

离子液体体系吸收分离 芳香族挥发性有机化合物的研究进展

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 能化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

[摘要] 离子液体具有许多独特的物理化学性质, 在捕获和分离挥发性有机化合物(VOCs), 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)用于芳香族 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, 分析了离子液体结构、捕集温度、VOCs 浓度、流量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)12-1465-12

[中图分类号] TQ 028.3

[文献标志码] A

Ionic liquid system for absorption and separation of aromatic volatile organic compounds

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

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

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

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

挥发性有机化合物(VOCs)不仅威胁人们的生命健康、污染环境,而且损害经济的健康发展,对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:破坏法和回收法。破坏法主要包括燃烧或催化氧化法^[1-5]、生物降解法^[6-8]和等离子体法^[9-11]等;回收法主要包括冷凝^[12-13]、

吸收^[14-15]、吸附^[16-18]和膜分离^[19-20]等。由于回收法操作简单、效率高、能耗低、无CO₂排放,被认为是很有前途的VOCs去除方法。VOCs捕集和分离的关键因素之一是液体吸收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]是主要的VOCs吸收剂,

[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)。

但它们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]和金属有机骨架材料^[31-32]，具有高比表面积和孔隙率，对气态 VOCs 的吸附容量高，但存在防潮性差、热稳定性低等优点。此外，膜分离是一种节能的 VOCs 去除方法，但总伴随着 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。

离子液体作为一类新兴的液态功能材料，具有某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]。离子液体和离子液体基材料作为溶剂或催化剂，在能源、环境、材料、资源、医学、化学和工程领域受到了关注^[35-37]。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、甲苯和二甲苯（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、传统固体吸附剂和膜相比，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（NH₃，SO₂，VOCs）脱除中的研究现状和进展。Yan 等^[60]对用于分离 CO₂ 和 VOCs 且与膜分离相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（统称 BTEX）和其他芳香族化合物，尤其是 BTEX，是有毒物质，会在室温下快速蒸发，被美国环境保护局列为优先污染物。对各种离子液体基材料捕获和分离芳香族 VOCs 进行系统综述，有助于去除芳香族 VOCs 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）用于芳香族 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、流量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，它的数目多达 10¹⁸ 种^[61]，因此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。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 模型是一种通过量子化学来计算分子表面间相互作用的方法^[62-63]，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^[64-65]。该方法在 COSMO 理论的基础上，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 模型所需参数少，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。COSMO-RS 模型的预测结果能够很好地再现或符合实验数据，为设计离子液体提供了先进的计算工具。Bedia 等^[66]通过 COSMO-RS 模型分析了溶质-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可能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]⁻ 和长烷基侧链阳离子的咪唑鎓离子液体适合吸收甲苯。张文林等^[67]采用 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 模型和 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

Couvert 等^[68]利用顶空-气相色谱法测定了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，甲苯在两种咪唑鎓离子液体 [C₄mim][PF₆]、[C₄mim][Tf₂N] 中的分配系数高于甲苯在其他溶剂中的分配系数。Alfredo-Santiago 等^[69]也得到了相似的结论。

在理论计算研究中，咪唑鎓离子液体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]用浊点法测得液态甲苯在 [C₄mim][Tf₂N] 中的溶解度为 61.45%，在后续的气态甲苯吸收实验中，当甲苯初始含量为 300 × 10⁻⁶ (w)、流量为 50 mL/min、吸收温度为 20 °C 时，[C₄mim][Tf₂N] 对气态甲苯的初始吸收率为 98.3%、饱和吸收量为 135.49 mg/g。[C₂mim][BF₄] 和 [C₄mim][PF₆] 具有良好的气态甲苯吸收性能，且能够通过加热方式对 VOCs 进行解吸再生，再生后仍能保持原有的吸收性能^[55,71]。此外，离子液体

