

分类号: _____
学校代码: 10414

密级: _____
学号: 201840100536



江西师范大学

硕士研究生学位论文

选择性吸收二氧化硫的绿色溶剂制备 及其性能研究

Study on Preparation of Green Absorbents and Selective Absorption of Sulfur Dioxide

龚文强

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健、夏剑辉

学科专业: 物理化学

研究方向: 气体分离

二〇二一年六月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的电子版和纸质版，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

摘 要

当前，酸性气体二氧化硫（SO₂）的大量排放造成了环境污染问题，威胁着人民生命健康。然而，含有 SO₂ 的工业混合气中通常含有竞争性气体分子 CO₂，传统吸收溶剂难以实现高容量和高选择性吸收分离 SO₂/CO₂。因此，研究开发新型绿色高效吸收剂，实现 SO₂/CO₂ 的高效分离和硫资源回收具有重要的意义。为此，本论文开展了 2 个方面的工作：

（1）设计合成了四种碳负型离子液体绿色溶剂[P₄₄₄₈][Pen]、[P₄₄₄₈][Mho]、[P₄₄₄₈][Ido]和[P₄₄₄₈][Dib]，采用核磁共振波谱仪确定了碳负型离子液体的结构，获得了粘度、密度与温度的变化关系，测试了碳负型离子液体吸收 SO₂ 溶解度和 SO₂/CO₂ 选择性。实验结果表明：在 293.2 K，1.0 bar 条件下，[P₄₄₄₈][Pen]吸收 SO₂ 的溶解度高达 4.70 mol·mol⁻¹，吸收平衡时间低至 2.5 分钟，但 SO₂/CO₂ 的吸收选择性仅为 23。

（2）合成制备了由不同摩尔比的苦参碱和酰胺组成的三种苦参碱型低共熔溶剂，测试了其吸收 SO₂ 的溶解度和 SO₂/CO₂ 选择性。实验结果表明：在 298.2 K，1.0 bar 条件下，低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 吸收 SO₂ 溶解度高达 0.81 g·g⁻¹，吸收平衡时间进一步低至 1.5 分钟，SO₂/CO₂ 的吸收选择性高达 256。其次，热力学模型分析结果显示，低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 吸收 SO₂ 焓值仅为-13.6 kJ·mol⁻¹，表明该低共熔溶剂吸收 SO₂ 分子主要为物理吸收作用，SO₂ 可以较容易的从低共熔溶剂中解吸出来，结合红外光谱结果和 SO₂ 循环性能数据，说明低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 具有较好的循环稳定性。

综上所述，本论文成功合成出了两类选择性吸收 SO₂ 的绿色溶剂，实现了高容量、高选择性和快速吸收分离 SO₂/CO₂，可为实际工业混合气中 SO₂ 的分离回收提供一定的借鉴和参考。

关键词：吸收剂；二氧化硫；选择性吸收；离子液体；低共熔溶剂

Abstract

Currently, the emission of acidic gas sulfur dioxide (SO_2) leads to an environmental pollution problem, which would pose a serious threat to public health. The industrial gas mixture containing SO_2 usually contains competitive CO_2 . It is difficult for traditional absorbents to achieve high capacity and selectivity for absorption of SO_2 from CO_2 . Therefore, it is of great significance to research and develop new green and efficient absorbents to realize efficient separation of SO_2/CO_2 and recovery of SO_2 resource. The content of this thesis is shown below:

(1) Four ionic liquids [P₄₄₄₈] [Pen], [P₄₄₄₈] [Mho], [P₄₄₄₈] [Ido] and [P₄₄₄₈] [Dib] were designed and synthesized. The structures of these carbanion-based ionic liquids were determined and confirmed by NMR. The values of viscosity and density were measured, as well as the effect of temperature on viscosity and density was also obtained. The experimental results showed that the solubility of SO_2 in [P₄₄₄₈][Pen] was as high as $4.70 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 293.2 K and 1.0 bar, and the absorption equilibrium time only needed 2.5 minutes. However, the absorption selectivity of SO_2/CO_2 is only 23.

(2) Three matrine-based deep eutectic solvents (DESs) were prepared through mixing of matrine and amide with different molar ratios. The solubility of SO_2 and the selectivity of SO_2/CO_2 in these matrine-based DESs were then studied. The results showed that the solubility of SO_2 in the DES Mat-MFA (1:2) was as high as $0.81 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ at 298.2 K and 1.0 bar, and the equilibrium time reduced to 1.5 min. The absorption selectivity of SO_2/CO_2 was up to 256. Moreover, the thermodynamic analysis results further indicated that the enthalpy of SO_2 absorption by the DES Mat-MFA (1:2) was only $-13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. This means that this absorption process is mainly physical absorption, SO_2 can be easily desorbed from the DES Mat-MFA (1:2). As combined with the infrared spectrum results and recycle performance of SO_2 absorption, the DES Mat-MFA (1:2) was considered to have good reusability and cycle stability.

In summary, two kinds of green SO_2 absorbents were successfully prepared in this thesis, and high capacity, high selectivity and rapid absorption of SO_2 from CO_2 was achieved. This thesis is able to provide theoretical research and reference for the separation and recovery of SO_2 in the actual industrial mixture gas.

Keywords: Absorbent; Sulfur dioxide; Selective absorption; Ionic liquids; Deep

eutectic solvents.

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录	IV
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言.....	1
1.2 酸性气体排放和分离需求.....	1
1.2.1 SO ₂ 和 CO ₂ 污染现状	1
1.2.2 酸性气体减排研究进展	2
1.2.3 传统吸收剂吸收酸性气体存在的问题	3
1.3 液体溶剂吸收 SO ₂ 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研究进展	3
1.3.3 低共熔溶剂简介	6
1.3.4 低共熔溶剂吸收二氧化硫研究进展	6
1.3.5 现有溶剂吸收二氧化硫存在的问题	9
1.4 本论文的研究目的、意义和主要内容.....	10
第 2 章 碳负型离子液体高效吸收二氧化硫研究	11
2.1 前言.....	11
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 实验试剂与仪器	11
2.2.2 碳负型离子液体的合成与表征	12
2.2.3 碳负型离子液体的物理性质	14
2.2.4 吸收装置实验原理及吸收量计算公式	15
2.3 实验结果与讨论.....	16
2.3.1 碳负型离子液体的吸收速率曲线	16
2.3.2 碳负型离子液体吸收等温线	17
2.3.3 碳负型离子液体的 SO ₂ 吸收容量、SO ₂ /N ₂ 和 SO ₂ /CO ₂ 选择性	18
2.3.4 碳负型离子液体吸收 SO ₂ 机理.....	20
2.3.5 碳负型离子液体的循环稳定性	20
2.4 本章小结	21
第 3 章 苦参碱型低共熔溶剂的制备及 SO ₂ /CO ₂ 高选择性吸收研究	22
3.1 前言	22
3.2 实验部分	23
3.2.1 实验试剂与仪器	23
3.2.2 苦参碱型 DES 的合成与表征	24
3.3 实验结果与讨论	24
3.3.1 苦参碱型 DES 的核磁共振谱分析	24
3.3.2 苦参碱型 DES 的红外与热重分析	25
3.3.3 苦参碱型 DES 的物理性质	26

3.3.4 苦参碱型 DES 吸收性能研究	27
3.3.5 苦参碱型 DES 吸收 SO ₂ 热力学研究	29
3.3.6 苦参碱型 DES 的 SO ₂ 吸收容量及 SO ₂ /CO ₂ 选择性	31
3.3.7 苦参碱型 DES 吸收 SO ₂ 机理	32
3.3.8 苦参碱型 DES 的循环稳定性	33
3.4 本章小结.....	33
结论与展望	35
参考文献	36
个人简历	45
在读期间发表论文（著）及科研情况	46
致 谢	47

第 1 章 绪 论

1.1 引言

随着社会对环保理念的宣传，人们愈发认识到环境保护对于人类生存以及发展的重要性。当前，工业化社会发展的势头迅猛，但也对大气环境造成了严重的破坏。大气污染日益影响人们的身心健康和社会的稳定发展，早已成为不能忽视的热点问题^[1, 2]。早在第一届联合国气候变化大会，各国就开始重视大气污染问题；最近的联合国气候变化马德里大会，详细的讨论了控制 SO_2 、 CO_2 和 NO_2 等大气污染物排放的方法和策略。其中， SO_2 作为大气污染物，过度排放容易形成酸雨、酸雾腐蚀建筑，并且还会对人造成身心伤害^[3-5]。 CO_2 的过度排放使得全球变暖的趋势愈加明显，由此还引发了各种气候和环境问题^[6-8]。虽然 SO_2 等大气污染物的排放已经得到各个国家的重视，实行了相应的排放标准，但是 SO_2 的排放形势仍然严峻。当前工业上采取的脱硫技术存在能耗大、腐蚀设备、 SO_2 脱除率不足、经济成本高、破坏生态环境等问题，制约着工业社会的发展^[9]。因此，开发出绿色高效的 SO_2 吸收剂，对于 SO_2 的治理具有很好的现实意义。

1.2 酸性气体排放和分离需求

1.2.1 SO_2 和 CO_2 污染现状

SO_2 作为一种对人体有害的气体，会对人体呼吸道以及眼膜等产生刺激，长时间吸入该种气体，对人的内脏具有极大危害。大气中的 SO_2 易转化成酸雾，被人体吸入易导致肺水肿。目前 SO_2 主要是燃煤电厂的火力发电、金属冶炼、硫酸工业和石油精制等行业排放产生的。由于我国的能源结构主要还是依赖化石能源的使用，化石能源使用造成的 SO_2 污染极其严重。烟气中 SO_2 的浓度远超过国家规定的 35 mg/m^3 的排放标准^[10, 11]。我国已出台相关政策助力火力发电行业脱硫设备的安装改造。近年来的污染检测报告说明，我国对二氧化硫的排在逐年降低，随着产业能源的进一步调整，二氧化硫的排放总量将会进一步下降。

CO_2 作为一种引发温室效应的主要气体越来越受到人们的关注，全球变暖导致海平面上升，气候异常等问题，已经使得全世界的国家重视起来。已多个国家研究开发新能源和启动 CO_2 的减排工作来减缓大气中 CO_2 浓度的上升。在我

国, 电厂和供热等行业对 CO_2 的排放占据 40% 以上的比例。因此, 降低电厂等行业的 CO_2 排放量对我国的减排工作的成效是显而易见的^[12-16]。并且 CO_2 是重要的 C1 资源, 将其固定后能够通过化学反应合理有效的转变为各种化学产品。所以, 面向电厂等行业的 CO_2 减排工作是很有意义的。

1.2.2 酸性气体减排研究进展

工业上生产中制造的废气含有大量的 SO_2 和 CO_2 , 直接排放必定造成严重的环境污染, 需对其进行分离处理, 达标后方可排入大气。当前, 使用最多的脱硫技术是烟道气脱硫, 该法是使用最为广泛、成本相对小以及技术最为成熟的烟气脱硫技术。

石灰石/石膏法^[17-20]是当前国内外使用最为广泛的烟气脱硫技术。该技术采用 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为吸收剂, 将烟气通入其中, 发生吸收作用, 进而达到脱除 SO_2 的目的。该方法具有很高的工作效率, 并且技术方面十分成熟, 但是其存在运行设备庞大, 并且设备成本高昂, 烟道易被废弃物石膏堵塞等问题, 制约着该技术的应用和发展。

镁法^[21-23]脱硫主要使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO 作为吸收剂脱除烟气中的 SO_2 。该法最早由日本开发使用, 拥有脱硫效率极高, 设备成本较低, 不易堵塞管道等优势。在镁矿储量丰富的地区能有很好的应用, 是一种很成熟的脱硫方法, 但还是存在对水的消耗量巨大, 吸收剂的经济成本高等问题。

氨法^[24-28]脱硫使用氨水作为吸收剂来吸收 SO_2 。该方法的脱硫效果优秀, 能生成高附加值的产物硫酸铵, 但存在吸收剂容易挥发, 设备维护与运行成本较高, 产生大量废水等问题。

海水脱硫法^[29-33]利用海水的弱碱性, 对酸性物质具有一定的缓冲和吸收作用来除去工业烟气中的 SO_2 。该方法利用海水作为吸收剂, 具有工艺简单, 设备投入成本低, 脱硫效果好等特点, 但有研究曾指出该法可能对附近海域的生态环境造成一定伤害。

热钾碱法^[34-37]使用碳酸钾溶液作为吸收剂对 CO_2 进行吸收, 将吸收饱和的碳酸氢钾溶液进行加热解吸, 使碳酸氢钾分解重新恢复变成碳酸钾。该法使用的吸收剂具有成本低廉, 能耗少以及可靠的稳定性等优势。虽然该法在石油化工等领域有着广泛的应用, 但依然存在对 CO_2 的吸收速率缓慢, 前期资金设备方面投入巨大等问题。

醇胺法^[38-41]利用 30% 的醇胺溶液作为吸收剂对 CO_2 进行吸收。该法吸收速率快, 但其对 CO_2 的吸收容量较低, 并且再生过程中溶剂的大量蒸发导致热量损失严重。因此, 整个吸收过程的能耗很高。

氨水法^[42, 43]利用氨水作为吸收剂吸收 CO_2 。其具有循环再生的能量消耗低,

吸收容量大,不会对设备造成腐蚀等优点,但仍存在氨气容易挥发且吸收速率较慢等问题。

1.2.3 传统吸收剂吸收酸性气体存在的问题

综上所述,虽然传统工业技术对酸性气体有较好的脱除效果,但是存在很多问题。如:石灰石/石膏法的设备成本高,能量消耗高,吸收剂易腐蚀设备,副产物堵塞管道;镁法脱硫使用吸收剂的成本较高;氨法脱硫存在吸收剂易挥发,运营成本高昂,产生大量废水;海水脱硫法会对生态环境造成破坏。虽然醇氨法对 CO_2 能快速吸收,但其吸收容量较低并且再生过程的能量消耗大;氨气法对 CO_2 的吸收速率较慢并且氨气十分容易挥发,氨的损失巨大。此外,上述吸收剂大都是碱性吸收剂,对 SO_2 和 CO_2 这类竞争分子并不具备理想的分离选择性,这对于酸性气体吸收后的转化利用是不利的。因此,针对传统吸收剂吸收酸性气体时所面对的问题,最好的解决策略就是开发高效选择性的吸收剂应用于酸性气体分离,吸收剂的开发是分离技术所要解决的核心问题。

1.3 液体溶剂吸收 SO_2 研究进展

1.3.1 离子液体简介

离子液体是由阴阳离子组成,能够在室温下呈液态的物质。最早出现的离子液体可以一直追溯到 1941 年,是由 Walden 制备的硝酸乙胺基离子液体,然而这种离子液体在空气当中很难稳定存在,容易发生爆炸,所以他的发现并没有引起当时人们的关注。而后在 1951 年的电镀领域,合成了在室温下为液体的三氯化铝与溴化乙基吡啶离子盐,但是这种离子液体也存在一个很大的问题:它遇到水时,会产生对人体有害的气体氯化氢。直到 1960 年左右,美国的空军研究院开始了对第一代室温离子液体进行理化性质的测定研究工作,由此打开了系统合成研究离子液体的大门。从这开始,关于离子液体的研究以及应用工作才得到了人们更多的关注而后获得发展。离子液体具有良好的溶解性、导电性、热稳定性、极低的蒸气压和很强的可设计性等优点。因而,其在电化学^[44-48]、有机合成^[49-53]、催化^[54-58]、分离^[59-62]等领域都有广泛的应用。下面,将围绕离子液体和低共熔溶剂对酸性气体的吸收研究展开论述。

1.3.2 离子液体吸收二氧化硫研究进展

张锁江课题组^[63]采用将离子液体阳离子功能化的策略开发出了三种吡啶型

离子液体。如图 1-1 所示，分别在阳离子上引入叔胺基团、醚基团和丁腈基团来提高离子液体对二氧化硫的吸收性能。在对二氧化硫的吸收实验中发现： $[\text{NEt}_2\text{C}_2\text{Py}][\text{SCN}]$ 表现出最佳的吸收性能，对二氧化硫的吸收量可达 $1.06 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其红外光谱测试结果和理论模拟计算说明叔胺基团与二氧化硫之间存在较强的化学吸收作用，而硫氰酸根基团与二氧化硫之间存在物理吸收作用。

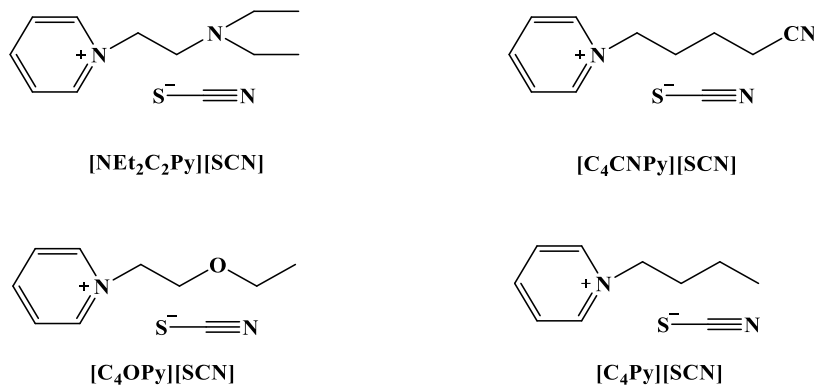


图 1-1 吡啶-硫氰酸根型离子液体结构图

吴有庭等人^[64]开发了一类双醚化质子型离子液体应用于二氧化硫的吸收研究。实验数据表明：该类离子液体在 293 K，1.0 bar 下对二氧化硫的最大吸收量可达 $6.12 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；并从红外光谱测试和理论计算结果出发，提出了相应的吸收机理。如图 1-2 所示，他们认为吸收过程包含物理吸收和化学吸收，并且首次进行了 SO_2 的转化实验。如图 1-3 所示，双醚化质子型离子液体既作为吸收剂又作为催化剂，将二氧化硫转化为环亚硫酸盐，实现了二氧化硫等摩尔转化为环亚硫酸盐。

