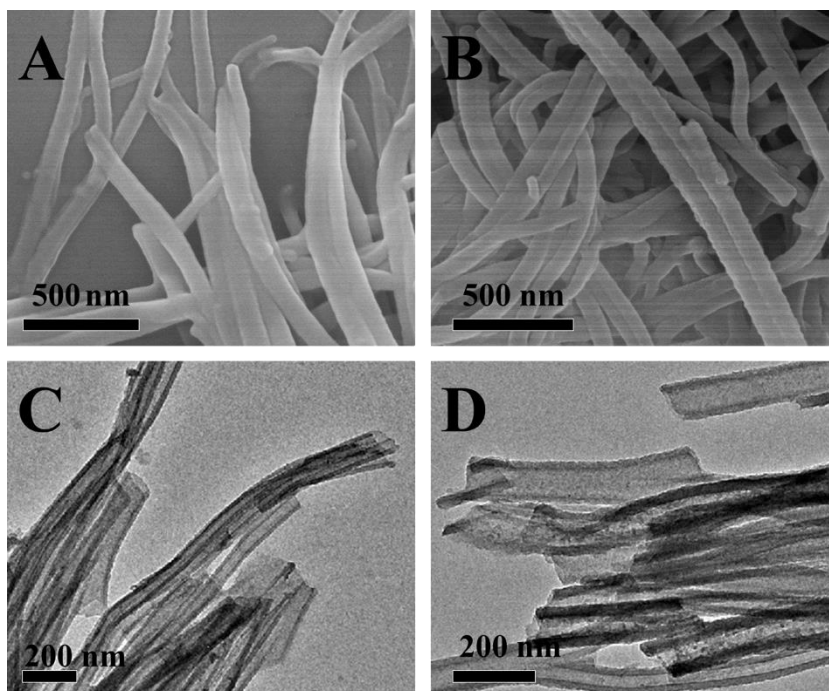


图 3-7 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 的 (A, B) 扫描电镜, (C, D) 透射电镜

值得一提的是, 可以在 ISM-TBMB 的 SEM 图像中观察到裂纹且无定形形貌(图 3-5)。图 3-7 分别展示出了 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 的形态。SEM 和 TEM 图像表明两种 HNIP-TBMB 样品具有统一的一维管状形态。HNIP-TBMB-1 的外径约为  $80 \text{ nm}$ , 内径为  $30\sim 50 \text{ nm}$ , HNIP-TBMB-2 的外径约为  $80 \text{ nm}$ , 平均外径分别为  $90 \text{ nm}$  和  $50\sim 70 \text{ nm}$ 。此外, 碳元素的 TEM 线扫描图表明核中心的信号要弱于壁上的信号(图 3-6), 证明 HNIP-TBMB-1 是具有空心结构的纳米管

而不是纳米纤维。

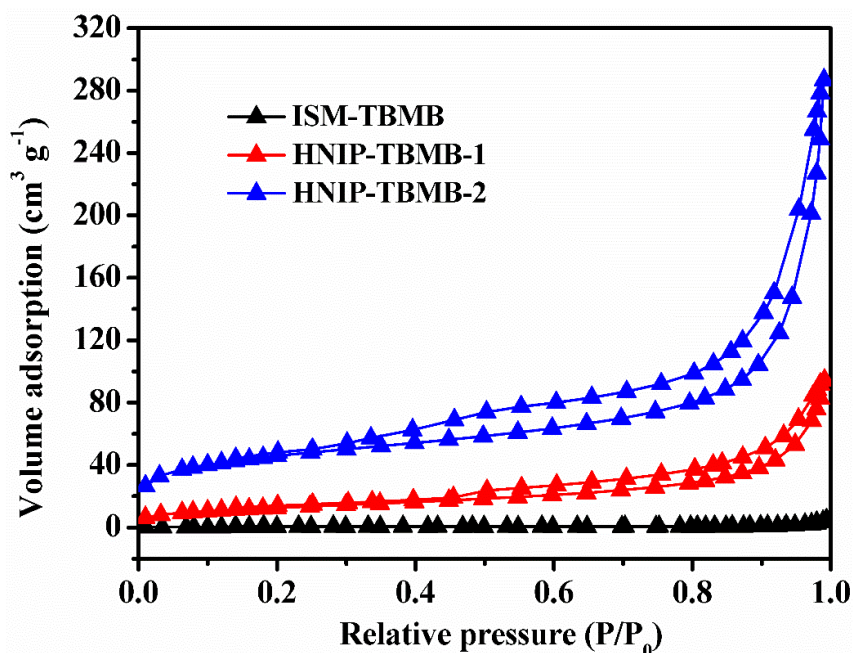


图 3-8 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线

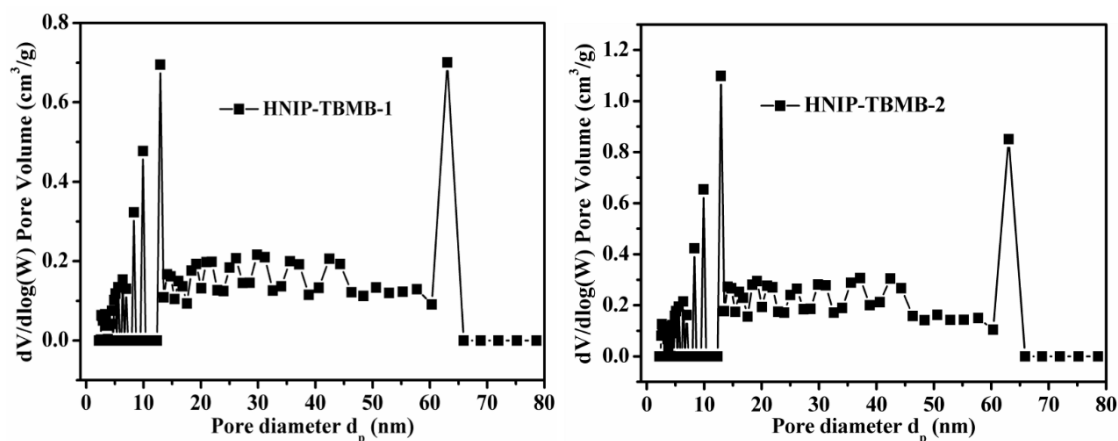


图 3.9 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 孔径分布图

图 3-8 展示了 HNIP-TBMB 和 ISM-TBMBN<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。ISM-TBMB 样品的等温线表现出非常低的 N<sub>2</sub> 吸附能力，表明 ISM-TBMB 无孔。所有 HNIP-TBMB 样品均显示 IV 型等温线<sup>[127, 128]</sup>，并具有明显的 H3 滞后回线，这表明孔主要为狭缝形孔。HNIP-TBMB-1 样品的比表面积非常低，仅为 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，N<sub>2</sub> 的吸收主要发生在 0.9~1.0 P/P<sub>0</sub> 处，表明存在少量的中孔和大量的大孔结构<sup>[113, 129-132]</sup>（图 3-9），而 HNIP-TBMB-2 的比表面积为 155 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。等温线在 0.2 至 1.0 P/P<sub>0</sub> 的相对压力下表现出迟滞回线，并观察到相对压力为 0.9~1.0 时 N<sub>2</sub> 急剧吸收，表明 HNIP-TBMB-2 具有丰富的层级中孔结构<sup>[133-135]</sup>。因此，证明大的 TBMB 与 ISM-TBMB 的质量比有利于提高反应交联度，并产生更大的比表面积<sup>[136]</sup>。



