



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103059024 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201210530884.2

(22) 申请日 2012.12.11

(73) 专利权人 宁波豪城合成革有限公司

地址 315195 浙江省宁波市鄞州区姜山镇翻石渡

(72) 发明人 蒋智猛

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事务所(普通合伙) 33228

代理人 代忠炯

(51) Int. Cl.

C07D 473/34(2006.01)

C07C 311/09(2006.01)

C07C 303/40(2006.01)

C07C 261/04(2006.01)

B01D 53/14(2006.01)

B01D 53/50(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102531991 A, 2012.07.04, 全文.

Jian-Ming Xu et al. A fast and highly efficient protocol for Michael addition of N-heterocycles to α, β -unsaturated compound using basic ionic liquid [bmIm] OH as catalyst and green solvent.

《Tetrahedron》. 2006, 第 63 卷 986-990.

应安国等. 离子液体在有机合成中的应用研究进展. 《有机化学》. 2008, 第 28 卷 (第 12 期), 2081-2094.

审查员 何奕秋

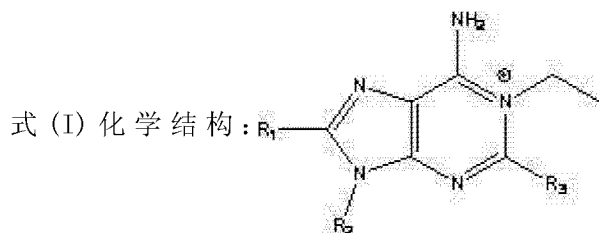
权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

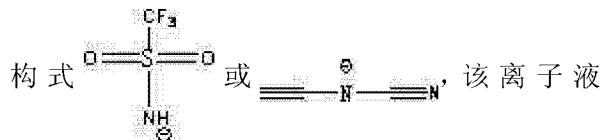
功能化离子液体及其应用

(57) 摘要

本发明公开一种功能化离子液体, 具有通

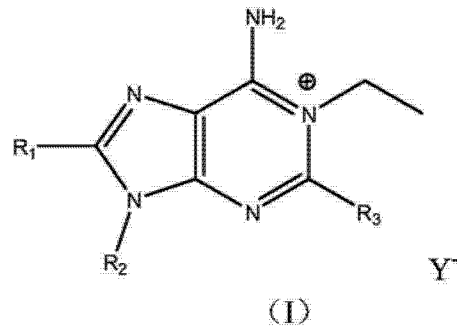


式 Y, 式中 $R_1 = -H$, $R_2 = -H$, $R_3 = -CH_3$; 阴离子化学结



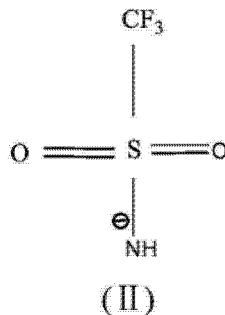
体用于吸收废气中的二氧化硫。其吸收的废气温度为 $5 \sim 35^\circ\text{C}$, 废气中二氧化硫的分压为 $0.001 \sim 0.1 \text{ MPa}$, 废气在离子液体中停留时间为 $2 \sim 20$ 分钟, 解吸温度为 $70 \sim 160^\circ\text{C}$, 本发明与传统脱除废气中二氧化硫的技术相比有高效和高选择性吸收、吸收过程不需要海水、吸收后不产生废物的且经过加热即可再生。

1. 一种功能化离子液体, 结构式如下式 (I) 所示:

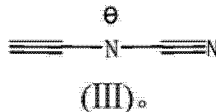


式中 $R_1 = -H$, $R_2 = -H$, $R_3 = -CH_3$;

Y 选自三氟甲磺酰胺阴离子, 结构式如下式 (II) 所示:



或乙炔基氰胺阴离子, 结构式如下式 (III) 所示:



2. 一种根据权利要求 1 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 用于吸收废气中二氧化硫。

3. 根据权利要求 2 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 所吸收的废气温度为 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 所吸收的废气中的二氧化硫的分压为 $0.02 \sim 0.1\text{MPa}$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 吸收过程中通过调整气体流速来调整二氧化硫在离子液体中的停留时间, 停留时间为 $2 \sim 20$ 分钟。

