



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107899371 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201711449296.5

(22) 申请日 2017.12.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107899371 A

(43) 申请公布日 2018.04.13

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 曾少娟 张香平 尚大伟 董海峰
冯建朋 张锁江

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107261765 A, 2017.10.20

CN 106474873 A, 2017.03.08

CN 102179133 A, 2011.09.14

CN 104740975 A, 2015.07.01

GB 2534384 A, 2016.07.27

曾少娟. 离子液体的设计合成及其在气体分离中的应用基础研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2016, (第12期), 第26-29页, 第133-142页.

审查员 王如军

权利要求书1页 说明书5页

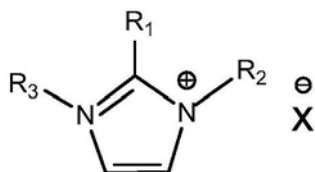
(54) 发明名称

一种离子型低共熔溶剂高效可逆吸收氨气的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种离子型低共熔溶剂高效可逆吸收氨气的方法,属于气体分离与净化技术领域。所述的方法是以质子型咪唑离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低共熔溶剂为吸收剂,不仅原料丰富易得,合成过程简单,方便规模化制备,而且离子液体中的质子氢和多元醇中的羟基基团与NH₃分子间的多位点氢键作用有利于NH₃高效吸收,采用加热或减压方式可将NH₃完全解吸出来,再生后吸收剂可循环使用且吸收性能保持稳定。该方法中吸收剂具有合成简单、粘度低、稳定性好、NH₃吸收量高、易于解吸、可循环利用等优点,在NH₃净化分离方面极具应用前景。

1. 一种离子型低共熔溶剂高效可逆吸收氨气的方法,其特征在于以质子型咪唑离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低共熔溶剂作为吸收剂,通过质子氢和醇羟基与氨气分子间的多位点氢键作用,实现对氨气高效可逆净化分离的方法,其中质子型离子液体结构通式如下:



其中咪唑阳离子上 R_1 为H原子, CH_3 或 C_2H_5 ; R_2 为H, R_3 为 C_kH_{2k+1} (k 为整数, $0 \leq k \leq 4$), 所述质子型离子液体的阴离子 X 为 Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, R_4COO^- (R_4 为 C_nH_{2n+1} , n 为整数, $0 \leq n \leq 4$), 所述多元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇和丙三醇, 其中多元醇的摩尔分数为60~90%。

2. 根据权利要求1所述的方法, 吸收温度: $10 \sim 100^\circ C$, 吸收压力: $1kPa \sim 10MPa$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法, 该溶剂可再生利用, 再生条件: $50 \sim 200^\circ C$, $0.1kPa \sim 1.0MPa$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法, 适用于合成氨弛放气、尿素造粒塔的排放尾气、焦炉煤气、硝酸装置尾气、钼酸铵尾气不同浓度的氨气吸收分离。

一种离子型低共熔溶剂高效可逆吸收氨气的方法

技术领域

[0001] 本发明属于气体分离与净化技术领域,具体涉及一种由质子型咪唑类离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低共熔溶剂作为吸收剂,通过质子氢和醇羟基与氨气分子间的多位点氢键作用,实现对氨气的高效可逆净化分离的方法。

背景技术

[0002] 氨气(NH₃)是典型有毒有害工业气态污染物之一,工业上氨排放主要来源于合成氨、尿素、氰尿酸、无机化工(钼酸铵、氧化钼)等生产过程中产生的尾气(氨含量500~20000mg/m³),以及焦炉煤气、氨冷冻罐排气、硝酸装置尾气等。大量的含氨尾气直接排入大气,会严重污染环境和影响人类的的生活和健康。研究表明,大气中的氨排放是导致雾霾的主要原因之一,所形成的硫酸铵、硝酸铵等颗粒物贡献大气中PM_{2.5}中质量浓度的30%左右,峰值甚至达到60%。因此对氨的排放标准也越来越严格,2015年制定的无机化学工业污染物排放标准(GB31573-2015)规定,要求排放尾气中氨含量≤10mg/m³,从2017年7月1日起现有的企业须强制执行新标准。另一方面,氨作为重要的基础化工产品之一,若直接排放还会造成氨资源的严重浪费。据统计,中国合成氨(无水氨)产量占世界产量40%以上,2017年2月氨产品价格达到3000元/吨,较去年同期价格增加约30%。因此,如何经济、有效且安全地控制氨排放并回收氨成为目前工业界、学术界以及社会共同关注的焦点。

