



石油化工
Petrochemical Technology
ISSN 1000-8144, CN 11-2361/TQ

《石油化工》网络首发论文

题目： 离子液体（液/固/膜）体系吸收分离芳烃类化合物
作者： 应天彪，张瑞娜，刘华彦，崔国凯，卢晗锋
收稿日期： 2022-04-14
网络首发日期： 2022-10-28
引用格式： 应天彪，张瑞娜，刘华彦，崔国凯，卢晗锋. 离子液体（液/固/膜）体系吸收分离芳烃类化合物[J/OL]. 石油化工.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2361.TQ.20221028.0924.002.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

离子液体（液/固/膜）体系吸收分离 芳烃类化合物

应天彪，张瑞娜，刘华彦，崔国凯，卢晗锋

（浙江工业大学 化学工程学院，浙江 杭州 310014）

[摘要] 离子液体具有许多独特的物理化学性质，在捕获和分离 VOCs（挥发性有机化合物），尤其是苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物方面显示出明显的潜力。介绍了近年来离子液体（包括纯离子液体、离子液体杂化体系和离子液体膜）用于气态芳烃 VOCs 捕集和分离的研究进展，总结了离子液体捕集和分离芳香族 VOCs（如气相甲苯）的方法，讨论了离子液体与芳香族 VOCs 的相互作用，分析了材料结构、捕集温度、VOCs 浓度、流速等因素对分离性能的影响，为未来离子液体的设计和开发提供了参考。

[关键词] 离子液体；芳香性；挥发性有机化合物；吸收；吸附；分离

[文章编号] 1000-8144 (2022) 12-0000-00

[中图分类号] TQ028.3

[文献标志码] A

Ionic liquid (liquid/solid/membrane) system for absorption and separation of aromatic compounds

Ying Tianbiao, Zhang Ruina, Liu Huayan, Cui Guokai, Lu Hanfeng

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310014, China)

[Abstract] Ionic liquids (ILs) have many unique physical and chemical properties and show obvious potential in capturing and separating volatile organic compounds (VOCs), especially aromatic compounds such as benzene, toluene, xylene, etc. The research progress of ionic liquids (including pure ionic liquids, ionic liquid hybrid systems and ionic liquid membranes) for the capture and separation of gaseous aromatic VOCs in recent years was introduced. The methods of capturing and separating aromatic VOCs (such as gaseous toluene) by ionic liquids were summarized. The interaction between ionic liquids and aromatic VOCs was discussed. The effects of material structure, capture temperature, VOCs concentration, flow rate on the separation performance were analyzed so as to provide guidance for the design and development of ionic liquids in the future.

[Keywords] ionic liquid; aromatic; volatile organic compound; absorption; adsorption; separation

随着工业化进程的加快，大量排放的挥发性有机化合物（VOCs）不仅威胁人民生命健康、污染环境，而且损害国民经济的健康发展。因此 VOCs 的治理刻不容缓。当前去除气态 VOCs 的技术大致可以分为两类：即破坏法和回收法。破坏方法主要包括燃烧或者催化氧化^[1-5]、生物降解法^[6-8]和等离子体法^[9-11]等，而回收方法主要包括冷凝^[12-13]、吸收^[14-15]、吸附^[16-18]和膜分离^[19-20]等。由于操作简单、效率高、能耗低、无 CO₂ 排放，回收法被认为是很有前途的 VOCs 去除方法。VOCs 捕集和分离

[收稿日期] 2022-04-14；**[修改稿日期]** 2022-09-11。

[作者简介] 应天彪(1997-)，男，浙江省金华市人，硕士生，电话 0571-88813084，电邮 1072581366@qq.com。联系人：卢晗锋，电话 0571-88813084，电邮 luhf@zjut.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (22078294)；浙江省自然科学基金项目 (LZ21E080001, LGF20E080018)。

的关键因素之一是液体吸附剂或固体吸附剂的选择,它决定了分离效率。有机溶剂^[21]、表面活性剂^[22,23]和微乳液^[24]是一些主要的常规 VOCs 吸收剂。然而,这些吸收剂的再生过程往往伴随着二次污染。固体吸附剂,包括硅胶^[25]、活性炭^[26-27]、沸石^[28-30]和 MOFs^[31-32],由于它们的高表面积和孔隙率,已经显示出高的气态 VOCs 吸附容量;然而,这些固体吸附剂仍然存在一些缺点,例如差的防潮性和低的热稳定性等。此外,膜分离是一种节能的方法,但制备过程总是伴随着 VOCs 的释放。因此,应开发无二次污染的 VOCs 捕集和分离替代材料。

离子液体(ILs)是由有机阳离子和有机阴离子或无机阴离子组成的熔点低于 100 °C 的有机熔盐。作为一类新兴的液态功能材料,离子液体具有一些独特的物理化学性质,如高的热稳定性和化学稳定性、可忽略的蒸气压、不易燃性和优良的结构可设计性等^[33,34]。因此,离子液体和离子液体基材料作为溶剂或催化剂在许多领域^[35-37],如能源、环境、材料、资源、医学、化学和工程领域,受到了更多的关注。近年来,离子液体也作为传统有机溶剂的替代品出现在气体捕获和分离中。例如,离子液体已被用于有效地捕获无机气体,如 CO₂^[38-42]、SO₂^[43-47]、NH₃^[48-49]、NO_x^[50-51]、CO^[52-53]等。

目前离子液体已用于 VOCs 的捕获和分离,如苯、甲苯、二甲苯(BTX)^[54]、丙酮^[55]和其他挥发性有机气体^[56-58]。与有机溶剂吸收剂、传统吸附剂和膜相比,离子液体基材料在 VOCs 捕集和分离领域表现出优异的性能。Yu 等^[59]总结了近年来离子液体吸附剂在室内污染物脱除中的研究现状和进展,包括 NH₃、SO₂ 和 VOCs。Yan 等^[60]对用于 CO₂ 和 VOCs 分离的与膜分离结合的离子液体进行了综述。在 VOCs 中,苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯(BTEX)和其他芳香族化合物会在室温下快速蒸发;此外,这些芳香族 VOCs,尤其是 BTEX,是有毒物质,被美国环境保护局列为优先污染物。因此,迫切需要去除气态芳香族 VOCs,有必要对各种离子液体基材料捕获和分离芳香族 VOCs 进行系统和专门的研究。

本文综述了离子液体(包括纯离子液体、离子液体杂化体系和离子液体膜)用于气态芳烃 VOCs 捕集和分离的研究进展,总结了离子液体捕集和分离芳香族 VOCs 的方法,讨论了离子液体与芳香族 VOCs 的相互作用,分析了材料结构、捕集温度、VOCs 浓度、流速等因素对分离性能的影响。

1 单一离子液体对芳香族 VOCs 的吸收

由于离子液体具有独特的结构可设计性,其数目多达 10¹⁸ 种^[61],使得快速有效地确定用于高效吸收气态 VOCs 的合适离子液体相当困难。因此,借助模型对离子液体进行筛选并结合实验进行验证是行之有效的方法。

1.1 COSMO 模型预测

COSMO-RS 模型是由 Klamt 等^[62-63]研究出的一种通过量子化学来计算分子表面间相互作用的方法。COSMO-RS 能够有效预测离子液体的热力学性质,如溶解度、活度系数、相平衡等性质^[64-65]。该方法在 COSMO 的理论基础上,把流体看成是紧密压缩、理想屏蔽的分子体系,且所有分子表面紧密相连。COSMO-RS 所需的模型参数少,且参数并不完全依赖实验数据拟合得到,因此在缺少实验数据的情况下尤其适用。由于 COSMO-RS 模型的预测结果能够很好地再现或者符合实验数据,因此 COSMO-RS 为设计具有所需性质的离子液体提供了先进计算工具。