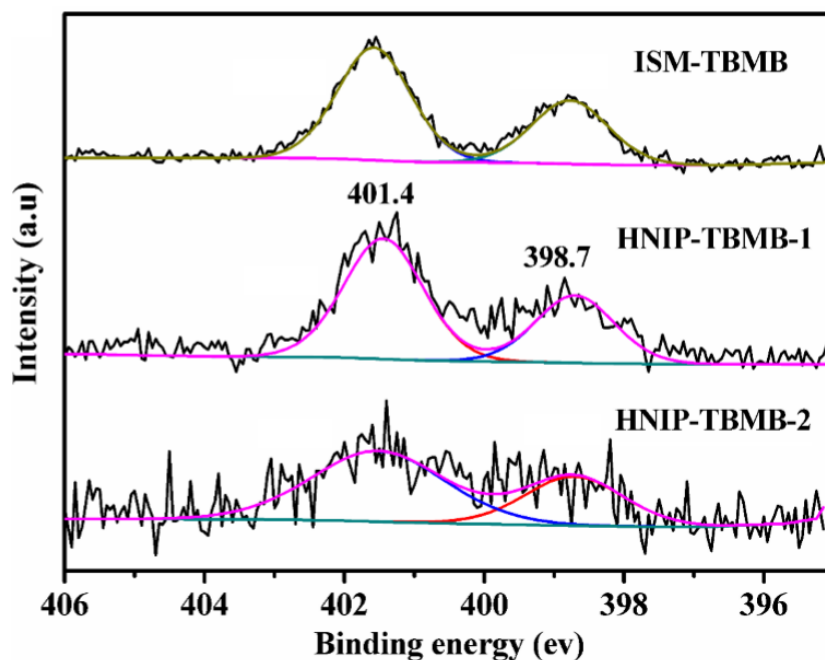


图 3-10 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的 N 1s XPS 光谱

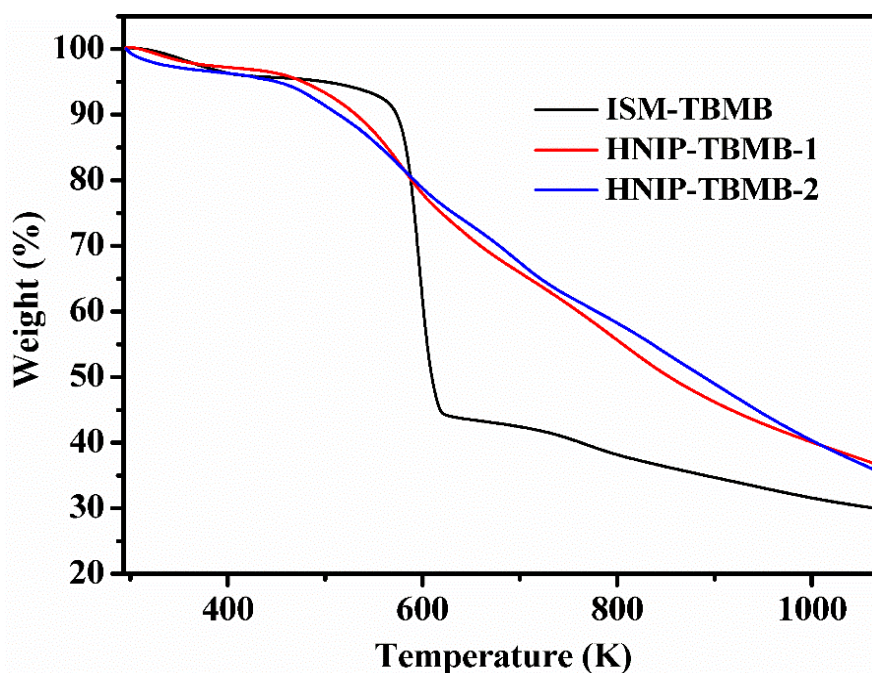


图 3-11 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 热重分析图

为了解 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 样品的表面元素组成,进行了 XPS 测试分析,结果如图 3-10 所示。将 N 1s XPS 光谱分为两个不同的峰。结合能分别为 398.7 eV 和 401.4 eV 的峰分别对应于吡啶 N 和季铵 N<sup>[137, 138]</sup>。该结果再次证实 4,4'-bpy 的季铵化反应是在 ISM-TBMB 和 HNIP-TBMB 的合成中成功执行, TG 分析还表明, HNIP-TBMB 材料以及前驱体 ISMB 具有良好的热稳定性,其中所有分解温度均高于 500 K (图 3-11)。

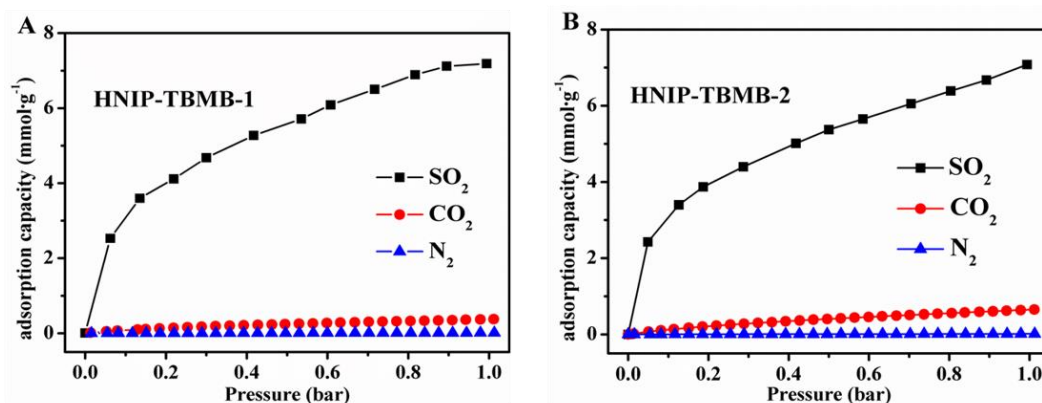
3.3.2 HNIPs 材料的 SO<sub>2</sub> 吸附性能

图 3-12 A) HNIP-TBMB-1, B) HNIP-TBMB-2 在 298 K, 1 bar 下, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 和 N<sub>2</sub> 吸附等温线

表 3-1 HNIP-TBMB 与其他吸附剂在 298 K 和 1 bar 下的分离性能比较

Samples	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )		Uptake time (min)	SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (10:90)	SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10:90)	Ref
		0.1 bar	1.0 bar				
HNIP-TBMB-1	45	3.54	7.20	1.75	91	3186	This work
HNIP-TBMB-2	155	3.39	7.07	2	50	3051	This work
HNIP-DCX-1	207	1.57	4.80	2	23	336	This work
PI-COF-m60	93	-	4.74	20	-	-	[119]
NPC-1-900	1656	-	1.85	30	-	-	[139]
SIFSIX-3-Zn	250	1.89	2.10	-	276	507	[81]
ELM-12	706	1.95	2.73	-	30	4064	[140]
MFM-300(In)	1071	7.20	8.28	-	50	2700	[67]
SIFSIX-1-Cu	1178	8.70	11.00	-	71	3146	[81]
MFM-601	3644	5.00	12.30	-	32	255	[118]

为了评估离子材料对 SO<sub>2</sub> 的捕获能力, 测量了 SO<sub>2</sub> 在 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 上的吸附等温线。如图 3-12A, 图 3-12B 所示, HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 在 298 K 和 1 bar 下的饱和值分别为 7.20 和 7.03 mol g<sup>-1</sup>。这些值优于许多其他多孔材料 (表 3-1), 例如 PI-COF-m60 (4.74 mmol g<sup>-1</sup>) [119], NPC-1-900 (1.85 mmol g<sup>-1</sup>) [139], ELM-12 (2.73 mmol g<sup>-1</sup>) [140] 和 SIFSIX-3-Zn (2.10 mmol g<sup>-1</sup>) [81]。而且, 在 SO<sub>2</sub> 的分压为 0.1 bar, 298 K 时, HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 也分别达到了 3.54 和 3.39 mmol g<sup>-1</sup> 的 SO<sub>2</sub> 吸收量, 约占 1.0 bar 和 298 K 时饱和吸附容量的 50%, 这表明 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 在去除低浓

度 SO<sub>2</sub> 方面具有巨大潜力。

众所周知，对于烟气脱硫应用，SO<sub>2</sub> 对其他常见气体（如 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>）的选择性非常重要。因此，进一步在 298 K 下确定 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 上 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附等温线，以评估这两种材料的分离选择性(图 3-12A, 图 3-12B)。与最初预料结果一致，HNIP-TBMB-1 由于其非常低的比表面积 (45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) 而对 CO<sub>2</sub> 的吸附性非常低 (0.37 mmol g<sup>-1</sup>)。然而，与 HNIP-TBMB-1 的容量相比，BET 表面积较大的 HNIP-TBMB-2 和 HNIP-DCX-1 的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附容量略高 (表 3-1, 图 3-12A, 图 3-12B, 图 3-13)。

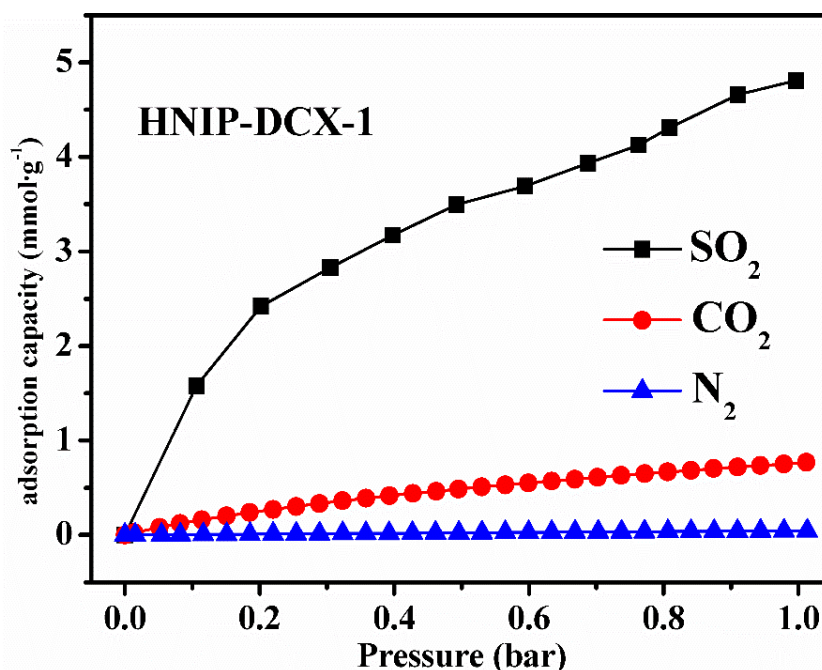


图 3-13 HNIP-DCX-1 在在 298 K, 1 bar 下, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 和 N<sub>2</sub> 吸附等温线

