

# NOWA GENERACJA CIECZY JONOWCH JAKO SORBENTÓW SO<sub>2</sub> Z GAZÓW ODLOTOWYCH

Adam W. AUGUSTYNIAK, Tomasz T. SUCHECKI  
Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, Instytut Klimatyzacji i  
Ogrzewnictwa. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 -373 Wrocław  
e-mail: [adam.augustyniak@pwr.wroc.pl](mailto:adam.augustyniak@pwr.wroc.pl)[ptomasz.sucHECKI@pwr.wroc.pl](mailto:ptomasz.sucHECKI@pwr.wroc.pl)

## STRESZCZENIE

Dwutlenek siarki jest istotnym źródłem zanieczyszczenia powietrza, które zagraża środowisku oraz zdrowiu ludzi. Ciecze jonowe to substancje zbudowane z kationu i anionu, gdzie kation jest organiczny, a anion może być organiczny lub nieorganiczny. Ciecze jonowe stanowią nową grupę sorbentów CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> ze względu na ich właściwości takie jak niska prężność par, duża pojemność cieplna, stabilność, odporność chemiczna. W pracy przedstawiono wpływ temperatury i ciśnienia na proces absorpcji SO<sub>2</sub>. Przeanalizowano również interakcję pomiędzy wodą i CO<sub>2</sub>, które występują w spalinach, a zastosowaną cieczą jonową. Wysoka zdolność absorpcji oraz równie skuteczna odwracalność procesu przedstawionej metody usuwania SO<sub>2</sub> może stać się w najbliższym czasie potencjalną alternatywą dla obecnie powszechnie stosowanych metod wapniakowych.

### 1. Wstęp

W XX wieku wzrosła świadomość środowiskowa w społeczeństwach. Postęp cywilizacyjny spowodował znaczą ingerencję w środowisko naturalne oraz jego degradację. W obecnych czasach potrzebna jest nowa strategia zrównoważonego rozwoju, która będzie łączyła odpowiedzialne korzystanie z dóbr cywilizacyjnych, w połączeniu z ochroną środowiska naturalnego dla przyszłych generacji. Na początku lat 90. Anastas używa po raz pierwszy nazwy zielona chemia (ang. *greenchemistry*) podając również jej definicję, która brzmi „Zielona chemia jest to projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają, lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji”. Pojęcie zielonej chemii to nowy sposób myślenia, który zawiera się w 12 zasadach zielonej chemii [1]. Świadomość ta również wpisuje się politykę UE, która nastawiona jest na rozwijanie ekologicznych technologii chemicznych, które będą spełniały ekologiczne zasady, a tym samym będą mniej niebezpieczne dla środowiska, i zdrowia ludzkiego.

Ważnym zagadnieniem zarówno dla przemysłu, jak i zespołów naukowych jest prowadzenie procesów chemicznych przy jak najmniejszej stracie rozpuszczalnika. W ostatniej dekadzie intensywnie badano wykorzystanie nowej grupy związków cieczy jonowych (ang. *IonicLiquids, ILs*), które mogą być używane jako rozpuszczalniki do prowadzenia reakcji chemicznych oraz spełniają wymagania zielonej chemii. Związki te odznaczają się specyficznymi właściwościami, takimi jak niska prężność par, duża pojemność cieplna, stabilność, odporność chemiczna, szeroki zakres temperatury dla stanu ciekłego [2]. Pierwsze ciecze jonowe były znane już na początku XIX w., jednak w ostatniej dekadzie związki te stały się przedmiotem badań w kierunku zielonej chemii oraz nowych i ważnych materiałów przemysłowych. Dwutlenek siarki jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych zanieczyszczeń powietrza emitowanym do atmosfery w wyniku spalania paliw kopalnych. Jego emisja w Polsce w 2010 roku wynosiła ok. 974 tys. Mg [3], co powoduje liczne problemy ekologiczne: kwaśne deszcze, zanieczyszczenia rzek, smog. Jednak SO<sub>2</sub> jest również ważnym i użytecznym surowcem do produkcji chemicznej, np. produkcji siarki i