Bedia 等^[66]通过 COSMO-RS 模型分析溶质-溶剂相互作用,得到了甲苯在不同离子液体中的亨利常数。亨利常数越小,说明离子液体对气态甲苯的溶解性能越好,即具有更好的甲苯吸收效果。其次,长链咪唑鎓阳离子和四取代长链磷鎓或铵鎓阳离子似乎提高了离子液体吸收甲苯的能力。甲苯动态吸收实验结果也证明了含[Tf₂N]阴离子和长阳离子烷基侧链的咪唑鎓离子液体适合吸收甲苯。张文林等^[67]用 COSMO-SAC 模型结合动态吸收实验研究了多种咪唑鎓离子液体的气态甲苯吸收性能,实验测定结果与模型预测结果基本一致。上述研究结果充分说明了 COSMO-RS 模型以及 COSMO-SAC 模型可用于半定量和定性预测气态甲苯在离子液体中的溶解度,对设计应用于气态甲苯吸收分离的离子液体具有指导意义。

1.2 咪唑鎓离子液体吸收气态 VOCs

Couvert 等^[68]报道了利用顶空-气相色谱相结合的方式测量包括甲苯在内的多种 VOCs 在不同溶剂中的分配系数, 结果表明 VOCs 在两种咪唑鎓离子液体[C₄mim][PF₆]、[C₄mim][Tf₂N]中的分配系数(甲苯在气相中的浓度/甲苯在离子液体中的浓度)高于甲苯在其他溶剂中的分配系数。Alfredo-Santiago 等^[69]的研究也得到了相似的结论。

由于咪唑鎓离子液体在理论计算研究中被证明对甲苯具有较好的吸收性能, 因此引起了研究人员的极大兴趣。Wang 等^[70]用浊点法测定了液态甲苯在离子液体[C₄mim][Tf₂N]中的溶解度为 61.45%, 在后续的气态甲苯吸收实验中, 当甲苯初始浓度为 300×10^{-6} (w)、流量为 50 mL/min、吸收温度为 20 °C 时, 测得其对气态甲苯的初始吸收率为 98.3%, 饱和吸收容量为 135.49 mg/g。Ma 等^[71]和 Ma 等^[55]分别证明了离子液体[C₂mim][BF₄]和[C₄mim][PF₆]在吸收气态甲苯方面的良好性能, 而且离子液体能够通过加热方式对 VOCs 进行解吸再生并且仍能够保持原有的吸收性能。除此之外, 离子液体吸收气态甲苯前后的核磁、红外表征图谱均未有明显改变, 证明了离子液体对气态甲苯的吸收为物理吸收^[55,72]。

为了研究阴阳离子结构与离子液体对甲苯吸收性能的影响, 张文林等^[67]计算得到 [C₂mim]⁺、[C₄mim]⁺、[C₆mim]⁺与甲苯的相互作用能分别为-327.125 kJ/mol、-409.138 kJ/mol 和 -492.698 kJ/mol, 随着阳离子侧链烷基链长度的增加, 阳离子与甲苯的相互作用能增加, 进而增强了离子液体与甲苯的相互作用, 使离子液体对气态甲苯的吸收量增加。此后采用离子液体[C₁₂mim][Tf₂N]进行气态甲苯的吸收实验, 测得该离子液体对气态甲苯的初始脱除率为 96.2%, 饱和吸收容量为 69 mg/g。此外, 当阴离子含有烷基链时(如[MeSO₄]、[EtSO₄]、[BuSO₄]、[OcSO₄]等阴离子), 离子液体对甲苯的吸收性能随着阴离子烷基侧链长度的增加而提高^[51]。

阴离子种类也会影响离子液体对 BTX 的吸收性能。Ramos 等^[73]探究了咪唑鎓离子液体不同长度烷基侧链、不同阴离子种类对离子液体吸收气态甲苯的吸收性能影响, 咪唑鎓阳离子与甲苯的亲性和排序为: [C₆mim]⁺ > [C₄mim]⁺ > [C₂mim]⁺。此外, 当阳离子为[C₂mim]⁺时, 阴离子对甲苯吸收性能排序如下: [CH₃COO]⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ ~ [I]⁻ > [HSO₄]⁻。最近, Chan 等^[74]对比了相同阳离子[C₄mim]时不同阴离子的离子液体组合对甲苯的吸收性能, 其中[Tf₂N]对甲苯的吸收量最高, 其次是[CF₃SO₃], 再次是[PF₆]、[ClO₄]、[NO₃]和[TA], [BF₄]和[CH₃SO₃]对甲苯的吸收量最低。

除此之外, [Tf₂N]阴离子也被证明具有较好的甲苯亲和性^[66,68-69], 原因是其与 C₂-H 咪唑氢键的强度最弱, 而阴阳离子间较弱的相互作用力更利于其与甲苯分子之间的相互作用, 提高对气态甲苯的吸收性能。为了增强咪唑鎓离子液体对气态甲苯的吸收性能, Yu 等^[75]设计并合成了两种引入了 π 电子供体的功能化咪唑鎓离子液体[PhCH₂mim][Tf₂N]和[Amim][Tf₂N], 与传统咪唑鎓离子液体[C₂mim][Tf₂N]相比较, [PhCH₂mim][Tf₂N]对气态甲苯的脱除率为 99.992%, 为了分析其机理, Yu 等^[75]通过量子化学和分子动力学计算模拟, 证明了咪唑鎓阳离子与气态甲苯之间的相互作用主要由静电相互作用、范德华相互作用及 C-H $\cdots\pi$ 相互作用共同决定, 如图 1 所示。由图 1 可以看出, 常规咪唑鎓离子液体中, 主要为甲苯苯环上的 π 电子与咪唑环的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用以及咪唑环上 H5 与甲苯的苯环之间形成的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用力。在阳离子中引入 π 电子后, 首先引入的 π 电子与甲苯苯环之间有一个额外的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用力, 其次作为不饱和双键的引入, 使引入了 π 电子的阳离子相较于原来的阳离子与甲苯苯环之间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用力增强。除此之外, 引入额外的基团, 增加了阳离子的体积, 离子液体阴阳离子之间的库仑作用力减弱, 空间体积变大, 因此能够容纳更多甲苯分子, 也增强了对气态甲苯的吸收。

1.3 其他鎓盐离子液体吸收气态 VOCs

尽管咪唑鎓离子液体由于其对气态甲苯较优的吸收性能已被广泛应用, 研究表明季磷鎓、吡咯鎓、吡啶鎓等离子液体也对气态甲苯具有良好的吸收性能。

季磷鎓离子液体指的是离子液体的阳离子是四烷基磷^[76-78], 主要用于 CO₂^[79]或 SO₂^[80]的吸收。研究人员用氢键与 C-H $\cdots\pi$ 键^[81]来解释离子液体吸收 VOCs 的机理, 尤其是芳烃的吸收。为了进一步研究季磷鎓离子液体对芳烃的吸收机理, Tan 等^[82]利用密度泛函理论(DFT)优化了多种季磷鎓离子液体的分子结构, 得到其与甲苯分子的相互作用主要是氢键、C-H $\cdots\pi$ 键相互作用和静电引力。Tan 等^[83]

的实验结果表明, [P₈₈₈₃][BF₄]和[P₄₄₄₃][BF₄]对甲苯的静态吸附量分别为 2 840 mg/g 和 685 mg/g, 证明了当阳离子骨架具有长烷基侧链时, 能够增大对甲苯的吸收能力。

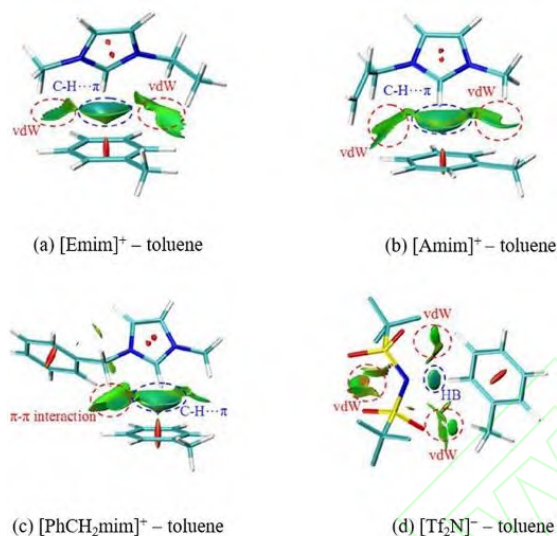


图 1 通过波函数计算获得的 RDG 分析的彩色填充等值面图^[75]

Fig.1 Color-filled isosurface maps of RDG analyses obtained by the wave-function calculation^[75].