6. 根据权利要求 2 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 在对二氧化硫吸收饱和以后通过加热达到解吸, 解吸温度为 $70 \sim 160^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的功能化离子液体的用途, 其特征在于: 在解吸过程中, 在离子液体中通入氮气。

功能化离子液体及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学技术领域，具体是一种吸收二氧化硫的离子液体及其应用。

背景技术

[0002] 二氧化硫气体是大气的主要污染物，近年来，我国虽然采取了减排政策，但我国平均每年酸性气体排放量仍然较多，对我们赖以生存的自然环境造成破坏性的影响。目前对于酸性废气的脱除成熟的、能够大规模应用的手段主要还是采取碱性的吸收剂或吸附剂，并将之转化为较稳定的化合物，因此都不可重复使用。常见的吸收方法有石灰石-石膏法、氨酸法、氧化镁法、活性焦法等，其吸收效率普遍较低，选择性差，其中作为烟道气脱硫方法中应用最广泛的石灰石-石膏法脱硫技术虽然提高了脱硫效率，但脱硫过程中产生的废液废渣量大，需专门处理或利用这些副产物。中华人民共和国国家知识产权局网站上公开了一种利用海水来脱除二氧化硫的方法，在海水中加入 6~15% 重量百分比的粉煤灰，搅拌 10~60 分钟，静置至粉煤灰充分沉降，取上清液作为吸收液；吸收液与烟气在吸收塔中进行逆向接触传质，烟气自塔底进入从塔顶排空，吸收液从塔顶向下喷淋，与烟气传质后从塔底排出，吸收液与烟气的液气比为 5~20L/Nm³；吸收塔排出的吸收液与海水以 0.6:1~1.5:1 的比例混合，并经空气曝气及中和处理后排放。但该方法显然有其很大的局限性的一面，首先广大内陆地区无海水可用，其次，粉煤灰与海水吸收的饱和二氧化硫难以处理。

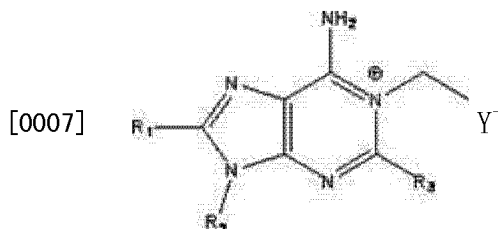
[0003] 中华人民共和国国家知识产权局网站上还公开了一种吸收二氧化硫的方法，采用硫化钠作为吸收剂，吸收液经过过滤、蒸发、脱色、结晶、分离得到副产品五水硫代硫酸钠。该方法虽然解决了硫化氢吸收问题，但却带来了吸收后固体废物的处理问题。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是，克服现有技术的不足，提供一种应用于吸收二氧化硫，吸收效率高、吸收过程不需要海水、吸收后不产生废物且经过加热即可再生的功能化离子液体。

[0005] 本发明的技术方案是：

[0006] 一种功能化离子液体，结构式如下式 (I) 所示：

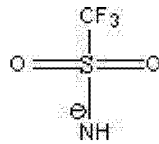


[0008] (I)

[0009] 式中 R₁=-H, R₂=-H, R₃=-CH₃；

[0010] Y 选自三氟甲磺酰胺阴离子，结构式如下式 (II) 所示：

[0011]



[0012] (II)

[0013] 或乙炔基氰胺阴离子, 结构式如下式 (III) 所示:

[0014]



[0015] (III)。

[0016] 所述功能化离子液体的用途是用于吸收废气中二氧化硫。

[0017] 所述功能化离子液体吸收的废气温度为 5~35℃。

[0018] 所述功能化离子液体所吸收的废气中二氧化硫的分压为 0.001~0.1MPa。

[0019] 所述功能化离子液体在对二氧化硫吸收过程中, 通过调整气体流速来调整二氧化硫在离子液体中的停留时间, 停留时间短达不到吸收效果, 停留时间过长会浪费吸收时间, 而吸收效果不会有明显增长, 因此适宜的停留时间为 2~20 分钟。

[0020] 所述功能化离子液体在对二氧化硫吸收饱和以后可以通过加热达到解吸, 从而达到重复利用的目的, 温度低解吸效果差, 温度高解吸效果好但会浪费能源, 因此适宜的解吸温度为 70~160℃。

[0021] 所述功能化离子液体在解吸过程中, 可以在离子液体中通入氮气以便使离子液体加热均匀, 加快离子液体再生的过程。

[0022] 结构式 (I) 所示的功能化离子液体可以采用如下方法合成:

[0023] (1) 将 2-甲基-6,9-二氢嘌呤-6-胺进行氨基保护反应;

[0024] (2) 步骤 (1) 将所得反应物 60-80℃ 条件下进行卤代反应 20-30 小时;

[0025] (3) 将步骤 (2) 所得反应物下 60-80℃ 水解 2-4 小时;

[0026] (4) 将步骤 (3) 所得反应物在 50-90℃ 减压蒸发 0.5-10 小时, 去除溶剂乙醇、水以及水解产物乙酸;

[0027] (5) 将步骤 (4) 所得产物在室温下过阴离子交换树脂, 然后以乙醇为溶剂与三氟甲磺酰胺盐或乙炔基氰胺盐反应制备得到离子液体;

[0028] (6) 将步骤 (5) 所得的离子液体在旋转蒸发仪中 60-90℃ 减压蒸发 0.5-10 小时, 除去乙醇和溶液中的水; 最后在减压干燥箱 60-90℃ 中干燥 12-24 小时即可。

[0029] 与现有技术相比, 本发明的有益效果在于:

[0030] 离子液体的挥发性极低, 使离子液体在吸收过程中, 相比普通方法具有两个方面的优点:

[0031] 1、离子液体的饱和蒸汽压极低不易挥发, 吸收和解吸过程损失少;

[0032] 2、本发明的功能化离子液体对二氧化硫吸收效率高, 通过简单加热达到解吸, 且经过解吸后可重复使用, 吸收后不产生废物, 解决了吸收后的废物处理的问题, 不需要海水适用于各地区推广使用。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施案例对本发明作进一步说明。

[0034] 所述的废气以二氧化硫和氮气模拟,所述吸收过程的停留时间通过调整气体流速来调整,计算方法为:停留时间=洗气瓶体积/废气流量。所述离子液体吸收饱和是指装有离子液体的洗气瓶继续通入废气,而重量不再增加。离子液体中吸收的二氧化硫的浓度采用国标 HJ/T56-2000 来检测。

[0035] 本发明应用于二氧化硫吸收的功能化离子液体,其制备步骤为:

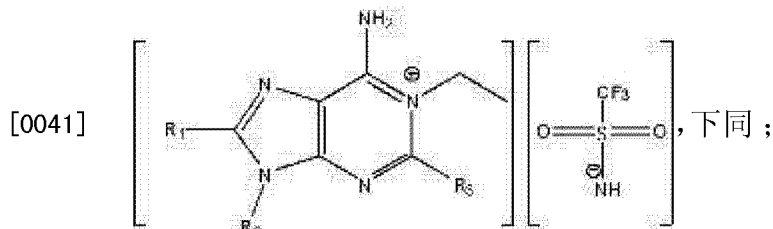
[0036] (1) 将在反应瓶中加入 1mol 2-甲基-6,9-二氢嘌呤-6-胺、3mol 乙酸酐和 4mol 乙醇,室温下加热至回流 12 小时进行氨基保护反应;

[0037] (2) 步骤(1) 将所得反应物在 80℃ 搅拌条件下与溴乙烷发生取代反应 20 小时;

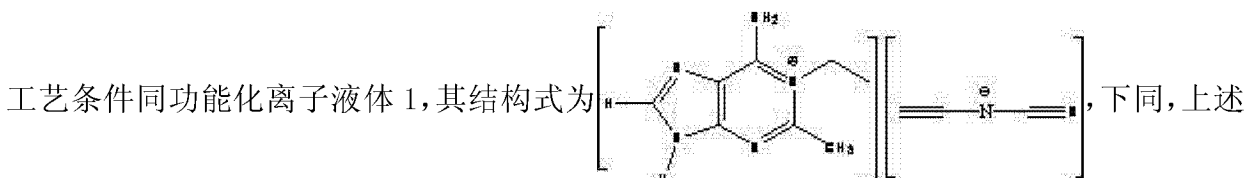
[0038] (3) 在步骤(2) 所得反应物加入 2mol 水,在 60℃ 下水解 2 小时;

[0039] (4) 将步骤(3) 所得反应物在 60℃ 减压蒸发去除乙醇、水解产物乙酸以及水;