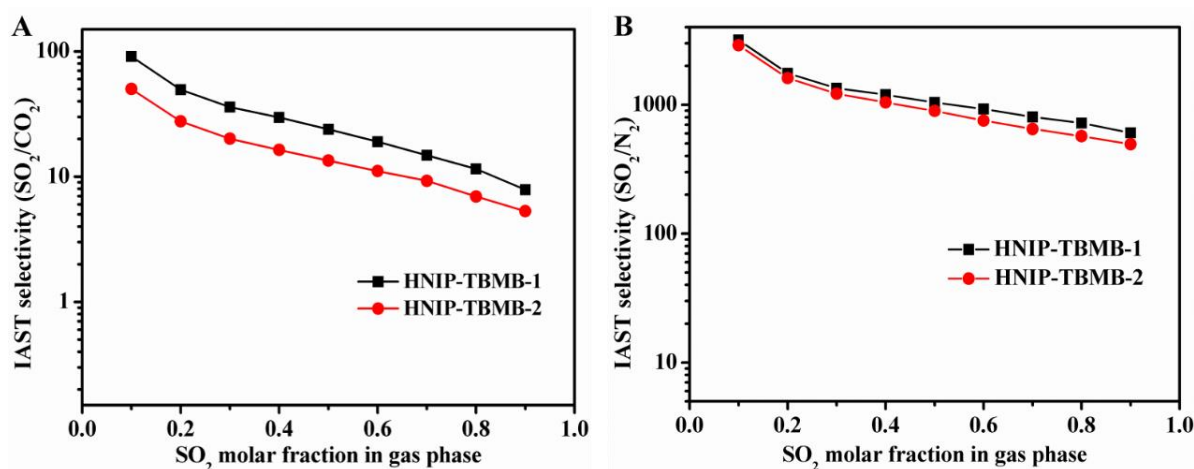


图 3-14 A) SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, B) SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 在气体压力 1 bar 下, 不同 SO<sub>2</sub> 摩尔分数的气体混合物的 IAST 选择性曲线



随后, 根据 SO<sub>2</sub> 组成的变化来计算 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 对 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的 IAST 选择性 (图 3-14A, 图 3-14B)。发现 HNIP-TBMB-1 对 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (10/90, v/v) 混合物在 298 K 和 1 bar 下具有出色的 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性, 这比大多数 MOFs 材料 (例如 ELM-12) 高得多<sup>[140]</sup>, MFM-300(In)<sup>[67]</sup>, SIFSIX-1-Cu<sup>[81]</sup> 和 MFM-601 (表 3-1)。更重要的是, HNIP-TBMB-1 在很大范围的气相 SO<sub>2</sub> 摩尔分数 (0.1-0.9) 中也表现出出色的 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性 (650-3186), 这归因于中空纳米管的特殊结构特征。如上所述, HNIP-TBMB-1 中存在 30~50 nm 内径和低 BET 表面积降低了中空纳米管内部通道中 N<sub>2</sub> 的吸附。尽管如此, HNIP-TBMB-1 中的吡啶二氮位点仍具有相当大的 Lewis 碱性 (图 3-10), 并有利于有效的 SO<sub>2</sub> 捕集<sup>[139]</sup>, 这导致 SO<sub>2</sub> 的吸收量高, 从而具有出色的 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性。

### 3.3.3 SO<sub>2</sub> 吸附速率及扩散模型

吸附动力学是实际脱硫应用的另一个重要特性。图 3-15 说明了在 298 K 和 1 bar 下 HNIP 上的 SO<sub>2</sub> 吸附速率。令人印象深刻的是, 所有这些材料均表现出非常令人满意的 SO<sub>2</sub> 吸附速率。例如, HNIP-TBMB-1 和 HNIP-DCX-1 在不到 0.5 分钟的时间内在 298 K 和 1 bar 下捕获了约 80% 的饱和 SO<sub>2</sub> 吸收, 并在 2 分钟内达到平衡。该吸附剂的 SO<sub>2</sub> 吸附速率比大多数材料 (沸石, 有机聚合物, 热解碳和 MOF) 要快得多<sup>[119, 139, 141]</sup>。具有中孔-大孔内径的 HNIP 的存在可以显著减少气体分子的传质阻力, 从而促进 SO<sub>2</sub> 在中空纳米管通道中的扩散和吸附。

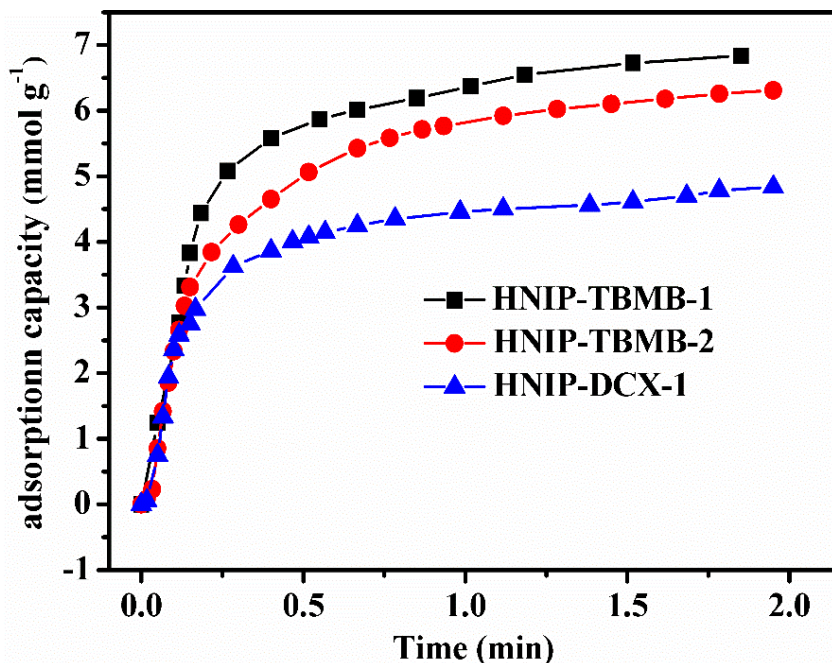


图 3-15 HNIP 在 298 K 和 1 bar 下的吸附速率曲线

此外, 使用 Fick 的扩散模型<sup>[142, 143]</sup>通过以下方程式对 HNIP-TBMB-1 上的 SO<sub>2</sub> 吸附数据进行关联和拟合:

$$1 - \frac{m_t}{m_{max}} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (3-3)$$

其中  $m_t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) 为  $t$  时  $\text{SO}_2$  的吸附量； $m_{max}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) 为饱和  $\text{SO}_2$  吸附量； $m_t/m_{max}$  是吸附率，比率  $D_c/r_c^2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 被称为扩散时间常数可以使用分数  $\text{SO}_2$  吸收大于 70% 的数据点进行估算和回归。从图 3-16 中可以看出，相关系数  $R^2$  大于 0.95，并且 Fick 扩散模型对  $\text{SO}_2$  吸附动力学具有良好的拟合度。此外，HNIP-TBMB-1 的  $\text{SO}_2$  扩散时间常数为  $0.25 \text{ min}^{-1}$ ，这比以前报道的生物质衍生碳的扩散时间常数高得多<sup>[143]</sup>。如此高的  $D_c/r_c^2$  值表明在吸附过程中  $\text{SO}_2$  的扩散速率很高，这可以大大缩短潜在的实际脱硫应用中的吸附循环时间。