此外, Zhang 等^[84]研究了咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯鎓离子液体对甲苯的溶解性能。他们发现, 吡咯烷鎓阳离子的离子液体比吡啶鎓和咪唑鎓阳离子的离子液体对甲苯有更好的溶解性, 这是由于吡咯烷鎓阳离子的极性较弱, 吡咯烷鎓离子液体与甲苯的相互作用较强。尽管如此, 由于咪唑鎓、吡啶鎓和吡咯烷鎓离子液体的芳香性, 它们可以与芳香 VOCs 形成 π - π 堆积, 从而增强与芳香 VOCs 的相互作用。各种单一离子液体对气态甲苯的吸收性能比较 (动态吸收或静态吸收) 见表 1。

表 1 单一离子液体对甲苯吸收性能的比较

Table 1 Comparison of toluene absorption performance of neat ionic liquids

Ionic liquid	Method	Temperature/K	Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	Concentration/ (mg·m ⁻³)	Removal rate/%	Absorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Ref.
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Dynamic	293.2	50	1 234	98.3	135.49	[70]
[C ₄ mim][BF ₄]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		26	[67]
[C ₄ mim][EtSO ₄]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		31	[67]
[C ₄ mim][MeSO ₄]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		39	[67]
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		45	[67]
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		53	[67]
[C ₁₂ mim][Tf ₂ N]	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		69	[67]
[C ₂ mim][BF ₄]	Dynamic	303.2	100	12 000		4.5	[71]
[P ₄₄₄₃][BF ₄]	Static	298.2				685	[83]
[P ₈₈₈₃][BF ₄]	Static	298.2				2 840	[83]
[P ₈₈₈₃][Tf ₂ N]	Static	298.2				2 059	[83]
[C ₁₂ mim][Tf ₂ N]	Static	303.2	400	15 000	94	72	[85]

2 离子液体杂化体系对芳香族 VOCs 的吸收

为了解决单一离子液体存在的传质差问题, 研究人员开发了离子液体杂化体系对气态甲苯进行吸收。离子液体杂化体系包括两种: 单一离子液体与溶剂配置成混合溶液吸收剂和离子液体负载于固体材料制得固载吸附剂, 其中, 离子液体混合溶液又包括离子液体复配溶液和低共熔离子液体混合溶液。

2.1 离子液体复配溶液吸收气态 VOCs

Uczak 等^[86]研究了芳香烃 BTX 在各种 1-烷基-3-甲基咪唑鎓氯化物的水性混合物中的溶解情况。结果表明, 由于咪唑鎓阳离子和芳香环之间额外的 $\pi-\pi$ 相互作用, 离子液体对 BTX 芳烃的摩尔溶解度高于相应的相似链长的典型离子表面活性剂。随着离子液体链长的延长, 胶束内 BTX 分子的数量增加, 导致 BTX 芳烃的溶解度增加。张乐等^[87]选择了三种咪唑鎓离子液体 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NO}_3]$ 、 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ 与水复配形成的离子液体水溶液, 实验表明离子液体水溶液对气态甲苯的饱和吸收量与离子液体浓度 (0.01% (w) ~5% (w))、气态甲苯浓度呈正相关, 与进气气速呈负相关。除此之外, 5% (w) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ 的水溶液对甲苯的初始吸收率为 98%, 饱和吸收量为 53.39 mg/g, 但脱除时间长达 128 min。张文林等^[85]采用 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 与水形成的复配吸收剂吸收甲苯和丙酮混合废气, 研究了进气浓度、进气流量、搅拌速率、吸收温度等因素对吸收率的影响, 在甲苯、丙酮进气质量浓度分别为 15 000 mg/m³ 和 7 500 mg/m³、进气流量 0.024 m³/h、搅拌速率 1 600 r/min、吸收温度 303.15 K 的实验条件下, 10% (w) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的复配吸收剂对甲苯和丙酮的初始吸收率分别为 94% 和 95%。

Zhang 等^[88]分别制备了由 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 PEG200 组成的复合吸收剂, 并研究了这六种 IL-PEG200 吸收剂对二氯甲烷 (DCM) 和苯等 VOCs 的吸收性能。实验结果表明 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ -PEG200 复合吸附剂前 5 min 对二氯甲烷的吸收率为 85.46%, 对苯的吸收率为 87.15%。理论计算结果表明, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ 与二氯甲烷的相互作用强于 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ 与苯的相互作用。此外, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ -DCM 和 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ -苯之间可以形成强氢键。上述研究说明了离子液体-水复配溶液可以用来高效脱除气态甲苯。

2.2 低共熔离子液体溶液吸收气态 VOCs

由氢键受体 (HBA) 和氢键供体 (HBD) 组成的低共熔离子液体溶液作为一种离子液体, 与离子液体有一些共同的优点, 即蒸汽压低、功能可设计、稳定、易于再生等, 此外低共熔离子液体更容易制备、成本更低、更环保, 因此也被用于气体吸收分离领域^[89]。Leila 等^[90]测试了多种低共熔离子液体对气态甲苯的吸收性能后发现, 甲苯在摩尔比 1:2 的四丁基溴化铵-癸酸低共熔离子液体中的气液分配系数与其在咪唑鎓离子液体中以及硅油中的气液分配系数处于同一数量级, 且随温度升高溶解度几乎不变。Song 等^[72]制备了摩尔比 1:3 的四乙基氯化铵-油酸低共熔离子液体, 在 298.2 K、甲苯入口浓度为 600×10^{-6} (w)、流量为 200 mL/min 时, 连续鼓泡吸收 10 min 的气态甲苯脱除率为 99.7%; 在静态实验中, 当气态甲苯分压为 3.1 kPa 时, 其溶解度为 1.343 1 mol/L, 此时对应的静态吸收量为 136 mg/g。证明甲苯在四乙基氯化铵-油酸低共熔离子液体中的溶解度与咪唑鎓离子液体相当^[70]。此外, Supek 等^[91]发现与其他离子液体、有机溶剂和水相比, 基于 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ 的 DESs 低共熔离子液体溶液, 如 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /尿素/TEG (摩尔比为 1:2:2)、 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /尿素 (摩尔比为 1:2) 和 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /DEG (摩尔比为 1:2) 对气态苯、乙苯、甲苯和二甲苯 (BTEX) 具有更好的吸收能力。结果表明, 基于二醇的 DES 具有更高的甲苯吸收能力。

综上所述, 由于离子液体的合成复杂且价格昂贵, 研究者将离子液体与水或其他溶剂形成复配体系, 研究并证实了其对甲苯的吸收性能。尽管该复配体系比单一离子液体的甲苯吸收性能有所降低, 但极大地降低了成本, 为实现工业应用提供了可能。同单一离子液体吸收气态甲苯相似, 离子液体复配体系吸收甲苯的性能随着阳离子的烷基侧链长度的增加而提高^[72]。基于离子液体的混合溶液对气态甲苯的吸收性能比较 (动态吸收或静态吸收) 见表 2。

表 2 基于离子液体的混合溶液对甲苯吸收性能的比较

Table 2 Comparison of toluene absorption performance of mixed solutions based on ionic liquids

Ionic liquid	Method	Temperature/K	Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	Concentration/ (mg·m ⁻³)	Removal rate/%	Absorption capacity	Ref.
H ₂ O	Dynamic	303.2	400	15 000		10 ^{a)}	[85]
[C ₁₂ mim][Tf ₂ N] (10% (w) aq.)	Dynamic	303.2	400	15 000		17 ^{a)}	[85]
[C ₁₂ mim][DCA](5% (w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	98	53.98 ^{b)}	[87]
[C ₁₂ mim][Cl](5% (w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	92	33.60 ^{b)}	[87]
[C ₁₂ mim][NO ₃](5% (w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	92	37.01 ^{b)}	[87]
TEACl-OA(1:3)	Dynamic	298	200	2 468	99.7		[72]
TEACl-OA(1:3) ^b	Static	298				136 ^{a)}	[72]

a) mg/g.

b) mg/L.

