

唑基离子液体的脱硫性能研究

程刘备¹, 刘硕磊¹, 张向京^{1,2}, 王建英^{1,2}

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

摘要:为了研究在离子液体阴、阳离子上添加功能基团, 达到更好地吸收 SO₂ 的效果, 以 1,1,3,3-四甲基胍和三氮唑为原料, 合成了三氮唑胍盐离子液体(简称为[TMG][Triz]), 对其脱硫性能进行了系统研究, 探讨了离子液体[TMG][Triz]的脱硫性能及脱硫机理。结果表明, 离子液体[TMG][Triz]具有良好的脱硫及再生性能。在常压、20 °C 条件下, 1 mol 离子液体[TMG][Triz]吸收 2.964 mol 的 SO₂; 随着温度的升高, 离子液体[TMG][Triz]的脱硫能力逐渐下降; 摩尔吸收比随着 SO₂ 分压的增加而增加; 130 °C 条件下, 对吸收饱和后的离子液体进行解吸, 解吸率达到 95% 以上。研究表明, 离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的吸收同时存在化学吸收和物理吸收 2 种作用, 研究结果对提高烟气处理效率具有一定的参考价值。

关键词:吸收; 三氮唑胍盐; 脱硫; 解吸; 脱硫机理

中图分类号:O175.8 **文献标志码:**A

Desulfurization performance of azole-based ionic liquids

CHENG Liubei¹, LIU Shuolei¹, ZHANG Xiangjing^{1,2}, WANG Jianying^{1,2}

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

Abstract: In order to study the addition of functional groups in ionic liquid anion and cation to achieve better absorbing of SO₂, the 1,1,3,3-tetramethylguanidine triazole ([TMG][Triz]) is synthesized using 1,1,3,3-tetramethylguanidine and triazole as raw materials. The desulfurization performance of the synthesized [TMG][Triz] is systematically studied. The desulfurization performance and desulfurization mechanism of the [TMG][Triz] are discussed. The results show that the [TMG][Triz] has good performance of desulfurization and regeneration. At the atmospheric pressure, 1 mol of the [TMG][Triz] absorbs 2.964 mol of SO₂ at 20 °C. With the increase of temperature, the desulfurization capacity of the [TMG][Triz] decreases gradually. The molar absorption ratio increases with the increase of SO₂ partial pressure, and under the conditions of 130 °C, the desorption rate of the ionic liquid after saturated adsorption reaches over 95%. The mechanism investigation results show that the interaction of SO₂ and [TMG][Triz] is the combination of chemical absorption and physical absorption. The results have a cer-

收稿日期:2017-05-23; 修回日期:2017-09-02; 责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(B2016208102); 河北省科技厅国际合作与交流项目(16391213D); 河北省人社厅留学人员科技活动择优资助项目(CG2015003003)

第一作者简介:程刘备(1991—), 男, 河北邯郸人, 硕士研究生, 主要从事离子液体脱硫、脱硝方面的研究。

通信作者:王建英教授。E-mail:jennywjy@126.com

程刘备, 刘硕磊, 张向京, 等. 唑基离子液体的脱硫性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2017, 38(5): 445-452.

CHENG Liubei, LIU Shuolei, ZHANG Xiangjing, et al. Desulfurization performance of azole-based ionic liquids[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(5): 445-452.

tain reference value to improve the efficiency of flue gas treatment.

Keywords: absorption; [TMG][Triz]; desulfurization; desorption; desulfurization mechanism

使用化石燃料导致的空气污染问题一直是人们关注的焦点,其燃烧排放的 SO_2 经空气中的粉尘催化氧化后与水结合形成酸雨,不仅严重破坏了人类赖以生存的生态环境^[1-4],导致土壤和水系酸化,腐蚀建筑和设备,还严重危害着人类的健康。此外, SO_2 也是一种宝贵的资源。所以,捕集工业烟气中的 SO_2 并加以回收利用意义重大^[5-6]。离子液体(ILs)作为一种环境友好型溶剂,在酸性气体处理领域的优势日益引起人们的广泛关注,因其具有熔点低、液程宽的特点,故可实现 SO_2 气体的低温吸收和高温解吸;其极低的蒸气压与较高的热稳定性^[7-9]可以避免因吸收剂挥发而造成的损失和二次污染;其可设计性优异,通过阴、阳离子的调控可合成性能更好的材料。离子液体的这些优良特性使其与传统脱硫剂相比优势突出,同时符合当今绿色科学发展的大方向,因此离子液体脱硫在烟气处理领域具有广阔的发展前景^[10]。