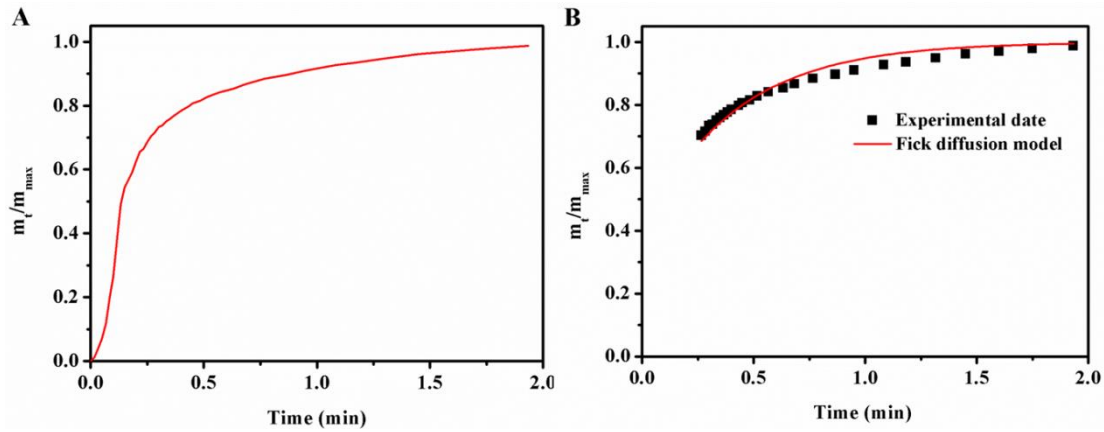


图 3.16 A) HNIP-TBMB-1 的  $\text{SO}_2$  吸附动力学曲线；B) HNIP-TBMB-1 的  $\text{SO}_2$  吸附动力学数据的 Fick 扩散模型拟合曲线

### 3.3.4 穿透曲线性能测试

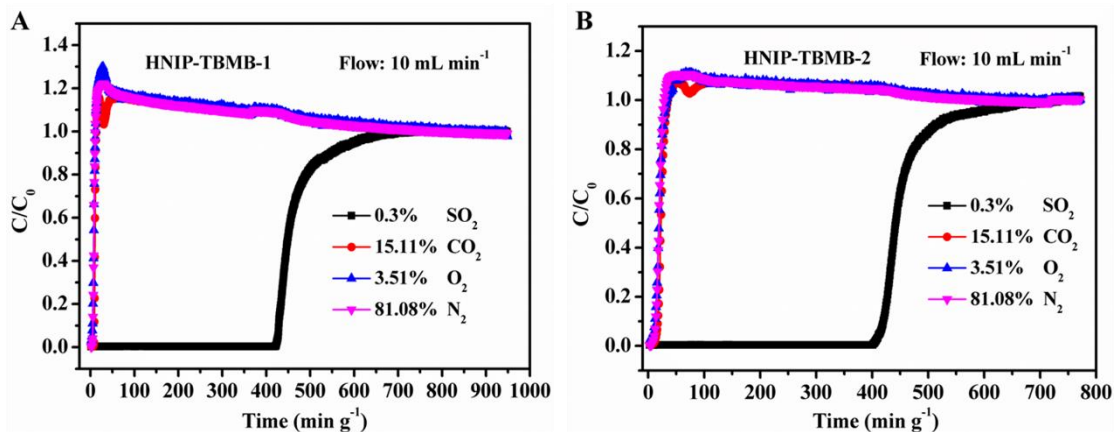


图 3-17 A) HNIP-TBMB-1；B) HNIP-TBMB-2 的实际烟气成分的穿透曲线

为了评估 HNIP 的实际 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离性能, 对含 3000 ppm SO<sub>2</sub> 的实际烟气成分进行了穿透曲线测试。测试条件为 298 K 和 1 bar, 流速为 10 mL min<sup>-1</sup>。如图 3-17 所示, 除 SO<sub>2</sub> 以外的所有气体均在 20 min g<sup>-1</sup> 内迅速洗脱, 并以 430 和 420 min g<sup>-1</sup> 的穿透时间间隔实现了 SO<sub>2</sub> 的高效去除。这一研究表明, 即使 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 并存, HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 仍具有出色的 SO<sub>2</sub> 分离能力, 这与吸附等温线和 IAST 计算的结果非常吻合。并且, 此性能与先前报道文献的 SO<sub>2</sub> 分离性能相当。因此, HNIP 被认为具有实际脱硫应用的巨大潜力。

### 3.3.5 HNIP-TBMB-1 循环性能研究

HNIP-TBMB-1 用于 SO<sub>2</sub> 捕集的循环性对于未来的实际应用至关重要。首先, 进行 FT-IR 光谱分析以评估可逆 SO<sub>2</sub> 捕获。如图 3-18A 所示, 与新鲜 HNIP-TBMB-1 的红外光谱相比, SO<sub>2</sub> 吸附后在 1326 和 1034 cm<sup>-1</sup> 处观察到两个新的特征峰, 这可归因于不对称 S=O 拉伸振动和 HNIP-TBMB-1 中的 SO<sub>2</sub> 与苯基之间的  $\pi \cdots S$  相互作用<sup>[76, 144, 145]</sup>。这表明物理吸附在 SO<sub>2</sub> 在 HNIP-TBMB-1 上的吸附中起着主导作用, 并且在 0.01 bar 的真空下, 在 353 K 下容易释放捕获的 SO<sub>2</sub>。此外, 在新鲜和再生的第十二次的 HNIP-TBMB-1 之间, FT-IR 光谱的特征峰没有明显变化。在十二次循环中, 较高的吸附容量也得到了很好的维持 (图 3-18B)。以上结果表明, HNIP-TBMB-1 具有可逆 SO<sub>2</sub> 捕获的良好稳定性和可重复使用性。

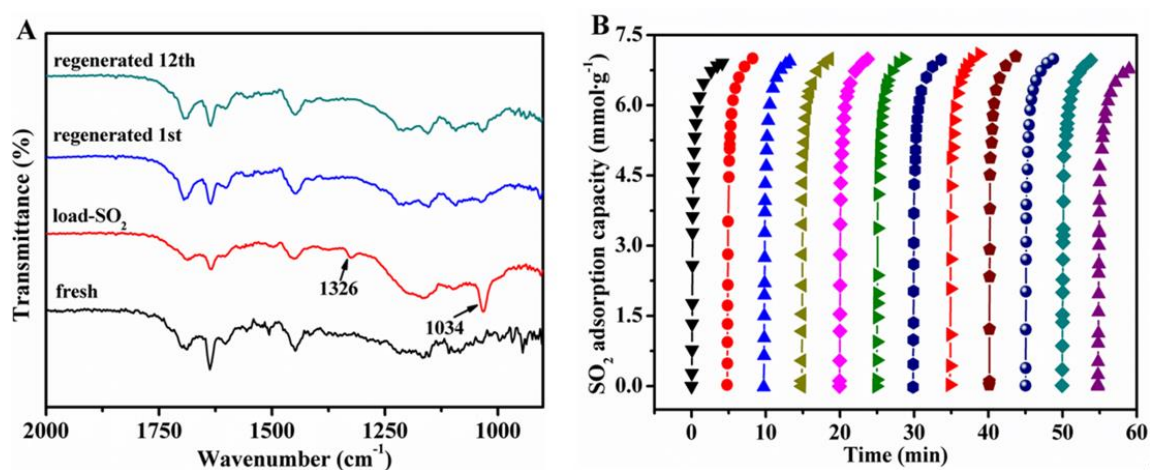


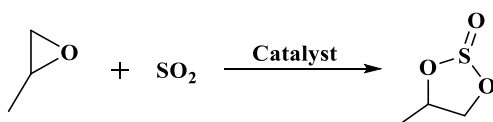
图 3.18 A) 新鲜的, 负载 SO<sub>2</sub>, 再生和第 12 次再生的 HNIP-TBMB-1 的 FT-IR 光谱; B) HNIP-TBMB-1 对 SO<sub>2</sub> 吸附的循环性能测试

### 3.3.6 SO<sub>2</sub> 的转化

考虑到 SO<sub>2</sub> 的吸附动力学速率快, 吸附性能好。而且, 丰富的介孔率和中空的纳米管形态有利于催化过程中的快速传质作用<sup>[90]</sup>。受以上发现启发, 并从原子

经济的角度出发, 使用  $\text{SO}_2$  作为起始原料, HNIP-TBMB-1 作为合成环亚硫酸盐的催化剂, 以验证 SCU 的策略。结果列于表 3-2, 简要研究了反应参数如反应温度和时间的影响。在 353 K 下 12 小时内, 环状亚硫酸盐的产率仅为 10%, 当反应时间延长至 24 h 时, 环状亚硫酸盐的产物产率提高了 70%。为了深入了解温度的影响, 可以清楚地发现产物选择性增加 (373 K, 12 h), 但产物产率从 80% 下降至 44%。正如预期的那样, 在 393 K 和仅 6 h 的时间内获得了高产率的环状亚硫酸盐 (92%), 其反应性能优于其他多相催化 (表 3-2) [146]。另外, 当 HNIP-TBMB-1 作为催化剂和其他均相催化剂的反应时间几乎相同时 [17, 40, 147], 这些催化剂之间的催化性能没有显著差异。实验数据表明, HNIPs 是一种新型的  $\text{SO}_2$  转化非均相催化剂, 为 SCU 提供了有希望的策略。