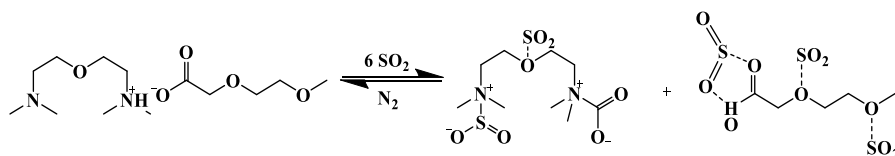


图 1-2 双醚化质子型离子液体对二氧化硫的吸收机理图

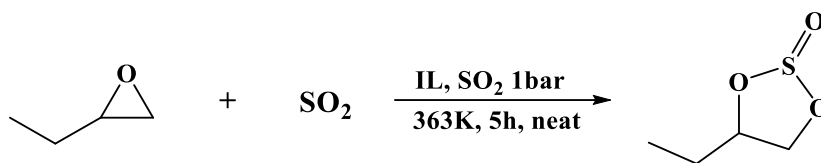


图 1-3 双醚化质子型离子液体催化合成环亚硫酸盐化合物

魏雄辉等人^[65]采用一步法策略合成了一种易于制备的离子液体 $[\text{NH}_4\text{-tetraglyme}][\text{SCN}]$ 。该离子液体的阳离子结构类似于冠醚和铵根离子，阴离子为硫氰酸根离子，其结构如图 1-4 所示。该离子液体在 293 K，1.0 bar 下对二氧化硫的吸收量为 $2.73 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，其核磁共振波谱和红外光谱的表征测试结果证明：

吸收过程为物理吸收而不是化学吸收，并提出可能的吸收机理，如图 1-4 所示。

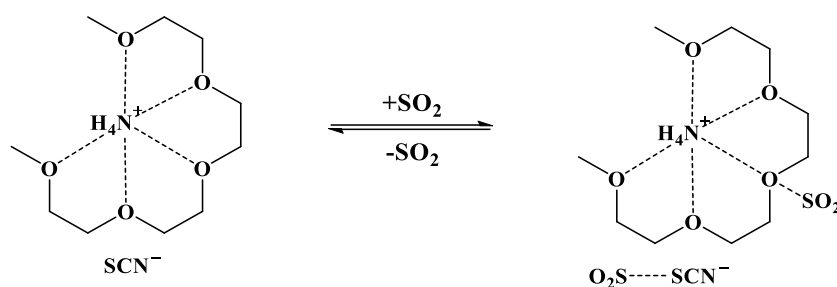


图 1-4 [NH₄-tetraglyme][SCN]对二氧化硫的吸收机理图

胡永琪等人^[66]于 2016 年开发了两种胍基二羧酸型离子液体[TMG][PBE]和[TMG][SUB]。其对二氧化硫具有很好的吸收效果，动态吸收实验表明它们对二氧化硫的饱和吸收量分别为 $8.74 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.96 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并且[TMG][PBE]的循环性能比[TMG][SUB]要好。红外光谱、紫外光谱以及核磁共振波谱的表征测试结果说明它们与二氧化硫的吸收机理：存在氨基与二氧化硫的化学吸收和醚键氧原子与二氧化硫的物理吸收这两种方式。次年，胡永琪等人^[67]开发了一类咪唑-氨基酸型离子液体。测试得到了其在 293.15 K-343.15 K 内的表面张力、密度和粘度数据。红外光谱测试结果证明：其对二氧化硫的吸收过程为化学吸收，形成了氨磺酸酯。然而，该离子液体由于较强的氢键网络，导致离子液体粘度很大，吸收过程难以达到吸收平衡，导致离子液体难以循环使用。

邓东顺等人^[68]报道了一类糠酸型离子液体，其结构如图 1-5 所示。使用鼓泡法测得离子液体 P₄₄₄₂[FA]在 293.15 K，0.1 bar 和 1.0 bar 下对二氧化硫的吸收量为 $0.24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.69 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其对 CO₂ 和 N₂ 的选择性分别为 37 和 114。红外光谱和核磁共振波谱的测试结果表明：呋喃环上的羧基和氧原子对二氧化硫的吸收有协同作用，呋喃环与二氧化硫存在 $\pi \cdots \text{S}$ 相互作用。循环性能测试表明其具有很稳定的吸收性能。

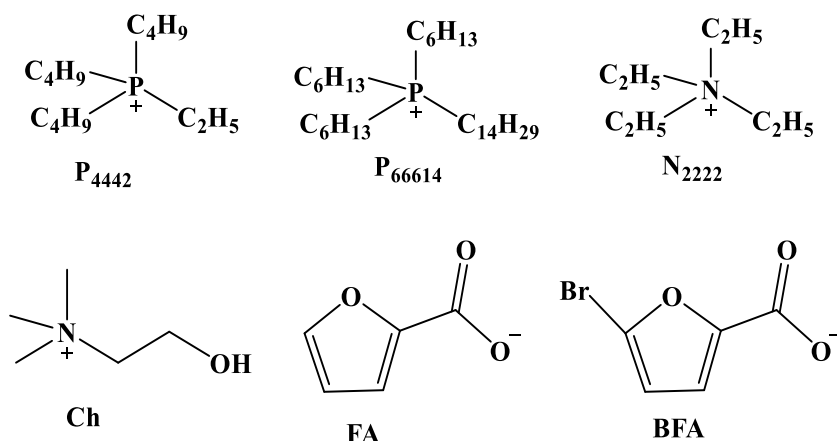


图 1-5 糠酸型离子液体结构图

崔国凯等人^[69]采用“双调节”策略成功合成了一类阴离子功能化的离子液体，其结构如图 1-6 所示。通过在阴离子上引进一个吸电子基团（卤素原子）作为附加作用位点，提高 SO_2 吸收容量的同时，还使吸收焓大大降低，其中 $[\text{P}_{66614}][4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}]$ 、 $[\text{P}_{66614}][4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO}]$ 和 $[\text{P}_{66614}][4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO}]$ 在 293 K 和 1.0 bar 下，对 SO_2 的吸收量可达到 4.12、3.93 和 3.96 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。6 次的循环实验表明，吸电子取代基的存在，使得该类阴离子功能化的离子液体具有良好的循环稳定性。

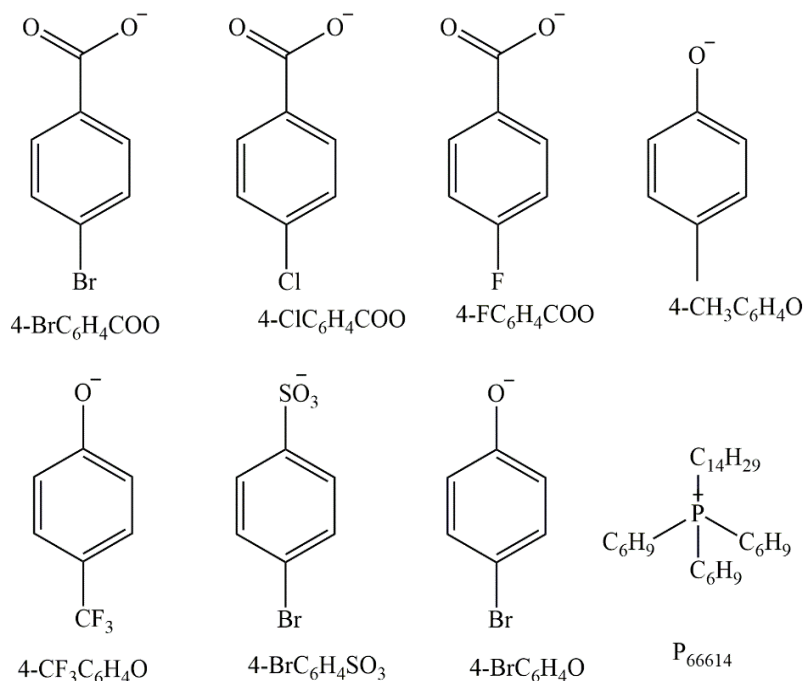


图 1-6 含卤素阴离子功能化离子液体的结构图

1.3.3 低共熔溶剂简介

低共熔溶剂（DES）指的是由一定摩尔比的氢键供体和氢键受体组合而成的二元或三元的混合物，其熔点显著低于任一组分的熔点。低共熔溶剂是由 Abbott 等人首次发现的，他们利用氯化胆碱和尿素通过加热搅拌最终得到了在室温下能够呈液态的混合物。后经研究发现，低共熔溶剂所具有的理化性质和离子液体极其相似。因此，也有人把它们归为新的一类离子液体或是第二代离子液体。由于其优秀的物理化学性质和很好的可设计性，其在气体吸收^[70-77]、电化学研究^[78-83]、纳米材料合成^[84-88]以及有机合成^[89-95]等领域均有应用。

1.3.4 低共熔溶剂吸收二氧化硫研究进展

康勇等人^[96]报道了一类由咪唑氯盐和吡啶溴盐按不同摩尔比混合共晶得到的低共熔溶剂，其形成低共熔溶剂的过程如图 1-7 所示。将其应用于 SO_2 纯气体

动态吸收实验时发现, EmimCl-EPyBr (3:1)在 293 K, 1.0 atm 下, 对 SO_2 的吸收容量最高可达 $1.395 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 其红外谱图和核磁共振氢谱的测试结果均表明: EmimCl-EPyBr (3:1)与 SO_2 之间存在 Cl^- 、 Br^- 和 SO_2 的电荷转移相互作用。因此, 整个吸收过程表现为物理吸收。此外, 一个很有意思的现象是 EmimCl-EPyBr (3:1) 等吸收剂吸收 SO_2 后的粘度变得很小, 这主要是由于吸收 SO_2 后 DES 的体积增大使得其流动性得以增强, 这有利于气体吸收的传质过程, 能使吸收剂更快到达吸收平衡状态。

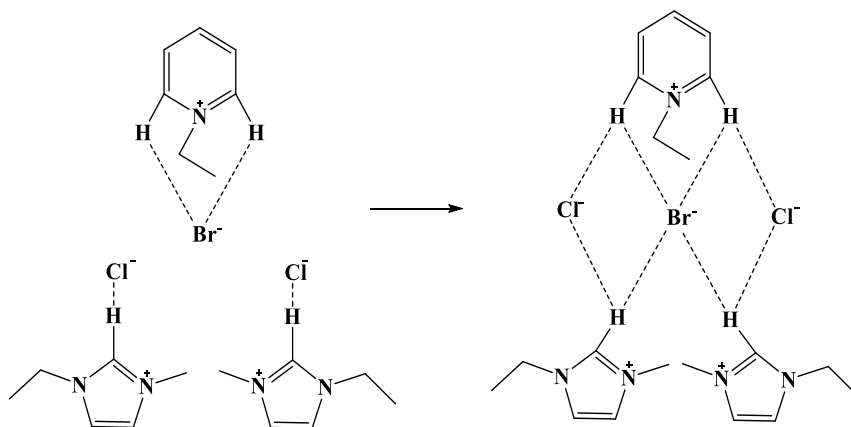
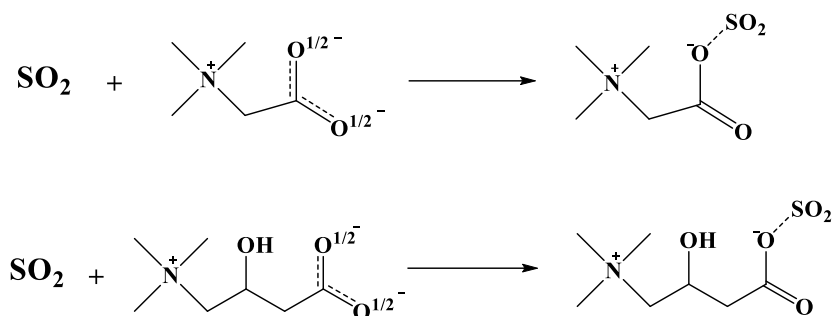


图 1-7 咪唑氯盐和吡啶溴盐的 DES 形成过程

邓东顺等人^[97]于 2019 年报道了一类由咪唑氯盐和 N-甲酰吗啉 (NFM) 合成低共熔溶剂, 该 DES 对低压下的二氧化硫具有很好的吸收性能, 其中 EmimCl-NFM (1:1) 在 293.15 K, 压强为 1 kPa 的动态吸收实验中测得其对二氧化硫纯气体的吸收量为 $0.22 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这超过了之前报道过的大部分吸收剂的吸收效果。FTIR 和 ^1H NMR 的测试结果表明: DES 中的 Cl^- 和 SO_2 发生较强相互作用, DES 中的活性氢原子与二氧化硫发生氢键作用, 并且通过 DFT 理论模拟计算证明了 Cl^- 与 SO_2 之间为化学作用。因此, EmimCl-NFM (1:1) 与二氧化硫之间存在物理吸收和化学吸收, 使得其在低压下表现出很好的吸收性能。

吴卫泽课题组^[98]报道了一类基于甜菜碱和肉碱合成的低共熔溶剂, 在低压下对 SO_2 的吸收表现出优秀的性能, 其与二氧化硫的相互作用方式如图 1-8 所示。在 40°C , 2 kPa 下, Bet-EG (1:3) 和 L-car-EG (1:5) 对二氧化硫的吸收量最高可达到 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与 $0.82 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由于与甜菜碱中与羧酸根离子相连的是吸电子性的季铵氮, 会导致羧酸根基团上的电子密度下降, 使得其与二氧化硫的作用减弱, 而肉碱恰恰相反, 与给电子基相连使得羧酸根基团与羟基基团的电子密度增大, 能增强与二氧化硫的酸碱作用与氢键作用, 红外光谱和核磁共振结果证明了这一点。

图 1-8 甜菜碱型和肉碱型 DES 对 SO_2 的吸收机理

黄宽课题组^[99]报道了一类基于咪唑氯盐和咪唑的低共熔溶剂, 该类型的 DES 对 SO_2 具有很好的吸收选择性和吸收量, 实验测得 $[\text{Emim}]\text{Cl} + \text{imidazole}$ (1:0.5) 在 298.2 K, 101.3 kPa 下对二氧化硫的吸收量能达到 19.15 mmol/g, 2.0 kPa 下, 其吸收量也能达到 5.73 mmol/g, 这超越了大多数文献报道过的溶剂。其对 SO_2/CO_2 的选择性更是高达 399, 这在液体吸收剂中是很高的数值。通过理论模拟计算和红外光谱测试证明了 Cl⁻和 SO_2 之间为电荷转移相互作用, 而咪唑中的叔胺氮有弱碱性, 能与缺电子的二氧化硫产生较强的化学吸收作用。经过 10 次的循环性能测试, 其对二氧化硫的吸收量仅有轻微下降, 表明其具有很好的循环稳定性, 应用在工业脱硫方面会有很大的潜力。

澹台晓伟等人^[100]开发了一类基于咪唑衍生物的功能化 DES, 其结构如图 1-9 所示, 该类 DES 具有低粘度、高吸收容量等优点, 其中 $(\text{BmimCl}): (4\text{CH}_3\text{-Im})$ (1:2), 在 293.2 K, 101.3 kPa 和 1 kPa 下对二氧化硫的最大吸收量分别为 $1.42 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.19 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。红外光谱以及核磁共振的测试结果表明: DES 与 SO_2 之间存在物理吸收和化学吸收, 这是由咪唑氯盐和咪唑的协同作用导致的, 咪唑氯盐上的活性氢原子和咪唑上的仲胺氮一起与二氧化硫发生作用, 吸收机理如图 1-10 所示。并且实验测试结果表明该类 DES 的热稳定性和循环性能很好。

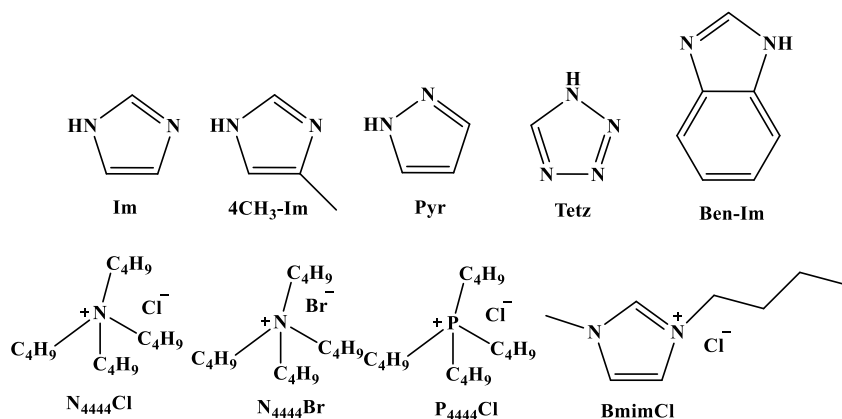


图 1-9 咪唑衍生物 DES

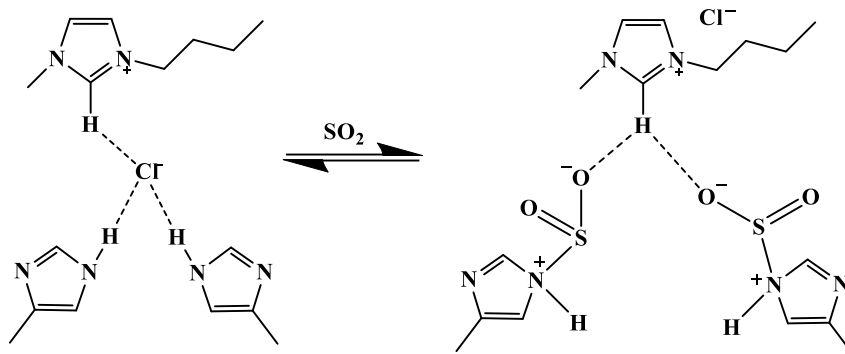
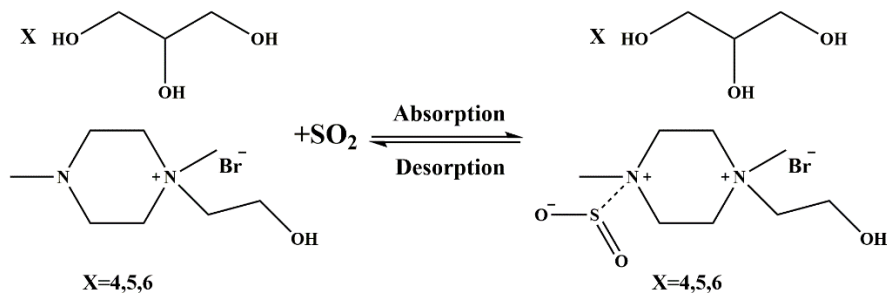