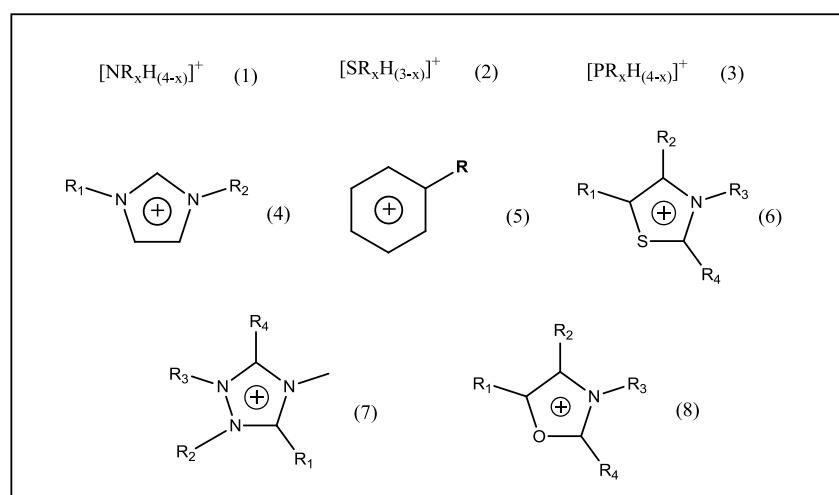
kwasu siarkowego. Dlatego usunięcie SO<sub>2</sub> ze spalin, a następnie jego odzysk, to ważne wyzwanie technologiczne w zakresie zrównoważonego rozwoju, zielonej chemii i ochrony środowiska naturalnego.

## 2. Charakterystyka cieczy jonowych

Na początku XX wieku Paul Walden zsyntezował azotan etoloamoniowy ([EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]) [4], a tym samym został uznany za odkrywcę tej grupy związków. Przełom nastąpił w roku 1992, kiedy Zaworotko i Wilkes przestawili metodę syntezy stabilnych w powietrzu i odpornych na wilgoć imidazoliowych cieczy jonowych. Od tego odkrycia nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania cieczami jonowymi jako potencjalnymi rozpuszczalnikami i aktywatorami w różnych typach reakcji [5]. Atrakcyjność cieczy jonowych wynika z faktu ich właściwości – duża ilość kombinacji anion-kation tworzących strukturę daje ogromne możliwości projektowania soli o różnych właściwościach, między innymi różnej mieszalności z rozpuszczalnikami organicznymi oraz wodą. Są to związki, które charakteryzuje niska prężność par, duża pojemność cieplna, szeroki zakres temperatury dla stanu ciekłego (od -40 do 200 °C). Poza tym są stabilne chemicznie, wykazują dużą odporność termiczną i są niepalne [2, 6].

Obecnie ciecze jonowe wykorzystuje się najczęściej jako rozpuszczalniki dla związków organicznych, nieorganicznych oraz metaloorganicznych [6, 9]. Jednak ciecze jonowe mogą być stosowane nie tylko jako rozpuszczalniki w reakcjach chemicznych, ale także jako elektrolity w bateriach, jako środki smarne, związki bakteriobójcze, nośniki leków, czy też środki do impregnacji drewna [2]. Istotną zaletą większości cieczy jonowych jest ich mała toksyczność, w porównywaniu do popularnych rozpuszczalników organicznych, takich jak metanol, aceton czy acetonitryl [6].

Ciecze jonowe zbudowane są z kationów organicznych oraz z anionów zarówno organicznych jak i nieorganicznych [10]. Najpowszechniejsze wśród kationów są: kation tetraalkiloamoniowy (1), trialkilosulfoniowy (2), tetralkilofosfoniowy (3), 1,3-dialkiloimidazoliowy (4), *N*-alkilopirydiniowy (5), *N*-alkiotiazoliniowy (6), *N,N*-dialkilotriazoliniowy (7), *N,N*-dialkilooksazoliniowy (8) (rys.1) [6].