2.3 离子液体固载吸收剂对气态 VOCs 的吸收

研究人员将离子液体与固体材料相结合，制备得到离子液体固载吸收剂用于高效吸收气态 VOCs。离子液体固载吸收剂对气态 VOCs 的吸收性能测定方法与离子液体对气态 VOCs 吸收性能测定方法相似。通过多孔材料上加载离子液体对其进行改性得到固载离子液体，在减少离子液体使用的同时，可以降低离子液体自身的相互作用，提高离子液体与 VOCs 分子的相互作用，不仅有效地解决了离子液体粘度高、传质能力差的问题，而且扩大了离子液体与气体污染物的接触面积，提高了传质性能。

Faghihi-Zarandi 等^[92]将季磷鎓离子液体、吡啶鎓离子液体、咪唑鎓离子液体固载于硼镁玻璃球，实验结果表明[Ph₃P—(CH₂)₂—SO₃H][TOS] 季磷鎓离子液体固载吸收剂对气态甲苯的脱除率为 99%，吸附容量为 218.4 mg/g（见图 2）。

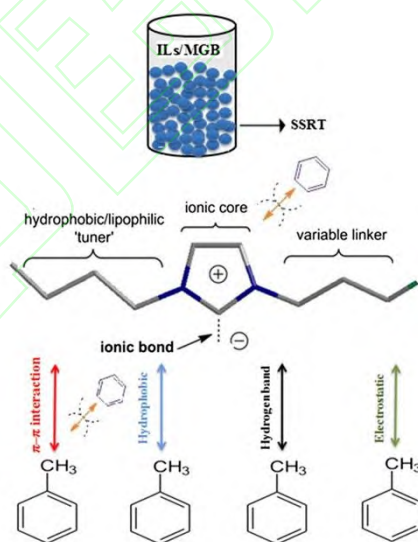


图 2 不同离子液体/微玻璃球对空气中甲苯的去除机理^[92]

Fig.2 The mechanism of toluene removal from air based on different ILs/MGBs^[92].

ILs: Ionic liquids; MGB: Microglass ball; SSRT: Stainless steel round tube.

王新豪等^[93]以活性炭为载体，将不同季磷鎓离子液体和咪唑鎓离子液体通过浸渍法得到多种离子液体固载吸收剂，研究了固载吸收剂对甲苯和二甲苯的吸收性能。静态吸收实验结果和吸附动力学研究结果均表明 [P₈₈₈₃][Tf₂N]浸渍改性活性炭对气态甲苯具有较高的吸附性能，吸附容量为 782 mg/g。

此外, [P₈₈₈₃][BF₄]浸渍改性活性炭显现出了与二甲苯的高亲和性。对二甲苯三种异构体吸附量的排序为邻二甲苯>间二甲苯>对二甲苯(见图3),这一结果的差异主要是因为三种异构体的分子体积不同。

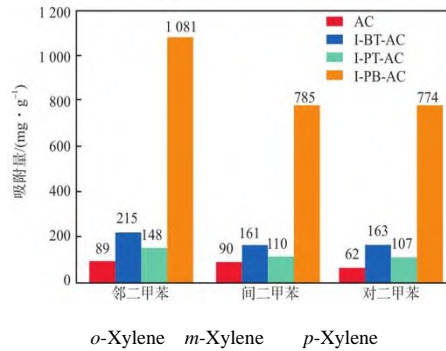


图3 不同样品对三种二甲苯异构体的静态吸附量^[93]

Fig.3 Static adsorption capacity of three xylene isomers by different samples^[93].

AC: Activated carbon; I-BT-AC: [C₄mim][Tf₂N] Impregnated modified AC; I-PT-AC: [P₈₈₈₃][Tf₂N] Impregnated modified AC; I-PB-AC: [P₈₈₈₃][BF₄] Impregnated modified AC.

综上所述, 离子液体固载吸附剂能够减少离子液体的使用, 此外, 固载化吸附剂同时具备离子液体对 BTX 的吸收活性位点以及吸附剂的多孔结构, 增强了对 BTX 的吸收性能, 为离子液体作为吸附剂净化废气提供了新方法。

3 离子液体膜对芳香 VOCs 的分离

膜分离是近年来研究最广泛、发展最快的分离技术之一。与传统分离方法如蒸馏、精馏等相比, 膜分离具有能耗低、占地面积小和易于操作等优点。膜分离技术和离子液体技术相结合获得的离子液体分离膜具有高稳定性、高渗透性和高选择性等优点, 此外, 离子液体膜所使用的活性相离子液体量较少, 极大地方便了离子液体的回收和重复利用^[94,95], 在 VOCs 的分离中展现出了良好的分离性能。离子液体膜可分为支撑离子液体膜 (SILMs) 和准固化离子液体膜 (QSILMs)。

3.1 支撑离子液体膜

支撑离子液体膜(SILMs)是一种非分散型液体膜, 其中离子液体通过毛细作用力以浸渍的方式固定在支撑材料的孔隙中, 支撑材料包括聚合物膜和无机膜^[96]。

Yan 等^[97]将[C₄mim][Tf₂N]与多通道管状陶瓷膜结合, 从气流中吸收甲苯, 如图4所示。结果表明该膜对气态甲苯具有较好的吸收性能, 饱和吸收容量为 224.74 mg/g, 这与 Bedia 等^[66]的实验结果相近。此外, 陶瓷膜可以防止离子液体泄漏并保护离子液体免受气相中固体杂质的影响, 提高了离子液体的可重用性。

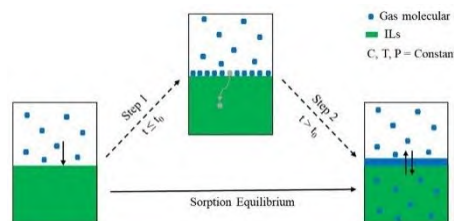


图4 离子液体膜气体吸附的两步吸附机制^[97]

Fig.4 Two steps sorption mechanisms for gas sorption by ionic liquid membrane^[97].

Wang 等^[98]将离子液体[C₄mim][BF₆]与聚偏氟乙烯(PVDF)膜相结合形成 SILM。实验结果表明, 在 40 °C 时其对甲苯/环己烷的选择性可达到 15~25, 且能保持稳定 550 h。Hirota 等^[99]用浸渍法制备了 [C₄mim][TfO]-PVDF 复合膜。该膜同时脱除了三元体系中的芳烃和环烷烃, 对苯/H₂ 和环己烷/H₂ 的分

离因子分别为 7 500 和 300。Abraham 等^[100]提出用 1-苄基-3-甲基咪唑氯化物([Bzmim][Cl])修饰多壁碳纳米管基丁苯橡胶复合膜，用于选择性分离甲醇和甲苯的共沸混合物。该膜表现出优异的分性能，最高分离因子为 128.4，是丁苯橡胶(SBR)对照膜的 1.6 倍（见图 5）。

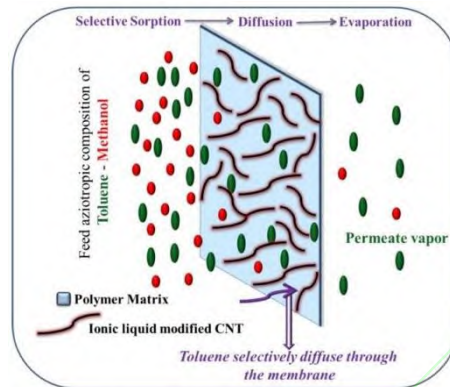


图 5 多壁碳纳米管网络结构渗透分离液体混合物的机理示意图^[100]

Fig.5 Schematic diagram of the mechanism of pervaporation separation of liquid mixtures through MWCNT network structure^[100].