图 1-10 咪唑衍生物型 DES 的吸收机理

崔国凯课题组^[101]于 2019 年报道了一类由 1-羟乙基 1,4-二甲基吡嗪溴化铵 (PPZBr) 和甘油 (Gly) 组成的环境友好型 DES。对该类 DES 进行 SO_2 吸收实验，结果表明：当 PPZBr 和 Gly 的摩尔比为 1:6 时，其在 293 K，1 bar 的条件下对 SO_2 的吸收量最大可达到 $4.28 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如图 1-11 所示，由于叔胺结构的存在，其能与 SO_2 发生化学作用，导致在 353 K 的条件下仍可以吸收 $1.39 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 SO_2 ，并且该 DES 具有很好的循环稳定性，可以重复使用。


 图 1-11 PPZBr+Gly DESs 吸收 SO_2 的可能机理

1.3.5 现有溶剂吸收二氧化硫存在的问题

在当前开发的液体吸收剂中，离子液体和低共熔溶剂作为气体吸收剂是绿色环保的，且具有很好的吸收容量，但还是存在一些问题。如：吸收剂与二氧化硫之间的相互作用包含化学吸收作用，这导致被吸收的气体难以解吸。因此，吸收剂的循环性能并不理想；循环过程要使用较高的温度进行解吸，能量消耗很高；吸收剂的粘度太大，导致吸收速率极其缓慢；离子液体作为吸收剂时的成本相对高昂，制备过程相对繁琐；吸收剂对于酸性气体的分离选择性差，不能对二氧化硫和二氧化碳等气体进行选择性的分离。以上这些问题限制了其在工业实际应用中的应用。

1.4 本论文的研究目的、意义和主要内容

二氧化硫是造成空气污染的重要成分之一，对人类和社会造成的危害不容小视。关于二氧化硫的治理最好要从源头抓起，减少燃煤发电和金属冶炼等行业的二氧化硫排放量。当前，二氧化硫减排技术所使用的吸收剂存在许多问题亟待解决。如：购置设备所需的资金花费较高，产生大量的废水、废料，吸收剂再生过程的能量消耗巨大，对周围生态环境造成破坏以及腐蚀设备等。离子液体和低共熔溶剂因其具有蒸汽压低，良好的溶解性能和优秀的可设计性，现已被大量用于二氧化硫的吸收研究，并且取得了丰富的成果，但这其中还是存在一些问题亟待解决。如：许多离子液体和低共熔溶剂因为粘度过大，导致吸收速率极为缓慢；或是存在吸收的分离选择性差，吸收容量低等问题。这些都制约着吸收剂在工业上的应用。所以，开发新的大容量低粘度高选择性的绿色吸收剂具有十分重要的意义。

本论文首先通过离子树脂交换得到了离子液体碱液，在经过酸碱中和反应合成了四种碳负型离子液体（ILs），用这四种离子液体对二氧化硫进行吸收实验。实验结果表明：碳负型离子液体对二氧化硫有着很好的吸收容量，且对二氧化硫和氮气具有很好的分离选择性。探究了不同温度和压力对二氧化硫吸收容量的影响；通过红外光谱测试表征证明：碳负离子液体与 SO_2 之间的作用为物理吸收和化学吸收协同作用。最后测试碳负型离子液体的循环性能。接下来，通过一步法合成了不同摩尔比的苦参碱型低共熔溶剂（DESs），测试了其对二氧化硫的吸收速率以及不同温度和压力下对二氧化硫吸收容量的影响。通过建立热力学模型，计算出吸收焓和吉布斯自由能数值，发现苦参碱型低共熔溶剂与 SO_2 的吸收过程基本上是自发的物理吸收过程。红外光谱测试和循环性能研究进一步证实整个吸收过程基本为物理吸收，化学吸收仅占很小的一部分。另外还探究了其对二氧化硫与二氧化碳的分离选择性，表明苦参碱型低共熔溶剂对两种气体具有很好的分离选择性。最后，循环性能测试结果表明苦参碱型低共熔溶剂具有很好的循环稳定性。

第 2 章 碳负型离子液体高效吸收二氧化硫研究

2.1 前言

随着现代化工业技术的进步发展,工业产生的废气被随意排放到大气中,由此造成的空气污染对人们的生活以及身心健康产生了不可忽视的负面影响,尤其是 SO_2 对人类生存环境造成的破坏不容小视。大量含有 SO_2 的工业烟气排放,导致酸雨的形成,腐蚀建筑,酸化土壤,对人的生命健康造成了极大的威胁^[4, 5]。因此,控制工业废气中 SO_2 的排放是不容忽视的问题。

离子液体和低共熔溶剂因为其蒸汽压低、良好的热稳定性以及结构的可设计性强等优点,自其问世以来就倍受科学学者关注,在气体分离领域与催化领域等方面已有许多应用。当前,离子液体和低共熔溶剂对 SO_2 的吸收已有大量研究,并且取得了不斐的成绩。如:张锁江课题组^[63]采用将离子液体的阳离子功能化的策略开发出了三种吡啶型离子液体,其中 $[\text{NEt}_2\text{C}_2\text{Py}][\text{SCN}]$ 表现出最佳的吸收性能,对二氧化硫的吸收量可达 $1.06 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吴有庭等人^[64]开发了一类双醚化质子型离子液体应用于二氧化硫的吸收研究,实验结果表明其在 293 K , 1.0 bar 下对二氧化硫的最大吸收量可达到 $6.12 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。胡永琪等人^[66]于 2016 年开发报道的两种胍基二羧酸型离子液体 $[\text{TMG}][\text{PBE}]$ 和 $[\text{TMG}][\text{SUB}]$ 对于二氧化硫的吸收具有很好的效果,动态吸收实验表明它们对二氧化硫的饱和吸收量最大分别为 $8.74 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $5.96 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

本工作合成的四种碳负型离子液体对 SO_2 均有较好的吸收性能,并测试了不同的阴离子结构对 SO_2 吸收容量的影响以及其对 SO_2/N_2 和 SO_2/CO_2 的分离选择性。实验结果表明,其对 SO_2 具有很快的吸收速率和很高的吸收容量;对 SO_2/N_2 具有很好的分离选择性。因此,本工作合成的碳负型离子液体对于 SO_2 的吸收研究具有很好的参考价值。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与仪器

实验试剂:四丁基溴化磷($[\text{P}_{4448}][\text{Br}]$)和阴离子交换树脂 Amberlite 717 购买自上海阿拉丁试剂股份公司(Aladdin Chemical Reagent Co. Ltd)。乙酰丙酮

(99%) 和 1,3-茚满二酮 (97%) 购买于上海麦克林生化科技有限公司。1,3-环己二酮 (98%) 购买于安耐吉化学上海分公司。二苯甲酰基甲烷 (98%) 购买于北京百灵威科技有限公司。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 N_2 、 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。本文中所使用的去离子水均为实验室自制所得。

实验仪器: 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 分析电子天平 (岛津), 自制吸收装置。

分析仪器: 超导核磁共振波谱仪 (AVANCE 400), 以 DMSO 为氘代试剂, TMS 为内标, 傅立叶变换红外光谱仪 (Spectrum One)。高温热重—差热同步分析仪 (Diamond TG/DTA)。

2.2.2 碳负型离子液体的合成与表征

碳负型离子液体的合成方法: 先用分析电子天平称取一定质量的三丁基辛基溴化磷, 用无水乙醇溶解后通过离子交换树脂得到 $[P_{4448}][OH]$ 溶液, 然后与乙酰丙酮等按等摩尔反应, 除去溶剂即可制得。

具体实验操作如下: 称取 3-4 g 三丁基辛基溴化磷 ($[P_{4448}][Br]$) 用无水乙醇溶解, 一次性加入到装有阴离子交换树脂当中, 收集经过离子交换的碱性溶液。将所得到的 $[P_{4448}][OH]$ 乙醇溶液用浓度为 0.1 mol/L 的邻苯二钾酸氢钾溶液进行浓度的标定, 经过滴定后计算出溶液中 $[P_{4448}][OH]$ 的质量分数。

以 $[P_{4448}][Pen]$ 的制备为例, 称取适量的已知浓度的 $[P_{4448}][OH]$ 的乙醇溶液, 称取等摩尔比的乙酰丙酮加入其中, 在室温下用搅拌器搅拌 6 小时后, 使用旋转蒸发仪在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下除去大量存在的溶剂乙醇。将经过旋蒸所得到的 ILs 粗产品转移至真空干燥箱内, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h 条件下进一步除去离子液体中残留的痕量的乙醇和水。得到红色的液体。合成的离子液体结构示意图如下图 2-1:

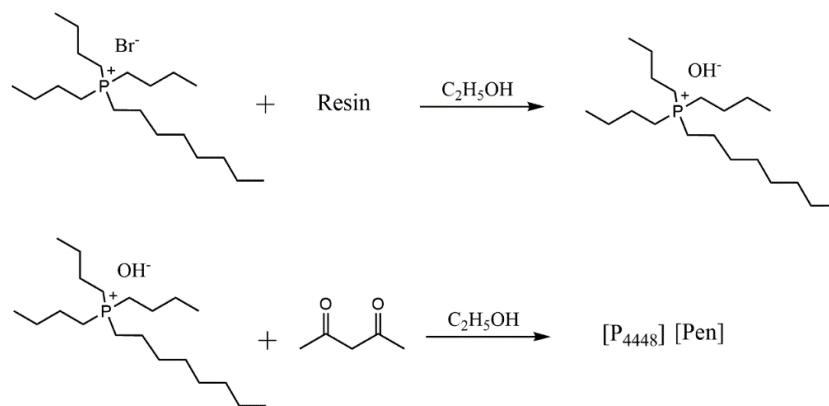


图 2-1 碳负型离子液体的合成路线图

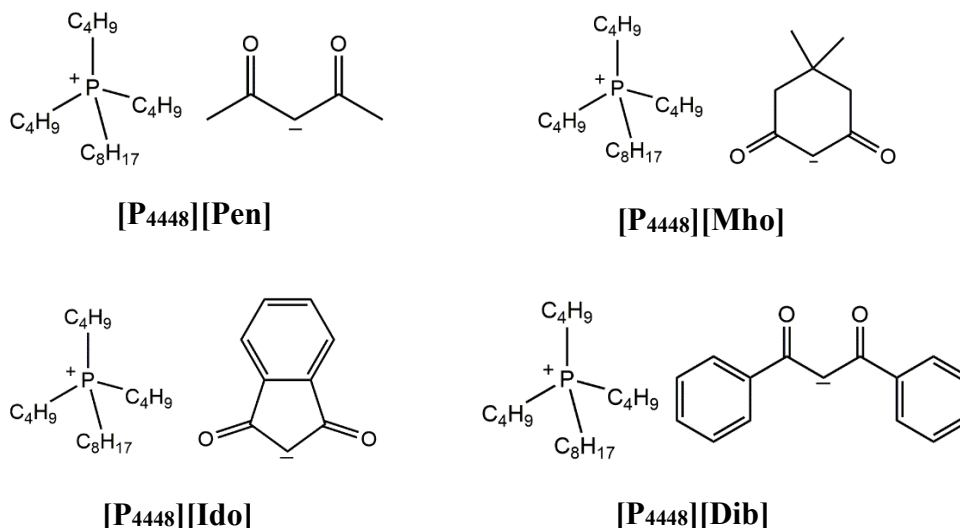


图 2-2 碳负型离子液体的结构示意图

[P4448][Pen]: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 0.85-0.93 (m, 12H), 1.29 (t, 8H), 1.36-1.49 (m, 15H), 1.51 (s, 3H), 2.24 (m, 7H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) 13.71, 13.99, 14.36, 17.58, 17.77, 18.06, 18.24, 21.07, 22.53, 23.18, 23.76, 23.92, 26.66, 28.62, 28.86, 30.50, 31.68, 172.52 ppm.

[P4448][Mho]: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 0.85-0.1.00 (m, 16H), 1.27 (s, 8H), 1.37-1.51 (m, 15H), 1.77(s, 3H), 2.23-2.31 (dd, 8H), 4.4 (s, 1H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) 13.69, 13.96, 14.32, 17.61, 17.81, 18.09, 18.28, 21.14, 22.57, 23.24, 23.80, 23.95, 28.68, 28.93, 29.57, 30.60, 31.72, 32.21, 51.41, 98.94, 190.15 ppm.

[P4448][Ido]: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 0.84-0.90 (m, 12H), 1.24-1.29 (m, 8H), 1.32-1.43 (m, 16H), 2.14-2.21 (m, 8H), 4.22 (s, 1H), 6.97-7.01 (m, 2H), 7.13-7.17 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) 13.67, 13.99, 14.36, 17.59, 17.78, 18.06, 18.25, 21.08, 22.57, 23.17, 23.76, 23.91, 28.64, 28.90, 30.50, 30.65, 31.72, 93.94, 116.58, 128.80, 142.24, 191.29 ppm.

[P4448][Dib]: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 0.85-0.89 (m, 12H), 1.24 (m, 8H), 1.28-1.43 (m, 16H), 2.23-2.30 (m, 8H), 7.17-7.21 (m, 2H), 7.26-7.29 (m, 1H), 7.79-7.81 (m, 1H), 7.84-7.88 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) 13.68, 13.95, 14.32, 17.66, 17.84, 18.13, 18.33, 21.22, 22.59, 23.31, 23.79, 23.95, 28.70, 28.95, 30.57, 30.72, 31.72, 126.97, 127.61, 127.96, 128.32, 129.33, 142.90, 145.73, 168.43 ppm.

2.2.3 碳负型离子液体的物理性质

对四种碳负型离子液体的物理性质进行了测试分析。如图 2-3 所示，四种碳负型离子液体的粘度随温度的升高呈现指数型下降，而密度则随着温度的升高呈现出线性下降的趋势。四种碳负型离子液体在 293 K 下的粘度大小顺序为 $[P_{4448}][Ido] > [P_{4448}][Mho] > [P_{4448}][Pen] > [P_{4448}][Dib]$ ，这主要是尺寸较大的离子导致更高的粘度， $[P_{4448}][Dib]$ 表现为最低粘度是由于带负电荷的碳离子处于两个苯环之间，减弱阴阳离子间的静电作用。

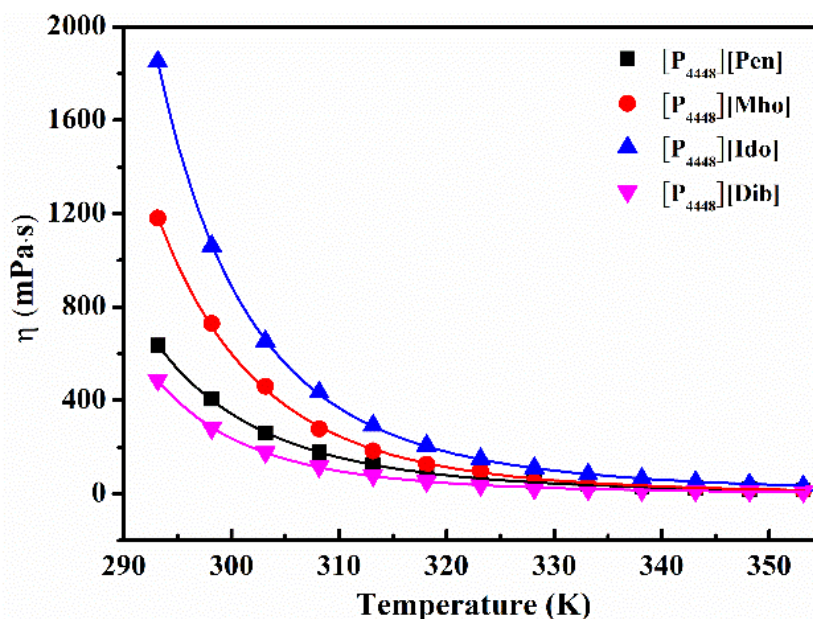


图 2-3 四种碳负型离子液体的粘度图

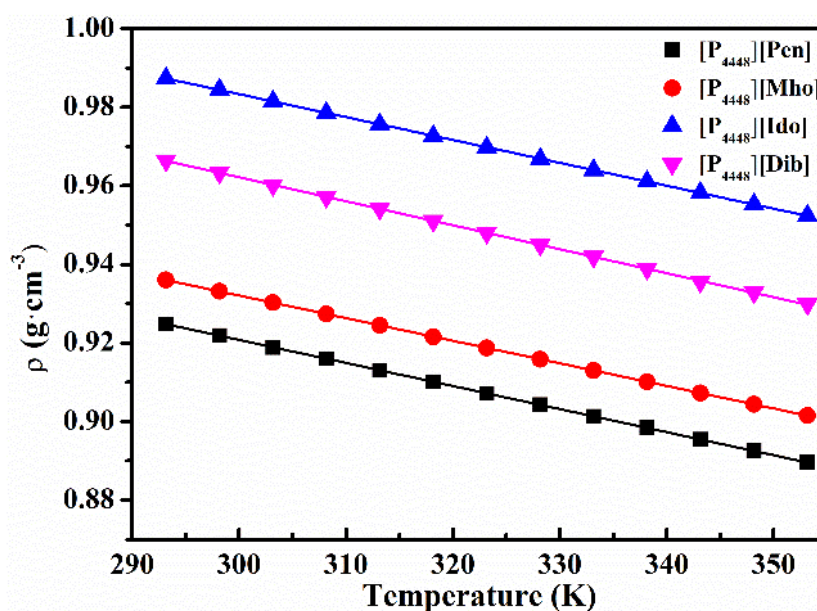


图 2-4 四种碳负型离子液体的密度图

$$\rho = A + BT$$

$$\eta = \eta_0 * \exp \frac{D}{T-T_0}$$

表 2-1 粘度和密度的拟合参数

Parameters	[P ₄₄₄₈][Pen]	[P ₄₄₄₈][Mho]	[P ₄₄₄₈][Ido]	[P ₄₄₄₈][Dib]
η_0	0.0154	0.0013	0.1824	0.0102
D	1172	1798	732	1036
T_0	183	162	214	197
R^2	0.9999	0.9992	0.9999	0.9996
A	1.0969	1.1046	1.1582	1.1452
$B \times 10^{-4}$	-5.8693	-5.7507	-5.8279	-6.1023
R^2	1	0.9999	0.9999	0.9999