目前,人们致力于研究在离子液体的阴离子或阳离子上添加功能基团,以达到更好吸收 SO_2 的效果^[11-15]。WU 等^[16]合成了四甲基胍乳酸离子液体,并测定了其在 1.2×10^5 Pa, 40°C 条件下的 SO_2 摩尔吸收量为 1.7 mol ;CUI 等^[17]设计合成了一系列唑基功能化离子液体^[18],并测定了其脱硫性能。研究表明,唑基离子液体可以高容量捕集 SO_2 的原因是其阴离子与 SO_2 之间的多位点作用。

本研究以 1,1,3,3-四甲基胍和三氮唑为原料,合成了以 1,1,3,3-四甲基胍为阳离子、三氮唑为阴离子的离子液体——三氮唑胍盐离子液体(简称为 [TMG][Triz]),测定了纯离子液体在 $293.15 \sim 333.15 \text{ K}$ 下的密度、黏度,以及其脱硫前后的密度、黏度变化,系统探讨了离子液体 [TMG][Triz] 的脱硫性能及其循环使用性能,在此基础上通过核磁、红外等表征手段探讨了其脱硫机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1,1,3,3-四甲基胍,三氮唑,无水乙醇(分析纯), SO_2 气体, N_2 气体。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,DZF-6050 型真空干燥箱,RE-2000B 型旋转蒸发器,FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪,AVANCE 500 MHz 型核磁共振仪,DCAT11EC 型表面张力仪,Lovis2000M 微量黏度计。

1.2 离子液体 [TMG][Triz] 的合成

通过一步中和反应得到离子液体 [TMG][Triz],合成步骤具体如下。将盛有 200 mL 无水乙醇的 500 mL 三口烧瓶置于 0°C 恒温水浴锅中,开启磁力搅拌,加入 0.25 mol 的 1,1,3,3-四甲基胍,然后将 0.25 mol 的三氮唑分成若干份,分批加入到三口瓶中,在冰水浴下搅拌反应 12 h。反应结束后,将反应后的混合物在 80°C 下通过旋转蒸发器旋蒸除去溶剂乙醇,再将旋蒸后的微黄色液体置于 60°C 真空干燥箱中干燥 24 h,得到离子液体 [TMG][Triz],收率为 92.8%。[TMG][Triz]: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta \times 10^{-6}$: 2.769 (s, 12H, $-\text{N}=\text{CH}$), 8.080 (d, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); IR (cm^{-1}): 3 979 (s), 3 106 (s), 2 157 (s), 1 967 (s), 1 667 (s), 1 604 (s), 1 569 (s), 1 448 (s), 1 410 (s), 1 273 (s), 1 151 (s), 978 (s), 681 (s)。合成过程如图 1 所示。

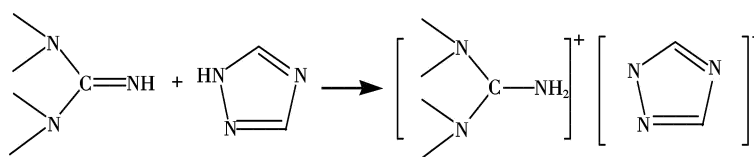


图 1 离子液体 [TMG][Triz] 的合成

Fig. 1 Synthesis of the [TMG][Triz]

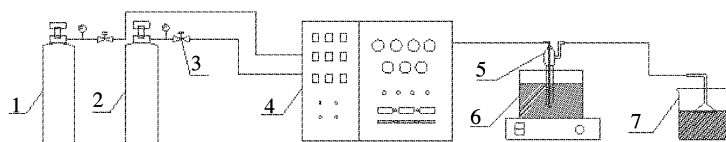
1.3 离子液体[TMG][Triz]脱硫前后物性测定

为降低离子液体中的水分和杂质含量,实验前将离子液体[TMG][Triz]在80℃的条件下用N₂吹扫48h,干燥后的离子液体含水量低于0.03%。

本实验采用Anton paar DMA4500N密度计测定离子液体[TMG][Triz]的密度,仪器的测量精度及重现性为 $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³,控温精度为 ± 0.01 K,系统温度波动为 ± 0.03 K。黏度则采用Anton paar Lovis2000M微量黏度计进行测量,仪器的测量精度及重现性为 $\pm 5.1 \times 10^{-3}$ mPa·s,控温精度为 ± 0.01 K,系统温度波动为 ± 0.03 K。