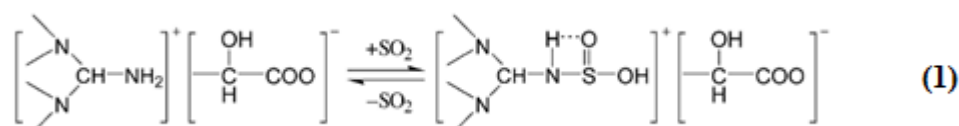
Rys. 1. Przykłady kationów cieczy jonowych [6]

Powszechnie stosowanymi anionami są: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> [6]. Dzięki

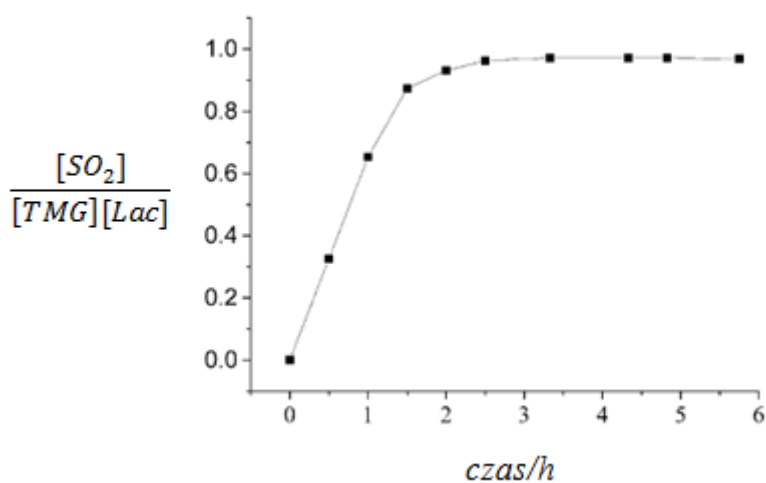
różnorodności zastosowanych jonów mamy możliwość kontroli ich właściwości fizykochemicznych, poprzez ich dobór wchodzących w skład cieczy jonowej. Właściwości fizyczne, m.in. gęstość, lepkość, mieszalność z wodą, napięcie powierzchniowe czy temperaturę topnienia, można regulować przede wszystkim poprzez zmianę kationu. Właściwości chemiczne, np. nukleofilowość czy kwasowość i zasadowość, zmienia się głównie przez wybór odpowiedniego rodzaju anionu [6].

### 2.1. Ciecze jonowe jako sorbenty SO<sub>2</sub>

Do tej pory odsiarczanie gazów spalinowych mokrą metodą wapniakową jest jedną z najbardziej popularnych metod ochrony środowiska przed emisją SO<sub>2</sub> [11]. Technologie wapniakowe zostały komercyjnie powszechnie przyjęte, jednak wymagają one dużej ilości wody i oczyszczania powstających ścieków, i przede wszystkim podczas procesu powstają duże ilości gipsu, który nie zawsze okazuje się produktem handlowym. W ostatnim czasie przedstawiono wyniki badań dotyczące funkcjonalizowanych cieczy jonowych. Na przykład 1 mol [TMG][Lac] (*ang.* 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate), może zaabsorbować 1 mol SO<sub>2</sub>. Procesowi absorpcji fizycznej towarzyszy reakcja (1) [12-14].