在上述方程中， ρ 是离子液体密度，单位 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； η 是粘度，单位 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；T 是温度，单位 K；A, B, η_0 , T_0 均为拟合参数。

2.2.4 吸收装置实验原理及吸收量计算公式

本工作所使用的 SO_2 吸收装置及使用方法在本课题组发表的文章中已有报道^[102, 103]。整个吸收装置是由两个 316L 不锈钢室组成，体积大的气室为储气罐，它的体积是 128.47 cm^3 (V_1)，它的作用是隔离气体，使气体在吸收前不接触到吸收罐中的离子液体样品，体积小的气室为吸收罐，它的体积是 49.67 cm^3 (V_2)。储气罐和吸收罐之间通过针阀连接，储气罐和吸收罐中的气体的压力通过压力传感器（型号 WIDEPLUS-8）进行测定，该传感器购买于福州上润精密仪器有限公司，其量程为-100 kPa–500 kPa，精度 $\pm 0.1\%$ 。数据通过数显仪表（型号 WP-D821-200-1212-N-2P）连接来显示，实现实时显示压力变化的目的，并将数据通过配套的数据采集系统发送到电脑端进行采集和使用。

吸收实验操作流程如下：先准确称量相应质量 m 的离子液体（一般称取 0.2000 g-0.3000 g）放于吸收罐中，并将整个吸收装置进行抽真空，至压强为 0.1 kPa 左右，继续保持连续真空半个小时，待吸收装置的压强示数稳定时，将此时吸收罐的压强 P_0 记录下来，然后通过不锈钢导管将一定量 SO_2 通过不锈钢管路导入进储气罐中，并将储气罐在测试温度下稳定半个小时以上，待其压强示数保持稳定后，记录下此时储气罐的压强 P_1 。然后打开储气罐和吸收罐之间的针阀，将一定量的 SO_2 放入到吸收罐中，此时吸收罐中的 SO_2 与吸收剂发生相互作用后被吸收剂捕集。20 分钟内，吸收罐的压强不再发生变化时，即可认为吸收剂对

SO₂ 的吸收达到了平衡。这时储气罐和吸收罐的压强分别为 P₁' 和 P₂。所以，吸收罐中的 SO₂ 的压力为：P_{SO₂} = P₂ - P₀。所以 SO₂ 的吸收量可以通过下面公式进行计算：

$$n_{SO_2} = \rho_g(P_1, T)V_1 - \rho_g(P_1', T)V_1 - \rho_g(P_{SO_2}, T)\left(V_2 - \frac{w}{\rho_{IL}}\right)$$

$$m_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{w} \text{ 得到。}$$

公式中的 m_{SO_2} 为离子液体对 SO₂ 的吸收量，单位为 mmol/g，P₁ 为储气罐吸收前压强，P₁' 为吸收平衡时储气罐的压强，P_{SO₂} 为吸收平衡时吸收罐的压强，T 是实验温度，V₁，V₂ 分别表示储气罐、吸收罐的体积，其单位为 cm³，它们的体积均是通过氦气进行标定，w 和 ρ_{IL} 是离子液体样品的质量和密度。采用这种方法测定出来的气体吸收量的不确定度为 ± 0.3%。

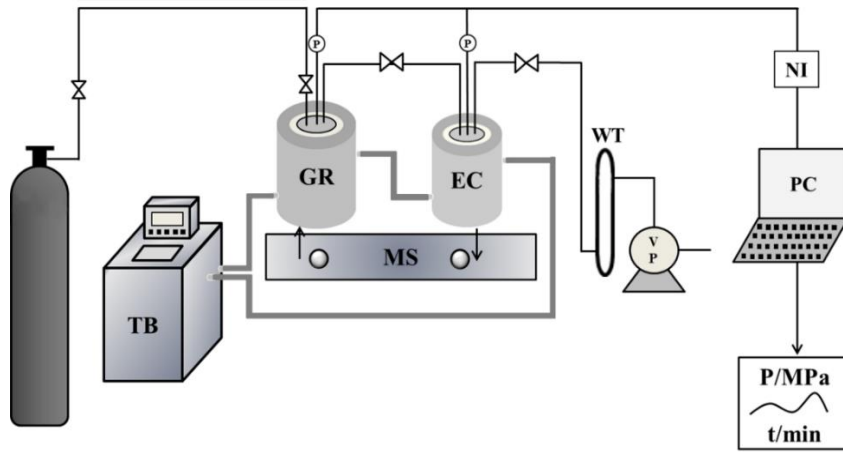


图 2-5 吸收装置图

TB：恒温循环水浴槽，GR：气体储气罐，EC：气体吸收罐，MS：磁力搅拌器，WT：冷阱，PC：电脑，NI：数显仪表，P：压力传感器，VP：真空泵

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 碳负型离子液体的吸收速率曲线

我们对不同结构的碳负型离子液体对 SO₂ 的吸收速率进行了实验研究，如图所示，我们探究了四种碳负型离子液体在 293 K，1.0 bar 下对 SO₂ 的吸收量随时间的变化趋势。从图中我们可以很容易看出四种碳负离子液体对 SO₂ 均有较快的吸收速率，大致在 2.5 min 以内就达到了吸收平衡。这四种离子液体[P₄₄₄₈][Pen]，

[P₄₄₄₈][Mho], [P₄₄₄₈][Ido], [P₄₄₄₈][Dib]对 SO₂ 的吸收量分别是 4.70, 4.27, 3.74, 4.44 mol·mol⁻¹。虽然碳负型离子液体的粘度都很大,但是由于其与二氧化硫有比较强的化学作用,这有利于离子液体对二氧化硫的吸收。因此,即便碳负型离子液体有较大的粘度,不利于气体传质过程,但是由于较强的化学吸收作用,主导了吸收过程,使得碳负型离子液体的吸收过程仍能迅速达到平衡。

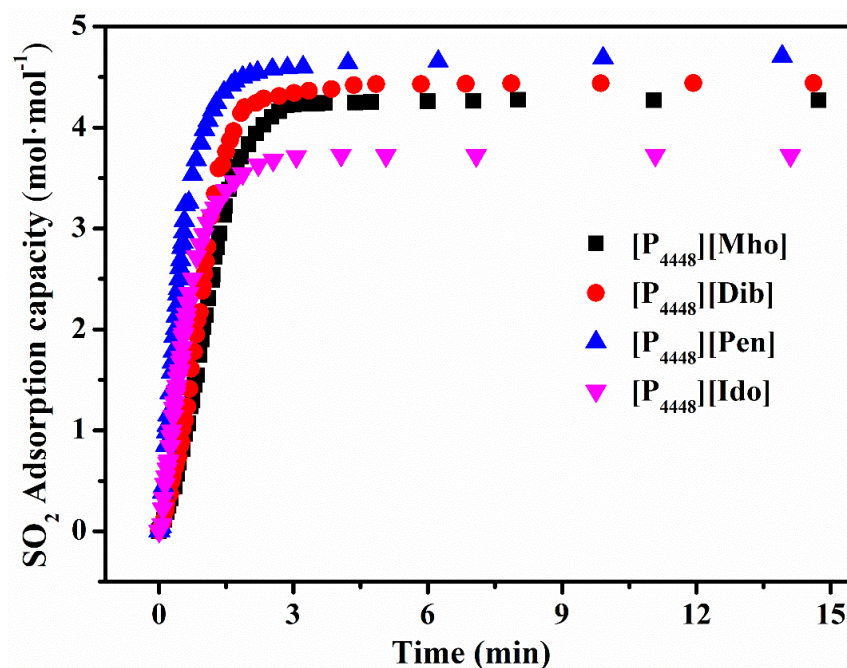


图 2-6 在 293.2 K, 1.0 bar 下四种碳负型离子液体对 SO₂ 的吸收速率曲线

2.3.2 碳负型离子液体吸收等温线

进一步探究温度以及压力对碳负型离子液体吸收二氧化硫的影响。通过静态吸收实验测得四种碳负型离子液体在不同温度以及压力下的吸收等温线。如图 2-7 所示,四种碳负型的离子液体对二氧化硫的吸收随着温度的升高而下降,随压力的升高而升高,说明低温和较高压力是有利于离子液体对二氧化硫的吸收的。但在不同压力下,四种碳负型离子液体对二氧化硫的吸收量并非是简单的线性关系,而是在低压阶段对二氧化硫有的吸收量提升较快,压力不断增大后,吸收等温线基本呈线性增长。所以,我们判断在整个吸收的过程中,碳负型离子液体在低压下的化学吸收占据主导地位,而随着压力不断增大,化学吸收的活性位点与二氧化硫结合,这时物理吸收作用占据主导地位。所以,整个吸收过程存在两种作用方式,分别是物理吸收作用以及化学吸收作用,之后的红外测试结果也能说明这一点。

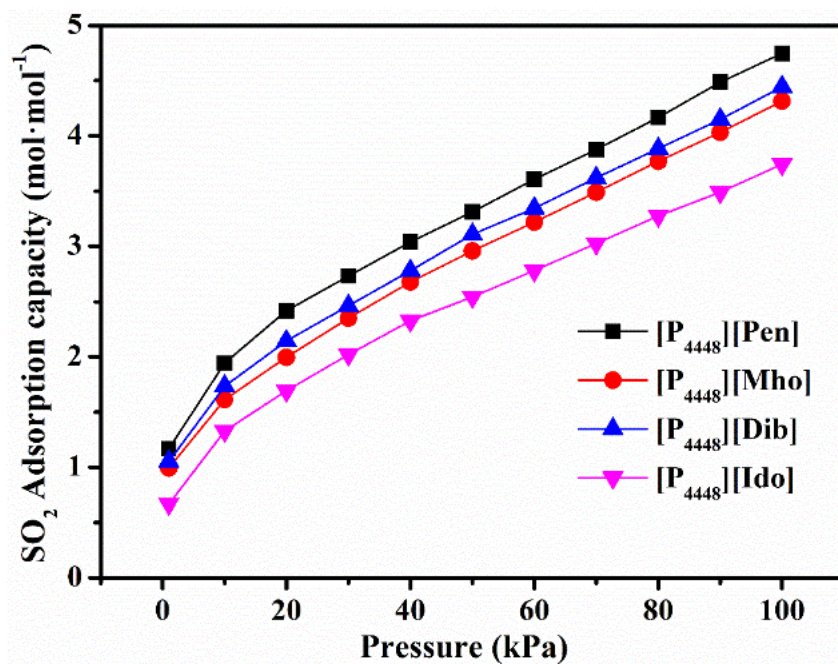


图 2-7 在 293 K, 不同压力下, 碳负型离子液体对 SO₂ 的吸收等温线

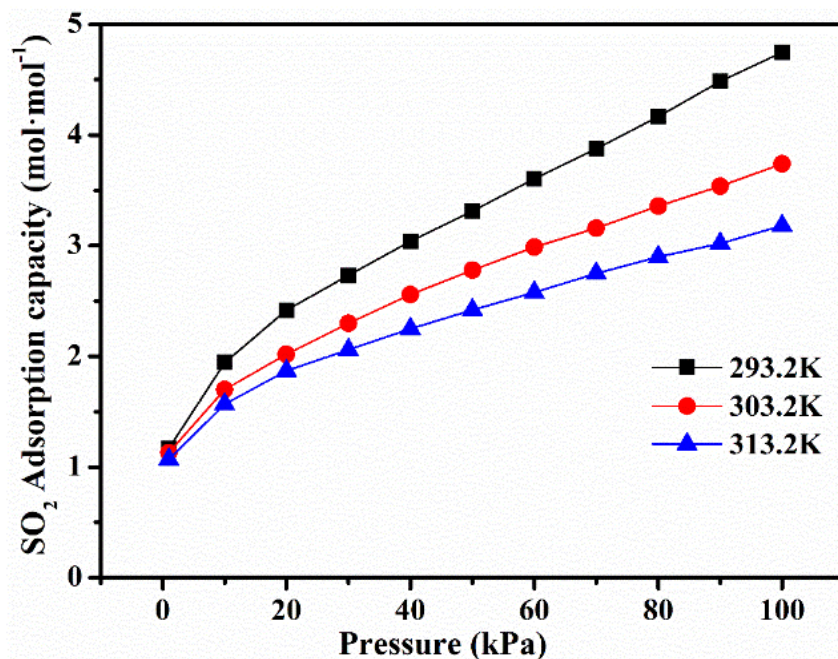


图 2-8 不同温度下, SO₂ 在[P₄₄₄₈][Pen]中的溶解度

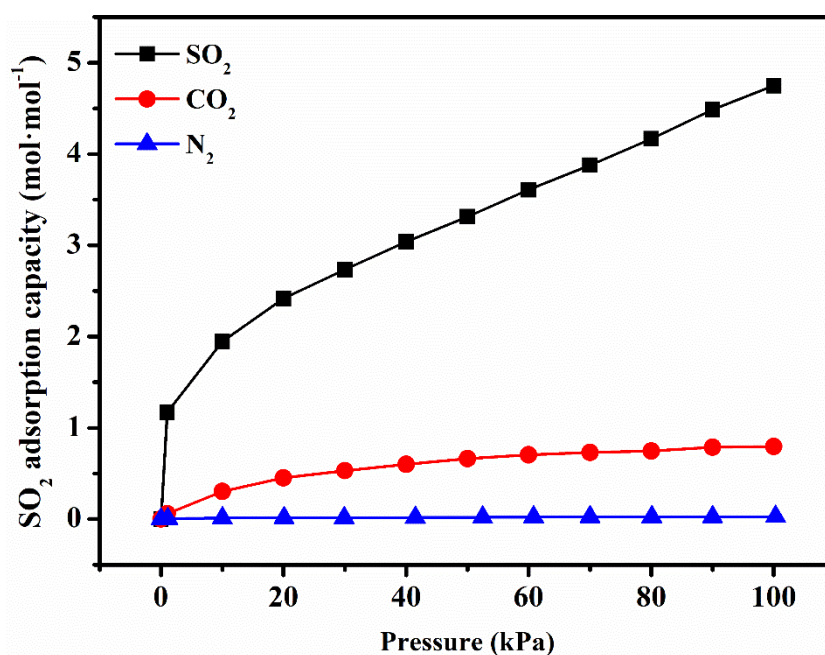
2.3.3 碳负型离子液体的 SO₂ 吸收容量、SO₂/N₂ 和 SO₂/CO₂ 选择性

表 2-2 对比了四种碳负型离子液体和文献报道的吸收剂对 SO₂ 的捕集容量。通过对表中的数据进行比较, 我们可以很容易看出碳负型离子液体对二氧化硫具有一个较好的吸收容量, 并且从图 2-9 中我们可以明显看出其对二氧化硫与氮气具有很好的吸收选择性。使用 IAST 选择性公式计算发现, 其对 SO₂/N₂ 的分离选

择性最大可达 $S(0.1/1) = 23$ ，对氮气的选择性最大可达 $S(0.1/1) = 1150$ ，但其对二氧化碳的而工业废气的主要成分就包括氮气，这说明碳负型离子液体作为吸收剂应用在二氧化硫的分离领域具有一定的潜在价值。

 表 2-2 碳负型离子液体和其它吸收剂对 SO_2 的吸收容量

Absorbent	Temperature (K)	Pressure (bar)	SO_2 capacity ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ref
[P ₄₄₄₈][Pen]	293	1.0	4.70	this work
[P ₄₄₄₈][Mho]	293	1.0	4.27	this work
[P ₄₄₄₈][Ido]	293	1.0	4.44	this work
[P ₄₄₄₈][Dib]	293	1.0	3.74	this work
ChCl-EG (1:2)	293	1.0	2.88	[104]
ChCl-thiourea (1:1)	293	1.0	2.96	[104]
[Bmim][BF ₄]	293	1.0	1.50	[105]
[Bmim][MeSO ₄]	298	1.0	2.11	[106]
[P ₆₆₆₁₄][BenIm]	293	1.0	5.75	[107]
[Emim][SCN]	293	1.0	2.99	[108]
[E ₃ mim][Tetz]	293	1.0	4.43	[109]
[P _{444E3}][Tetz]	293	1.0	5.00	[109]


 图 2-9 [P₄₄₄₈][Pen]在不同 SO_2 压力下对 SO_2 、 CO_2 和 N_2 的吸收量

2.3.4 碳负型离子液体吸收 SO_2 机理

在前面我们根据碳负离子液体的吸收等温线分析认为在低压主要受化学吸收作用控制，随着二氧化硫压力的升高主要受物理吸收作用控制。为了证实我们的推测，我们以 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 为研究对象，对吸收前后的样品进行了红外光谱测试表征。如图 2-10 所示，吸收 SO_2 后，在红外光谱图波数为 956 cm^{-1} ， 1215 cm^{-1} 和 1357 cm^{-1} 等位置出现了 3 个新的振动吸收峰，它们分别归属于 S-O 键的伸缩振动、S=O 键的对称伸缩振动和 O-S-O 的非对称伸缩振动吸收峰^[105, 107, 110, 111]。其中 956 cm^{-1} 和 1215 cm^{-1} 处的振动吸收峰说明 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 和 SO_2 之间存在化学吸收作用，其它吸收峰说明 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 和 SO_2 之间存在物理吸收作用，这说明碳负离子液体与 SO_2 之间是物理吸收和化学吸收协同作用。