表 3-2 4-甲基亚硫酸乙烯酯的合成



Catalyst	Temperature (K)	Time (h)	PO Conv. (%)	PS Sel. (%)	PS Yield (%)	Ref
HNIP-TBMB-1 <sup>a</sup>	353	12	27	37	10	this work
HNIP-TBMB-1 <sup>a</sup>	353	24	91	88	80	this work
HNIP-TBMB-1 <sup>a</sup>	373	12	44	>99	44	this work
HNIP-TBMB-1 <sup>a</sup>	393	6	92	>99	92	this work
[EtMe <sub>2</sub> N]I-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -MS <sub>2</sub>	373	48	>99	88	88	[146]
[EtMe <sub>2</sub> N]I-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -MS <sub>2</sub>	373	96	>99	92	92	[146]
[EtMe <sub>2</sub> N]I-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -AS	373	48	93	82	76	[146]
PEG <sub>150</sub> MeDABCOBr	393	3	>99	57	57	[40]
PEG <sub>150</sub> MeIm/PEG <sub>150</sub>	353	3	-	-	64	[147]
[BDMAEEH][MEAAC]	63	5	-	-	98	[17]

反应条件: HNIP-TBMB-1 (0.05 g), 环氧丙烷 (10 mmol),  $\text{SO}_2$  (2 bar), and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5 mL), 产率由 GC 检测

### 3.4 本章小结

总之, 我们制备了一系列中空纳米管离子聚合物作为吸附剂和催化剂, 用于  $\text{SO}_2$  的捕获和转化。由于苯基和  $\text{SO}_2$  之间  $\pi \cdots \text{S}$  相互作用, HNIP 具有快速的  $\text{SO}_2$  吸附速率, 所有样品均能够在 2 分钟内达到吸附平衡 ( $4.8\text{-}7.2 \text{ mmol g}^{-1}$ , 298 K,

1 bar)。另外, 采用 Fick 扩散模型模拟 SO<sub>2</sub> 吸附动力学数据, 发现 HNIP-TBMB-1 对 SO<sub>2</sub> 的扩散速率很高, 扩散时间常数约为 0.2504 min<sup>-1</sup>。HNIP-TBMB-1 在 0.1 bar (3.54 mmol g<sup>-1</sup>) 下表现出高 SO<sub>2</sub> 吸附容量和较低 BET 比表面积, 从而对 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (91) 和 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3186) 获得较高的 IAST 选择性。通过 HNIP-TBMB-1 和 HNIP-TBMB-2 的实际烟气穿透实验进一步证明, HNIP 作为吸附剂可有效吸附 SO<sub>2</sub>。此外, HNIP-TBMB-1 还可作为合成环亚硫酸盐的催化剂, 在 393 K 和 6 h 就获得 92% 高产率的环亚硫酸盐。由此可见, HNIP 对 SO<sub>2</sub> 的捕获和转化均表现出不俗的效果, 这为实际脱硫应用提供了前景。

## 结论与展望

### 一、结论

CO 和 SO<sub>2</sub> 是工业废气中常见的有害气体，本文就目前对这两种气体捕集存在的问题，进行了以下研究。

本文在已有报道的基础上，提出了用醋酸亚铜质子型离子液体用于捕集 CO，研究表明，该离子液体大大提高了常温常压下 CO 的吸收量，可达 0.42 mol/mol。并且比传统离子液体吸收速率更快，并对其他小分子气体具有优异的选择性，如  $S_{CO/H_2} = 93$ ， $S_{CO/N_2} = 967$ 。总之，该离子液体达到了提升 CO 的捕集性能的目的，并且具有良好的循环性能，具有一定的工业应用潜能。

其次，我们制备了一种超交联的中空纳米管离子聚合物，并将其用于快速、选择性和可逆的 SO<sub>2</sub> 捕集。由于其特殊的中空纳米管结构，使得超交联材料 HNIP-TBMB-1 表现出非常高的 SO<sub>2</sub> 容量 (7.2 mmol g<sup>-1</sup>) 和出色的 SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3186) 和 SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (91) 分离选择性。值得注意的是，HNIP-TBMB-1 还显示出超快的 SO<sub>2</sub> 吸附速率，平衡时间不到 2 分钟。此外，HNIP-TBMB-1 具有良好的可逆性，在 12 个循环中未观察到 SO<sub>2</sub> 容量明显下降。HIP-TBMB-1 还可以作为合成环亚硫酸盐的催化剂，在 393 K 和 6 h 就获得了产率为 92% 的环亚硫酸盐。因此，该中空纳米管离子聚合物具有高分离性能与超快的 SO<sub>2</sub> 吸附速度，在实际脱硫工艺中具有很大潜力。

### 二、展望

对于本论文所提工作，虽然在前人研究上有所提升，但由于时间和精力等因素限制，仍存在以下问题需要进一步探究：

- (1) 实验结果表明常温常压下，CO 的吸收量能够达到 0.42 mol/mol，那么，能否尝试设计出一种多组分 DES，在高温下也能够实现 CO 的捕集，且能够保持现有的吸收水平甚至更高？
- (2) CO 是宝贵的 C1 资源，其对 CO 的转化效果仍需后续探究。
- (3) 研究表明，制备了规则形貌的纳米管离子材料实现了快速吸附 SO<sub>2</sub>，那么在日后研究中可结合本论文两个工作，将离子液体负载在具有规则形貌的孔材料上，用于 CO 和 SO<sub>2</sub> 的快速捕集。

## 参考文献

- [1] Zhu G, Carrillo J, Sujana A, et al. Molecular blends of methylated-poly(ethylenimine) and amorphous porous organic cages for SO<sub>2</sub> adsorption[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(44): 22043-22052.
- [2] Zhang P, Chen D, Chen N, et al. Synthesis of porous sulfonamide polymers by capturing atmospheric sulfur dioxide[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(11): 1751-1755.
- [3] 戴服管, 游家骊. 工业废气中的一氧化碳及其利用[J]. *石油化工*, 1989, 18(2):128-134.
- [4] Xie Y, Zhang J, Qiu J, et al. Zeolites modified by CuCl for separating CO from gas mixtures containing CO<sub>2</sub>[J]. *Adsorption*, 1996, (3):27-32.
- [5] Larsson, Assessment of polyclonal antibody binding of ligand by sips' equation or by the exact polyclonal equation. comparison of models[J]. *Mol Immunol*, 1988, 25(12):1239-1249.
- [6] Wu X, Fang X, Wu L, et al. Transition-metal-catalyzed carbonylation reactions of olefins and alkynes: A personal account[J]. *Acc Chem Res*, 2014, 47(4): 1041-1053.
- [7] Saha D, Deng S. Adsorption equilibria and kinetics of carbon monoxide on zeolite 5a, 13x, mof-5, and mof-177[J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54(8): 2245-2250.
- [8] Harlacher T, Melin T, Wessling M. Techno-economic analysis of membrane-based argon recovery in a silicon carbide process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(31): 10460-10466.
- [9] Zarca G, Ortiz I, Urtiaga A. Kinetics of the carbon monoxide reactive uptake by an imidazolium chlorocuprate(i) ionic liquid[J]. *Chem Eng J*, 2014, 252: 298-304.
- [10] Gao F, Wang Y, Wang X, et al. Selective CO adsorbent CuCl/AC prepared using CuCl<sub>2</sub> as a precursor by a facile method[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(41): 34439-34446.
- [11] Xue C, Hao W, Cheng W, et al. CO adsorption performance of CuCl/activated carbon by simultaneous reduction-dispersion of mixed Cu(II) salts[J]. *Mater*, 2019, 12(10).
- [12] Romero E L, Wilhite B A. Composite catalytic-permselective membranes: Modeling analysis for H<sub>2</sub> purification assisted by water-gas-shift reaction[J]. *Chem Eng J*, 2012, 207-208: 552-563.
- [13] Wang Y, Deng L, Zhou J, et al. Synthesis of chiral sulfonyl lactones via copper-

catalyzed asymmetric radical reaction of DABCO·(SO<sub>2</sub>)[J]. *Adv Synth Cata*, 2018, 360(6): 1060-1065.

[14] Zhi Y, Deng X, Ni Y, et al. Cellulosic Cr(salen) complex as an efficient and recyclable catalyst for copolymerization of SO<sub>2</sub> with epoxide[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 194: 170-176.

[15] Hogendoorn J A, van Swaaij W P M, Versteeg G F, The absorption of carbon monoxide in corsorb solutions: absorption rate and capacity [J]. *Chem Eng J*, 1995, 59: 243-252.