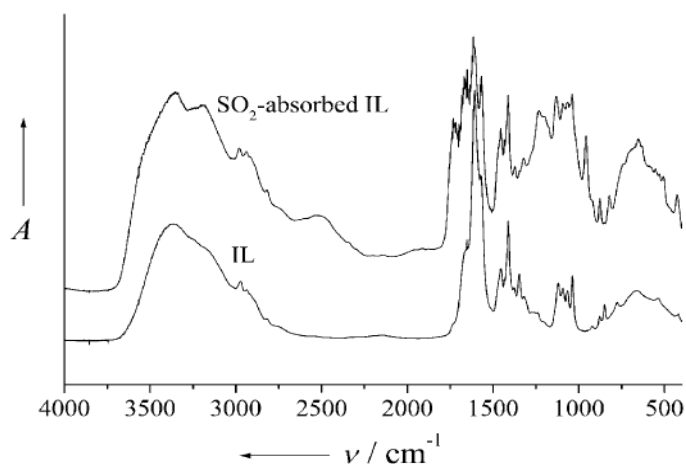


W reakcji (1) dwutlenek siarki reaguje z NH<sub>2</sub> pochodzącego z kationu cieczy jonowej, dodatkowo połączenie S=O tworzy prawdopodobnie wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe z atomem H pochodzącym od grupy NH, co potwierdza dodatkowo fakt absorpcji SO<sub>2</sub> przez ciecz jonową. Doświadczenie przeprowadzono z wykorzystaniem mieszaniny azotu i dwutlenku siarki, a stężenie SO<sub>2</sub> w mieszaninie wynosiło 8%. Reakcja przebiegała w temperaturze 40 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Ilość zaabsorbowanego SO<sub>2</sub> w czasie przedstawiono na rys. 3 [12].



Rys. 3. Stosunek molowy wchłaniania SO<sub>2</sub> przez [TMG][Lac] [12].

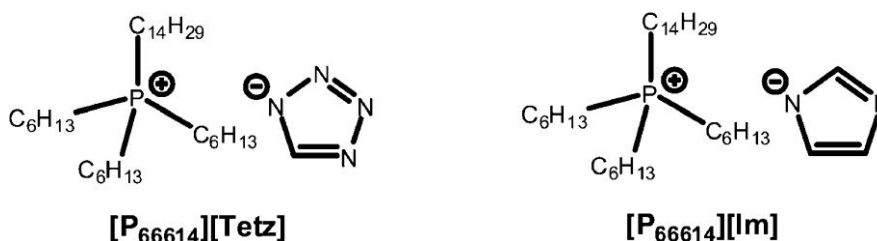
Na początku eksperymentu ilość zaabsorbowanego  $\text{SO}_2$  wzrastała liniowo z czasem, a równowaga została osiągnięta w ciągu około 3 godzin. Stosunek molowy  $\text{SO}_2$  do [TMG][Lac] wynosił wtedy 0,978:1. Na interakcję pomiędzy  $\text{SO}_2$  a [TMG][Lac] wskazuje np. widmo FTIR cieczy jonowej przed i po zaabsorbowaniu  $\text{SO}_2$  (rys. 4) [12].



Rys. 4. Widmo IR wolnego [TMG][Lac] oraz z zaabsorbowanym  $\text{SO}_2$ [12]

Proces absorpcji  $\text{SO}_2$  jest odwracalny. Desorpcja  $\text{SO}_2$  odbywa się poprzez obniżenie ciśnienia nad roztworem lub poprzez podwyższenie temperatury roztworu. Po desorpcji [TMG][Lac] może być ponownie wykorzystany do absorpcji  $\text{SO}_2$  [12,13].

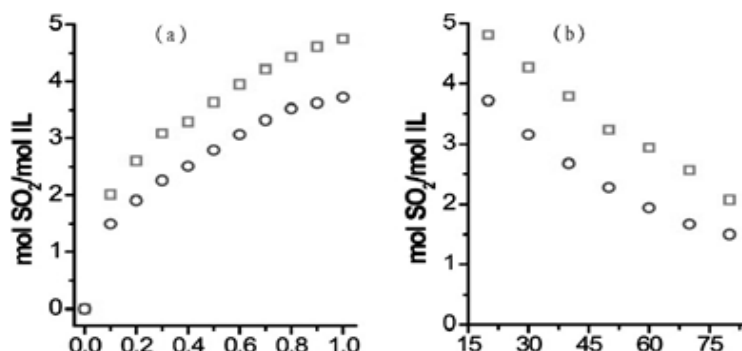
Kolejne zachęcające wyniki odwracalnej absorpcji  $\text{SO}_2$  przez ciecze jonowe [15,16] skłoniły grupy badawcze do dalszej pracy w celu zwiększenia ilości pochłanianego  $\text{SO}_2$ . Można to było osiągnąć jedynie przez zaprojektowanie takiej cieczy jonowej, która będzie posiadała więcej miejsc aktywnych skłonnych do przyłączania  $\text{SO}_2$ . W tym celu otrzymano nowe azolowe ciecze jonowe (rys. 5), które absorbują  $\text{SO}_2$  w stosunku 4,8 mola  $\text{SO}_2$  na 1 mol cieczy jonowej [17].