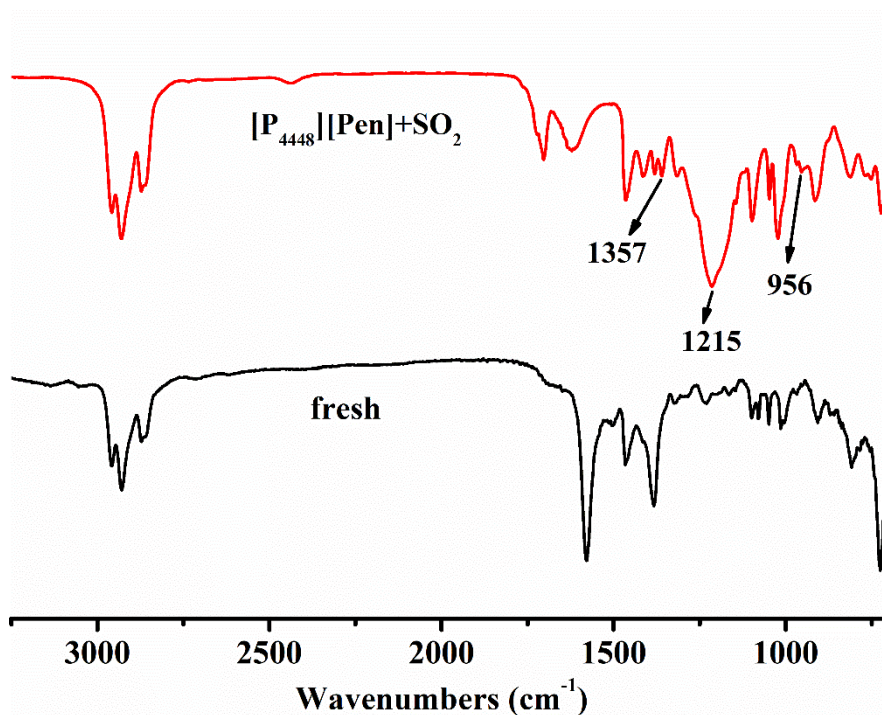


图 2-10 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 吸收前后的红外谱图

2.3.5 碳负型离子液体的循环稳定性

为探究碳负型离子液体循环使用的稳定性，后面研究采用性能较优的 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 进行性能测试。将吸收达到饱和的 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 在 353 K 的温度，0.1 kPa 左右的真空环境下解吸 2 h，将 SO_2 从吸收剂中解吸出来，随后将解吸后的 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 继续进行 SO_2 的吸收实验，重复上述实验操作 8 次，即可获得 $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$ 的循环稳定性的结果。如图 2-11(a)和图 2-11(b)所示，除了第 2 次循环

测试[P₄₄₄₈][Pen]的吸收性能有所下降,之后的循环测试中[P₄₄₄₈][Pen]的吸收容量没有明显变化,根据红外谱图可以发现除 SO₂ 第一次没有完全解析,之后的循环性能稳定是由于[P₄₄₄₈][Pen]与 SO₂ 有部分较强的化学吸收。解吸前后红外谱图仍有 956 cm⁻¹ 和 1215 cm⁻¹ 的吸收峰存在,这说明吸收剂确实有部分化学吸收作用的 SO₂ 未被解吸出来。

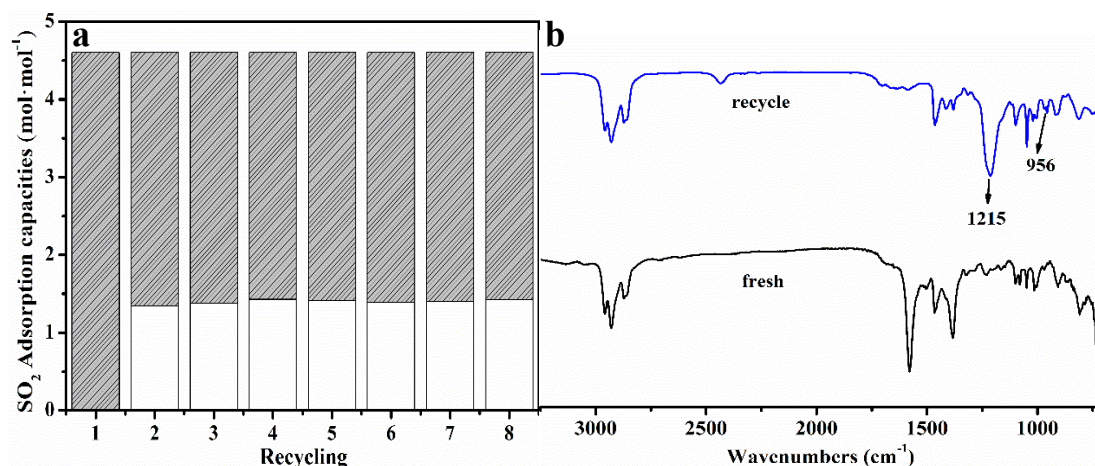


图 2-11 (a) [P₄₄₄₈][Pen]吸收 SO₂ 的循环性能测试图
(b) [P₄₄₄₈][Pen]解吸前后红外对比

2.4. 本章小结

在本工作中,通过离子交换和酸碱中和的方法合成了四种碳负型离子液体,将其用于吸收 SO₂ 研究,发现其对 SO₂ 的吸收速率很快,大约 2.5 min 内即可达到吸收平衡,吸收容量最大可以达到 4.70 mol·mol⁻¹。且通过红外光谱分析了其吸收机理,证明了与羰基相邻带负电性的碳原子与 SO₂ 之间有较强的化学吸收作用。此外,通过实验计算发现碳负型离子液体对 SO₂/N₂ 具有很好的分离选择性,其选择性最大可以达到 1150,但是其对 SO₂/CO₂ 的选择性为 23。综上所述,本工作所制备的碳负型离子液体对 SO₂ 的快速高效选择性吸收具有一定的指导价值。

第3章 苦参碱型低共熔溶剂的制备及 SO₂/CO₂ 高选择性吸收研究

3.1 前言

离子液体自问世以来,因为其良好的溶解性,热稳定性,极低的蒸气压和很强的可设计性等优点受到学者的重视。作为一类绿色溶剂,其被广泛的应用在气体吸收和有机合成等领域。但近年来一些研究表明,离子液体可能不是那么绿色,并且价格相对昂贵,使得其使用受到一定限制^[112-115]。新型低共熔溶剂(DESs)的出现有望解决了上述问题,低共熔溶剂是由一定摩尔比的氢键供体与氢键受体组合而成的二元或三元低共熔混合物,其物理性质与离子液体非常相近。因此,有人认为它是第二代的离子液体或离子液体类似物。

低共熔溶剂的氢键供体和受体可以来源于天然物质,如:甜菜碱,尿素,氨基酸,糖类化合物等;所以低共熔溶剂具有生物可降解性,并且合成低共熔溶剂的原材料价格低廉、步骤简便,只需加热搅拌即可得到低共熔溶剂。低共熔溶剂具有溶解性好、可设计性强和蒸气压低等优点,应用在 SO₂ 等酸性气体分离领域具有很大的潜力。

当前,有关低共熔溶剂吸收二氧化硫的研究已有大量的文献报道。例如:吴卫泽课题组^[98]报道了基于甜菜碱和肉碱合成的低共熔溶剂,在 40°C, 2 kPa 下, Bet-EG (1:3)和 L-car-EG (1:5)对二氧化硫的吸收量可达到 0.33 mol·mol⁻¹ 与 0.82 mol·mol⁻¹。黄宽课题组^[99]报道了一类基于咪唑氯盐和咪唑的低共熔溶剂,该类型的 DES 不仅对 SO₂ 具有很好的吸收容量,还对 SO₂/CO₂ 具有很优秀的分离选择性, [emim]Cl+imidazole (1:0.5)在 298.2 K, 101.3 kPa 下对二氧化硫的吸收量能达到 19.15 mmol·g⁻¹; 2.0 kPa 下,其吸收量也能达到 5.73 mmol/g,这超越了大多数文献报道的溶剂,其对 SO₂/CO₂ 的分离选择性高达 399。邓东顺等人^[97]于 2019 年报道了一类由咪唑氯盐和 N-甲酰吗啉(NFM)合成的低共熔溶剂,其中 EmimCl-NFM (1:1)在 293.15 K, 压强为 1 kPa 的动态吸收实验中测得对二氧化硫纯气体的吸收量为 0.22 g·g⁻¹。

上一工作中我们介绍了碳负型离子液体对 SO₂ 吸收实验的研究,虽然其对 SO₂ 具有较好的吸收容量,但存在较强的化学吸收作用,导致循环性能和 SO₂/CO₂ 的分离选择性并不理想。并且调研相关文献发现,许多已报道的离子液体与低共熔溶剂对 CO₂ 都有较大的吸收,导致其对 SO₂/CO₂ 的分离选择性差,这对选择

性分离酸性气体而言是极其不利的。因此,开发低压下对 SO_2 具有较大吸收容量和较强分离选择性的绿色低共熔溶剂有重要意义。

基于上述目的,我们采用苦参碱作为氢键受体,酰胺化合物作为氢键供体,通过简单的加热搅拌的方法,制备出了苦参碱型 DES。由于苦参碱具有一定的碱性,使得苦参碱型低共熔溶剂在低压下对 SO_2 具有较好的吸收性能;并且苦参碱虽有一定碱性,但其碱性主要来源于叔胺氮原子,其难以与 CO_2 产生相互作用,所选的酰胺类化合物的碱性又很弱,导致苦参碱型低共熔溶剂对 CO_2 的吸收量极小。因此,我们制备的苦参碱型低共熔溶剂对于 SO_2/CO_2 的分离具有很好的选择性。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂与仪器

表 3-1 实验所用原料和试剂

试剂名称	纯度	生产厂家
苦参碱	98%	上海阿拉丁试剂股份公司
N-甲基甲酰胺	A.R.	上海泰坦科技股份有限公司
N-甲基乙酰胺	99.0%	北京百灵威科技有限公司
N-乙基甲酰胺	99.0%	上海阿拉丁试剂股份公司
SO_2	99.999%	江西省华泓特种气体有限公司
CO_2	99.999%	江西省华泓特种气体有限公司
N_2	99.999%	江西省华泓特种气体有限公司

表 3-2 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
电子分析天平	TX2202L	日本岛津
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
热重分析仪	Netzsch STA 449C	日本精工

3.2.2 苦参碱型 DES 的合成与表征

(1) 苦参碱型 DES 的合成

称取对应摩尔比的 N-甲基甲酰胺和苦参碱放入称量瓶中，向称量瓶中加入磁子并在 80 °C 下保持加热搅拌，直至成为无色透明的液体。然后将称量瓶转移到真空干燥箱中，在 80 °C 下，干燥 8 小时条件下，除去样品中残存的痕量的水，最终得到无色透明的液体。将所得样品命名为 Mat-MFA (1:1), Mat-MFA (1:1.5), Mat-MFA (1:2)，苦参碱与 N-甲基乙酰胺形成的 DES 命名 Mat-MAA (1:x)，苦参碱与 N-甲基乙酰胺形成的 DES 命名 Mat-FEA (1:x)。

(2) 苦参碱型 DES 吸附剂的表征

称取 50 mg 样品于小坩埚中，用热重分析仪 Netzsch STA 449C 在 25-900 °C 下测试样品的热稳定性能，仪器的升温速率为 10 °C/min，用 N₂ 作为保护气体。核磁共振氢谱图和碳谱图是使用 DMSO 作为氘代试剂，通过 AVANCE 400 测试得到。FT-IR 谱图是在 NEXUS 870 型红外仪上进行测试的。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 苦参碱型 DES 的核磁共振谱分析

通过核磁共振仪对制备的苦参碱型 DES 的结构进行测试表征，得到了其 ¹H NMR 谱图和 ¹³C NMR 谱图的数据：

Mat-MFA (1:2): ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.01 (s, 2H), 7.90 (m, 2H), 4.18 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.34 (s, 4H), 2.91 (t, 1H), 2.72 (m, 2H), 2.59 (m, 6H), 2.17 (m, 1H), 2.01 (t, 2H), 1.85 (m, 3H), 1.54 (m, 5H), 1.35 (m, 4H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ 168.3, 162.0, 63.7, 57.2, 57.1, 53.1, 43.0, 41.3, 35.6, 32.9, 28.0, 26.9, 26.5, 24.5, 21.2, 20.7, 19.0 ppm.

Mat-MAA (1:2): ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.73 (s, 2H), 4.18 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 2.91 (t, 1H), 2.73 (m, 2H), 2.54 (d, 6H), 2.14 (m, 2H), 2.01 (t, 1H), 1.85 (m, 3H), 1.78 (s, 6H), 1.55 (m, 5H), 1.36 (m, 5H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, DMSO) δ 170.0, 168.3, 63.7, 57.2, 57.1, 53.1, 43.0, 41.3, 35.6, 32.9, 28.0, 26.9, 26.5, 25.9, 22.9, 21.2, 20.7, 19.0 ppm.

Mat-FEA (1:2): ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.97 (m, 4H), 4.19 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.10 (m, 4H), 2.91 (t, 1H), 2.74 (m, 2H), 2.17 (m, 1H), 2.01 (m, 2H), 1.87 (m, 3H), 1.71 (m, 1H), 1.56 (m, 4H), 1.36 (m, 5H), 1.02 (t, 6H) ppm. ¹³C

NMR (100 MHz, DMSO) δ 168.3, 161.2, 63.7, 57.2, 57.1, 53.1, 43.0, 41.3, 35.6, 32.9, 32.4, 28.0, 26.9, 26.5, 21.2, 20.7, 19.0, 15.1 ppm.

3.3.2 苦参碱型 DES 的红外与热重分析

为了验证苦参碱型 DES 的结构, 我们采用了傅里叶红外光谱仪分析验证吸收剂的结构。如图 3-1 所示, 通过加热搅拌合成的苦参碱型 DES 的组分结构保持稳定并未发生改变, 其中波数为 1383 cm^{-1} 位置的特征峰归属于甲基 C-H 的对称弯曲振动, 波数为 1666 cm^{-1} 位置的特征峰归属于 C=O 的伸缩振动, 波数为 2860 cm^{-1} 的特征峰归属于甲基 C-H 的对称伸缩振动, 波数为 2940 cm^{-1} 位置的特征峰归属于亚甲基 C-H 的对称伸缩振动, 波数为 3280 cm^{-1} 位置的特征峰归属于酰胺 N-H 的伸缩振动。对应组分的红外光谱的特征峰并未发生明显位移。所以, 我们通过加热搅拌的策略成功的制备出了苦参碱型 DES。除此之外, 我们还对苦参碱型 DES 进行了热重分析测试, 如图 3-2 所示, 热稳定性测定的测试条件: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停止, 以 N_2 作为保护气。我们对三种不同氢键供体的 DES 进行热重分析, 其分解温度约在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 说明该吸收剂具有较好的热稳定性。

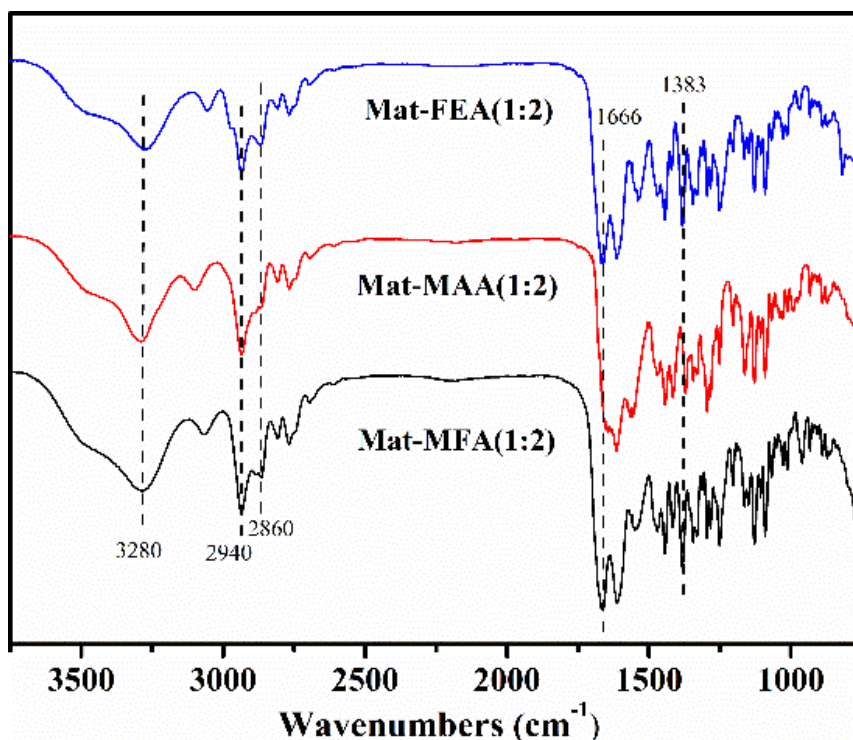


图 3-1 三种苦参碱型 DES 的红外光谱图

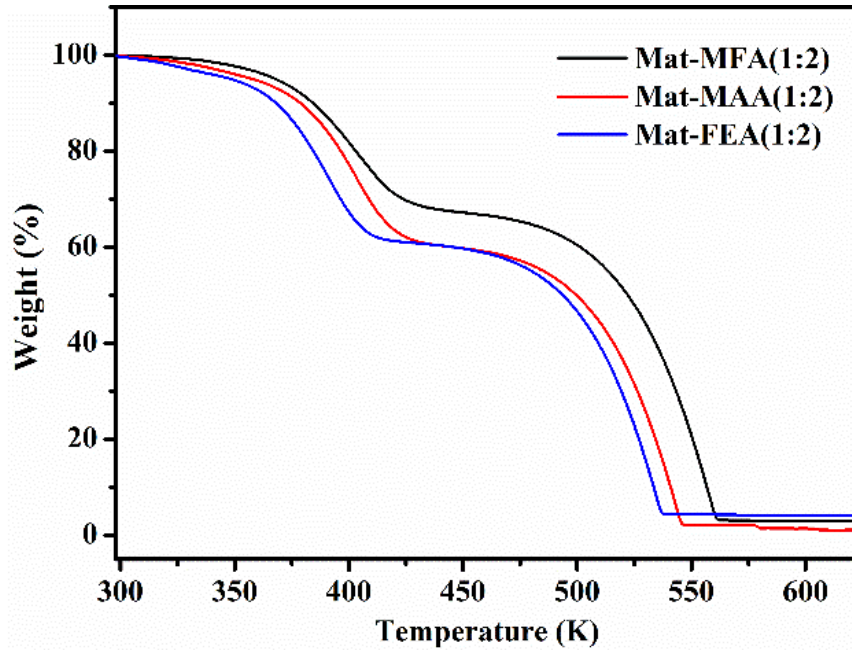


图 3-2 三种苦参碱型 DES 的热重分析图

3.3.3 苦参碱型 DES 的物理性质

我们对三种苦参碱型 DES 的物理性质进行了测试分析，如图 3-3 所示，三种苦参碱型 DES 的粘度随温度的升高呈现指数型下降，而密度则随着温度的升高呈现线性下降的趋势，并且三种苦参碱型 DES 在 298 K 下的粘度均很小，这意味着吸收过程中的传质阻力会很小，有利于加快吸收剂对 SO_2 气体的吸收。