Iwona 等^[101]使用不同的咪唑鎓基离子液体和聚丙烯膜制备 SILMs，其在甲苯/N₂ 混合物的分离中表现出优异的分性能，渗透值在 900~2 000 bar 的范围内。在 288 K 时，[C₂mim][TfO]对甲苯/N₂ 的选择性高达 341。实验发现，离子液体对甲苯/N₂ 的渗透值随着温度的升高而线性增加，但选择性随着温度的升高而降低。随着温度升高，离子液体的粘度降低，这导致扩散增加。对于[Tf₂N]基离子液体，离子液体对甲苯/N₂ 的选择性随着咪唑基侧链长度的增加而增加，渗透值也随之增加，表明分离受溶解度控制；基于[TfO]的离子液体则相反。结果表明，基于[TfO]的离子液体由于其较高的选择性而更适用于甲苯的去除。

基于吡啶的离子液体对芳香化合物具有更高的亲和力。同时，基于吡啶鎓的离子液体比基于咪唑鎓的离子液体略微溶胀，这可以使膜中离子液体的量最小化。Iwona 等^[102]使用不同的基于吡啶鎓和吡咯烷鎓的离子液体支撑的膜从甲苯/N₂ 混合气体中分离甲苯，其显示出对甲苯的高渗透性（渗透值为 637~2 034 bar），并具有令人满意的分离选择性。实验结果表明具有较长烷基侧链的离子液体对甲苯分离的选择性较高。此外，Iwona 等^[103]使用不同的铵离子液体来制备 SILMs，并证明了其从甲苯/N₂ 流中分离甲苯的潜力，甲苯/N₂ 分离的选择性为 29~120，该选择性明显低于使用咪唑鎓离子液体时的数值^[101]。

3.2 准固化离子液体膜

虽然用离子液体代替挥发性有机溶剂解决了支撑液膜(SLMs)由于蒸发造成溶剂损失的不稳定性，但是在一定的跨膜压差下，SILMs 仍然存在稳定性差的问题。当跨膜压差超过 200 kPa 时，由于弱毛细管力而保留在多孔支撑膜中的离子液体容易从支撑膜中泄漏，并导致离子液体支撑膜的分性能显著降低^[104]。因此，有必要开发一种稳定的离子液体膜。含有离子液体的聚合物网络组成的离子液体凝胶膜，由于其优异的物化性质^[97,105]，在气体分离领域受到了广泛的关注。离子液体凝胶膜聚合物网络像海绵一样，可以将离子液体固定在 10~100 nm 的孔中^[106]。目前已经开发了各种用于气体分离的高稳定性离子凝胶膜^[104]。

Friess 等^[107]制备了聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)(P(VDF-HFP))中包含 20% (w) ~80% (w) [C₂mim][Tf₂N]的聚合物凝胶膜，其甲苯/N₂ 选择性达到 194。进一步的研究结果表明这些膜适用于烷烃和芳烃的分离。Ranjbaran 等^[108]制备了一种由大量离子液体和无机/有机复合双网络构成的韧性凝胶膜(无机/有机 DN 离子凝胶膜)。实验结果表明，含 80% (w) 的[C₄mim][Tf₂N]的 DN 离子凝胶膜显示出比支撑离子液体膜更高的甲苯蒸汽渗透值(大于 30 000 bar)和甲苯蒸汽/N₂ 选择性(690)。此外，由于 DN 离子凝胶膜优异的机械强度和离子液体保持性能，使其在加压条件下保持了高的甲苯蒸汽渗透性

和良好的甲苯/N₂选择性。由于甲苯蒸汽渗透的速率决定步骤是溶解的甲苯蒸汽在凝胶膜上的扩散，所以较薄的 DN 离子凝胶膜可以获得较高的甲苯蒸汽渗透值。

Tu 等^[109]制备了一系列具有不同 ILs 和 P(VDF-HFP)的离子液体凝胶膜，其中由 15% (w) P(VDF-HFP)和 45% (w) [Amim][Tf₂N]组成的离子液体凝胶膜在 25 °C 下显示出对甲苯的最佳通量 (120 g / (m² · h))，分离因子为 11.3。实验结果表明，在低芳烃浓度下，甲苯的分离系数高于 20。膜在连续工作 30 h 后仍保持良好的稳定性，通量保持在相同水平。离子液体凝胶膜的分离性能主要取决于凝胶中离子液体的含量，但增加离子液体的量会降低整个凝胶膜的机械强度，因此，有必要在机械强度和溶质扩散性之间取得平衡，以获得更好的离子液体凝胶膜性能。

4 离子液体吸收气态 VOCs 的影响因素

离子液体对气态 VOCs 吸收性能的影响因素包括内在因素和外在因素，内在因素为离子液体的阴阳离子结构，外在因素主要包括吸收温度、气态 VOCs 浓度、气体流速、吸收剂形态等。较低的吸收温度、较大的进气浓度、一定范围内较大的流速都能增强离子液体及基于离子液体的液体吸收剂和固体吸收剂对气态 VOCs 的吸收性能。

4.1 离子液体吸收剂结构对气态 VOCs 吸收性能的影响

离子液体的阴阳离子结构是影响离子液体吸收气态 VOCs 的主要影响因素。由于离子液体数量多达 10¹⁸ 种，因此调控阴阳离子的结构使得离子液体对气态 VOCs 具有良好的吸收性能是关键。芳香 VOCs 与离子液体之间最主要的相互作用是 $\pi \cdots \pi$ 共轭和氢键^[92,110]，其中 $\pi \cdots \pi$ 共轭包括 $\pi \cdots \pi$ 相互作用和 C-H $\cdots \pi$ 相互作用。研究表明，咪唑鎓、吡啶鎓等具有芳香环的阳离子可以与甲苯的苯环形成 $\pi \cdots \pi$ 相互作用和 C-H $\cdots \pi$ 相互作用^[82]，含氟阴离子可以与甲苯的 C-H 形成 C-H \cdots F 氢键^[83]。研究表明，在选择阴离子时，高度卤化、高度疏水的阴离子（如 [C₆F₁₈P]⁻、[Tf₂N]⁻、[FeCl₄]⁻ 等）^[66-67]更利于离子液体对气态甲苯的吸收。研究表明离子液体阳离子种类对甲苯吸收性能的影响相对于烷基侧链长度对甲苯吸收性能的影响较弱^[74]。具有烷基侧链的阳离子可以与甲苯形成 C-H $\cdots \pi$ 相互作用，增强离子液体对气态甲苯的吸收性能，且随着烷基侧链的长度增加，吸收性能提高。此外，当阴离子中含有烷基链时，随着烷基链长度的增加，离子液体对甲苯的吸收性能也随之提高^[111]。这为设计调控离子液体结构用于吸收分离芳香 VOCs 提供了可供借鉴的思路。

离子液体的阴离子结构或者阳离子结构对于气态甲苯吸收的影响并不是绝对的，阴离子与阳离子之间会互相影响并决定离子液体的特性^[69,111]。例如，当咪唑鎓阳离子存在烷基侧链时，阴离子选用 [Tf₂N]⁻ 有利于提高离子液体的甲苯亲和性，然而选用 [PF₆]⁻ 则恰恰相反；当咪唑鎓阳离子烷基链中含有吸电子基如氰基时，[Tf₂N]⁻ 的存在反而降低了离子液体与甲苯的亲和性。

4.2 影响气态甲苯吸收性能的外在因素

4.2.1 温度的影响

温度是影响离子液体吸收气态甲苯性能的一个重要因素。Ma 等^[71]发现 [C₂mim][BF₄] 离子液体对气态甲苯的吸收率随温度的升高而降低，且吸收量从 30 °C 时的 4.5 mg/g 降低至 90 °C 时的 0.004 5 mg/g。张文林等^[67]研究表明 [C₄mim][BF₄] 离子液体随着温度从 303.15 K 升高至 343.15 K，气态甲苯的吸收量从 26 mg/g 下降至 1.4 mg/g，表明离子液体对气态甲苯的吸收量随着温度的升高而降低。