1.4 离子液体[TMG][Triz]脱硫实验装置

将离子液体[TMG][Triz]置于吸收管中称量,连接装置,调节恒温水浴锅至指定温度。将吸收管置于水浴锅中,打开SO₂钢瓶阀门,通入SO₂气体,调节流量为30 mL/min。实验装置如图2所示,每隔5 min取下SO₂吸收管,用电子分析天平(精度为 ± 0.0001 g)对其进行快速称量,然后再将其接入实验装置,直至SO₂吸收管总重达到恒重。三氮唑胍盐离子液体吸收SO₂饱和后,将饱和离子液体在油浴130℃条件下通入流速为50 mL/min的N₂进行解吸,每5 min取下吸收管并称量,直至吸收装置的总重达到恒重。



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

图2 离子液体[TMG][Triz]吸收及解吸实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for the [TMG][Triz] absorption and desorption

2 结果与讨论

2.1 离子液体[TMG][Triz]脱硫性能评价

对离子液体[TMG][Triz]的吸收和解吸能力进行测定,探究其在不同温度、SO₂分压条件下的脱硫性能。

2.1.1 离子液体[TMG][Triz]对SO₂的吸收、解吸能力

将离子液体[TMG][Triz]在20℃下吸收纯SO₂气体,吸收饱和后在130℃通入50 mL/min的N₂进行解吸,得到离子液体摩尔吸收比随时间的变化,如图3所示。

由图3可以看出,离子液体[TMG][Triz]对SO₂的吸收速率较快,在20 min左右基本达到吸收平衡,SO₂的吸收量随时间呈增长趋势,1 mol 三氮唑胍盐离子液体可以吸收2.964 mol的SO₂,且在130℃及N₂吹扫条件下,SO₂的解吸率在95%以上。

本文合成的离子液体[TMG][Triz]的脱硫性能低于SHANG等^[18]合成的以1,1,3,3-四甲基胍为阳离子、以三氟乙醇和咪唑为阴离子的离子液体(即[TMG][TE],[TMG][IM])的脱硫性能,在相同的吸收条件下这2种离子液体脱硫的摩尔吸收比值分别是4.132和3.765,且达到最大摩尔吸收比所需的时间

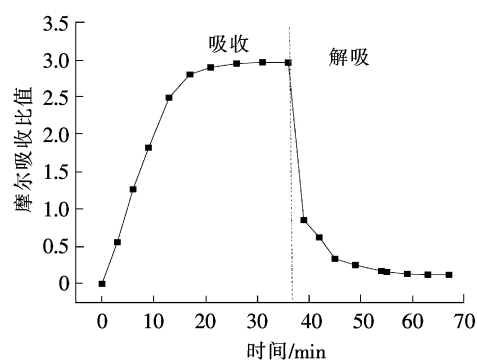


图3 离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比随时间的变化

Fig. 3 Molar absorption ratio of the [TMG][Triz] at different times

间都在 150 min,比离子液体[TMG][Triz]达到最大摩尔吸收比吸收速率慢;但高于 HUANG 等^[19]合成的以 1,1,3,3-四甲基胍为阳离子、以四氟硼酸和苯并三唑为阴离子的离子液体(即[TMG][BF₄],[TMG][BTA])的脱硫性能,后两种离子液体在相同吸收条件下脱硫的摩尔吸收比值分别是 1.27 和 1.18,且达到最大摩尔吸收比所需的时间分别为 150 min 和 120 min,比离子液体[TMG][Triz]达到最大摩尔吸收比时的吸收速率慢。

2.1.2 温度对离子液体[TMG][Triz]脱硫性能的影响

常压下,在温度依次为 20,30,40,50,60,70,80 °C 条件下,测定了离子液体[TMG][Triz]的脱硫性能,实验结果如图 4 所示。

可以看出,压力为 1.0×10^5 Pa 时,温度对离子液体[TMG][Triz]的脱硫性能影响较大,吸收温度从 20 °C 到 80 °C,离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比值从 2.964 降到 1.005。随着温度的升高,离子液体[TMG][Triz]的脱硫能力逐渐下降。其原因在于:物理吸收的 SO₂ 主要靠 SO₂ 与离子液体间的范德华力和较弱的化学键相结合,并不牢固,温度升高时,相互作用力减小,解吸能力逐渐增强^[8]。