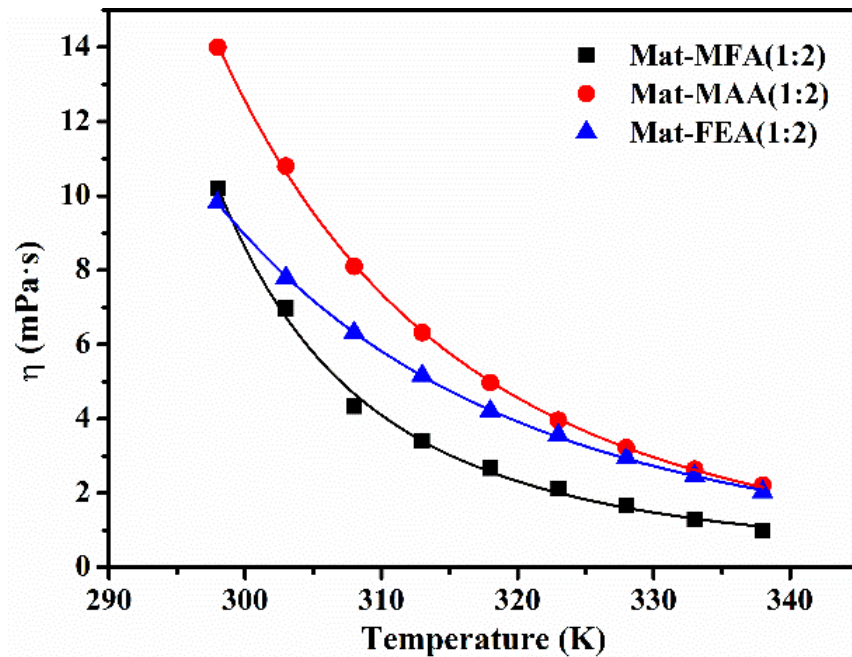


图 3-3 三种苦参碱型 DES 的粘度曲线图

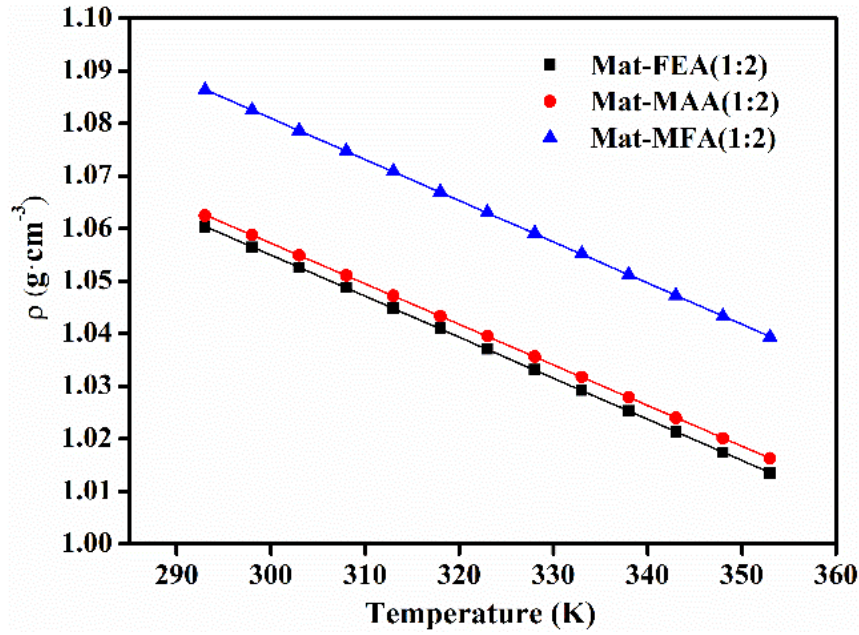


图 3-4 三种苦参碱型 DES 的密度曲线图

从图 3-4 中可以看到，苦参碱型 DES 的密度随温度的升高而呈线性降低，粘度和密度关于温度的拟合公式如下所示：

$$\rho = A + BT$$

$$\eta = \eta_0 * \exp \frac{D}{T-T_0}$$

表 3-3 粘度和密度的拟合参数

Parameters	Mat-MFA (1:2)	Mat-MAA (1:2)	Mat-FEA (1:2)
η_0	0.0294	5.3769×10^{-4}	3.8716×10^{-4}
D	378	1800	2247
T_0	233	121	76
R^2	0.9996	0.9995	0.9998
A	1.3161	1.2887	1.2893
$B \times 10^{-4}$	-7.8377	-7.7176	-7.8117
R^2	0.9999	0.9999	0.9999

在上述方程中， ρ 是离子液体密度，单位 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； η 是粘度，单位 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；T 是温度，单位 K；A, B, η_0 , T_0 均为拟合参数。

3.3.4 苦参碱型 DES 吸收性能研究

DES 对于 SO_2 的吸收容量我们采用以下公式进行计算：

$$n = \frac{(m_{total} - m_{DES})/M_{SO_2}}{m_{DES}/M_{DES}} \quad (1)$$

M_{DES} 和 M_{SO_2} 分别为 DES 和 SO_2 的摩尔质量, 单位: $g \cdot mol^{-1}$ 。其中 M_{DES} 通过下式计算得到:

$$M_{DES} = n_{HBD} \cdot M_{HBD} + n_{HBA} \cdot M_{HBA}$$

其中 M_{HBD} 和 M_{HBA} 分别是酰胺类化合物和苦参碱的摩尔质量, 单位: $g \cdot mol^{-1}$ 。

图 3-5 是三种苦参碱型 DES 在 298 K 和 1.0 bar 的条件下, 对 SO_2 的吸收速率曲线图, 从图中我们可以看出, 苦参碱型 DES 对 SO_2 的捕集在 1.5 min 内就可以达到了吸收平衡。这是因为苦参碱型 DES 的粘度很小, 因而传质阻力很小, 吸收过程可以很快达到平衡, 从而有一个很快的吸收速率。因为不同苦参碱型 DES 的氢键供体之间的结构差异很小, 所以它们之间的最大吸收容量也是极为接近的。

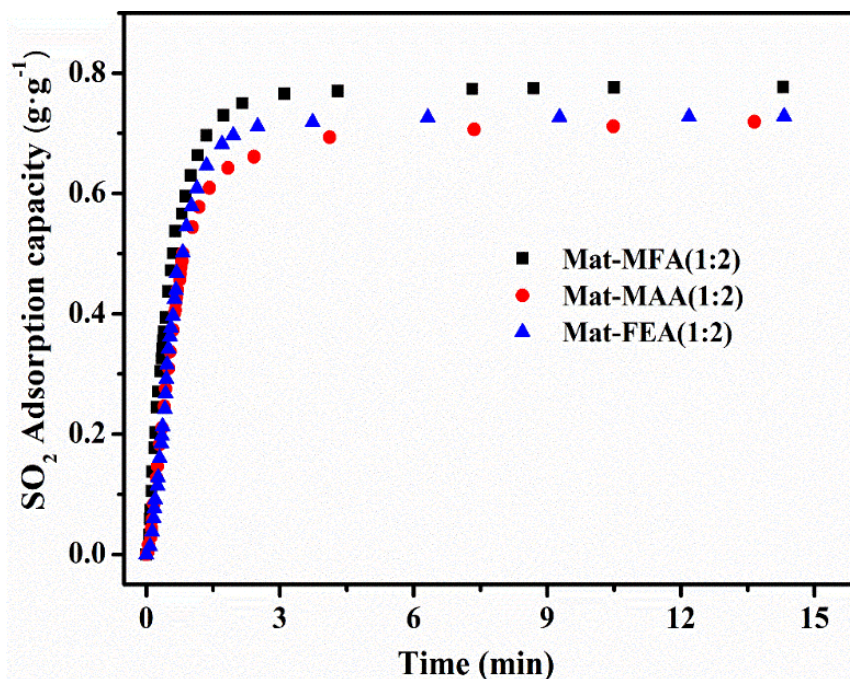
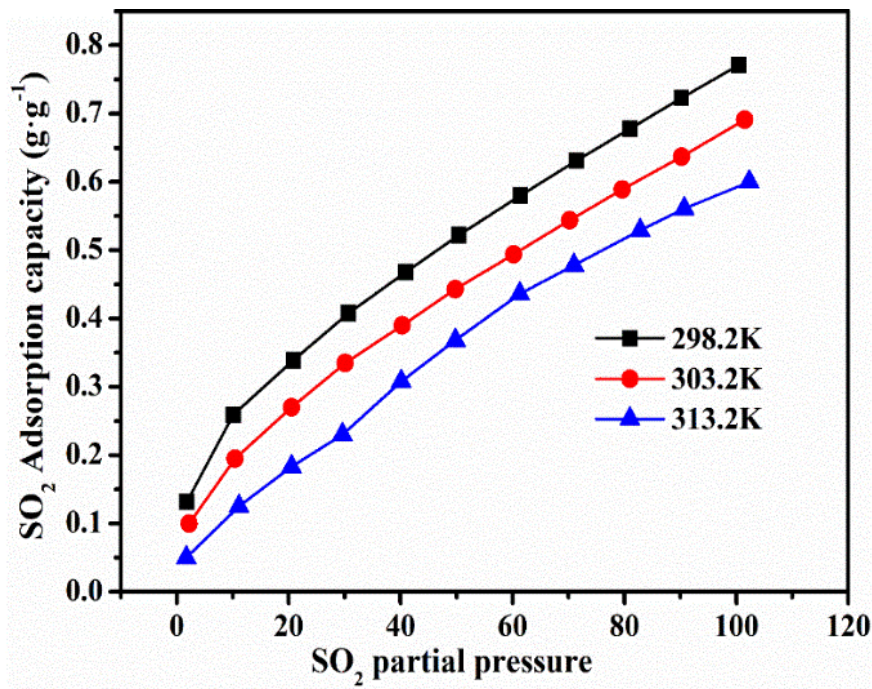


图 3-5 在 298 K, 1.0 bar 下苦参碱型 DES 对 SO_2 的吸收速率曲线图

为了探究不同温度和压力对苦参碱型 DES 吸收 SO_2 的影响, 我们选择具有较好吸收性能的 Mat-MFA (1:2)作为实验对象来研究, 我们通过实验测试了其在 298 K, 303 K, 313 K 和不同压力下对 SO_2 的吸收容量。如下图 3-6 所示, 吸收剂对 SO_2 的吸收容量随着温度的升高而降低, 随着 SO_2 的压力的增大, 吸收剂对 SO_2 吸收量也随之增大, 这和文献报道的大部分吸收剂的吸收情况相一致, 并且 Mat-MFA (1:2)对于 SO_2 的吸收基本呈现出线性关系。因此, 我们认为苦参碱型 DES 对 SO_2 的吸收过程主要就是物理吸收作用。

图 3-6 Mat-MFA (1:2)对 SO₂ 的吸收等温线图

3.3.5 苦参碱型 DES 吸收 SO₂ 热力学研究

为研究苦参碱型 DES 吸收 SO₂ 过程的热力学参数, 我们选择 Mat-MFA (1:2) 作为研究的对象, 根据 Mat-MFA (1:2)对 SO₂ 的吸收等温线的分析, 我们可以近似的将该吸收过程看成物理吸收, 因此, 可以用亨利定律来描述吸收剂对 SO₂ 的物理吸收的过程:

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

其中, H_m 表示亨利系数, 单位为 $\text{kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; P 为 SO₂ 分压, m_{SO_2} 为 SO₂ 在液相中的质量摩尔浓度, f^g 为气体的逸度系数。所以, 我们可以通过计算拟合压强与质量摩尔浓度来得到吸收过程的亨利常数。我们通过拟合获得了不同温度下 Mat-MFA (1:2)的亨利系数的拟合结果, 如表 3-4 所示:

表 3-4 Mat-MFA (1:2)对 SO₂ 吸收过程的亨利系数的拟合结果

Mat-MFA (1:2)	$H_m/\text{kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	298K	303K	313K
拟合结果	10.4 ± 0.5	11.1 ± 0.5	11.4 ± 0.4

Mat-MFA (1:2)在对 SO₂ 的吸收过程中的热效应可以通过吸收焓来进行描述, 我们将 $\ln H_m$ 和 $1/T$ 通过线性拟合, 拟合结果如图所示, 根据公式计算可以得到

ΔH_{sol} 。根据公式(2)和公式(3)我们可以求得该吸收过程的吉布斯自由能(ΔG_{sol})和溶解熵(ΔS_{sol})。

$$\frac{\partial \ln H_m}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \quad (1)$$

$$\Delta G_{sol} = RT \ln (H_m/P^0) \quad (2)$$

$$\Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol} - \Delta G_{sol}}{T} \quad (3)$$

P^0 为标准压强，其值为 100 kPa，R 为气体常数，T 为热力学温度。

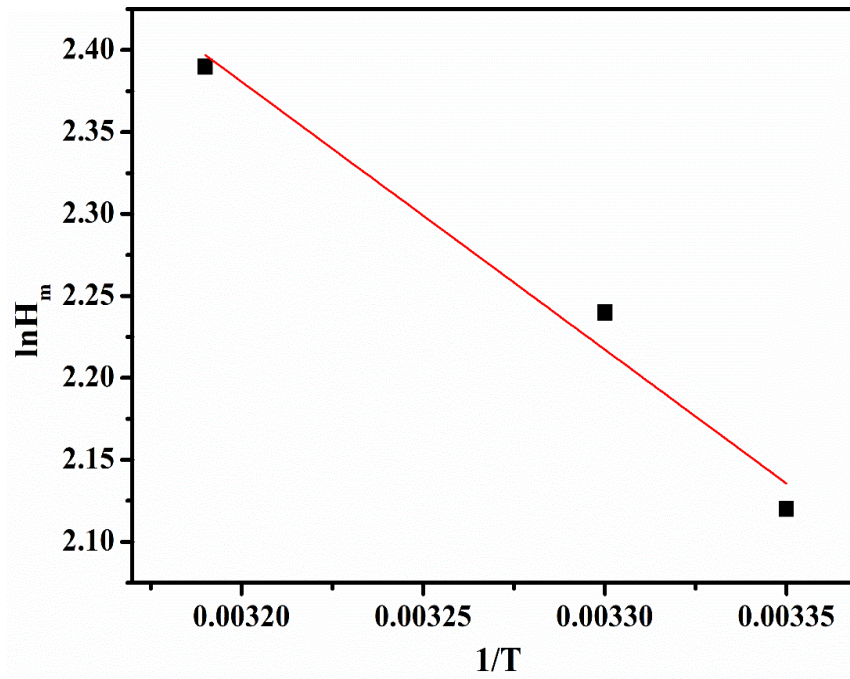


图 3-7 $\ln H_m$ 和 $1/T$ 的关系图

表 3-5 Mat-MFA (1:2)对 SO_2 吸收过程的热力学参数数值

样品	T/K	$\Delta H_{sol}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{sol}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G_{sol}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mat-MFA (1:2)	298	-13.6±2.0	-25.2	-6.1
Mat-MFA (1:2)	303	-	-	-6.0
Mat-MFA (1:2)	313	-	-	-5.8

如上表 3-5 所示，Mat-MFA (1:2)对 SO_2 的溶解焓为-13.6 kJ/mol，而氢键的结合能约为-10 kJ/mol 到-20 kJ/mol，所以 Mat-MFA (1:2)与 SO_2 的作用主要是物理吸收作用，这与吸收等温线的结果也基本吻合，并且吸收过程的吉布斯自由能为-6.1 kJ/mol，也说明 Mat-MFA (1:2)对 SO_2 的捕集是一个自发的吸收过程。

3.3.6 苦参碱型 DES 的 SO₂ 吸收容量及 SO₂/CO₂ 选择性

表 3-6 不同吸收剂对 SO₂ 吸收量与文献值的对比

Absorbents	T (K)	SO ₂ uptake		Ref.
		(g·g ⁻¹)		
		0.1 bar	1.0 bar	
Mat-MAA (1:2)	298	0.25(1.54)	0.71(4.41)	This work
Mat-MFA (1:2)	298	0.26(1.50)	0.81(4.37)	This work
Mat-FEA (1:2)	298	0.24(1.50)	0.73(4.50)	This work
CPL-KSCN (3:1)	293	--	0.61(4.14)	[116]
EmimCl-AA (2:1)	293	0.49(2.70)	1.39(7.65)	[117]
EmimCl-AA (1:1)	293	0.46(1.48)	1.25(4.02)	[117]
EmimCl-EG (2:1)	293	0.42(2.33)	1.15(6.38)	[118]
EmimCl-EG (1:1)	293	0.31(1.01)	1.03(3.36)	[118]
ChCl-Glycerol (1:1)	293	0.15(0.54)	0.68(2.45)	[119]
ChCl-Glycerol (1:2)	293	0.08(0.40)	0.48(2.43)	[119]
Betaine:EG (1:3)	313	--	0.37(1.75)	[98]
PPZBr:Glycerol (1:6)	293	0.13(1.61)	0.35(4.33)	[101]
[P ₆₆₆₁₄][Tetz]	293	0.18(1.56)	0.43(3.71)	[120]

