第 32 卷第 5 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 32, No. 5
2011 年 10 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Oct. 2011

文章编号：1008-1542(2011)05-0507-06

# 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 的物性研究

章淼淼[1]，任爱玲[1]，关亚楠[1]，段二红[1]，韩少峰[2]，郭　斌[1]

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院，河北石家庄　050018；2. 河北省邢台市环境保护局，河北邢台　054000)

**摘　要**：研究了己内酰胺-四丁基溴化铵(CPL-TBAB)离子液体乙醇溶液及其吸收 $SO_2$ 后溶液的 pH 值、电导率和密度。结果表明：随着温度的增加，CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液 pH 值降低，电导率先增加后略微减小，密度降低；随着离子液体浓度的增加，CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的 pH 值先增加后平衡，电导率先增加后降低，密度降低。CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 饱和后的溶液比吸收前的溶液 pH 值减小，电导率增加，密度增大，含水量降低，且 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 后形成共溶体系。

**关键词**：$SO_2$；己内酰胺；四丁基溴化铵；离子液体；物性

**中图分类号**：X51　　**文献标志码**：A

# Study on physical properties of ionic liquid and ethanol solution for absorbing $SO_2$

ZHANG Miao-miao[1], REN Ai-ling[1], GUAN Ya-nan[1], DUAN Er-hong[1], HAN Shao-feng[2], GUO Bin[1]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Xingtai Environmental Protection Agency in Hebei Province, Xingtai Hebei 054000, China)

**Abstract**: The pH value, electrical conductivity, density of quaternary ammonium ionic liquids and ethanol solution for absorbing $SO_2$ were researched. The results show that with an increase of temperature, the values of pH decrease, conductivity increase and then decrease slightly, and density decreases. With the increasing concentration of ionic liquids, the values of pH increase and then kept balance, the values of conductivity increase and then decrease slightly, and the values of density decrease. The values of pH and moisture content decrease, electrical conductivity and density increase in saturated solution compared with the former solution, and the system of the saturated CPL-TBAB ILs and ethanol solution are miscible.

**Key words**: $SO_2$; caprolactam; tetrabutylammonium bromide; ionic liquid; physical properties

近年来，工业应用的烟气脱硫技术中，吸收法愈来愈受到关注[1-2]，传统的烟气吸收法以碱液吸收法为主，虽吸收效率较高，外排烟气可实现达标排放，但吸收产物成分复杂、再生困难，未能综合利用，二次污染严重。因此，寻找一种吸收效果好，稳定性高，选择性好，不产生二次污染的新型绿色吸收剂迫在眉睫。因离子液体选择性好，近年来，国内外学者在将其作为一种新型大气污染控制吸收剂方面进行了一些研究[3]。韩布兴课题组首次报道含胍官能团的功能化离子液体吸收 $SO_2$，具有很好的吸附效果[4]。HUANG 等研究了 1,1,3,3-四甲基胍类的离子液体吸收 $SO_2$，得到在室温 1 mol 下该离子液体可以吸收 2 mol $SO_2$，且在加热

收稿日期：2011-03-28；修回日期：2011-09-09；责任编辑：王海云

基金项目：国家自然科学基金资助项目(B2011208017)

作者简介：章淼淼(1985-)，女，浙江绍兴人，硕士研究生，主要从事大气污染控制技术方面的研究。

通讯作者：任爱玲教授。ailingr@163.com

条件下，$SO_2$ 几乎可以完全解吸出来[5-6]。郭斌等研究季铵盐类离子液体（己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体）脱除烟气中的 $SO_2$，发现在常压下、298.15 K 时，该离子液体选择性吸收 $SO_2$ 的摩尔分数为 0.68，加热时完全解析[7]。季铵盐类离子液体制备方法简单，原料易得，吸收后可有效再生循环使用，是一种绿色、经济型离子液体。但其黏度较高，工业化应用中将会出现堵塞难以循环等问题。为降低离子液体黏度，课题组尝试己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$，课题组之前研究了己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体水溶液吸收 $SO_2$，当溶液浓度为 4 mol/L，298.15 K 时，溶液吸收 $SO_2$ 的摩尔分数为 0.53，且循环吸收率高，达到 95%以上[8]。因此，课题组开始研究己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 的物性，为离子液体工业化的系统研究提供基础数据。