2.1.3 SO₂ 分压对离子液体[TMG][Triz]脱硫性能的影响

SO₂ 分压依次为 0.1×10^5 , 0.2×10^5 , 0.3×10^5 , 0.4×10^5 , 0.5×10^5 , 0.6×10^5 , 0.7×10^5 , 0.8×10^5 , 0.9×10^5 , 1.0×10^5 Pa 时,通入 SO₂ 和 N₂ 混合气,在 20 °C 下进行脱硫实验,结果如图 5 所示。

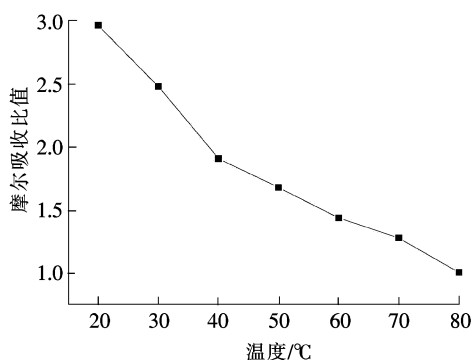


图 4 离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的摩尔吸收比随温度的变化

Fig. 4 Molar absorption ratio of SO₂ to [TMG][Triz] at different temperatures

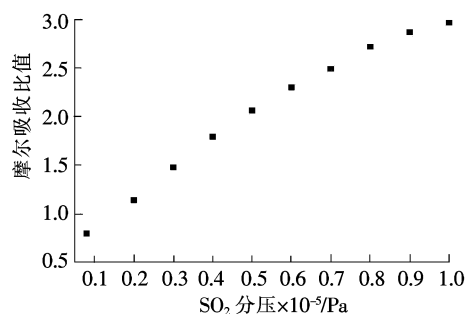


图 5 离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的摩尔吸收比随 SO₂ 分压的变化

Fig. 5 Molar absorption ratio of the [TMG][Triz] at different SO₂ partial pressures

由图 5 可以看出,SO₂ 分压为 0.08×10^5 Pa 时,离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的摩尔吸收比小于 1,原因是当离子液体[TMG][Triz]阴离子对应有机酸的 pKa 小于亚硫酸的 pKa 时,[TMG][Triz]仅通过物理作用吸收 SO₂,离子液体[TMG][Triz]为非功能化离子液体^[14],对低浓度 SO₂ 的吸收量较小。

当 SO₂ 分压从 0.08×10^5 Pa 增加到 1.0×10^5 Pa 时,离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比从 0.797 增加到了 2.964。在 $0.08 \times 10^5 \sim 0.5 \times 10^5$ Pa 分压范围内,随着 SO₂ 分压的增加,离子液体[TMG][Triz]的脱硫能力呈现近乎线性增长的趋势。SO₂ 分压高于 0.6×10^5 Pa 时,其吸收能力的增长变得缓慢。分压在 0.5×10^5 Pa 以下时,以化学吸收为主;随着分压的增大,化学吸收逐渐达到饱和,然后以物理吸收为主,而随着分压的增大,物理吸收的速率增长逐渐变缓。这与 SHIFLETT^[20]和 YOKOZEKI 等^[21]研究的咪唑类离子液体在不同的 SO₂ 分压条件下,离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的摩尔吸收比的变化规律是相同的。

2.2 离子液体[TMG][Triz]脱硫过程中的物性变化

在 20 °C 的条件下,测定了不同 SO₂ 吸收量下离子液体的密度及黏度性能的变化。

2.2.1 密度

离子液体[TMG][Triz]的密度随摩尔吸收比的变化见图 6。

由图6可以看出,随着 SO_2 吸收量的逐渐增加,离子液体- SO_2 体系的密度呈现逐渐增大的趋势。纯离子液体的密度为 1.1103 g/cm^3 ,吸收 SO_2 饱和后密度值达到了 1.3398 g/cm^3 ,这一现象与BMIBr脱硫后的密度变化趋势类似^[22]。HUANG等^[23]认为离子液体相中存在许多空隙,在吸收 CO_2 等气体时可以占据这些空隙,也就是说离子液体溶解了一定量的 CO_2 之后,其体积并不会发生太大的变化。同理,本研究中离子液体[TMG][Triz]相中也可能存在较多的空隙,在物理溶解 SO_2 时起到了相同的存储作用。即离子液体[TMG][Triz]可通过静电作用将 SO_2 吸收到空隙中,体积基本不变,从而使整个离子液体- SO_2 体系的密度增大。