[0003] 目前工业含氨尾气的净化回收主要采用溶剂吸收法,利用酸(硫酸、磷酸、硝酸等)的水溶液吸收浓缩成铵盐,由于溶剂腐蚀性强,产生废水量较大,运行费用较高,产品附加值低且市场需求有限。水吸收法作为当前最为普遍采用的物理吸收法,尽管技术成熟,应用较为广泛,若要满足新的氨排放标准(氨含量≤10mg/m³),则需要消耗大量的新鲜水,且仅能得到低浓度的氨水(<3%),需要消耗大量的蒸汽才能提浓得到浓氨水(20~30%)或液氨。但倘若稀氨水不进行浓缩处理,直接排放也会给企业污水处理增加了新的负担。因此,发展高效、低能耗和低成本的氨净化回收新技术是当前急需解决的焦点问题之一,而开发吸收能力强、稳定性好、可循环利用的新型吸收剂是实现工艺突破和技术更新的关键所在。

[0004] 作为一种新型溶剂,离子液体具有蒸汽压低、稳定性好、气体溶解能力强和可设计性等优点,为更有效的控制氨污染,高效回收工业废气中的氨气提供了新途径。目前研究者已经在离子液体吸收NH₃方面进行了一些研究,如Yokozeki等(*Applied Energy*, 2007, 84, 1258; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 1605)采用两步法合成一系列不同阴离子的咪唑类离子液体,该类离子液体在25℃和0.30MPa条件下NH₃最高吸收量仅0.032gNH₃/gIL(0.79molNH₃/molIL)。随后,张锁江等(*Fluid Phase Equilibria*, 2010, 297, 34)采用同样的方法合成了咪唑阳离子上含不同长度侧链的离子液体,其在20℃和0.15MPa条件下NH₃最高吸收量约为0.038gNH₃/gIL(0.72molNH₃/molIL)。Jose Palomar等(*Sep. Purif. Technol.*, 2011, 82, 43; 2012, 95, 188)报道了咪唑阳离子上含羟基的功能化离子液体用于NH₃吸收,其NH₃吸收量有所提高,在40℃和0.10MPa下吸收量最高可达0.070gNH₃/gIL(0.887molNH₃/molIL),但仍与传统水法存在较大差距,而且这些功能离子液体均采用两步法合成,存在合

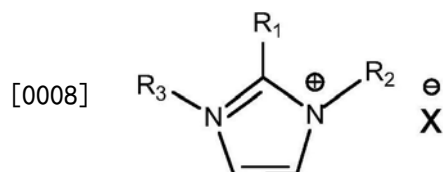
成过程复杂、产率低、提纯困难等缺点,极大程度地限制了其大规模工业化应用。与离子液体相比,低共熔溶剂制备过程比较简单,无需纯化就可以获得纯度较高的产品,价格便宜,有望实现大规模工业化生产,而且具有离子液体类似的物化性质如蒸汽压低、溶解性好等,同时可选择合适的组成和配比来调节其性能,因此在气体分离领域具有很好的应用前景。邢华斌等(ChemSusChem, 2017, 10, 3368)报道了一种由氯化胆碱、间苯二酚和甘油组成的低共熔溶剂吸收 NH_3 ,该吸收剂在 25°C 和 0.10MPa 下对 NH_3 吸收量可达 $0.170\text{gNH}_3/\text{gIL}$,但存在溶剂粘度较高、易与 NH_3 生成固体影响传质和过程放大等问题。