4.2.2 进气浓度的影响

甲苯进气浓度也是影响离子液体对气态甲苯吸收性能的重要因素，进气浓度越大，气态甲苯和离子液体的传质效果越好，离子液体对气态甲苯的饱和吸收容量也越大。张乐等^[87]在进气浓度对吸收效果影响的实验中发现，随着甲苯的进气浓度从 600 mg/m³ 增加至 2 800 mg/m³，5% (w) [C₁₂mim][DCA] 离子液体水溶液对甲苯的饱和吸收量由 43.98 mg/L 增至 66.62 mg/L，提高了 52%。

4.2.3 流速的影响

流速也是影响离子液体吸收气态甲苯性能的因素。在一定范围内，随着进气流速的增大，气态甲苯与离子液体的接触时间变短，导致在相同时间内离子液体对气态甲苯的脱除率和吸收容量降低^[67,87]。

4.2.4 吸收剂形态的影响

吸收剂形态（例如离子液体溶液、固载离子液体、薄层离子液体等）也会影响离子液体对气态甲苯的吸收速率。Ramos 等^[73]研究了体相离子液体与薄层离子液体在相同条件下的气态甲苯吸收性能，结果表明，体相的[C₄mim][CH₃COO]和薄层的[C₄mim][CH₃COO]对气态甲苯的饱和吸附量一致，但薄层离子液体的吸收速率比前者快了 2~3 个数量级，如图 6 所示。

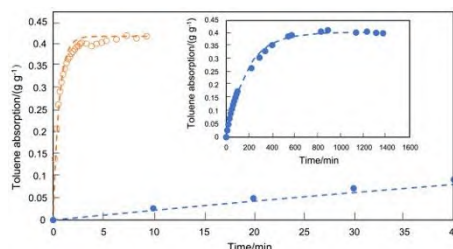


图 6 离子液体[C₄mim][CH₃COO]在体相状态（实心点）和薄层状态（空心点）下对甲苯的吸收曲线^[73]

Fig.6 Plots of toluene absorption in bulk(solid point) and thin layer(hollow point) of ionic liquid [C₄mim][CH₃COO]^[73].

Reaction conditions: 298 K, 101.3 kPa, flow rate 30 mL/min, toluene vapor in synthetic air 34 000×10⁻⁶ (w) .

5 结语

离子液体具有独特的物理化学性质，包括良好的热力学和化学稳定性、对有机或无机物的高溶解度、可忽略的蒸气压、不易燃性、优良的结构可设计性等，在吸收分离芳香族 VOCs 中显示出良好的应用前景。未来可从以下几方面开展研究工作：

1) 由于离子液体数量多达 10¹⁸ 种，根据离子液体与芳香族 VOCs 之间的相互作用设计新型离子液体的结构至关重要。基于目前的研究成果，芳香族 VOCs 和离子液体之间的相互作用主要为 $\pi \cdots \pi$ 相互作用、C-H $\cdots \pi$ 相互作用和氢键。因此选择长烷基侧链的阳离子和高度卤化的阴离子，是设计用于高效吸收芳香族 VOCs 离子液体的一般思路。

2) 由于离子液体的制备成本较高，因此开发新型的理论计算模型以准确预测所设计离子液体的气态 VOCs 吸收性能非常关键。目前用于研究 VOCs 与离子液体之间相互作用及其溶解度预测的模型主要有 COSMO-RS 模型和 COSMO-SAC 模型，应在此基础上进一步提高模型的准确性、通用性，以便更好地指导离子液体的设计。

3) 由于处理 VOCs 的工况一般为高温、低浓度、高湿度，因此根据实际工况设计有效吸收气态 VOCs 的离子液体吸收剂体系是未来离子液体工业化的发展方向。这就要求所设计的离子液体具有能够与 VOCs 产生更强相互作用力的位点。

总之，开发新型离子液体吸收剂及高准确性预测模型，不仅能够推动离子液体吸收气态 VOCs 方面的研究，而且还能扩大离子液体在吸收分离领域的应用范围，为实现离子液体工业应用提供重要依据和理论指导。

参 考 文 献

- [1] 高寒, 董艳春, 周术元. 贵金属催化剂催化燃烧挥发性有机物(VOCs)的研究进展[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 136-141.
- [2] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review[J]. Atmospheric Environ, 2016, 140: 117-134.
- [3] Zhang Zhixiang, Jiang Zheng, Shangguan Wenfeng. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review[J]. Catal Today, 2016, 264: 270-278.

-
- [4] 卢哈锋, 黄海凤, 刘华彦, 等. 整体构件型 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 催化剂的制备和催化燃烧特性[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 973-978.
- [5] 赵恒, 张学军, 宋忠贤, 等. 挥发性有机物治理技术研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(3): 318-325.
- [6] Wu Hao, Yan Huayu, Quan Yue, et al. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment[J]. *J Environ Manage*, 2018, 222: 409-419.
- [7] Zhang Shihan, You Juping, Kennes C, et al. Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: A review[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2625-2637.
- [8] Mudliar S, Giri B, Padoley K, et al. Bioreactors for treatment of VOCs and odours—A review[J]. *J Environ Manage*, 2010, 91(5): 1039-1054.
- [9] Adelodun A A. Influence of operation conditions on the performance of non-thermal plasma technology for VOC pollution control[J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, 92: 41-55.
- [10] Li Shijie, Dang Xiaoqing, Yu Xin, et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review[J]. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124275.
- [11] Qu Miaomiao, Cheng Zhuowei, Sun Zhirong, et al. Non-thermal plasma coupled with catalysis for VOCs abatement: A review[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2021, 153: 139-158.
- [12] Li Xin, Ma Jie, Ling Xiang. Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process[J]. *Cryogenics*, 2020, 107: 103060.
- [13] Wang Haocheng, Guo Hao, Zhao Yanxing, et al. Thermodynamic analysis of a petroleum volatile organic compounds (VOCs) condensation recovery system combined with mixed-refrigerant refrigeration[J]. *Int J Refrig*, 2020, 116: 23-35.
- [14] Margaux L, Annabelle C, Abdeltif A, et al. Characterization and selection of waste oils for the absorption and biodegradation of VOC of different hydrophobicities[J]. *Chem Eng Res Des*, 2018, 138: 482-489.
- [15] 吴敏艳, 周瑛, 王文洁, 等. 生物柴油吸收 VOCs 的特性及热力学[J]. 中国环境科学, 2021, 41(7): 3153-3160.
- [16] Zhu Lingli, Shen Dekui, Luo Kaihong. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 389: 122102.
- [17] Wang Hongning, Tang Mei, Zhang Ke, et al. Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 268: 115-123.
- [18] Zhang Xueyang, Gao Bin, Creamer A E, et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 338: 102-123.
- [19] Zhou Hui, Su Yi, Chen Xiangrong, et al. High-performance PDMS membranes for pervaporative removal of VOCs from water: The role of alkyl grafting[J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(31).
- [20] Ge Juncong, Wang Zijian, Kim Min Soo, et al. VOCs air pollutant cleaning with polyacrylonitrile/fly ash nanocomposite electrospun nanofibrous membranes[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 301(1): 012036.
- [21] Darracq G, Couvert A, Couriol C, et al. Silicone oil: An effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 85(3): 309-313.
- [22] Chatterjee S, Castro M, Feller J F. Tailoring selectivity of sprayed carbon nanotube sensors(CNT) towards volatile organic compounds (VOC) with surfactants[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2015, 220: 840-849.
- [23] Cheng Hefa, Hu Yuanan, Luo Jian, et al. Multipass membrane air-stripping (MAS) for removing volatile organic compounds (VOCs) from surfactant micellar solutions[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(2-3): 1070-1078.
- [24] Liu Lian, Tian Senlin, Ning Ping. Phase behavior of TXs/toluene/water microemulsion systems for solubilization absorption of toluene[J]. *J Environ Sci (Beijing, China)*, 2010, 22(2): 271-276.
- [25] Sinan K, Farabi T. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2021, 609: 125848.
- [26] Li Zhirui, Jin Yuqi, Chen Tong, et al. Trimethylchlorosilane modified activated carbon for the adsorption of VOCs at high humidity[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 272: 118659.