2.2.2 黏度

离子液体[TMG][Triz]的黏度随摩尔吸收比的变化见图7。

由图7可知,黏度随着离子液体[TMG][Triz]吸收量的增加呈现出先增加而后逐渐降低的趋势。这一趋势与REN等^[24]研究的[TMG]L和[MEA]L离子液体吸收 SO_2 后的趋势是一致的。HUANG等^[25]研究了传统离子液体[BMIM][BF_4]和[TMG][BF_4]对 SO_2 的吸收,发现其黏度随着 SO_2 吸收量的增大呈现逐渐降低的趋势,认为这类离子液体对 SO_2 的吸收是通过物理作用的结果。REN等^[24]研究的离子液体[BMIM][BF_4],[BMIM][PF_6]和[TMG][BF_4]吸收 SO_2 后黏度也呈现降低的趋势,这也是离子液体与 SO_2 发生物理作用的结果。

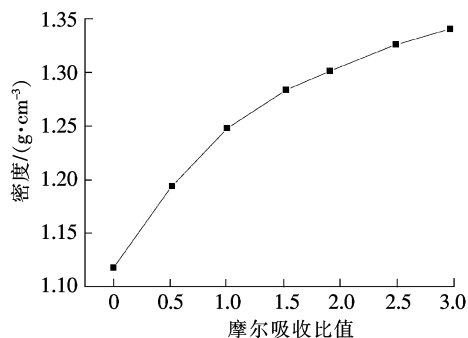


图6 离子液体[TMG][Triz]的密度随摩尔吸收比的变化

Fig. 6 Density of the [TMG][Triz] at different molar absorption ratios

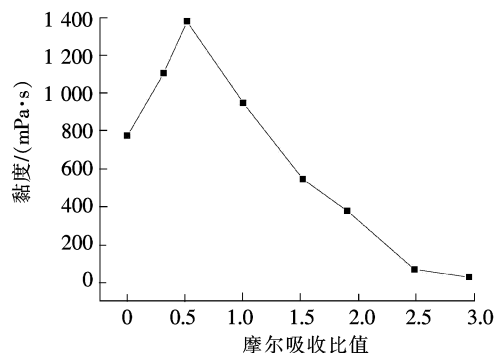


图7 离子液体[TMG][Triz]的黏度随摩尔吸收比的变化

Fig. 7 Viscosity of the [TMG][Triz] at different molar absorption ratios

与传统离子液体物理吸收相比,功能化离子液体化学吸收后黏度的变化趋势大为不同。在吸收初期,化学吸收为主导,离子液体与 SO_2 之间形成化学键,导致体系黏度增大。在 SO_2 与离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比值达到0.5之前,离子液体[TMG][Triz]的黏度随着摩尔吸收比的增加而逐渐增加,这表明 SO_2 通过化学作用吸收到离子液体[TMG][Triz]中;在 SO_2 与离子液体的摩尔吸收比值大于0.5时,[TMG][Triz]的黏度随着摩尔吸收比的增加而降低,表明 SO_2 可以通过物理作用吸收到离子液体[TMG][Triz]中。

2.3 离子液体[TMG][Triz]循环使用性评价

将离子液体[TMG][Triz]在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下吸收纯 SO_2 气体,吸收饱和后在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 50 mL/min 通入 N_2 进行解吸,重复吸收、解吸实验。离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比随时间的变化见图8。

如图8所示,随着离子液体循环吸收次数的增加,其脱硫性能呈现逐渐下降的趋势。经过10次吸收-解吸循环后,[TMG][Triz]的摩尔吸收比从新鲜离子液体的2.964降低到了2.656。循环使用过程中,吸收