[0005] 针对目前离子液体和低共熔溶剂吸收 NH_3 存在的问题,本发明提出了由质子型咪唑离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低粘、稳定的低共熔溶剂作为吸收剂,不仅原料丰富易得,合成过程简单,方便规模化制备,而且可通过质子氢和醇羟基与 NH_3 分子间的多位点氢键作用来实现对 NH_3 高效吸收,吸收过程中无固体生成,采用加热或减压方式可将 NH_3 完全解吸出来,具有很好的循环性,是一种极具应用前景的 NH_3 净化分离的吸收剂。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种离子型低共熔溶剂高效可逆吸收氨气的方法。

[0007] 本发明中所述的方法中的离子型低共熔溶剂是由质子型咪唑离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低共熔溶剂,其中质子型离子液体结构通式如下:



[0009] 其中咪唑阳离子上 R_1 为 H 原子, CH_3 或 C_2H_5 ; R_2 为 H , R_3 为 $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ (k 为整数, $0 \leq k \leq 4$); 所述质子型离子液体的阴离子 X 为 Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , R_4COO^- (R_4 为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, n 为整数, $0 \leq n \leq 4$); 所述多元醇为乙二醇、丙二醇、丁二醇和丙三醇,其中多元醇的摩尔分数为 $60 \sim 90\%$ 。

[0010] 本发明还提供了所述质子型离子液体和低共熔溶剂的合成方法,具体是:以咪唑及其衍生物和质子酸为原料,低温反应一步合成得到相应的质子型离子液体;再将不同配比的质子型离子液体与多元醇在一定温度下加热搅拌直至形成均一无色液体,无需提纯即可得到目标低共熔溶剂。

[0011] 本发明中所述的方法中 NH_3 吸收温度: $10 \sim 100^\circ\text{C}$,吸收压力: $1\text{kPa} \sim 10\text{MPa}$;可通过加热或减压方式进行吸收剂再生,再生条件: $50 \sim 200^\circ\text{C}$, $0.1\text{kPa} \sim 1.0\text{MPa}$,再生后溶剂可循环使用。

[0012] 本发明所述的方法适用于合成氨弛放气、尿素造粒塔的排放尾气、焦炉煤气、硝酸装置尾气、钼酸铵尾气等不同浓度的 NH_3 吸收分离。

[0013] 与现有技术中的离子液体和低共熔溶剂相比,本发明所述的离子型低共熔溶剂是由质子型咪唑离子液体为氢键受体和多元醇为氢键供体组成的低共熔溶剂,不仅原料丰富易得,合成过程简单,方便规模化制备,而且离子液体中的质子氢和多元醇中的羟基基团与 NH_3 分子间的多位点氢键作用有利于 NH_3 高效吸收,同时采用加热或减压方式可将 NH_3 完全解吸出来,再生后吸收剂可循环使用且吸收性能保持稳定。该吸收剂具有合成简单、粘度低、

稳定性好、NH₃吸收量高、易于解吸、可循环利用等优点,为NH₃净化分离提供了一种新途径。

具体实施方式

[0014] 以下通过具体实施例对本发明的技术方案作更为详细的描述,但本发明并不限于以下实施例,在不脱离前后所述的范围内,变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0015] 实施例1

[0016] 1) 将等摩尔N-甲基咪唑加入到圆底烧瓶中置于冰浴中,然后慢慢滴加等摩尔盐酸,滴加完毕后磁力搅拌反应4h。反应结束后加热旋转除去残余的盐酸和水,并用乙酸乙酯洗涤多次,70℃真空干燥得到室温下为白色固体的[Mim][Cl]。取2.9667g[Mim][Cl]和6.2356g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG(1:4);取2.3533g[Mim][Cl]和7.400g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG(1:6);取2.4239g[Mim][Cl]和8.8828g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG(1:7)。

[0017] 2) 将等摩尔2-甲基咪唑加入到圆底烧瓶中置于冰浴中,然后慢慢滴加等摩尔盐酸,滴加完毕后磁力搅拌反应4h。反应结束后加热旋转除去残余的盐酸和水,并用乙酸乙酯洗涤多次,70℃真空干燥得到室温下为白色固体的[2Mim][Cl]。取2.6019g[2Mim][Cl]和5.4469g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[2Mim][Cl]-EG(1:4)。