Rys. 5. Struktury azolowych cieczy jonowych [16,18]

Zbadano również jaki jest wpływ ciśnienia cząstkowego na jego absorpcję przez [P<sub>66614</sub>] [Tetz] i [P<sub>66614</sub>] [Im] (rys.6a). Stosunek molowy  $\text{SO}_2$  do IL zmienił się z 3,72 do 1,54 dla [P<sub>66614</sub>] [Tetz] i 4,80 do 2,07 dla [P<sub>66614</sub>] [Im] przy zmianie ciśnienia z 1,0 do 0,1 bar. Oczywiście, absorpcja  $\text{SO}_2$  jest dalej znacznie większa niż 1:1 nawet przy niskim ciśnieniu (rys. 6a). Wpływ temperatury na absorpcję  $\text{SO}_2$  przy ciśnieniu 1 bar (rys. 6b), pokazuje jak zmienia się ilość zaabsorbowanego  $\text{SO}_2$  wraz ze wzrostem temperatury. Na

przykład chłonność  $\text{SO}_2$  przez  $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$  stale spada od 3,72 do 1,50 mol  $\text{SO}_2$ /mol IL, kiedy temperatura wzrasta z 20 do 80 ° C.



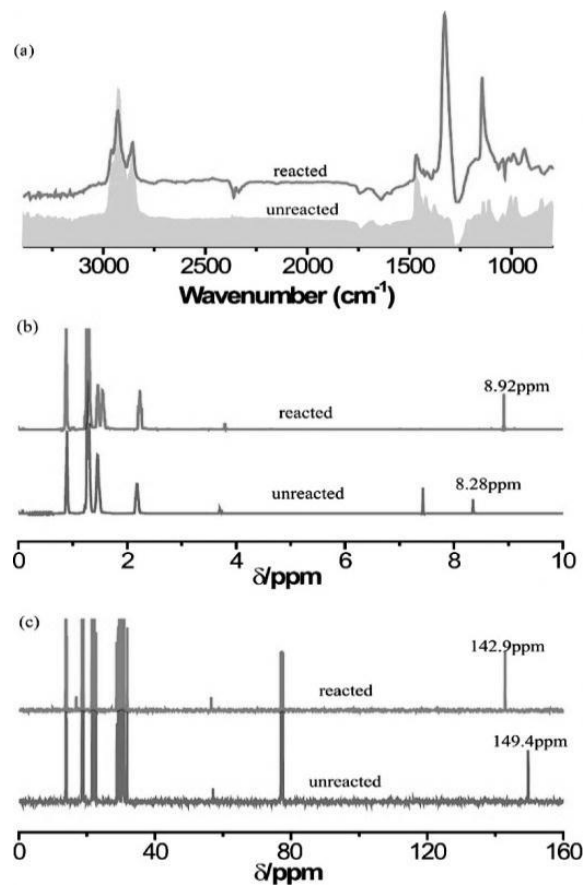
Rys. 6. Wpływ (a) ciśnienia i (b) temperatury na absorpcję  $\text{SO}_2$  w cieczach jonowych:  $[\text{P}_{66614}][\text{Im}]$  □ i  $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$  ○ [17]

Powyższe wskazuje, że zaabsorbowany  $\text{SO}_2$  może być łatwo zdesorbowany. Wpływ różnych składników gazów spalinowych na absorpcję  $\text{SO}_2$  był również badany (tabela 1) [17].