离子液体物性研究报道较多[9-15]，如 VILA 等测量了在常压下、温度范围在 250～430 K 时的 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体的电导率，温度增加 180 K，其电导率增加了 200 倍左右[16]。孙宁等总结得出在常压下，除了一些吡咯盐和胍盐密度在 0.90～0.97 g·cm$^{-3}$，一般离子液体的密度都比水大[17]。众多研究中，己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 的物性研究报道很少。本文研究了不同温度和浓度下，己内酰胺-四丁基溴化铵（CPL-TBAB）离子液体乙醇溶液的 pH 值、电导率和密度，以及此溶液吸收 $SO_2$ 后的 pH 值、电导率和密度。通过对溶液吸收 $SO_2$ 前和吸收后的物性对比，得到吸收前后物性的变化规律，以便为该离子液体的进一步研究与工业应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

己内酰胺（CAS No. 105-60-2，$C_6H_{11}NO$，石家庄炼油厂提供）；四丁基溴化铵（分析纯，CAS No. 1643-19-2，$C_{16}H_{36}NBr$，金坛市华东化工研究所提供）；无水乙醇（分析纯，天津市永大化工试剂有限公司提供）。

pH 计（FE20，美国梅特勒-托利多公司提供）；电子天平（EL204，美国梅特勒-托利多公司提供）；电子天平密度组件（EL204，KIT AL/AL-C/MT 1PCS，美国梅特勒-托利多公司提供）；电导率仪（DDG6530，成都瑞池分析控制仪器有限公司提供）；集热式恒温加热磁力搅拌器（DF-101S，郑州世瑞思仪器科技有限公司提供）；水分滴定仪（ZSD-1，上海安亭电子仪器厂提供）。

### 1.2 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的制备

CPL-TBAB 离子液体由实验室自制，以摩尔比 2∶1[7] 的己内酰胺与四丁基溴化铵采用一步合成法制备。并用此 CPL-TBAB 离子液体与乙醇配制成不同浓度的离子液体乙醇溶液，其中溶质是离子液体，溶剂是乙醇。

### 1.3 物性的测定

用 pH 计、电导率仪、电子天平密度组件分别测定不同浓度、不同温度下 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液在吸收 $SO_2$ 平衡前后的 pH 值、电导率值、密度。温度由水浴锅控制。电导率用 $\kappa$ 表示，单位为 S·m$^{-1}$。密度用 $\rho$ 表示，单位为 kg·m$^{-3}$。离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 前后的含水量（质量分数）由水分测定仪测定。

### 1.4 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$

CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 的装置及流程见图 1。将一定浓度和体积的离子液体乙醇溶液加入置于恒温水浴锅的吸收瓶内，控制一定温度，调节 $SO_2$ 钢瓶阀门以一定气速吸收 $SO_2$，逐时称重直至恒重，即达吸收平衡。对吸收平衡后的吸收液进行物性测量。饱和吸收量用 S 表示，指 100 g 离子液体溶液中吸收 $SO_2$ 的克数。

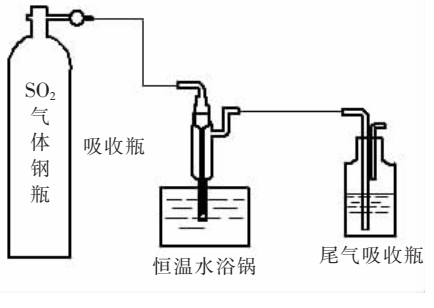


图 1 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 装置

Fig. 1 Absorption of the solution of CPL-TBAB ionic liquids + ethanol absorbing $SO_2$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液的物性分析

#### 2.1.1 pH 值

CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的 pH 值随温度、浓度的变化情况见图 2 和图 3。由图 2 所示，在温度为