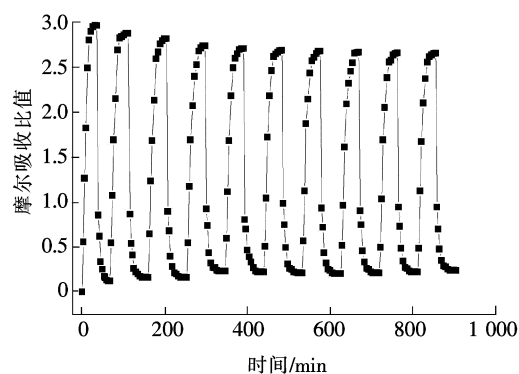


图8 离子液体[TMG][Triz]的摩尔吸收比随时间的变化

Fig. 8 Molar absorption ratio of the [TMG][Triz] at different time

SO₂ 饱和的离子液体解吸率均大于 95%。也就是说,解吸过程中,有将近 5% 的 SO₂ 不能解吸出来,这说明在 130 °C 的解吸温度下,少量 SO₂ 和离子液体的作用较强。

LEE 等^[26]合成了一系列咪唑基离子液体,包括 [BMIM][Cl], [BMIM][Ac], [BMIM][BF₄] 和 [BMIM][MeSO₄]。脱硫性能研究结果表明,吸收 SO₂ 饱和后的离子液体 [BMIM][Cl] 和 [BMIM][Ac] 不能解吸完全,循环使用性能较差;而 [BMIM][MeSO₄] 离子液体吸收 SO₂ 后能够完全解吸,可以实现重复利用。ZHAI 等^[27]合成的醇胺类离子液体脱硫性能较高,且吸收饱和之后的解吸率接近 100%。

综上,离子液体 [TMG][Triz] 解吸率较低的原因可能是 SO₂ 与离子液体 [TMG][Triz] 发生化学吸收^[28-29],温度越高,解吸越完全。但是这种化学键作用比较强,低温下不易断裂,且高温解吸过程离子液体 [TMG][Triz] 容易发生质变,不利于重复使用。

2.4 脱硫机理研究

离子液体 [TMG][Triz] 脱硫前后的 FT-IR 谱图见图 9, ¹H NMR 谱图见图 10。从图 9 可以看出,脱硫后离子液体 [TMG][Triz] 的 IR 图谱在 1 469 cm⁻¹ 和 953 cm⁻¹ 处出现了明显的新吸收峰,且分别对应于离子液体 [TMG][Triz] 吸收 SO₂ 后新出现的 S=O 和 S—O—H 基团。

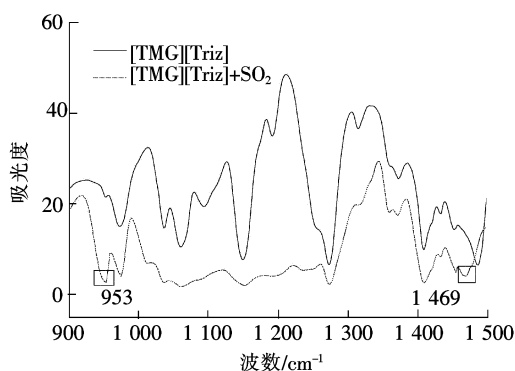


图 9 离子液体 [TMG][Triz] 脱硫前后 FT-IR 谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of [TMG][Triz] and [TMG][Triz]+SO₂

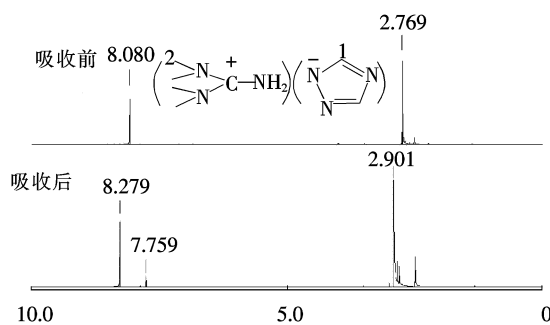


图 10 离子液体 [TMG][Triz] 脱硫前后 ¹H NMR 谱图

Fig. 10 ¹H NMR spectra of [TMG][Triz] and [TMG][Triz]+SO₂ before and after absorption

从图 10 可以看出,吸收 SO₂ 后离子液体 [TMG][Triz] 阳离子甲基上的 H 从 2.769×10^{-6} 向低场移动到 2.901×10^{-6} ^[30-32]; [Triz] 阴离子咪唑环上 1 位上的 H 从 8.08×10^{-6} 移动到 8.279×10^{-6} ^[35-37],说明吸收 SO₂ 后离子液体 [TMG][Triz] 的阴、阳离子均与 SO₂ 发生了相互作用。此外,在 7.759×10^{-6} ^[38] 附近处出现新的 H,推测该处可能是 SO₂ 与 —NH₂ 结合生成的 S—O—H 中的 H。