(括号内单位为 mol·mol⁻¹)

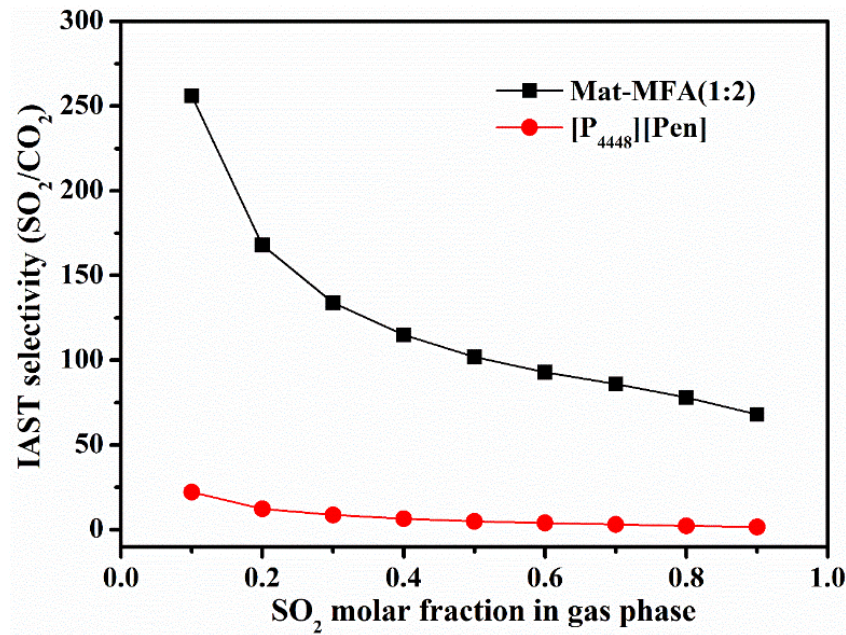


图 3-8 Mat-MFA (1:2)与[P₄₄₄₈][Pen]在不同 SO₂ 分压下的选择性

对比表 3-6 中各种吸收剂对 SO_2 的吸收容量我们可以发现,我们制备的苦参碱型 DES 吸收剂在低压和常压下对 SO_2 的吸收量与文献报道的材料相比均达到了文献报道的平均水平。低压下吸收量较好的主要原因是苦参碱分子上的 N 具有一定的碱性,能与 SO_2 有较强的作用,并且苦参碱型 DES 的粘度极小,传质阻力很小,导致其对低压下的 SO_2 具有较好的吸收性能。从图 3-8 中可以看出,苦参碱型 DES 对于 SO_2/CO_2 的分离具有很好的选择性,这是由于苦参碱与 N-甲基甲酰胺对 CO_2 的吸收都极小;其中苦参碱中含有两个 N 原子,一个氮原子为酰胺氮,几乎没有碱性,另一个叔胺氮原子有一定碱性,但是由于叔胺 N 原子上没有 N-H 键,且 DES 中只存在痕量的水,因此,其与 CO_2 分子难以发生作用。所以,苦参碱型 DES 对 SO_2/CO_2 分子具有优秀的分离选择性。

3.3.7 苦参碱型 DES 吸收 SO_2 机理

为了解苦参碱型 DES 吸收 SO_2 的作用机理,我们选择 Mat-MFA (1:2)作为研究对象,将其对 SO_2 吸收前后的红外谱图进行了分析。如图 3-7 所示,苦参碱型 DES 吸收 SO_2 后,在波数分别为 1316 cm^{-1} 、 1141 cm^{-1} 、 945 cm^{-1} 的位置处出现了三个新的吸收振动峰,它们分别归属于 S=O 键的不对称 (Vas) 伸缩振动、S=O 键的对称 (Vs) 伸缩振动,以及 S-O 键的伸缩振动峰^[107, 121]。其中 945 cm^{-1} 处的吸收峰可能为苦参碱的叔胺氮原子与 SO_2 间的化学吸收作用,而在 1316 cm^{-1} 、 1141 cm^{-1} 处的吸收峰则表明苦参碱型 DES 与 SO_2 间存在物理吸收作用。所以,本工作中合成的苦参碱型 DES 对 SO_2 的高效吸收过程是苦参碱和酰胺之间相互协同作用的结果。

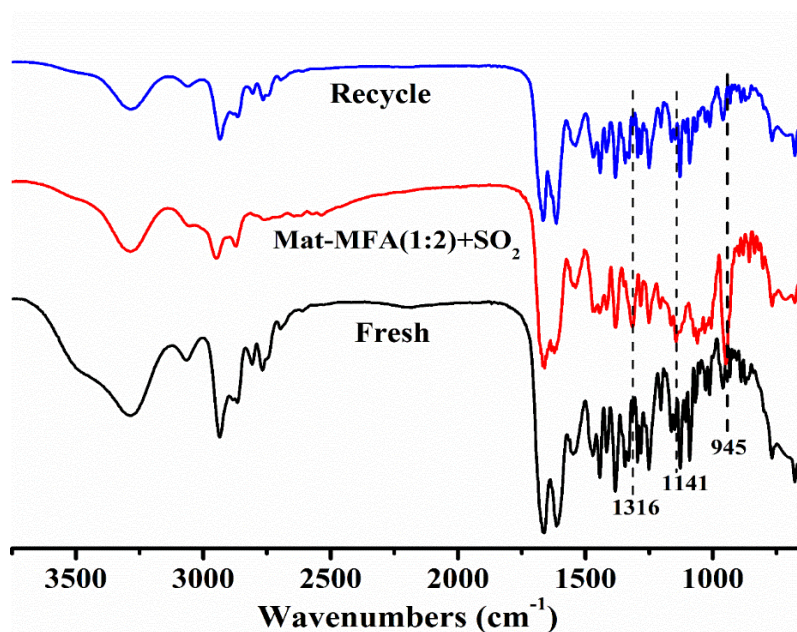


图 3-9 Mat-MFA (1:2)吸收前后及脱附后的红外谱图

3.3.8 苦参碱型 DES 的循环稳定性

为了测定吸收剂的循环稳定性能,我们对 Mat-MFA (1:2)的样品进行 SO_2 的吸收解吸实验。吸收实验的测试条件为 298 K, 1.0 bar, 解吸实验测试条件为 0.1 kPa, 60 °C 条件下保持真空 0.5 h, 以脱除 SO_2 。图 3-10 为样品 Mat-MFA (1:2)的循环性能测试图,从图中可以看出,除第一次解吸后吸收剂对 SO_2 的吸收容量下降了约 15%,在接下来的 7 次循环性能测试中,吸收剂对 SO_2 的吸收容量基本保持不变。所以,我们认为苦参碱型 DES 对 SO_2 的吸收具有良好的循环性能。首次解吸后吸收剂对 SO_2 吸收容量出现轻微下降的现象,我们认为是 SO_2 与苦参碱上的强碱性位点形成了作用力较强的化学作用,造成这一部分被吸收的 SO_2 难以被解吸释放出来导致的。

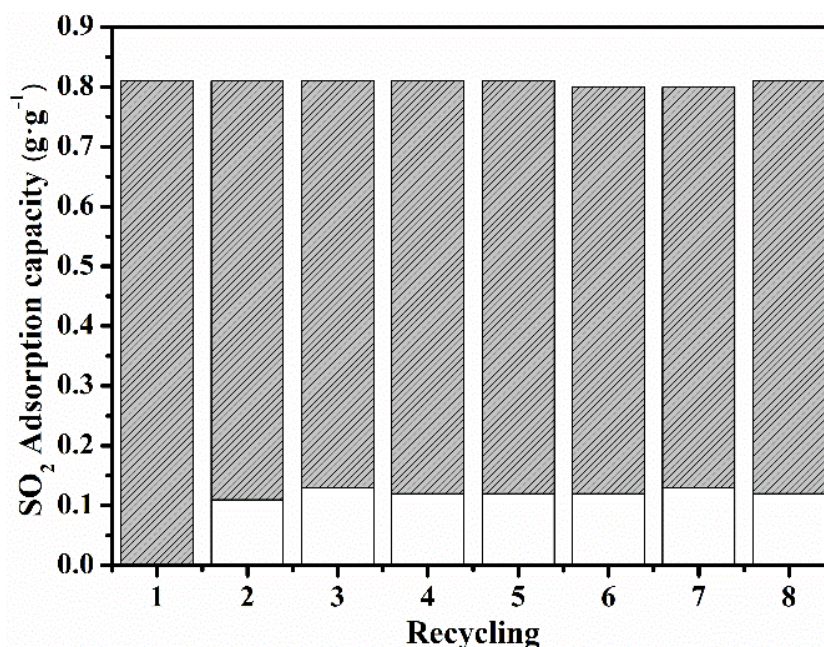


图 3-10 Mat-MFA (1:2)的循环性能测试图

3.4 本章小结

本工作采用一步法成功制备出三种粘度很小的苦参碱型 DES, 通过调控氢键供体酰胺与氢键受体苦参碱的摩尔比, 得到不同摩尔比的苦参碱型 DES, 其中 Mat-MFA (1:2)具有最佳吸收效果, 其吸收容量最大可达到 $0.81 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4.37 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$), 并且整个吸收过程在 1.5 min 内就趋于平衡; 吸收过程的吸收焓为 $-13.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明吸收剂与 SO_2 之间主要是氢键作用。并且该吸收剂对 SO_2/CO_2 的分离选择性相较于上一个工作有很大提升, 解决了吸收剂分离选择性差的问题,

其在 SO_2 摩尔分数为 0.1 时的选择性为 256；该吸收剂经过 8 次循环性能测试，吸收剂的吸收容量仅有轻微下降，表明其良好的循环稳定性。这说明了苦参碱型 DES 在选择性除去工业废气中的 SO_2 方面具有很好的应用潜力。

结论与展望

一、结论

(1) 通过红外光谱、核磁共振波谱测试, 确定了四种碳负型离子液体的结构; 获得了碳负型离子液体的密度、粘度在 293~353 K 温度范围的数值; [P₄₄₄₈][Pen] 在 293.2 K, 1.0 bar 下吸收 SO₂ 溶解度为 4.70 mol·mol⁻¹, 吸收平衡时间为 2.5 min; 碳负型离子液体吸收 SO₂ 过程主要为化学吸收作用, 部分 SO₂ 难以从碳负离子液体中解吸。

(2) 低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 吸收 SO₂ 溶解度为 0.81 g·g⁻¹, 吸收平衡时间为 1.5 min, SO₂/CO₂ 的吸收选择性为 256; 低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 吸收 SO₂ 分子主要为物理吸收作用, 吸收焓值为 -13.6 kJ·mol⁻¹, SO₂ 可以较容易的从低共熔溶剂中解吸出来, 低共熔溶剂 Mat-MFA (1:2) 具有较好的循环吸收性能。

二、展望

本论文存在的不足和下一步拟开展的工作如下:

- (1) 低共熔溶剂的规模化制备和经济成本核算, 值得后续深入研究;
- (2) 低共熔溶剂的长周期循环稳定性, 有待进一步深入考察;
- (3) 含有 SO₂ 真实工业混合气中其他杂质气体成分的影响, 也值得探索。

参考文献

- [1] 郭海强. 浅谈中国城市大气污染现状及其对策[J]. 能源与节能, 2015, (10): 107-108.
- [2] 谭莹. 环境规制政策的环境协同效应[D]. 湖南师范大学, 2020.
- [3] 牛建刚, 牛荻涛, 周浩爽. 酸雨的危害及其防治综述[J]. 灾害学, 2008, (04): 110-116.
- [4] 张伟勤. 酸雨的危害及其防治策略[J]. 工程与建设, 2012, 26(06): 738-741.
- [5] 周新青. 空气中二氧化硫的污染危害及其防治对策[J]. 河南农业, 2006, (04): 16.
- [6] 武强, 涂坤. 我国发展面临能源与环境的双重约束分析及对策思考[J]. 科学通报, 2019, 64(15): 1535-1544.
- [7] 安超, 雷明. 二氧化碳排放、人力资本和内生经济增长研究[J]. 中国管理科学, 2019, 27(05): 149-160.
- [8] 林基. 外商直接投资与我国二氧化碳排放[D]. 华东师范大学, 2014.
- [9] 张杨帆, 李定龙, 王晋. 我国烟气脱硫技术的发展现状与趋势[J]. 环境科学与管理, 2006, (04): 124-128.
- [10] 五部委联合发文推进钢铁行业超低排放. 不搞强制标准不“一刀切”[J]. 功能材料信息, 2019, 16(03): 51-52.
- [11] 张林, 周强. 电厂海水脱硫提效改造分析[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(12): 115-117.
- [12] Ren L, Zhou S, Peng T, et al. A review of CO₂ emissions reduction technologies and low-carbon development in the iron and steel industry focusing on China[J]. Renew Sust Energ Rev, 2021, 143: 110846.
- [13] Li H, Zhang B, Wen L, et al. On the relationship between the energy conservation and emissions reduction policy and employment adjustment by manufacturing firms: Microdata from china[J]. J Clean Prod, 2021, 297: 126652.
- [14] Drilon M, Bedri D, Jagruti T, et al. A novel spatial based approach for estimation of space heating demand saving potential and CO₂ emissions reduction in urban areas[J]. energy, 2021, 225: 120251.
- [15] 王娜, 张玉林. 专利保护下闭环供应链碳减排及协调决策[J]. 控制与决策, 2021, (04): 1-11.
- [16] 陈浮, 于昊辰, 卞正富等. 碳中和愿景下煤炭行业发展的危机与应对[J]. 煤

- 炭学报, 2021, (04): 1-14.
- [17]韩松. 火电领域石灰石湿法脱硫技术的应用进程研究[J]. 中国环保产业, 2020, (01): 33-36.
- [18]钟洪禄, 杨森, 刘涛等. 热电厂石灰石—石膏法烟气脱硫的原理及工艺[J]. 节能与环保, 2019, (11): 71-72.
- [19]韩松, 赵强. 燃煤电厂石灰石-石膏法脱硫废水的技术研究[J]. 山东化工, 2019, 48(15): 237-239.
- [20]刘校良. 湿式石灰石-石膏烟气脱硫技术在烟气脱硫中的应用研究[J]. 科技创新与应用, 2017, (25): 146-148.
- [21]冯雅丽, 廖圣德, 李浩然. 镁法脱硫及脱硫产物多元化利用研究现状[J]. 无机盐工业, 2019, 51(03): 1-6.
- [22]袁雪生, 王文斌, 顾瑞. 镁法脱硫技术的应用实践[J]. 铜业工程, 2018, (04): 56-60.
- [23]孔祥鹏, 支宏亮, 冯博. 湿式镁法烟气脱硫应用分析[J]. 电站系统工程, 2018, 34(06): 59-60.
- [24]赵华. 氨法脱硫协同新技术在化工行业的应用及效果[J]. 当代化工研究, 2020, (23): 144-146.
- [25]张超然, 杨树卿. 氨法脱硫工艺及其应用[J]. 硫酸工业, 2020, (12): 30-32.
- [26]Zhang Y, Wei Y, Wang C, et al. Removal of gas-phase arsenic and selenium in flue gas by a new combined spray-and-scattered-bubble technology based on ammonia desulphurization[J]. Sci Total Environ, 2021, 772: 145622.
- [27]Si T, Wang C, Liu R, et al. The emission characteristic of particulate matter in the spray-and-scattered-bubble process during ammonia desulfurization: experiments, mechanisms and prospects[J]. J Clean Prod, 2020, 269: 122466.
- [28]Peng J, Yao W, Yang Z. Prediction of SO₂ removal efficiency for ammonia-based wet flue gas desulfurization in a packed tower[J]. SN Appl Sci, 2020, 2(3): 360.
- [29]张林, 周强. 电厂海水脱硫提效改造分析[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(12): 115-117.
- [30]刘铭辉, 刘涛, 高艳玲. 海上平台烟气海水脱硫技术应用研究与进展[J]. 工业催化, 2019, 27(05): 5-10.
- [31]Hsu C, Chen Y, Hsi H. Adsorption of aqueous Hg²⁺ and inhibition of Hg-0 re-emission from actual seawater flue gas desulfurization wastewater by using sulfurized activated carbon and NaClO[J]. Sci Total Environ, 2020, 711: 135172.
- [32]Duc L N V, Young L D, Myung J K, et al. Advanced and intensified seawater flue gas desulfurization processes: recent developments and improvements[J]. energies,

2020, 13(22): 5917.

[33]Che Jung H, Yun Hsin C, Hsing Cheng H. Adsorption of aqueous Hg^{2+} and inhibition of Hg^0 re-emission from actual seawater flue gas desulfurization wastewater by using sulfurized activated carbon and NaClO [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 711: 135172.

[34]刘辉, 王辛龙, 杨秀山. 热钾碱法脱碳与 NHD 脱碳系统运行总结与对比[J]. *中氮肥*, 2019, (02): 36-40.

[35]黄家鹄, 王斌, 雍思吴等. 热钾碱法与变压吸附法脱碳工艺比较[J]. *氮肥技术*, 2015, 36(05): 10-12.

[36]魏有福, 张静. 热钾碱法脱碳溶液双塔变压再生改造及余热回收[J]. *化肥设计*, 2013, 51(05): 49-51.

[37]杜海泉. 催化热钾碱法从烟道气中回收二氧化碳[J]. *燃料与化工*, 1996, 27(01): 29-33.