293.15～333.15 K 时，CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的 pH 值随浓度的变化规律基本相同，浓度小于 2 mol·$L^{-1}$时，pH 值随着离子液体浓度的增加而递增；浓度大于 2 mol·$L^{-1}$时，pH 值趋于稳定，不再随着离子液体浓度的增加而变化。溶液浓度小于 1 mol·$L^{-1}$时，pH 值递增幅度较大，可能是因为低浓度的溶液中，离子液体对 pH 值的影响较大。从图 3 中可以看出，浓度在 0.1～2 mol·$L^{-1}$内的离子液体乙醇溶液(IL＋EtOH)的 pH 值随着温度的增加而减小；乙醇(EtOH)的 pH 值随着温度的增加而减小；而离子液体(IL)的 pH 值，在温度为 313.15～328.15 K 时，随着温度的增加而增加，在高于 328.15 K 后随着温度的增加而减少。在温度为 313.15～328.15 K 时，同一温度下，三者的 pH 值大小顺序为 $pH_{IL} > pH_{IL+EtOH} > pH_{EtOH}$，CPL-TBAB 离子液体的 pH 值在 8～9，显弱碱性；CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的 pH 值在 6～8。

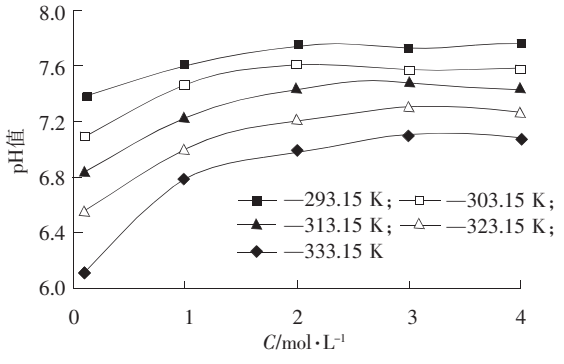


**图 2　离子液体乙醇溶液浓度对 pH 值的影响**

Fig. 2　Concentration effect of pH in binary systems ILs ＋ ethanol

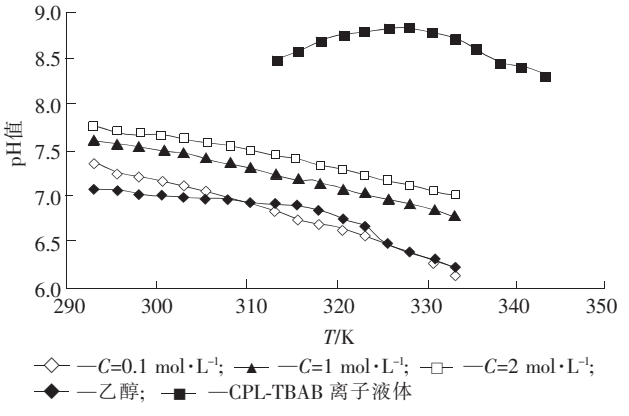


**图 3　离子液体乙醇溶液温度对 pH 值的影响**

Fig. 3　pH values for binary systems ILs ＋ ethanol as a function of temperature

### 2.1.2　电导率

由图 4 可以看出，温度、浓度对 CPL-TBAB 离子液体乙醇溶液的电导率有明显影响。当离子液体的浓度小于 2 mol·$L^{-1}$时，电导率随着浓度的增加而增加；浓度大于 2 mol·$L^{-1}$，随着浓度的增加而减小。在 2 mol·$L^{-1}$出现一个折点，低浓度时，乙醇对电导率的影响较大，高浓度时，随着离子浓度增大，离子之间的相互作用增加，从而使离子运动速率降低，导电能力降低。这与 LI 等测定离子液体摩尔电导率随浓度的变化趋势是一致的[18]。从图 5 可知，离子液体乙醇溶液的电导率随着温度的增加先增加后趋于平衡，这是因为随着温度的升高，离子能量的增加，使得离子容易克服相互间的聚合效应和氢键作用，导致离子液体黏度降低，离子运动的阻力减小，在电场作用下迁移速度加快，电导率增大。当温度增加到一定程度，黏度变化不大，电导率趋于平衡或略微下降。