[16] 朱自强, 一氧化碳分离和精制的最近进展[J]. *浙江大学学报*, 1982,(1):53-58.

[17] Zhao T, Li Y, Zhang Y, et al. Efficient SO<sub>2</sub> capture and fixation to cyclic sulfites by dual ether-functionalized protic ionic liquids without any additives[J]. *ACS Sus Chem Eng*, 2018, 6(8): 10886-10895.

[18] Yuan B, Xu J, Sun C, et al. Pillar[6]arene containing multilayer films: Reversible uptake and release of guest molecules with methyl viologen moieties[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(6): 3679-3685.

[19] 杨仲春, 从废气中回收一氧化碳的技术进展[J]. *低温与特气*, 1993, (2): 10-13.

[20] 耿云峰, 唐伟, 张佳平等, 变压吸附分离 CO 技术及其在数基工业的应用-第十五届全国化肥一甲醇技术年会[C]. 2015, 81-84.

[21] Gao F, Wang Y, Wang S. Selective adsorption of CO on CuCl/Y adsorbent prepared using CuCl<sub>2</sub> as precursor: Equilibrium and thermodynamics[J]. *Chem Eng J*, 2016, 290: 418-427.

[22] Kim A R, Yoon T U, Kim S I, et al. Creating high CO/CO<sub>2</sub> selectivity and large CO working capacity through facile loading of Cu(I) species into an iron-based mesoporous metal-organic framework[J]. *Chem Eng J*, 2018, 348: 135-142.

[23] Peng J, Xian S, Xiao J, et al. A supported Cu(i)@mil-100(Fe) adsorbent with high CO adsorption capacity and CO/N<sub>2</sub> selectivity[J]. *Chem Eng J*, 2015, 270: 282-289.

[24] Li Y, Ji Y, Jin M, et al. Controlled construction of Cu(I) sites within confined spaces via host-guest redox: Highly efficient adsorbents for selective CO adsorption[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(46): 40044-40053.

[25] Bloch E D, Hudson M R, Mason J A, et al. Reversible CO binding enables tunable CO/H<sub>2</sub> and CO/N<sub>2</sub> separations in metal-organic frameworks with exposed divalent metal cations[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(30): 10752-10761.



- [26] Rijs N J, O'Hair R A. Forming trifluoromethylmetallates: Competition between decarboxylation and C-F bond activation of group 11 trifluoroacetate complexes, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>ML][J]. Dalton T, 2012, 41(12): 3395-3406.
- [27] 虞美玉,用亚铜盐氨溶液吸收法脱除合成气中一氧化碳的研究[J]. 郑州工学院学报, 1983, (2): 56-62.
- [28] Parvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids[J]. Chem Rev, 2007, 107(6): 2615-2665.
- [29] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nat Mater, 2009, 8(8): 621-629.
- [30] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071-2084.
- [31] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [32] Wei G, Yang Z, Chen C. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions[J]. Anal Chimica Acta, 2003, 488(2): 183-192.
- [33] Zhou F, Liang Y, Liu W. Ionic liquid lubricants: Designed chemistry for engineering applications[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(9): 2590-2599.
- [34] Zhang Q, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: A new journey of ionic liquid chemistry[J]. Chem Rev, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [35] Jutz F, Andanson J M, Baike A. Ionic liquids and dense carbon dioxide: A beneficial biphasic system for catalysis[J]. Chem Rev, 2011, 111(2): 322-353.
- [36] Zhang P, Wu T, Han B. Preparation of catalytic materials using ionic liquids as the media and functional components[J]. Adv Mater, 2014, 26(40): 6810-6827.
- [37] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. Chem Rev, 2012, 112(4): 2100-2128.
- [38] Binnemans K. Ionic liquid crystals[J]. Chem Rev, 2005, 105(11): 4148-4204.
- [39] Goossens K, Lava K, Bielawski C W, et al. Ionic liquid crystals: Versatile materials[J]. Chem Rev, 2016, 116(8): 4643-4807.
- [40] Yang Z, He L, Zhao Y, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> absorption and its subsequent utilization by weak base/polyethylene glycol binary system[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(3): 1598-1605.
- [41] Hong S, Kim H, Kim Y, et al. Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO<sub>2</sub> absorbents[J]. J Hazard Mater, 2014, 264: 136-143.
- [42] Zhao T, Liang J, Zhang Y, et al. Unexpectedly efficient SO<sub>2</sub> capture and conversion to sulfur in novel imidazole-based deep eutectic solvents[J]. Chem

Commun, 2018, 54(65): 8964-8967.

[43] Huang K, Lu J, Wu Y, et al. Absorption of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids[J]. Chem Eng J, 2013, 215: 36-44.

[44] Huang K, Chen Y, Zhang X, et al. SO<sub>2</sub> absorption in acid salt ionic liquids/sulfolane binary mixtures: Experimental study and thermodynamic analysis[J]. Chem Eng J, 2014, 237: 478-486.

[45] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of SO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(31): 15059-15062.

[46] Ren S, Hou Y, Wu W, et al. Oxidation of SO<sub>2</sub> absorbed by an ionic liquid during desulfurization of simulated flue gases[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 998-1002.

[47] Anderson J L, Dixon J K, Brennecke J F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-Hexyl-3-methylpyridinium bistrifluoromethylsulfonylimide: Comparison to other ionic liquids[J]. Acc Chem Res 2007, 40, 1208-1216.

[48] Wang C, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. Chem Commun, 2012, 48(52): 6526-6528.

[49] Ding F, He X, Luo X, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by carbonyl-containing ionic liquids through lewis acid-base and cooperative C-H...O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion[J]. Chem Commun, 2014, 50(95): 15041-15044.

[50] He X, Mei K, Dao R, et al. Highly efficient and reversible CO<sub>2</sub> capture by tunable anion-functionalized macro-porous resins[J]. AIChE J, 2017, 63(7): 3008-3015.

[51] Wang C, Luo H, Jiang D, et al. Carbon dioxide capture by superbases-derived protic ionic liquids[J]. Angew Chem Int Edit, 2010, 49(34): 5978-5981.

[52] Heintz Y J, Sehabiague L, Morsi B I, et al. Hydrogen sulfide and carbon dioxide removal from dry fuel gas streams using an ionic liquid as a physical solvent[J]. Energ Fuel, 2009, 23(10): 4822-4830.

[54] Rahmati-Rostami M, Ghotbi C, Hosseini-Jenab M, et al. Solubility of H<sub>2</sub>S in ionic liquids [hmim][PF<sub>6</sub>], [hmim][BF<sub>4</sub>], and [hmim][Tf<sub>2</sub>N][J]. J Chem Thermodyn, 2009, 41(9): 1052-055.

[55] Amir Hossein J, Mahboubeh R R, Cyrus G, et al. Solubility of H<sub>2</sub>S in ionic liquids [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][BF<sub>4</sub>], and [bmim][Tf<sub>2</sub>N][J]. J Chem Eng Data, 2009, 54, 1844-849.

[56] Zhong F, Peng H, Tao D, et al. Phenol-based ternary deep eutectic solvents for highly efficient and reversible absorption of NH<sub>3</sub>[J]. ACS Sus Chem Eng, 2019, 7(3):

3258-3266.

[57] Chen K, Shi G, Zhou X, et al. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55(46): 14364-14368.

[58] Duan E, Guo B, Zhang D, et al. Absorption of NO and NO<sub>2</sub> in caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids[J]. *J Air Waste Manag Assoc*, 2011, 61(12): 1393-1397.

[59] Yuan G, Zhang F, Geng J, et al. Highly efficient reversible adsorption of NO<sub>2</sub> in imidazole sulfonate room temperature ionic liquids[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(74): 39572-39575.

[60] Ohlin C A, Dyson P J, Laurenczy G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids: Determination, prediction and relevance to hydroformylation[J]. *Chem Commun*, 2004, (9): 1070-1071.

[61] 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.

[62] Christopher Fry H, Lucas Heather R, Narducci Sarjeant Amy A, et al. Carbon monoxide coordination and reversible photodissociation in copper(I) pyridylalkylamine compounds[J]. *Inorg Chem*. 2008, 47, 241-256.

[63] Smith D R, Quinn J A, The facilitated transport of carbon monoxide through cuprous chloride solutions[J]. *AIChE J*, 1980, 26(1): 112-120.

[64] David O C, Zarca G, Gorri D, et al. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate[J]. *Sep Purif Techno*, 2012, 97: 65-72.

[65] 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 Sus Chem Eng*, 2019, 7(13): 11894-11900.

[66] Tu Z, Zhang Y, Wu Y, et al. Self-enhancement of CO reversible absorption accompanied by phase transition in protic chlorocuprate ionic liquids for effective co separation from N<sub>2</sub>[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(23): 3390-3393.