[38]赵毅, 王永斌, 王添颢. 有机胺法吸收二氧化碳的研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2020, 13(07): 26-29.

[39]杨钧晗. 醇胺水溶液吸收 CO_2 过程的腐蚀特性研究[D], 华北电力大学, 2018.

[40]薛海峰. 醇胺法脱二氧化碳技术在裂解原料预处理中的应用[J]. *炼油与化工*, 2013, 24(02): 24-26.

[41]令狐磊, 姚成林. 醇胺法脱除煤层气中二氧化碳工艺模拟研究[J]. *矿业安全与环保*, 2013, 40(06): 1-3.

[42]韩中合, 肖坤玉, 赵豫晋等. MEA 法与冷冻氨法脱碳工艺对比分析[J]. *华北电力大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(04): 87-93.

[43]朱金涛. 热电厂烟道气二氧化碳回收[J]. *黑龙江科技信息*, 2015, (27): 93.

[44]Murphy M, Theyagarajan K, Thenmozhi K, et al. Direct electrochemistry of covalently immobilized hemoglobin on a naphthylimidazolium butyric acid ionic liquid/MWCNT matrix[J]. *Colloids Surf B*, 2020, 199: 111540.

[45]Karimi N, Zarrabeitia M, Mariani A, et al. Nonfluorinated ionic liquid electrolytes for lithium metal batteries: ionic conduction, electrochemistry, and interphase formation[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 11(4): 2003521.

[46]Bag S, Samanta A, Bhunia P, et al. Rational functionalization of reduced graphene oxide with imidazolium-based ionic liquid for supercapacitor application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(47): 22134-22143.

[47]Thiebaud L, Legeai S, Ghanbaja J, et al. Electrodeposition of high aspect ratio single crystalline tellurium nanowires from piperidinium-based ionic liquid[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 528-534.

- [48] Ketabi S, Decker B, Lian K. Proton conducting ionic liquid electrolytes for liquid and solid-state electrochemical pseudocapacitors[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 298: 73-79.
- [49] Mao P, Dai W, Yang W, et al. Polymer nanoparticles grafted zinc-containing ionic liquids: a highly efficient and recyclable catalyst for cooperative cycloaddition of CO₂ with epoxides[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 28: 96-106.
- [50] Diabate P D, Boudesocque S, Dupont L, et al. Syntheses and characterization of the analogues of glycine-betaine based ionic liquids with saccharinate anion: application in the extraction of cadmium ion from aqueous solution[J]. *J Mol Liq*, 2018, 272: 708-714.
- [51] Ali A A, Konwar M, Chetia M, et al. [Bmim]OH mediated Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction: a potential green route to 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles[J]. *Tetrahedron Lett*, 2016, 57(50): 5661-5665.
- [52] Tamboli A H, Bandal H A, Kim H. Solvent free synthesis of cyclic ureas and urethanes by carbonylation method in the basic dicationic ionic liquid catalysts[J]. *Chem Eng J*, 2016, 306: 826-831.
- [53] Fu R, Yang Y, Feng W, et al. An efficient, eco-friendly and sustainable tandem oxidative amidation of alcohols with amines catalyzed by heteropolyanion-based ionic liquids via a bifunctional catalysis process[J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(50): 8319-8326.
- [54] Vorotyntsev A V, Petukhov A N, Makarov D A, et al. Supported ionic liquid-like phases based on CMS/DVB with different NR₃ cations as catalysts for the chlorosilanes disproportionation[J]. *Appl Catal B*, 2018, 239: 102-113.
- [55] Tikhvatshin R S, Kucherenko A S, Nelyubina Y V, et al. Stereoselective synthesis of tetrahydroquinolines via asymmetric domino reaction catalyzed by a recyclable ionic-liquid-supported bifunctional tertiary amine[J]. *Eur J Org Chem*, 2018, 2018(48): 7000-7008.
- [56] Saher S, Saleem H, Asim A M, et al. Pyridinium based ionic liquid: a pretreatment solvent and reaction medium for catalytic conversion of cellulose to total reducing sugars (TRS)[J]. *J Mol Liq*, 2018, 272: 330-336.
- [57] Zhang W, Wu J, Yu S, et al. Modification and synthesis of low pour point plant-based lubricants with ionic liquid catalysis[J]. *Renew Energ*. 2020, 153: 1320-1329.
- [58] Energy - Renewable Energy. Reports from Beijing university of chemical technology provide new insights into renewable energy (modification and synthesis of low pour point plant-based lubricants with ionic liquid catalysis)[J]. *Energy Weekly News*, 2020, 153: 733.

- [59]Zhang Z, Zhang A, Wu K, et al. Separation of ethyl acetate and 2-propanol azeotropic mixture using ionic liquids as entrainers[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 429: 331-338.
- [60]Wang Y, Zhang L, Wang D, et al. Room temperature ionic liquids-based salting-in strategy for counter-current chromatography in the separation of arctiin[J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1478: 26-34.
- [61]Ji Y, Hou Y, Ren S, et al. Highly efficient separation of indole from model wash oil using tetraethyl ammonium amino acid ionic liquids[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 258: 117997.
- [62]Chen M, Li S, Jin C, et al. Selective recovery of platinum by combining a novel reusable ionic liquid with electrodeposition[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 259: 118204.
- [63]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.
- [64]Zhao T, Li Y, Zhang Y, et al. Efficient SO₂ capture and fixation to cyclic sulfites by dual ether-functionalized protic ionic liquids without any additives[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(8): 10886-10895.
- [65]Xu Q, Jiang W, Xiao J, et al. Solubility of sulfur dioxide in tetraglyme-NH₄SCN ionic liquid: high absorption efficiency[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(73): 42116-42122.
- [66]Meng X, Wang J, Jiang H, et al. Guanidinium-based dicarboxylic acid ionic liquids for SO₂ capture[J]. *J Chem Technol Biot*, 2017, 92(4): 767-774.
- [67]Meng X, Wang J, Jiang H, et al. 2-ethyl-4-methylimidazolium alaninate ionic liquid: Properties and mechanism of SO₂ absorption[J]. *Energ Fuel*, 2017, 31(3): 2996-3001.
- [68]Deng D, Jiang Y, Liu X. Investigation of furoate-based ionic liquid as efficient SO₂ absorbent[J]. *New J Chem*, 2017, 41(5): 2090-2097.
- [69]Cui G, Zheng J, Luo X, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂ capture[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(40): 10620-10624.
- [70]Chen Y, Han X, Liu Z, et al. Capture of toxic gases by deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(14): 5410-5430.
- [71]Cui G, Lv M, Yang D. Efficient CO₂ absorption by azolide-based deep eutectic solvents[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(10): 1426-1429.
- [72]Yang D, Zhang S, Jiang D, et al. SO₂ absorption in EmimCl-TEG deep eutectic solvents[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(22): 15168-15173.
- [73]Zhang J, Kong L, Huang K. NH₃ solubilities and physical properties of ethylamine hydrochloride plus urea deep eutectic solvents[J]. *J Chem Eng Data*, 2019, 64(9): 3821-3830.

- [74]Zhang J, Huang K. Densities and viscosities of, and NH_3 solubilities in deep eutectic solvents composed of ethylamine hydrochloride and acetamide[J]. *J Chem Thermodyn*, 2019, 139: 105883.
- [75]Zhong F, Huang K, Peng H. Solubilities of ammonia in choline chloride plus urea at (298.2–353.2) K and (0–300) kPa[J]. *J Chem Thermodyn*, 2019, 129: 5-11.
- [76]Zhang Y, Ji X, Xie Y, et al. Thermodynamic analysis of CO_2 separation from biogas with conventional ionic liquids[J]. *Appl Energy*, 2018, 217: 75-87.
- [77]Zhang Y, Xie Y, Zhu Y, et al. Energy consumption analysis for CO_2 separation from gas mixtures with liquid absorbents[J]. *Energ Pro*, 2014, 61: 2695-2698.
- [78]Xu Q, Qin L, Su H, et al. Electrochemical and transport characteristics of V(II)/V(III) redox couple in a nonaqueous deep eutectic solvent: temperature effect[J]. *J Energ Eng*, 2017, 143(5): 04017051.
- [79]Barrado E, Rodríguez J A, Castrillejo Y. A comparative study of the cathodic behaviour of EuCl_3 in two imidazolium chloride ionic liquids, the 1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mimCl) and the 1-ethyl-3-methylimidazolium (C_2mimCl), on a glassy carbon electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 804: 148-157.
- [80]Xie X, Zou X, Lu X, et al. Electrodeposition behavior and characterization of copper–zinc alloy in deep eutectic solvent[J]. *J Appl Electrochem*, 2017, 47(6): 679-689.
- [81]Phadke S, Amara S, Anouti M. Gas evolution in activated-carbon-based supercapacitors with protic deep eutectic solvent as electrolyte[J]. *Chemphyschem*, 2017, 18(17): 2364-2373.
- [82]Ghoorchian A, Tavoli F, Alizadeh N. Long-term stability of nanostructured polypyrrole electrochromic devices by using deep eutectic solvents[J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 807: 70-75.
- [83]P A A, Khalid E T, David W, et al. The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(7): 2443-2449.
- [84]Exposito A J, Barrie P J, Torrente-Murciano L. Fast synthesis of CeO_2 nanoparticles in a continuous microreactor using deep eutectic reline as solvent [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(49): 18297-18302.
- [85]Baby J N, Sriram B, Benadict Joseph X, et al. Deep eutectic solvent-based manganese molybdate nanosheets for sensitive and simultaneous detection of human lethal compounds: comparing the electrochemical performances of M-molybdate ($\text{M} = \text{Mg, Fe, and Mn}$) electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(38): 19719-19731.
- [86]Sandhu S, Kumar N, Singh V, et al. Synthesis of reactive faceted nanosized titania

- with enhanced photocatalytic performance under fluorine free conditions using deep eutectic solvent[J]. Vacuum, 2021, 184: 109896.
- [87]Chen L, Deng J, Lian H, et al. Deep eutectic solvent promoted tunable synthesis of nitrogen-doped nanoporous carbons from enzymatic hydrolysis lignin for supercapacitors[J]. Mater Res Bull, 2020, 123: 110708.
- [88]Taghavi S, Amoozadeh A, Nemati F. The first report of deep eutectic solvent (DES) nano-photocatalyst (n-TiO₂-P25@TDI@DES(urea:ZnCl₂)) and its application on selective oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes[J]. J Chem Technol Biot, 2020, 96(2): 384-393.
- [89]Mota-Morales J D, Pojman J A, Luna-Bárcenas G, et al. Free-radical polymerizations of and in deep eutectic solvents: green synthesis of functional materials[J]. Prog Poly Sci, 2018, 78: 139-153.
- [90]Longo Jr L, Craveiro M. Deep eutectic solvents as unconventional media for multicomponent reactions[J]. J Brazil Chem Soc, 2018, 29(10), 1999-2025.
- [91]Li A, Duan W, Wang J, et al. Electrochemical synthesis of aupt nanoflowers in deep eutectic solvent at low temperature and their application in organic electro-oxidation[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 13141.
- [92]Liu P, Wang J, Zhang Z, et al. Cheminform abstract: choline chloride and itaconic acid-based deep eutectic solvent as an efficient and reusable medium for the preparation of 13-aryl-5H-dibenzo[b,i]xanthene-5,7,12,14(13H)-tetraones.[J]. Monatsh Chem, 2016, 147(4): 801-808.
- [93]Hu H, Liu Y, Zhang Z, et al. Deep eutectic solvent based on choline chloride and malonic acid as an efficient and reusable catalytic system for one-pot synthesis of functionalized pyrroles[J]. RSC Adv, 2015, 5(10): 7720-7728.
- [94]Lu C, Junrong Z, Qibo Z, et al. Deep eutectic solvent-assisted in-situ synthesis of nanosheet-packed Ni₃S₂ porous spheres on ni foam for high-performance supercapacitors[J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 583: 594-604.
- [95]Jeeta D T, Prasanta S T, Mukherjee S O, et al. Deep eutectic solvent promoted regioselective synthesis of densely functionalized mono and bisindolylalkenes from β -ketodithioesters [J]. Chemistryselect, 2020, 5(42): 13351 –13357.
- [96]Sheng K, Kang Y, Li D, et al. High-efficiency absorption of SO₂ by a new type of deep eutectic solvents[J]. Energ Fuel, 2020, 34(3): 3440-3448.
- [97]Deng D, Zhang C, Gong L, et al. Efficient absorption of low partial pressure SO₂ by 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride plus N-formylmorpholine deep eutectic solvents[J]. Energ Fuel, 2019, 34(1): 665-671.

- [98] Zhang K, Ren S, Wu W, et al. Efficient absorption of SO₂ with low-partial pressures by environmentally benign functional deep eutectic solvents[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 324(Pt B): 457-463.
- [99] Li Z, Zhou L, Huang K, et al. Highly efficient, reversible, and selective absorption of SO₂ in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride plus imidazole deep eutectic solvents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(30): 13696-13705.
- [100] Chen Y, Zhang L, Tantai X, et al. Highly efficient and reversible capture of low partial pressure SO₂ by functional deep eutectic solvents[J]. *Energ Fuel*, 2018, 32(10): 10737-10744.
- [101] 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.
- [102] Chen F, Huang K, Tao D, et al. Chemical solvent in chemical solvent: a class of hybrid materials for effective capture of CO₂[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(2): 632-639.
- [103] Chen F, Huang K, Tao D, et al. Multi-molar absorption of CO₂ by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(25): 7166-7170.
- [104] 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.
- [105] Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, et al. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2006, (38): 4027-4029.
- [106] Shiflett M B, Yokozeki A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [Bmim][MeSO₄][J]. *Energ Fuel*, 2010, 24(2): 1001-1008.
- [107] 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.
- [108] Wang C, Zheng J, Cui G, et al. Highly efficient SO₂ capture through tuning the interaction between anion-functionalized ionic liquids and SO₂[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(12): 1166-1168.
- [109] 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.
- [110] Zhao Q, Zhao W, Chai M, et al. Phase-change absorption of SO₂ by N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine in organic solvents and utilization of absorption product[J]. *Energ Fuel*, 2018, 32(2): 2073-2080.

- [111] Zhang K, Ren S, Yang X, et al. Efficient absorption of low-concentration SO₂ in simulated flue gas by functional deep eutectic solvents based on imidazole and its derivatives[J]. Chem Eng J, 2017, 327: 128-134.
- [112] Couling D J, Bernot R J, Docherty K M, et al. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling[J]. Green Chem, 2006, 8(1): 82-90.
- [113] 张春艳, 潘志彦. 离子液体在环境保护中的应用及潜在危害[J]. 现代化工, 2009, 29(03): 88-90.
- [114] 刘瑞霞, 石亚楠, 张瑞锐, 代飞. 离子液体的环境行为 and 安全性探讨[J]. 科学通报, 2019, 64(31): 3158-3164.
- [115] 吴波, 张玉梅, 王华平. 离子液体的安全性研究进展[J]. 化工进展, 2008, (06): 814-818.
- [116] 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.
- [117] 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.
- [118] Yang D, Han Y, Qi H, et al. Efficient absorption of SO₂ by Emimcl-EG deep eutectic solvents[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(8): 6382-6386.
- [119] 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.
- [120] 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.
- [121] Deng D, Liu X, Gao B. Physicochemical properties and investigation of azole-based deep eutectic solvents as efficient and reversible SO₂ absorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(46): 13850-13856.

个人简历

龚文强，男，汉族，1994 年 12 月生，江西南昌人。2018 年 6 月本科毕业于江西师范大学化学专业。2018 年 9 月就读于江西师范大学物理化学专业，主要从事离子液体吸收 SO_2 气体分离领域研究，就读硕士期间以第一作者发表 1 篇 SCI 论文。

在读期间发表论文（著）及科研情况

1. **Wen-Qiang Gong**, Xian-Lu Wu, Zhang-Min Li, Yan Zhou, Duan-Jian Tao*. Sulfate ionic liquids impregnated 2D boron nitride nanosheets for trace SO₂ capture with high capacity and selectivity. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 207, 118824.
2. Yu-Mei Liu, Yan Zhou, **Wen-Qiang Gong**, Zhang-Min Li, Duan-Jian Tao*. Highly efficient synthesis of 1-methoxy-2-propanol using ionic liquid catalysts in a micro-tubular circulating reactor. *Green Energy & Environment*, **2020**, 5, 147-153.

致 谢

光阴似箭，日月如梭，不知不觉三年的硕士阶段的学习即将结束。回首硕士研究生三年饱含酸甜苦辣的生活，真是让我感慨万千。这一期间的学习有欢笑也有泪水，有高兴的时光也有痛苦的时刻，正是经历的这一切在磨砺我，使我慢慢成熟，明白了更多做人做事的道理，让我能更好的迎接未来的生活。

本论文是在导师陶端健教授的认真指导下完成的，在这三年的学习生活中，陶老师以严谨的科研精神和简洁高效的工作态度，在文献调研、理论与实验指导以及文章写作方面给予我很多的帮助。陶老师让我明白做科研该有的学习方法和学习态度，对于工作要提高效率，这使得我的科研能力得到了提升，工作方法也变得更加高效，真的很感谢陶老师的帮助，这会是一段让我难忘的学习经历。

也很感谢三年来我们课题组的同门以及师兄师姐和师弟师妹们给我的热情帮助，谢谢你们在学习上的引领与帮助以及生活上的关心爱护，这三年因为你们我才不觉得孤单。在这里，特别要感谢吴先路、刘玉梅、曲峰、安学聪、冷杰、朱姝娴等几位同门以及师兄师姐和师弟师妹在平常科研工作以及日常生活中给予我的关心和帮助。

还要特别感谢我的父母亲人，一直以来给与我的默默支持与关心，在人生道路给予我的宝贵建议，因为你们我才能安心的在科研这条道路上前行。

最后，在这里感谢所有出现在我生命中的人，因为你们组成了我的世界，让我获得了成长，愿今后的你们一帆风顺，前程似锦。

龚文强

2021 年 6 月于江西师范大学