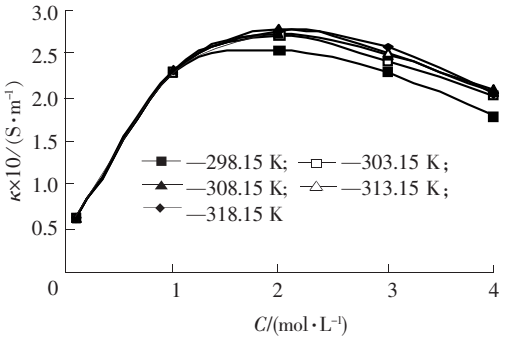


**图 4　离子液体浓度对离子液体乙醇溶液电导率的影响**

Fig. 4　Concentration effect of electrical conductivity in binary systems ILs ＋ ethanol

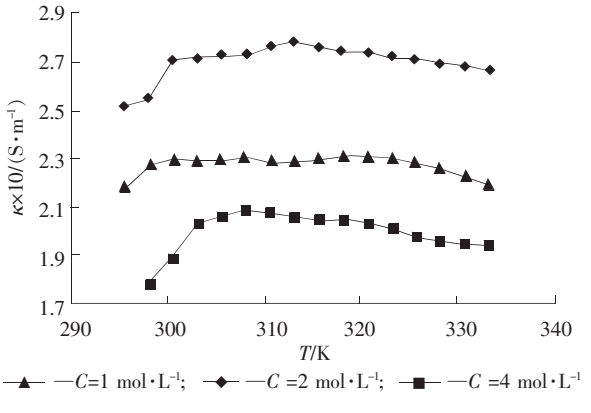


**图 5　温度对离子液体乙醇溶液电导率的影响**

Fig. 5　Electrical conductivity values for binary systems ILs ＋ ethanol as a function of temperature

2.1.3 密度

温度、浓度对CPL-TBAB离子液体乙醇溶液密度的影响见图6，己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液的密度随着浓度的增加而增加，随着温度的增加而减少。这与GENG等测定离子液体的密度随温度和浓度的变化趋势是一致的[19]。从图6可以看出密度与温度之间为线性关系。且溶液浓度越低，溶液的密度越接近乙醇的密度。

2.1.4 含水量

采用水分测定仪测定CPL-TBAB离子液体的含水量为0.563 2%(质量分数，下同)，离子液体乙醇溶液的含水量为0.541%，纯离子液体及其溶液的含水量相当。主要是己内酰胺与四丁基溴化铵两种物质在常温下容易潮解，合成的离子液体呈吸水性，因此，含有少量的水分。

**2.2 CPL-TBAB离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$的物性变化特征**

2.2.1 CPL-TBAB离子液体乙醇溶液对$SO_2$的饱和吸收量

在298.15 K下，CPL-TBAB离子液体乙醇溶液对$SO_2$的饱和吸收量随浓度的变化曲线见图7，$S$随着离子液体浓度的升高而增加。在0.1，1，2，3，4 mol·$L^{-1}$下的饱和吸收量分别为39.24，44.36，50.61，53.21，60.92。该溶液吸收$SO_2$后，溶液颜色由透明色变成淡黄色。

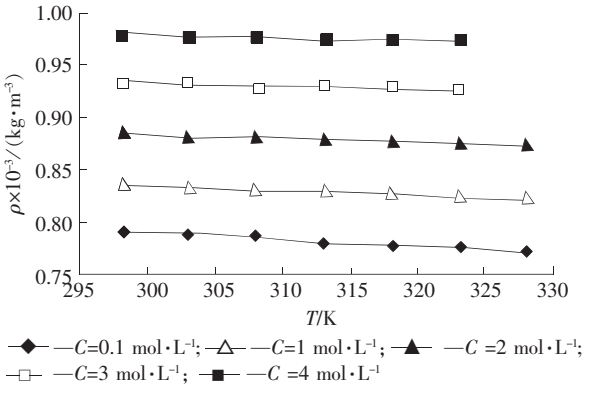


图6 离子液体乙醇溶液温度、浓度对密度的影响

Fig. 6 Density of the binary systems ILs + ethanol in different concentration as a function of temperature