-
- [27] Zou Weixin, Gao Bin, Ok Y S, et al. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 845-859.
- [28] Zhang Ling, Peng Yuexin, Zhang Juan, et al. Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials[J]. *Chin J Catal*, 2016, 37(6): 800-809.
- [29] Gao Liyue, Kong Xue, Meng Danni, et al. Preparation of a novel zeolite Y-stainless-steel wire mesh honeycomb for VOC capture[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 328: 111438.
- [30] Alenka O, Darinka F, Silvo H, et al. Electrospun nanofibrous composites from cellulose acetate/ultra-high silica zeolites and their potential for VOC adsorption from air[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 236: 116071.
- [31] Duan Chongxiong, Yu Yi, Xiao Jing, et al. Recent advancements in metal-organic frameworks for green applications[J]. *Green Energy Environ*, 2021, 6(1): 33-49.
- [32] Yuan Xueying, Deng Xiaomei, Cai Chengzhi, et al. Machine learning and high-throughput computational screening of hydrophobic metal-organic frameworks for capture of formaldehyde from air[J]. *Green Energy Environ*, 2021, 6(5): 759-770.
- [33] Singh S K, Savoy A W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview[J]. *J Mol Liq*, 2020, 297: 112038.
- [34] Zhang Tao, Doert T, Wang Hui, et al. Inorganic synthesis based on reactions of ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2021, 60(41): 22148-22165.
- [35] Deng Lili, Su Qian, Tan Xin, et al. Tunable imidazolium ionic liquids as efficient catalysts for conversion of urea into cyclic carbonates[J]. *Mol Catal*, 2022, 519: 112153.
- [36] 魏文轩, 沈卫华, 马骏腾, 等. 离子液体催化碳酸丙烯酯交换法制备碳酸二甲酯[J]. *石油化工*, 2021, 50(11): 1109-1114.
- [37] 赵新, 章小林. 季磷盐离子液体催化剂的制备及其催化合成乙酸正丁酯[J]. *石油化工*, 2018, 47(10): 1066-1072.
- [38] Cui Guokai, Wang Jianji, Zhang Suojian. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(15): 4307-4339.
- [39] Huang Yanjie, Cui Guokai, Zhao Yuling, et al. Preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO₂ by ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 131(2): 392-395.
- [40] Lian Shaohan, Song Chunfeng, Liu Qingling, et al. Recent advances in ionic liquids-based hybrid processes for CO₂ capture and utilization[J]. *J Environ Sci (Beijing, China)*, 2021, 99(1): 281-295.
- [41] Krishnan A, Gopinath K P, Vo D N, et al. Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2020, 18(6): 2031-2054.
- [42] 杨翠莲, 李松, 毕崧, 等. 1-氨丙基-3-甲基咪唑溴盐水溶液对 CO₂ 的吸收特性[J]. *石油化工*, 2014, 43(12): 1433-1438.
- [43] 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]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(31): 11916-11919.
- [44] Cui Guokai, Zheng Junjie, Luo Xiaoyan, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO₂ capture[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(40): 10620-10624.
- [45] Wang Lanyun, Zhang Yajuan, Liu Yang, et al. SO₂ absorption in pure ionic liquids: Solubility and functionalization[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122504.
- [46] Cui Guokai, Zhao Ning, Li Yanan, et al. Limited number of active sites strategy for improving SO₂ capture by ionic liquids with fluorinated acetylacetonate anion[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(9): 7985-7992.
- [47] Jiang Lili, Mei Ke, Chen Kaihong, et al. Design and prediction for highly efficient SO₂ capture from flue gas by imidazolium ionic liquids[J]. *Green Energy Environ*, 2022, 7(1): 130-136.
- [48] Qiu Rongxing, Luo Xiaoyan, Yang Le, et al. Regulated threshold pressure of reversibly sigmoidal NH₃ absorption isotherm with ionic liquids[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(3): 1637-1643.

-
- [49] Zeng Shaojuan, Wang Junli, Li Pengfei, et al. Efficient adsorption of ammonia by incorporation of metal ionic liquids into silica gels as mesoporous composites[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 81-88.
- [50] Chen Kaihong, Shi Guiling, Zhou Xiuyuan, et al. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(46): 14364-14368.
- [51] Liu Jiajia, Xu Yingjie. NO_x absorption and conversion by ionic liquids[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 409: 124503.
- [52] Tao Duanjian, Chen Fengfeng, Tian Ziqi, et al. Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion-functionalized ionic liquids through C-site interactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6843-6847.
- [53] Cui Guokai, Jiang Kang, Liu Huayan, et al. Highly efficient CO removal by active cuprous-based ternary deep eutectic solvents [HDEEA][Cl] + CuCl + EG[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 118985.
- [54] Yu Gangqiang, Dai Chengna, Gao Hui, et al. Capturing condensable gases with ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(36): 12202-12214.
- [55] Ma Xiaoling, Wang Wenlong, Sun Chenggong, et al. Comprehensive evaluation of ionic liquid [Bmim][PF₆] for absorbing toluene and acetone[J]. *Environ Pollut*, 2021, 285: 117675.
- [56] Xu Ruinian, Dai Chengna, Mu Mingli, et al. Highly efficient capture of odorous sulfur-based VOCs by ionic liquids[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 402: 123507.
- [57] Mu Mingli, Cheng Jun, Dai Chengna, et al. Removal of gaseous acetic acid using ionic liquid [EMIM][BF₄][J]. *Green Energy Environ*, 2019, 4(2): 190-197.
- [58] Gui Chengmin, Li Guoxuan, Zhu Ruisong, et al. Ionic liquids for capturing 1,2-dimethoxyethane (DMET) in VOCs: Experiment and mechanism exploration[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(5): 2257-2267.
- [59] Yu Min, Zeng Shaojuan, Nie Yi, et al. Ionic liquid-based adsorbents in indoor pollutants removal[J]. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2021, 27: 100405.
- [60] Yan Xueru, Anguille S, Bendahan M, et al. Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 222: 230-253.
- [61] Chen Yu, Mu Tiancheng. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Green Chem*, 2021, 2(2), 174-186.
- [62] Klamt A, Jonas V, Bürger T, et al. Refinement and parametrization of COSMO-RS[J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102(26): 5074-5085.
- [63] Klamt A, Eckert F. COSMO-RS: A novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2000, 172(1): 43-72.
- [64] Iqbal J, Muhammad N, Rahim A, et al. COSMO-RS predictions, hydrogen bond basicity values and experimental evaluation of amino acid-based ionic liquids for lignocellulosic biomass dissolution[J]. *J Mol Liq*, 2019, 273: 215-221.
- [65] Dai Zhengxing, Chen Yifeng, Liu Chang, et al. Prediction and verification of heat capacities for pure ionic liquids[J]. *Chin J Chem Eng*, 2021, 31: 169-176.
- [66] Bedia J, Ruiz E, DeRiva J, et al. Optimized ionic liquids for toluene absorption[J]. *AIChE J*, 2013, 59(5): 1648-1656.
- [67] 张文林, 闫佳伟, 孙腾飞, 等. 基于 COSMO-SAC 模型的分子筛选方法用于咪唑类离子液体吸收甲苯蒸气[J]. *化工学报*, 2018, 69(5): 1829-1839.
- [68] Couvert A, Couriol C, Quijano G, et al. Potential of ionic liquids for VOC absorption and biodegradation in multiphase systems[J]. *Chem Eng Sci*, 2011, 66(12): 2707-2712.
- [69] Alfredo-Santiago R C, Pierre-Francois B, Solne G, et al. Assessment of VOC absorption in hydrophobic ionic liquids: Measurement of partition and diffusion coefficients and simulation of a packed column[J]. *Chem Eng J*, 2019, 360: 1416-1426.
- [70] Wang Wenlong, Ma Xiaoling, Grimes S, et al. Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal[J]. *Chem Eng J*, 2017, 328: 353-359.