[0040] (5) 将步骤(4) 所得产物在室温下过阴离子交换树脂 [DOWEX MONOSPHERE 550A (OH)] 制备中间产物碱性离子液体,再将所得的碱性离子液体与三氟甲磺酰胺钠盐按摩尔比为 1:2 反应制备得到所需的离子液体(其反应条件为在溶剂乙醇中、室温搅拌 24 小时,与三氟甲磺酰胺钠盐反应得到功能化离子液体 1,其结构式为



[0042] 离子液体 2 为步骤(5) 中间产物碱性离子液体与乙炔基氰胺钠盐反应制备得到,



所需原料均购买自 Sigma-Aldrich 化学试剂公司。

[0043] (6) 将步骤(5) 所得的离子液体在旋转蒸发仪中 60℃ 减压蒸出乙醇和水;最后在减压干燥箱 60℃ 中干燥 24 小时即可。

[0044] 实施例 1~5:

[0045] 在 20℃ 条件下,将不同二氧化硫分压的废气通过装有 1mol 功能化离子液体 1 (下同) 的洗气瓶,调整吸收过程的停留时间为 10 分钟,吸收 10 分钟后,测定离子液体吸收量,测定结果见表 1。

[0046] 表 1:

[0047]

实施例	二氧化硫分压 (MPa)	吸收量 (SO ₂ / 离子液体)
1	0.02	3.0
2	0.04	3.4
3	0.06	3.8
4	0.08	4.6
5	0.10	5.5

[0048] 吸收量指离子液体所吸收的二氧化硫的物质的量与离子液体物质的量之比，下同。

[0049] 实施例 6~10：

[0050] 在 20℃ 条件下，将不同二氧化硫分压的模拟废气通入装有 1mol 离子液体 2 洗气瓶，调整吸收过程的停留时间为 8 分钟，吸收 15 分钟后，测定结果如下：

[0051]

实施例	二氧化硫分压 (MPa)	吸收量(SO ₂ / 离子液体)
6	0.02	2.3
7	0.04	2.6
8	0.06	3.1
9	0.08	3.8
10	0.10	4.6

[0052] 实施例 11~14：

[0053] 将不同温度、二氧化硫分压为 0.06MPa 的模拟废气通入 1mol 功能化离子液体 1，调整吸收过程的停留时间为 15 分钟，吸收 10 分钟后，测定结果见表 2。

[0054] 表 2：

[0055]

实施例	温度 (°C)	吸收量(SO ₂ / 离子液体)
11	10	3.8
12	20	3.0
13	30	2.2
14	35	1.8

[0056] 实施例 15~20

[0057] 将 20℃、二氧化硫分压为 0.1MPa 的模拟废气分别通入 1mol 功能化离子液体 1，吸收过程的停留时间为 10 分钟，吸收饱和后，通过升高温度，通入 1 升 / 分钟的氮气来达到解吸，解吸时间 30 分钟，然后测定功能化离子液体 1 中二氧化硫残留量，实验结果见表 3。

[0058] 表 3：

[0059]

实施例	升高温度 (°C)	残留量(SO ₂ / 离子液体)
15	70	0.03
16	80	0.01
17	90	0.002
18	100	未检出
19	110	未检出
20	125	未检出

[0060] 注：二氧化硫残留量指离子液体所吸收的二氧化硫物质的量与离子液体物质的量之比。

[0061] 实施例 20~29：

[0062] 将 215℃、二氧化硫分压为 0.1MPa 的废气通入装有 1 摩尔功能化离子液体 1 的洗气瓶，吸收至饱和，然后对其解吸(解吸温度 80℃、通入 1 升 / 分钟的氮气，解吸时间 30 分钟)，然后再对其同条件进行重复吸收至饱和，测定功能化离子液体 1 对二氧化硫的吸收量，重复操作 9 次，实验结果见表 4。

[0063] 表 4：

[0064]

实施例	吸收量(SO ₂ / 离子液体)
20	5.5
21	5.6
22	5.5
23	5.5
24	5.4
25	5.6
26	5.4
27	5.5
28	5.5
29	5.6

[0065] 由上述实验结果,可见离子液体对二氧化硫具有高效的吸收效果吸收量达到了离子液体物质的量的 5-6 倍,且重复使用性能良好,重复使用 10 次,吸收性能未见明显降低,具有可工业化的前景。