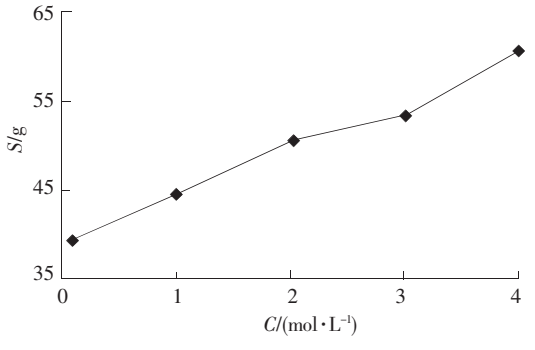


图7 $S$随离子液体浓度的变化曲线

Fig. 7 Curve of $S$ with the concentration of ionic liquids

2.2.2 CPL-TBAB离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$后溶液的物性变化特征

1)pH值

298.15 K下，不同浓度CPL-TBAB离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$前后溶液的pH值变化趋势见图8。CPL-TBAB离子液体乙醇溶液的pH值在6～7，呈弱酸性，吸收$SO_2$后，pH值明显降低，均为1左右，溶液显较强酸性。且吸收$SO_2$后的溶液随着离子液体浓度的增加，pH值先减小后增加，在2 mol·$L^{-1}$时出现一个折点。探讨其原因，可能是由于低浓度时，乙醇吸收$SO_2$对pH值影响较大，高浓度时，离子液体浓度越大，吸收的$SO_2$越多，$HSO_3^-$和$SO_3^{2-}$降低。

2)电导率

图9是在温度为298.15 K时，不同浓度的CPL-TBAB离子液体乙醇溶液及其吸收$SO_2$后的溶液的电导率的变化曲线。从中可以看出，CPL-TBAB离子液体乙醇溶液的电导率值随着浓度的增加先增加后减少，吸收$SO_2$后溶液的电导率值随着浓度的增加而增加，且吸收后的电导率值比吸收前的电导率值高，浓度越大，增加越多。因为离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$，离子电解增加，浓度越大，离子电解越多，电导率增加。

3)密度

己内酰胺-四丁基溴化铵离子液体乙醇溶液及其吸收$SO_2$后溶液的密度见图10，CPL-TBAB离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$前后的密度均随着温度的增加而增加，且变化趋势保持一致。CPL-TBAB离子液体乙醇溶液吸收$SO_2$饱和后，溶液的密度较吸收前增加了0.12～0.16 kg·$m^{-3}$。

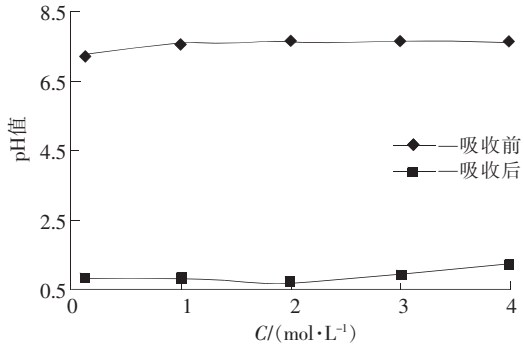


**图 8　298.15 K 时离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 前后的 pH 值**

Fig. 8　Effect of $SO_2$ on the pH values of the binary systems in different concentration at $T$=298.15 K

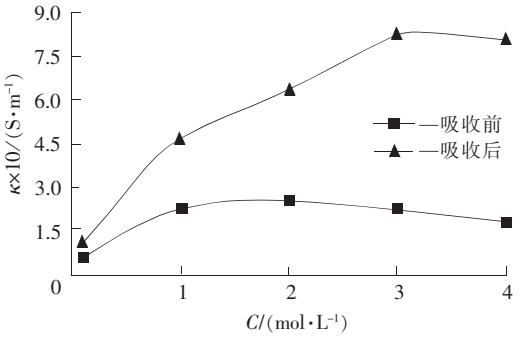


**图 9　298.15 K 时离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 前后的电导率**

Fig. 9　Effect of $SO_2$ on the electrical conductivity values of the binary systems in different concentration at $T$=298.15 K