[67] 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.

[68] Neveux T, Le Moullec Y. Wet industrial flue gas desulfurization unit: Model development and validation on industrial data[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(12): 7579-7592.

- [69] Gao X, Ding H, Du Z, et al. Gas-liquid absorption reaction between  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution and  $\text{SO}_2$  for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(8): 2647-2651.
- [70] Myers A L, Prausnitz J M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption[J]. *AICHE J*, 1965, 11(1): 121-127.
- [71] Wu W, Han B, Gao H, et al. Desulfurization of flue gas:  $\text{SO}_2$  absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(18): 2415-2417.
- [72] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of  $\text{SO}_2$  solubility in ionic liquids[J]. *J Phy Chem B*, 2006, 110(31): 15059-15062.
- [73] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, et al. Reversible physical absorption of  $\text{SO}_2$  by ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2006, (38): 4027-4029.
- [74] Yuan X, Zhang S, Lu X. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of  $\text{SO}_2$ [J]. *J Chem Eng Data*, 2007, 52(3): 1150-1150.
- [75] Hong S, Im J, Palgunadi J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient  $\text{SO}_2$  absorbents[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(5).
- [76] Wang C, Cui G, Luo X, et al. Highly efficient and reversible  $\text{SO}_2$  capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(31): 11916-11919.
- [77] Li X, Zhang L, Zheng Y, et al.  $\text{SO}_2$  absorption performance enhancement by ionic liquid supported on mesoporous molecular sieve[J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(2): 942-953.
- [78] Zhang Z, Wu L, Dong J, et al. Preparation and  $\text{SO}_2$  sorption/desorption behavior of an ionic liquid supported on porous silica particles[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(4): 2142-2148.
- [79] He X, Lu X, Fan X, et al. Ultra-high  $\text{SO}_2$  capture by anion-functionalized resins through multiple-site adsorption[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2018, 34(8): 896-903.
- [80] Wu Y, Bi J, Lou T, et al. Preparation of a novel pan/cellulose acetate-Ag based activated carbon nanofiber and its adsorption performance for low-concentration  $\text{SO}_2$ [J]. *Int J Min Met Mat*, 2015, 22(4): 437-445.
- [81] Cui X, Yang Q, Yang L, et al. Ultrahigh and selective  $\text{SO}_2$  uptake in inorganic anion-pillared hybrid porous materials[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(28).
- [82] Tan L, Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: Design, synthesis, and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3322-3356.
- [83] Fu Z, Jia J, Li J, et al. Transforming waste expanded polystyrene foam into hypercrosslinked polymers for carbon dioxide capture and separation[J]. *Chem Eng J*, 2017, 323: 557-564.

- [84] Tsyurupa M P, Davankov V A. Hypercrosslinked polymers: Basic principle of preparing the new class of polymeric materials[J]. *React Funct Polym*, 2002, 53(2-3): 193-203.
- [85] Dawson R, Stöckel E, Holst J R, et al. Microporous organic polymers for carbon dioxide capture[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(10): 4239-4245.
- [86] Kewley A, Stephenson A, Chen L, et al. Porous organic cages for gas chromatography separations[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(9): 3207-3210.
- [87] Slater A G, Cooper A I. Porous materials. Function-led design of new porous materials[J]. *Science*, 2015, 348(6238): aaa8075.
- [88] Yang Y, Tan B, Wood C D. Solution-processable hypercrosslinked polymers by low cost strategies: A promising platform for gas storage and separation[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(39): 15072-15080.
- [89] Wang K, Huang L, Razzaque S, et al. Fabrication of hollow microporous carbon spheres from hyper-crosslinked microporous polymers[J]. *Small*, 2016, 12(23): 3134-3142.
- [90] Li J, Jia D, Guo Z, et al. Imidazolium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO<sub>2</sub> capture and fixation with epoxides[J]. *Green Chem*, 2017, 19(11): 2675-2686.
- [91] Koval C A, Noble R D, Way J D, et al. Selective transport of gaseous CO through liquid membranes using an iron(II) macrocyclic complex[J]. *Inorg Chem*, 1985, 24(8): 1147-1152.
- [92] Raeissi S, Florusse L J, Peters C J. Purification of flue gas by ionic liquids: Carbon monoxide capture in [bmim][Tf<sub>2</sub>N][J]. *AIChE J*, 2013, 59(10): 3886-3891.
- [93] Huang K, Cai D, Chen Y, et al. Thermodynamic validation of 1-alkyl-3-methylimidazolium carboxylates as task-specific ionic liquids for H<sub>2</sub>S absorption[J]. *AIChE J*, 2013, 59(6): 2227-2235.
- [94] Huang K, Wu Y, Hu X. Effect of alkalinity on absorption capacity and selectivity of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S over CO<sub>2</sub>: Substituted benzoate-based ionic liquids as the study platform[J]. *Chem Eng J*, 2016, 297: 265-276.
- [95] Chen F, Huang K, Fan J, et al. Chemical solvent in chemical solvent: A class of hybrid materials for effective capture of CO<sub>2</sub>[J]. *AIChE J*, 2018, 64(2): 632-639.
- [96] Chen F, Huang K, Zhou Y, et al. Multi-molar absorption of CO<sub>2</sub> by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55(25): 7166-7170.
- [97] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01;

Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

- [98] Zhang X, Xiong W, Peng L, et al. Highly selective absorption separation of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by novel azole-based protic ionic liquids[J]. *AIChE J*, 2020.
- [99] Glomb S, Woschko D, Makhloufi G, et al. Metal-organic frameworks with internal urea-functionalized dicarboxylate linkers for SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> adsorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(42): 37419-37434.
- [100] Jutz F, Andanson J M, Baiker A, et al. Ionic liquids and dense carbon dioxide: A beneficial biphasic system for catalysis[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(2): 322-353.
- [101] Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(7): 2238-2264.
- [102] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chem*, 2011, 13(10).
- [103] MacFarlane D R, Tachikawa N, Forsyth M, et al. Energy applications of ionic liquids[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 232-250.
- [104] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(15): 4307-4339.
- [105] Dam M H H v, Lamine A S, Roizard D, et al. Selective sulfur dioxide removal using organic solvents[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36: 4628-4637.
- [106] Tailor R, Ahmadalinezhad A, Sayari A. Selective removal of SO<sub>2</sub> over tertiary amine-containing materials[J]. *Chem Engin J*, 2014, 240: 462-468.
- [107] Zhang K, Ren S, Yang X, et al. Efficient absorption of low-concentration SO<sub>2</sub> in simulated flue gas by functional deep eutectic solvents based on imidazole and its derivatives[J]. *Chem Eng J*, 2017, 327: 128-134.
- [108] Shang Y, Li H, Zhang S, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324-329.
- [109] Srivastava R K, Jozewicz W, Singer C. SO<sub>2</sub> scrubbing technologies: A review[J]. *Environ Prog*, 2001, 20(4): 219-227.
- [110] Tailor R, Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO<sub>2</sub> in the presence of CO<sub>2</sub>[J]. *Chem Eng J*, 2016, 289: 142-149.
- [111] Severa G, Bethune K, Rocheleau R, et al. SO<sub>2</sub> sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric conditions[J]. *Chem Eng J*, 2015, 265: 249-258.
- [112] Xiong S, Fu X, Xiang L, et al. Liquid acid-catalysed fabrication of nanoporous 1,3,5-triazine frameworks with efficient and selective CO<sub>2</sub> uptake[J]. *Polym Chem* 2014, 5(10).