-
- [71] Ma Xiaobin, Wu Minyan, Liu Shuo, et al. Concentration control of volatile organic compounds by ionic liquid absorption and desorption[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(10): 2383-2389.
- [72] Song Yunfei, Chen Shuo, Luo Fei, et al. Absorption of toluene using deep eutectic solvents: quantum chemical calculations and experimental investigation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(52): 22605-22618.
- [73] Ramos V C, Han Wei, Yeung K L. A comparative study between ionic liquid coating and counterparts in bulk for toluene absorption[J]. *Green Chem*, 2020, 1(2): 147-154.
- [74] Chan K L A, Shalygin A S, Martyanov O N, et al. High throughput study of ionic liquids in controlled environments with FTIR spectroscopic imaging[J]. *J Mol Liq*, 2021, 337: 116412.
- [75] Yu Gangqiang, Mu Mingli, Li Juan, et al. Imidazolium-based ionic liquids introduced into π -electron donors: highly efficient toluene capture[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(24): 9058-9069.
- [76] Green M D, Schreiner C, Long T E. Thermal, rheological, and ion-transport properties of phosphonium-based ionic liquids[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(47): 13829-13835.
- [77] Morco R P, Musa A Y, Wren J C. The molecular structures and the relationships between the calculated molecular and observed bulk phase properties of phosphonium-based ionic liquids[J]. *Solid State Ion*, 2014, 258(1): 74-81.
- [78] Moghadam F R, Azizian S, Bayat M, et al. Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: A joint experimental and computational study[J]. *Fuel*, 2017, 208: 214-222.
- [79] Seo S, Desilva M A, Xia H, et al. Effect of cation on physical properties and CO₂ solubility for phosphonium-based ionic liquids with 2-cyanopyrrolide anions[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(35): 11807-11814.
- [80] Cui Yanhong, Chen Yanfei, Deng Dongshun, et al. Difference for the absorption of SO₂ and CO₂ on [Pnnm][Tetz] (n=1, m=2, and 4) ionic liquids: A density functional theory investigation[J]. *J Mol Liq*, 2014, 199: 7-14.
- [81] Dong Kun, Zhang Suojiang, Wang Jianji. Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions[J]. *ChemComm*, 2016, 52(41): 6744-6764.
- [82] Tan Liang, Zhu Jiamei, Zhou Min, et al. The effect of imidazolium and phosphonium ionic liquids on toluene absorption studied by a molecular simulation[J]. *J Mol Liq*, 2020, 298: 112054.
- [83] Tan Liang, Zhu Jiamei, He Xiaodong, et al. The mechanism of toluene absorption by phosphonium ionic liquids with multiple sites[J]. *J Mol Liq*, 2021, 331: 115501.
- [84] Zhang Chenglong, Wu Jin, Wang Ruixue, et al. Study of the toluene absorption capacity and mechanism of ionic liquids using COSMO-RS prediction and experimental verification[J]. *Green Energy Environ*, 2021, 6(3): 339-349.
- [85] 张文林, 孙腾飞, 闫佳伟, 等. 离子液体-水复配吸收剂对 VOCs 的吸收性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(6): 1077-1086.
- [86] Uczak J, Jungnickel C, Markiewicz M, et al. Solubilization of benzene, toluene, and xylene (BTX) in aqueous micellar solutions of amphiphilic imidazolium ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117(18): 5653-5658.
- [87] 张乐, 肖潇, 晏波, 等. 水溶性离子液体对甲苯的吸收效果及影响因素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1683-1690.
- [88] Zhang Wenlin, Luo Jinping, Sun Tengfei, et al. The absorption performance of ionic liquids-PEG200 complex absorbent for VOCs[J]. *Energies*, 2021, 14(12): 3592.
- [89] Oliveira F S, Pereiro A B, Rebelo L P N, et al. Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures[J]. *Green Chem*, 2013, 15(5): 1326-1330.
- [90] Leila M, Tarek M, Michel F, et al. Deep eutectic solvents as green absorbents of volatile organic pollutants[J]. *Environ Chem Lett*, 2017, 15(4): 747-753.
- [91] Supek E, Makoš P, Gębicki J, et al. Purification of model biogas from toluene using deep eutectic solvents[J]. *E3S Web Conf*, 2019, 116:78.
- [92] Faghihi-Zarandi A, Shir Khanloo H, Jamshidzadeh C. A new method for removal of hazardous toluene vapor from air based on ionic liquid-phase adsorbent[J]. *J Environ Sci Technol*, 2019, 16(6): 2797-2808.

-
- [93] 王新豪, 朱佳媚, 檀亮, 等. 离子液体改性活性炭对芳香烃的吸附性能[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 186-191.
- [94] Noble R D, Gin D L. Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes[J]. J Membr Sci, 2010, 369(1): 1-4.
- [95] Sasikumar B, Arthanareeswaran G, Ismail A F. Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation[J]. J Mol Liq, 2018, 266: 330-341.
- [96] Dai Zhongde, Noble R D, Gin D L, et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2016, 497: 1-20.
- [97] Yan Xueru, Anguille S, Bendahan M, et al. Toluene removal from gas streams by an ionic liquid membrane: Experiment and modeling[J]. Chem Eng J, 2021, 404: 127109.
- [98] Wang Baoguo, Lin Jia, Wu Feng, et al. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquids for the separation of organic liquids by vapor permeation[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(21): 8355-8360.
- [99] Hirota Y, Maeda Y, Nishiyama N, et al. Separation of C₆H₆ and C₆H₁₂ from H₂ using ionic liquid/PVDF composite membrane[J]. AIChE J, 2016, 62(3): 624-628.
- [100] Abraham J, Jose T, Moni G, et al. Ionic liquid modified multiwalled carbon nanotube embedded styrene butadiene rubber membranes for the selective removal of toluene from toluene/methanol mixture via pervaporation[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 95: 594-601.
- [101] Iwona C K, Monika J, Bartosz D, et al. Separation of toluene from gas phase using supported imidazolium ionic liquid membrane[J]. J Membr Sci, 2018, 566: 367-373.
- [102] Iwona C K, Robert A. Use of pyridinium and pyrrolidinium ionic liquids for removal of toluene from gas streams[J]. J Mol Liq, 2020, 298: 112091.
- [103] Iwona C K, Robert A. Effectiveness of toluene separation from gas phase using supported ammonium ionic liquid membrane[J]. Chem Eng Sci, 2020, 219: 115605.
- [104] Cowan M G, Gin D L, Noble R D. Poly(ionic liquid)/ionic liquid ion-gels with high “free” ionic liquid content: platform membrane materials for CO₂/light gas separations[J]. Acc Chem Res, 2016, 49(4): 724-732.
- [105] Tomé L C, Marrucho I M. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(10): 2785-2824.
- [106] Lodge T P. A unique platform for materials design[J]. Science, 2008, 321(5885): 50-51.
- [107] Friess K, Jansen J C, Bazzarelli F, et al. High ionic liquid content polymeric gel membranes: Correlation of membrane structure with gas and vapour transport properties[J]. J Membr Sci, 2012, 415-416: 801-809.
- [108] Ranjbaran F, Kamio E, Matsuyama H. Toluene vapor removal using an inorganic/organic double-network ion gel membrane[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53(17): 2840-2851.
- [109] Tu Y, Yu H, He W, et al. Application of ionic liquid-polymer gel membrane in toluene/*n*-heptane separation[J]. Sep Purif Technol, 2021, 266: 118596.
- [110] Gutel T, Santini C C, Pdua A A H, et al. Interaction between the π -system of toluene and the imidazolium ring of ionic liquids: A combined NMR and molecular simulation study[J]. J Phys Chem B, 2009, 113(1): 170-177.
- [111] Zhang Chenglong, Wu Jin, Wang Ruixue, et al. Study of the toluene absorption capacity and mechanism of ionic liquids using COSMO-RS prediction and experimental verification[J]. Green Energy Environ, 2021, 6(3): 339-349.

(编辑 王 萍)