4)**含水量**

CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液吸收** $SO_2$ **后的溶液，经过水分测定仪测定，溶液中的水分含量为** 0。**初步推测溶液中的微量水与** $SO_2$ **反应。郭斌课题组研究得到** CPL-TBAB **离子液体水溶液吸收** $SO_2$ **后分层，形成** 2 **个不共溶** $SO_2$-TBAB-$H_2O$ **和** $SO_2$-CPL-$H_2O$ **体系**[10]。**因此，预测得到** CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液吸收** $SO_2$ **形成体系互溶。**

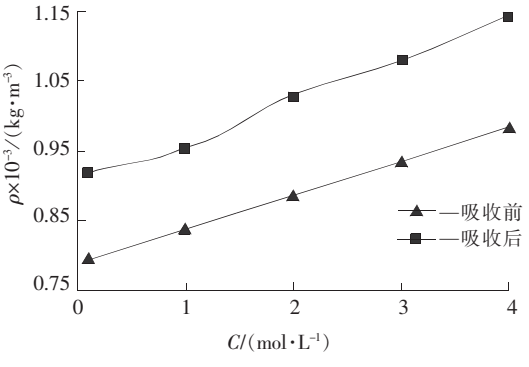


**图 10　298.15 K 时离子液体乙醇溶液吸收 $SO_2$ 前后的密度**

Fig. 10　Effect of $SO_2$ on the density values of the binary systems in different concentration at $T$=298.15 K

## 3　结　论

1)**随着溶液温度的增加，**CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液** pH **值和密度均降低，电导率先增加后略微减小。随着离子液体浓度的增加，**CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液的** pH **值在浓度小于** 2 mol·$L^{-1}$ **时增加，大于** 2 mol·$L^{-1}$ **时趋于平衡，电导率在浓度小于** 2 mol·$L^{-1}$ **时增加，大于** 2 mol·$L^{-1}$ **时降低，密度降低。**

2)CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液对** $SO_2$ **的饱和吸收量随浓度的增加而增大，通过对** CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液吸收** $SO_2$ **前后的溶液物性的比较，发现吸收** $SO_2$ **后的溶液比吸收前的物性有很大变化，**pH **值减小，电导率增加，密度增大，含水量降低。**

3)CPL-TBAB **离子液体乙醇溶液吸收** $SO_2$ **后形成互溶体系。**

4)**从物性数据和吸收量相互衡量得知，离子液体浓度为** 3 mol·$L^{-1}$ **时的离子液体乙醇溶液更适合用于实际的工业应用化的研究。**

**参考文献：**

[1] **李　华，陈万仁，刘　大. 液体吸收法脱除烟气中二氧化硫的研究**[J]. **化工环保**(Environmental Protection of Chemical Industry)，2002，22(4)：187-190.

[2] **孙文寿，陈　侠，蔡　杰，等. 煤浆洗涤法去除烟气中的** $SO_2$[J]. **化工环保**(Environmental Protection of Chemical Industry)，2006，26(4)：283-286.

[3] YUAN X L，ZHANG S J，LU X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids：Synthesis and application in the absorption of $SO_2$[J]. Journal of Chemical and Engineering Data，2007，52(3)：596-599.

[4] WU W Z，HAN B X，GAO H X. Desulfurization of flue gas：$SO_2$ absorption by an ionic liquid[J]. Angewandte Chemie International Edition，2004，43(18)：2 415-2 417.

[5] HUANG J, RIISAGER A, ROLF W. Tuning ionic liquids for high gas solubility and reversible gas sorption[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008,279(2):170-176.

[6] HUANG J, RIISAGER A, WASSERSCHEID P, et al. Reversible physical absorption of $SO_2$ by ionic liquids[J]. Chem Commun, 2006, 38:4 027-4 029.

[7] GUO B, DUAN E H, REN A L, et al. The solubility of $SO_2$ in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquids[J]. J Chem Eng Data,2010,55(3):1 398-1 401.

[8] DUAN E H, GUO B, ZHANG M M, et al. Efficient capture of $SO_2$ by a binary mixture of caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid and water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,194:48-52.