- [113] Zhu J, Chen Q, Sui Z, et al. Preparation and adsorption performance of cross-linked porous polycarbazoles[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16181-16189.
- [114] Liu G, Wang Y, Shen C, et al. A facile synthesis of microporous organic polymers for efficient gas storage and separation[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(6): 3051-3058.
- [115] Liu X, Xu C, Yang X, et al. An amine functionalized carbazolic porous organic framework for selective adsorption of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, 275: 95-101.
- [116] Fu Y, Wang Z, Li S, et al. Functionalized covalent triazine frameworks for effective CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> removal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(42): 36002-36009.
- [117] Li Y, Yu Y, Liu L, et al. Synthesis of N-doped carbon spheres using extended stöber method for SO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Nano*, 2017, 12(01).
- [118] 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.
- [119] Lee G Y, Lee J, Vo H T, et al. Amine-functionalized covalent organic framework for efficient SO<sub>2</sub> capture with high reversibility[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 557.
- [120] Wang J, Wang J, Zhuang W, et al. Properties of metal-doped covalent organic frameworks and their interactions with sulfur dioxide[J]. *J Chem*, 2018, 2018: 1-8.
- [121] Rodriguez-Albelo L M, Lopez-Maya E, Hamad S, et al. Selective sulfur dioxide adsorption on crystal defect sites on an isoreticular metal organic framework series[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14457.
- [122] Xie Y, Liang J, Fu Y, et al. Hypercrosslinked mesoporous poly(ionic liquid)s with high ionic density for efficient CO<sub>2</sub> capture and conversion into cyclic carbonates[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(15): 6660-6666.
- [123] Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2018, 79: 121-143.
- [124] Zhang T, Huang J. Tunable synthesis of the polar modified hyper-cross-linked resins and application to the adsorption[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2017, 505: 383-391.
- [125] Ghafari M, Atkinson J D. One-step hyper-cross-linking of porous styrenic polymers using dichloroalkane cross-linkers to maintain hydrophobicity[J]. *Polymer*, 2017, 116: 278-286.
- [126] Calvino Casilda V, Pérez-Mayoral E, Bañares M A, et al. Real-time raman monitoring of dry media heterogeneous alkylation of imidazole with acidic and basic

- catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2010, 161(3): 371-376.
- [127] Dey S, Bhunia A, Esquivel D, et al. Covalent triazine-based frameworks (CTFs) from triptycene and fluorene motifs for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(17): 6259-6263.
- [128] Tao D, Liu F, Wang L, et al. A green and efficient hydration of alkynes catalyzed by hierarchically porous poly(ionic liquid)s solid strong acids[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 564: 56-63.
- [129] Rose M, Klein N, Böhlmann W, et al. New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(16).
- [130] Jiang J, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2007, 46(45): 8574-8578.
- [131] Chen Q, Luo M, Wang T, et al. Porous organic polymers based on propeller-like hexaphenylbenzene building units[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14): 5573-5577.
- [132] Li J, Wang X, Chen G, et al. Hypercrosslinked organic polymer based carbonaceous catalytic materials: Sulfonic acid functionality and nano-confinement effect[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 176-177: 718-730.
- [133] Tian Z, Huang J, Zhang Z, et al. Organic-inorganic hybrid microporous polymers based on octaphenylcyclotetrasiloxane: Synthesis, carbonization and adsorption for CO<sub>2</sub>[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 234: 130-136.
- [134] Jia Z, Wang K, Tan B, et al. Hollow hyper-cross-linked nanospheres with acid and base sites as efficient and water-stable catalysts for one-pot tandem reactions[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(5): 3693-3702.
- [135] Wang S, Song K, Zhang C, et al. A novel metalporphyrin-based microporous organic polymer with high CO<sub>2</sub> uptake and efficient chemical conversion of CO<sub>2</sub> under ambient conditions[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(4): 1509-1515.
- [136] Yang Y, Zhang Q, Zhang S, et al. Synthesis and characterization of triphenylamine-containing microporous organic copolymers for carbon dioxide uptake[J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5698-5702.
- [137] Zhao X, Zhou Y, Huang K, et al. Ultralow loading cobalt-based nanocatalyst for benign and efficient aerobic oxidation of allylic alcohols and biobased olefins[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7(2): 1901-1908.
- [138] Liu F, Huang K, Wu Q, et al. Solvent-free self-assembly to the synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous polymers for highly selective capture and conversion of CO<sub>2</sub>[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(27).



- [139] Wang A, Fan R, Pi X, et al. Nitrogen-doped microporous carbons derived from pyridine ligand-based metal-organic complexes as high-performance SO<sub>2</sub> adsorption sorbents[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(43): 37407-37416.
- [140] 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 Interf*, 2019, 11(11): 10680-10688.
- [141] Karatepe N, Orbak İ, Yavuz R, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties[J]. *Fuel*, 2008, 87(15-16): 3207-3215.
- [142] Yue L, Rao L, Wang L, et al. Efficient CO<sub>2</sub> adsorption on nitrogen-doped porous carbons derived from d-glucose[J]. *Energ Fuel*, 2018, 32(6): 6955-6963.
- [143] Garcés-Polo S I, Villarroel-Rocha J, Sapag K, et al. A comparative study of CO<sub>2</sub> diffusion from adsorption kinetic measurements on microporous materials at low pressures and temperatures[J]. *Chem Eng J*, 2016, 302: 278-286.
- [144] Tan K, Canepa P, Gong Q, et al. Mechanism of preferential adsorption of SO<sub>2</sub> into two microporous paddle wheel frameworks m(bdc)(ted)0.5[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(23): 4653-4662.
- [145] Cui G, Lin W, Ding F, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions[J]. *Green Chem*, 2014, 16(3): 1211-1216.
- [146] Takenaka Y, Kiyosu T, Mori G, et al. Synthesis of cyclic sulfites from epoxides and sulfur dioxide with silica-immobilized homogeneous catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(1): 194-199.
- [147] Yang Z, He L, Song Q, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> absorption/activation and subsequent utilization by polyethylene glycol-functionalized lewis basic ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(45): 15832-15839.

## 个人简历

安学聪，女，共青团员，汉族，1995年10月16日生，四川宜宾人。2017年6月本科毕业于绵阳师范学院化学专业。2017年9月就读江西师范大学物理化学专业，主要从事离子材料气体分离的研究。硕士期间以第一作者发表SCI论文1篇。

## 在读期间公开发表论文（著）及科研情况

1. **Xue-Cong An**, Zhang-Min Li, Yan Zhou, Wenshuai Zhu, Duan-Jian Tao,\* Rapid Capture and Efficient Removal of Low-Concentration SO<sub>2</sub> in Simulated Flue Gas by Hypercrosslinked Hollow Nanotube Ionic Polymers. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394, No. 12485. (SCI 一区 Top)

## 致 谢

转眼间，匆匆三年即将飞逝，硕士研究生的日子也进入尾声。也许，只有即将离开，才会不舍。此时，正是师大的花开正美时，期待能够再次欣赏其美景。这三年，我得到了成长，感谢陪我走过的每一个人。

感谢陶端健教授对我的论文的指导，对我科研能力的培养，感谢导师的培养模式，让我无论从实验操作，办事效率，科研能力，表达能力，心理素质等各方面都得到了大大的提升。感谢陶端健教授对我进行就业指导，让我更加坚信自己未来要走的路，并通过三年的耳濡目染，让我明白以后要成为一名怎样的人民教师。

感谢父母赐予我生命，并且让我健康的成长。感谢爸爸不辞辛劳为我劳累，感谢妈妈总是在我无助的时候对我进行心理开导，感谢爸妈在我无论做什么决定时，你们都无条件的支持我。感谢爷爷奶奶，含辛茹苦的把我抚养成人，总是把最好的留给我。感谢王世闰同志三年来，对我的不离不弃，每当我放弃时，你总是能够给我带来一缕阳光，给我温暖，你永远阳光积极向上的一面，是我前进的动力，是你让我从曾经的不堪回首的日子里度过，感恩有你的陪伴。感谢弟弟的关怀和资金赞助，以及偶尔的约饭，让我觉得研究生生活并不再乏味。感谢我所有家人们对我的默默付出与支持，愿家人们一切安好。

感谢我的两位超级棒的，所谓别人家的同门，上帝为你关上一道门，总会为你开启一扇窗。我们从 2017 年三月研究生复试的时候结识，六月的时候正式认识，从 2017 的暑假，我们便渐渐的成为好朋友，三人结群买吃的，摘果子。感谢曲峰同学能够在实验室大大小小的事情上，对我进行帮助和指导以及我们集体的蹭吃蹭喝。感谢吴先路同学的好脾气，耐心仍受我们的集体发飙，同时感谢路哥“不杀之恩”。三年，说长不长，说短不短，愿我们友谊长存。

感谢我们 1244 的几位小仙女们，三年，我们相互吐槽，彼此安慰。感恩大家的相互理解与宽容，让我们宿舍能够一直融洽的相处，感谢你们喜欢吃我做的东西，谢谢你们的关爱，以及对我科研上的鼎力支持。感谢项运玉和陈小燕小姐姐带我过柱子，点板，感谢许李萍小姐姐教我学会 SEM。感谢曾慧萍小可爱的快乐陪伴。感恩有你们陪我度过快乐的三年。

感谢分析测试中心的老师们的支持，感谢周言老师，李章敏老师，周日辉老师，李金江老师等的帮助与指导。感谢实验室师兄师姐师弟师妹们在这几年的帮助与宽容，实验室因为有你们，才那么的丰富多彩，愿实验室发展的越来越好。

同时，感谢黄宽师叔曾经的指导以及其课题组的钟富裕，张甲寅同学对我科研上的指导与帮助，祝你们前程似锦。

最后，感恩我所遇到的每一位可爱的人，世界那么大，爱就在身边，愿我爱的及爱我的人，都能被世界温柔以待。

安学聪

2020年6月于江西师范大学