离子液体 [TMG][Triz] 吸收 SO₂ 主要是离子液体中阳离子上的 —NH₂ 基团与 SO₂ 发生化学反应,产生新的化学键,通过阴离子三氮唑中呈现电负性的氮原子与酸性 SO₂ 分子中带正电的硫原子之间的相互作用来实现对 SO₂ 的吸收。1 mol 离子液体 [TMG][Triz] 在 20 °C 条件下可以吸收 2.964 mol 的 SO₂,理论上 1 mol 的四甲基胍阳离子可以与 1 mol 的 SO₂ 结合,三氮唑阴离子中带负电的氮原子可以与酸性 SO₂ 中带正电的硫原子之间相互作用,从而对 SO₂ 产生一定量的吸收。从以上分析可以推测离子液体 [TMG][Triz] 吸收了 SO₂ 后发生了如图 11 所示的变化。

离子液体 [TMG][Triz] 吸收 SO₂ 是通过和其阴、阳离子共同作用的,阳离子上的氮和三氮唑上的带有孤对电子的氮是吸收 SO₂ 的活性位点。理论上来看,20 °C 时,1 mol 离子液体可以化学吸收 2 mol 的 SO₂,而物理吸收的量为 0.964 mol。机理分析表明,离子液体 [TMG][Triz] 吸收 SO₂ 有 2 种方式,即化学吸收与物理吸收同时存在。这一分析与前面离子液体吸收 SO₂ 后黏度变化得到的结论一致。

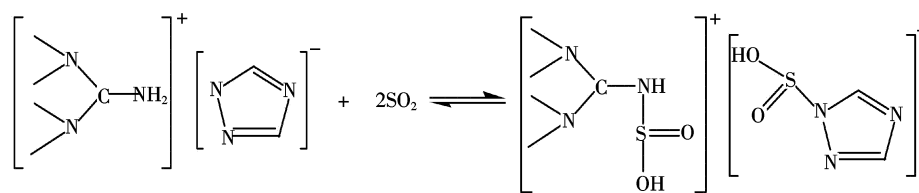


图 11 离子液体[TMG][Triz]脱硫反应机理

Fig. 11 Mechanism of absorbing SO₂ by the [TMG][Triz]

3 结 论

1) 以 1,1,3,3-四甲基胍、三氮唑为原料,通过一步中和反应得到离子液体[TMG][Triz],在常压、20 °C 条件下,1 mol 离子液体[TMG][Triz]吸收 2.964 mol 的 SO₂。

2) 随着温度的升高,离子液体[TMG][Triz]的脱硫能力逐渐下降。

3) SO₂ 对离子液体的摩尔吸收比随着 SO₂ 分压的增加而增加,130 °C 条件下,吸收饱和后的离子液体 SO₂ 解吸率达到 95% 以上,脱硫效果明显,吸收、解吸速率较快,具有较好的循环使用性能。

4) 吸收 SO₂ 后,[TMG][Triz]的密度随 SO₂ 与离子液体摩尔吸收比的增大呈现逐渐增大的趋势。脱硫后离子液体的黏度随 SO₂ 与离子液体摩尔吸收比的增大呈现出先增大后降低的趋势。

5) 机理研究表明,离子液体[TMG][Triz]对 SO₂ 的吸收是化学吸收和物理吸收共同作用的结果。

参考文献/References:

- [1] CHEN W H. Dynamics of sulfur dioxide absorption in a raindrop falling[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(28):4777-4790.
- [2] WU Linbo, AN Dong, LI Bogeng, et al. Synthesis and SO₂ absorption/desorption properties of poly(1,1,3,3-tetramethylguanidine acrylate)[J]. Macromolecules, 2007, 40(9):3388-3393.
- [3] JIN Meijin, HOU Yucui, WU Weize, et al. Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in ionic liquids[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(20):6585-6591.
- [4] HONG S Y, IM J, PALGUNADI J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(5):1802-1806.
- [5] REN Shuhang, HOU Yucui, WU Weize, et al. Oxidation of SO₂ absorbed by an ionic liquid during desulfurization of simulated flue gases [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 50(2):998-1002.
- [6] SHIFLETT M B, YOKOZEKI A. Chemical absorption of sulfur dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 49(3):1370-1377.
- [7] PADUSZYNSKI K, DOMANSKA U. A new group contribution method for prediction of density of pure Ionic liquids over a wide range of temperature and pressure[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(1):591-604.
- [8] WANG Congmin, CUI Guokai, LUO Xiaoyan, et al. Highly efficient and reversible SO₂ capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(31):11916-11919.
- [9] LEE K Y, KIM C S, KIM H G, et al. Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids[J]. Bulletin- Korean Chemical Society, 2010, 31(7):1937-1940.
- [10] ZHANG Shuguang, ZHANG Z C. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature[J]. Green Chemistry, 2002, 4(4):376-379.
- [11] ANDERSON J L, DIXON J K, AGINNE E J, et al. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(31):15059-15062.
- [12] YUAN Xiaoliang, ZHANG Suojiang, LU Xingmei. Hydroxyl ammonium ionic liquids: synthesis, properties and solubility of SO₂[J]. J Chem Eng Data, 2007, 2: 596-599.
- [13] ZHAI Linzhi, ZHONG Qin, HE Chuan, et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization[J]. J Hazard Mater, 2010, 177: 807-813.
- [14] REN Shuhang, HOU Yucui, WU Weize, et al. Effect of H₂O on the desulfurization of simulated flue gas by an ionic liquid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10):4928-4932.
- [15] LI Changjia, LI Jingyin, LI Na, et al. Study on microwave-assisted synthesis and performance of imidazole ionic liquids[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2012, 33(4):300-304.
- [16] WU Weize, HAN Buxing, GAO Haixiang, et al. Desulfurization of flue gas; SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. Angewandte Chemie

- International Edition, 2004, 43(18):2415-2417.
- [17] CUI Guokai, WANG Congmin, ZHENG Junjie, et al. Highly efficient SO₂ capture by dual functionalized ionic liquids through a combination of chemical and physical absorption[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(20):2633-2635.
- [18] SHANG Ying, LI Hongping, ZHANG Suojiang, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324-329.
- [19] HUANG Jun, RIISAGER A, FEHRMANN R, et al. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2006, 38:4027-4029.
- [20] SHIFLETT M B, YOKOZEKI A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [BMIM][MeSO₄] [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 23(24):1001-1008.
- [21] YOKOZEKI A, SHIFLETT M B. Vapor-liquid equilibria of ammonia + ionic liquid mixtures[J]. *Applied Energy*, 2007, 84(12): 1258-1273.
- [22] ANDO R A, SIQUEIRA L J, BAZITO F C, et al. The sulfur dioxide-1-butyl-3-methylimidazolium bromide interaction; Drastic changes in structural and physical properties[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 8717-8719.
- [23] HUANG Xuhui, MARGULIS C J, LI Yuhui, et al. Why is the partial molar volume of CO₂ so small when dissolved in a room temperature ionic liquid? Structure and dynamics of CO₂ dissolved in [Bmim⁺][PF₆⁻][J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(50): 17842-17851.
- [24] REN Shuhang, HOU Yucui, WU Weize, et al. Properties of ionic liquids absorbing SO₂ and the mechanism of the absorption[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(6):2175-2183.
- [25] HUANG Jun, RIISAGER A, FEHRMANN R, et al. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2006, 38(38):4027-4035.
- [26] LEE K Y, GONG G T, SONG K H, et al. Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂, in SO₂/O₂, in thermochemical processes to produce hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21):6031-6036.
- [27] ZHAI Lin, ZHONG Qin, DU Hongcai, et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis and flue gas desulfurization[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(2):450-454.
- [28] CHEN Kaihong, SHI Guiling, ZHOU Xiuyuan, et al. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(46):14364-14368.
- [29] 史新乐, 刘硕磊, 周静雪, 等. 功能化离子液体脱除烟气中 SO₂ 的研究进展[J]. *河北科技大学学报*, 2017, 38(1):46-51.
SHI Xinle, LIU Shuolei, ZHOU Jingxue, et al. Research progress of SO₂ removal from flue gas by functionalized ionic liquids[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2017, 38(1):46-51.
- [30] SHANG Ying, LI Hongping, ZHANG Suojiang, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324-329.
- [31] YANG Dezhong, HOU Minqiang, NING Hui, et al. Reversible capture of SO₂, through functionalized ionic liquids[J]. *Chemsuschem*, 2013, 6(7):1191-1195.
- [32] CUI Guokai, ZHENG Junjie, LUO Xiaoyan, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂, capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(40):10620-10624.