[9] BOGEL-LUKASIK E, DOMAN′SKA U. pH Measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride in alcohols[J]. Green Chemistry, 2004,6:299-303.

[10] DUAN E H, GUO B, ZHANG M M, et al. pH measurements of caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquids in solvents [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010,55(9):3 278-3 281.

[11] **王喜然,华一新,赵秋凝,等.** $AlCl_3$-BMIC **离子液体的电导率**[J]. **中国有色金属学报**(The Chinese Journal of Nonferrous Metals),2006, 16(12):2 139-2 142.

[12] **何永福,苏永庆,李 琮,等.微波辐射下离子液体**[Rmim]$PF_6$(R=P,B,$C_6$)**的合成及其电导率研究**[J]. **中国工程科学**(Engineering Science),2008,10(9):92-95.

[13] YU Y H, SORIANO A N, LI M H. Heat capacity and electrical conductivity of aqueous mixtures of [Bmim][$BF_4$]and [Bmim][$PF_6$] [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2009,40(2): 205-212.

[14] GAO H Y, QI F, WANG H J. Densities and volumetric properties of binary mixtures of the ionic liquid1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with benzaldehyde at $T$=(298.15 to 313.15) K[J]. Journal of Chemical Thermodynamics,2009,41:888-892.

[15] GAO H Y, YU Z C, WANG H J. Densities and volumetric properties of binary mixtures of amino acid ionic Liquid [Bmim][Glu]or [Bmim][Gly]with benzylalcohol at $T$=(298.15 to 313.15) K[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2010,42:640-642.

[16] VILA J,GIN′ES P,PICO J M,et al. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids[J]. Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior Fluid Phase Equilibria,2006,242,141-146.

[17] **孙 宁,张锁江,张香平,等. 离子液体物理化学性质数据库及** QSPR **分析**[J]. **过程工程学报**(Chinese Journal of Process,Engineering),2005,5(6):698-702.

[18] LI W J, ZHANG Z F,ZHANG J L. Micropolarity and aggregation behavior in ionic liquid plus organic solvent solutions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006,248:211-216.

[19] GENG Y F,WANG T F,YU D H,et al. Densities and viscosities of the ionic liquid[C(4)mim][$PF_6$]+ $N$,$N$-dimethylformamide binary mixtures at 293.15 K to 318.15 K[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2008,16(2):256-262.

**(上接第 499 页)**

## 参考文献:

[1] **张瑞文,崔世忠,张一风. 粘胶纤维阻燃改性的技术进展**[J]. **中原工学院学报**(Journal of Zhongyuan University of Technology),2007, 18(1):29-32.

[2] **金凤玉,纪 全,王其久,等. 阻燃粘胶纤维的研究及其进展**[J]. **纺织学报**(Journal of Textile Research),2004,25(1):121-122.

[3] **杨之礼,王庆瑞,邬国铭. 粘胶纤维工艺学**[M]. **北京:纺织工业出版社**,1989.

[4] **王萃萃,王秋梅,戴 震,等. 硅烷偶联剂** KH-602 **改性水性聚氨酯的研究**[J]. **涂料技术与文摘**(Coatings Technology & Abstracts), 2010(5):23-27.

[5] **高红云,张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状**[J]. **江西化工**(Jiangxi Chemical Industry),2003(2):30-34.

[6] **姚海松,刘伟区,侯孟华,等. 高分子硅烷偶联剂改性环氧树脂性能研究**[J]. **高分子材料科学与工程**(Polymer Materials Science & Engineering),2006,22(2):133-135.

[7] NEVELL T P,ZERONIAN S H. Cellulose Chemistry and Its Application[M]. New York:John Willy & Sons,1985.

[8] XIE Yan-jun, CALLUM A S, XIAO Ze-fang, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites:A review[J]. Composites Part A,2010,41(7):806-819.

[9] **王建英,胡永琪,赵瑞红,等. 活性炭纤维的制备及其在环保领域的研究应用**[J]. **河北工业科技**(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2004,21(4):46-48.

[10] **刘广平,王艳秋,张海燕,等. 再生麻纤维抗菌性研究**[J]. **河北工业科技**(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2006, 23(2):70-72.