Tabela 1. Wpływ innych składników na absorpcję  $\text{SO}_2$  przez  $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$  w temperaturze 20 ° C [17]

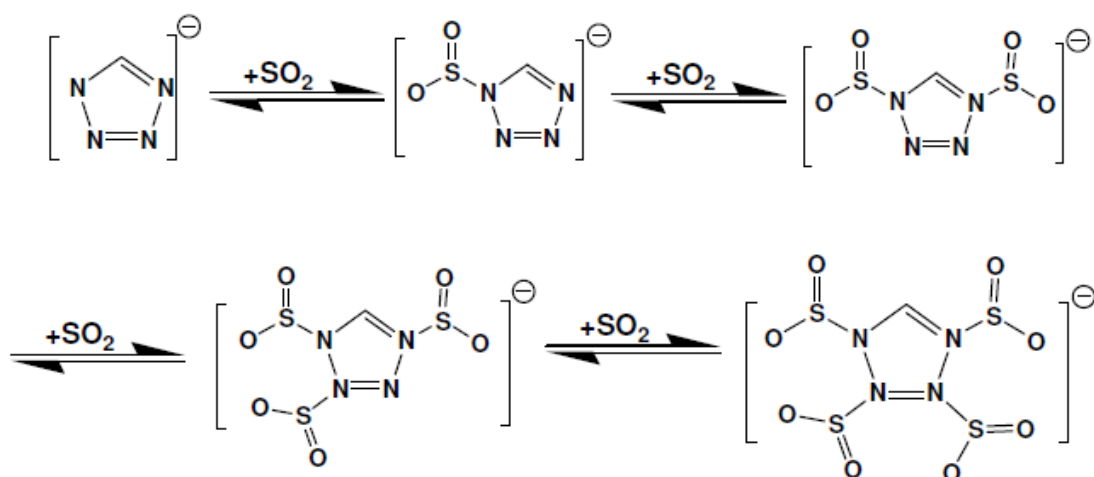
Gaz	mol/mol IL
$\text{SO}_2$ (suche)	3,72
$\text{SO}_2$ (mokre)	3,86
$\text{CO}_2$ (1 atm.)	0,08
90% $\text{SO}_2$ + 10% $\text{CO}_2$	3,72

Jak widać z tabeli 1 wpływ innych składników gazów spalinowych (np. woda i  $\text{CO}_2$ ) na absorpcję  $\text{SO}_2$  przez  $[\text{P}_{66614}][\text{Tetz}]$  jest niewielki. Wyniki eksperymentalne zostały potwierdzone badaniami fizykochemicznymi takimi jak FTIR oraz  $^1\text{H}$  NMR o  $^{13}\text{C}$  NMR (rys. 8) [17].



Rys. 8. Widma FT-IR oraz  $^1\text{H}$  NMR o  $^{13}\text{C}$  NMR przed i po reakcji z  $\text{SO}_2$  [17]

Na podstawie danych eksperymentalnych oraz badań fizykochemicznych, w pracy Wang, C. *et al.* [17] zaproponowano mechanizm absorpcji  $\text{SO}_2$  przedstawiony na rys. 9.



Rys. 9. Mechanizm absorpcji  $\text{SO}_2$  przez anion [Tetz] [17]

### 3. Podsumowanie

Usuwanie SO<sub>2</sub> z gazów odlotowych jest ciągle ważnym zagadnieniem zarówno technologicznym jak i chemicznym. Ciecze jonowe stanowią bardzo atrakcyjną grupę związków absorpcyjnych dla gazów takich jak SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. Zsyntezowanie dużej grupy cieczy jonowych o zróżnicowanej budowie pozwoliło na dokładniejsze zbadanie zależności pomiędzy ich budową, a aktywnością absorpcyjną. Wspólną cechą powyżej opisanych grup związków jest ich oddziaływanie z gazem na drodze absorpcji fizycznej oraz chemicznej. Podstawowym elementem decydującym o absorpcji jest rodzaj zastosowanego anionu cieczy jonowej, który dzięki obecności elektroujemnych atomów azotu ma zdolność do tworzenia wiązań z SO<sub>2</sub>. Badania prowadzone przez Wang, C. i in. wskazały dużą powtarzalność absorpcji w 28 cyklach procesu utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Tym samym osiągnięto niezwykle wysoką absorpcję SO<sub>2</sub>, przekraczającą 3,5 mola SO<sub>2</sub> na 1 mol IL. Przedstawione ciecze jonowe wykazują najwyższy potencjał dla absorpcji chemicznej SO<sub>2</sub> z przebadanych do tej pory, a SO<sub>2</sub> można łatwo zdesorbować. Metoda ta ma duży potencjał do osiągnięcia wysokiej wydajności, jak i odwracalności w usuwaniu gazów takich jak SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> przez ciecze jonowe. Ze względu na wysoką cenę cieczy jonowych absorpcja SO<sub>2</sub> tą metodą stanowi pewne ograniczenia, jednak w przyszłości może stanowić atrakcyjną alternatywę do obecnie istniejących metod.