[0018] 3) 将等摩尔1,2-二甲基咪唑加入到圆底烧瓶中置于冰浴中,然后慢慢滴加等摩尔盐酸,滴加完毕后磁力搅拌反应4h。反应结束后加热旋转除去残余的盐酸和水,并用乙酸乙酯洗涤多次,70℃真空干燥得到室温下为白色固体的[Mmim][Cl]。取2.6361g[Mmim][Cl]和4.9362g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Mmim][Cl]-EG(1:4)。

[0019] 4) 将等摩尔丁基咪唑加入到圆底烧瓶中置于冰浴中,然后慢慢滴加等摩尔硝酸,滴加完毕后磁力搅拌反应4h。反应结束后加热旋转除去残余的硝酸和水,并用乙酸乙酯洗涤多次,70℃真空干燥得到室温下为白色固体的[Bim][NO₃]。取5.0537g[Bim][NO₃]和6.7175g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Bim][NO₃]-EG(1:4)。

[0020] 5) 将等摩尔1,2-二甲基咪唑加入到圆底烧瓶中置于冰浴中,然后慢慢滴加等摩尔硝酸,滴加完毕后磁力搅拌反应4h。反应结束后加热旋转除去残余的硝酸和水,并用乙酸乙酯洗涤多次,70℃真空干燥得到室温下为白色固体的[Mmim][NO₃]。取3.9703g[Mmim][NO₃]和6.1942g乙二醇(EG)在70℃加热搅拌2h,即可得到均一透明低共熔溶剂[Mmim][NO₃]-EG(1:4)。

[0021] 实施例2

[0022] 1) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中,加入3.00g实施例1中1)所合成的低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG(1:4),然后通入NH₃,气体流量为140ml/min,温度为30℃,压力为0.10MPa,间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化,约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.160gNH₃/gsolvent。

[0023] 2) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中,加入3.00g实施例1中1)所合成的低共熔溶剂

[Mim][Cl]-EG (1:6), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.163gNH₃/gsolvent。

[0024] 3) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中1) 所合成的低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG (1:7), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.168gNH₃/gsolvent。

[0025] 实施例3

[0026] 1) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中2) 所合成的低共熔溶剂[2Mim][Cl]-EG (1:4), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.179gNH₃/gsolvent。

[0027] 2) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中3) 所合成的低共熔溶剂[Mmim][Cl]-EG (1:4), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.160gNH₃/gsolvent。

[0028] 实施例4

[0029] 1) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中4) 所合成的低共熔溶剂[Bim][NO₃]-EG (1:4), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.158gNH₃/gsolvent。

[0030] 2) 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中5) 所合成的低共熔溶剂[Mmim][NO₃]-EG (1:4), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.164gNH₃/gsolvent。

[0031] 实施例5

[0032] 在内径为2.00cm的自制吸收瓶中, 加入3.00g实施例1中1) 所合成的低共熔溶剂[Mim][Cl]-EG (1:6), 然后通入NH₃, 气体流量为140ml/min, 温度为30℃, 压力为0.10MPa, 间隔一定时间称取吸收瓶重量直至质量不再变化, 约30min吸收达到平衡。计算得到该溶剂对NH₃吸收量为0.163gNH₃/gsolvent。吸收完毕后, 通入N₂, 流量为140ml/min, 解吸温度为80℃, 解吸约30min该溶剂吸收的NH₃基本完全释放出来。按照上述步骤, 循环吸收-解吸5次, 该溶剂对NH₃的吸收性能基本保持稳定, 具体结果如表1所示。

[0033] 表1离子型低共熔溶剂五次循环吸收-解吸NH₃的实验结果

[0034]

循环次数	吸收条件	NH ₃ 吸收量 (gNH ₃ /gsolvent)	解吸条件	NH ₃ 残余量 (gNH ₃ /gsolvent)
1	30℃, 0.10 MPa NH ₃ 流量: 140 ml/min, 30 min	0.163	80℃, 0.10 MPa N ₂ 流量: 140 ml/min, 30 min	0.0107
2		0.159		0.0090
3		0.162		0.0056
4		0.158		0.0070
5		0.160		0.0081