*Dziękujemy GuokaiCui ,ShengDai,HaixiangGao, BuxingHan, Jun Huang , Tao Jiang, Liu Wu, XiaoyanLuo, Haoran Li, CongminWang, YingjieXu, WeizeZhiminza wyrażenie zgody na umieszczenie w tej pracy Ich rysunków.*

### Literatura

1. Anastas P.T., Zimmerman J.B.: Design Through the Twelve Principles of Green Engineering, Environ. Sci. Technol., 2003, Vol.37, 94A-101A
2. Krolikowska, M.: Tiocyjanianowe ciecze jonowe – właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne w układach dwuskładnikowych – rozprawa doktorska 2011.
3. Poland's National Inventory Report, National Centre for Emission Management (KOBiZE) 2011.
4. W. Paul, Ethylammonium nitrate Bull. Acad. Imper. Sci. 1914, 1800-1803.
5. J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, Vol.13, 965-967.
6. Ochędzan-Siodłak, W. Ionic Liquids in Olefins Oligomerisation and Polymerisation Wiad. Chem. 2010, Vol.63, 9-10.
7. Welton, T. Review Ionic liquids in catalysis Coord. Chem. Rev. 2004, Vol. 248, 2459–2477
8. Parvulescu, V.I. Hardacre Ionic Liquid as a Support of Organic and Inorganic Catalysts Ch. Chem. Rev. 2007, Vol.107, 2615–2665.
9. Chowdhury, S. Mohan, R.S., Scott, J.J, Reactivity of ionic liquids Tetrahedron, 2007, Vol.63, 2363-2366.
10. Olivier-Bourbigou, H., Magna, L. Ionic Liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. J. Mol. Catal. A, 2002, Vol.182, 419-437.
11. Ma, X., Kaneko, T., Tashimo, T., Yoshida, T., Kato, K., Chem. Inz. Sci. 2000, Vol. 49, 4643-46437.

12. Wu, W. Buxing Han, B. Gao, H. Liu, Z. Jiang, T. Huang J. Desulfurization of Flue Gas: SO<sub>2</sub> Absorption by an Ionic Liquid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, Vol.43, 2415–2417.
13. Yu, G. & Chen, X. SO<sub>2</sub> Capture by Guanidinium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* 2011, Vol.115, 3466-3477.
14. Hong, S. Y. Im, J. Palgunadi, J. Lee, S.D. Lee, J.S. Kim, H.S. Cheong, M. Jung, K.D. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO<sub>2</sub> absorbents. *Energy Environ. Sci.* 2011, Vol.4, 1802-1806.
15. Jin M. Hou Y. Wu W. Ren S, Tian, S. Xiao L. Lei Z. Solubilities and Thermodynamic Properties of SO<sub>2</sub> in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2011 Vol. 115, 6585-6591.
16. Ren, S., Hou, Y., Wu, W. & Jin, M. Oxidation of SO<sub>2</sub> Absorbed by an Ionic Liquid during Desulfurization of Simulated Flue Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, Vol. 50, 998-1002.
17. Wang, C. Cui, G. Luo, X. Xu, Y. Li, H. Dai, S. Highly Efficient and Reversible SO<sub>2</sub> Capture by Tunable Azole-Based Ionic Liquids through Multiple-Site Chemical Absorption. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Vol.133, 11916-11919.
18. Cui, G. Wang, C. Zheng, J. Guo, Y. Luo, X. Li, H. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture by dual functionalized ionic liquids through a combination of chemical and physical absorption. *Chem. Commun.* 2012, Vol. 48, 2633-2635.