吸收气态甲苯前后的 NMR 和 FTIR 谱图均未有明显改变, 证明了离子液体对气态甲苯的吸收为物理吸收^[55, 72]。

为了研究离子液体的阴阳离子结构对甲苯吸收性能的影响, 张文林等^[67]计算了 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$, $[\text{C}_4\text{mim}]^+$, $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ 与甲苯的相互作用能, 分别为 -327.125 , -409.138 , -492.698 kJ/mol, 随着阳离子烷基侧链长度的增加, 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大。此后他们采用 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 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%、饱和吸收量为 69 mg/g。此外, 当阴离子含有烷基侧链时(如 $[\text{MeSO}_4]^-$, $[\text{EtSO}_4]^-$, $[\text{BuSO}_4]^-$, $[\text{OcSO}_4]^-$ 等), 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]探究了阳离子烷基侧链长度、阴离子种类对咪唑鎓离子液体吸收气态甲苯性能的影响, 咪唑鎓阳离子与甲苯的亲性和排序为: $[\text{C}_6\text{mim}]^+ > [\text{C}_4\text{mim}]^+ > [\text{C}_2\text{mim}]^+$; 当阳离子为 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ 时, 阴离子对甲苯吸收性能的排序如下: $[\text{CH}_3\text{COO}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- \sim [\text{I}]^- > [\text{HSO}_4]^-$ 。Chan 等^[74]对比了阳离子为 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ 时, 不同阴离子的离子液体对甲苯的吸收性能, 当阴离子为 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 时, 对甲苯的吸收量最高, 其次是 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, 再次是 $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{TA}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 对甲苯的吸收量最低。

此外, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 也被证明具有较好的甲苯亲和性^[66, 68-69], 原因是它与咪唑氢键的强度最弱, 而阴阳离子间较弱的相互作用更有利于离子液体与甲苯分子间的相互作用, 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]设计合成了两种引入了 π 电子供体的功能化咪唑鎓离子液体 $[\text{PhCH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 $[\text{Amim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 与传统咪唑鎓离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 相比, $[\text{PhCH}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 对气态甲苯的脱除率提高, 达到 99.992%。为了分析其中的机理, 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间的相互作用主要由静电相互作用、范德华相互作用及 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用共同决定(见图 1)。由图 1 可看出, 常规咪唑鎓离子液体中, 主要相互作用为甲苯苯环上的 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 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用。在阳离子中引入 π 电子后, 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, 其次作为不饱和和双键的引入, 使引入 π 电子的阳离子与甲苯苯环间的 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用相较于原来的阳离子增强。此外, 引入额外的基团增加了阳离子的体积, 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, 也增强了离子液体对气态甲苯的吸收能力。

1.3 其他鎓盐离子液体

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阳离子是四烷基磷^[76-78]的离子液体, 主要用于 CO_2 ^[79]或 SO_2 ^[80]的吸收。研究人员用氢键与 $\text{C-H}\cdots\pi$ 键^[81]来解释离子液体吸收 VOCs(尤其是芳烃)的机理。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]利用密度泛函理论优化了多种季磷鎓离子液体的分子结构, 得出它与甲苯分子的相互作用主要是氢键、 $\text{C-H}\cdots\pi$ 键和静电引力。 $[\text{P}_{8883}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{P}_{4443}][\text{BF}_4]$ 对甲苯的静态吸附量分别为 2 840 mg/g 和 685 mg/g, 证明了当阳离子具有长烷基侧链时, 能够提高对甲苯的吸收能力^[83]。

Zhang 等^[84]研究了咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓离子液体对甲苯的溶解性。他们发现, 吡咯烷鎓离子液体对甲苯的溶解性比吡啶鎓和咪唑鎓离子液体好, 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。由于咪唑鎓、吡啶鎓和吡咯烷鎓离子液体的芳香性, 它们可以与芳香族 VOCs 形成 π - π 堆积, 从而增强两者间的相互作用。单一离子液体对气态甲苯吸收性能(动态吸收或静态吸收)的比较见表 1^[67, 70-71, 83, 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用于气态甲苯的吸收。离子液体杂化体系包括两种: 单一离子液体与溶剂配制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

Uczak 等^[86]研究了 BTX 在 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环之间额外的 $\pi-\pi$ 相互作用, 离子液体对 BTX 的摩尔溶解度高于相似链长的典型离子表面活性剂。随着链长的延长, 胶束内 BTX 分子的数量增加, 导致 BTX 的溶解度增加。张乐等^[87] 选择了三种咪唑鎓离子液体 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NO}_3]$, $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ 与水复配形成离子液体水溶液, 该水溶液对气态甲苯的饱和吸收量与离子液体含量 (0.01% ~ 5%(w))、气态甲苯浓度呈正相关, 与进气气速呈负相关。此外, 5% (w) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ 水溶液对甲苯的初始

吸收率为 98%, 饱和吸收量为 53.39 mg/g, 但脱离时间长达 128 min。张文林等^[85] 采用 $[\text{C}_{12}\text{mim}] \cdot [\text{Tf}_2\text{N}]$ 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、搅拌转速、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/m^3 和 7 500 mg/m^3 、进气流量 0.024 m^3/h 、搅拌转速 1 600 r/min 、吸收温度 303.15 K 的条件下, 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%。

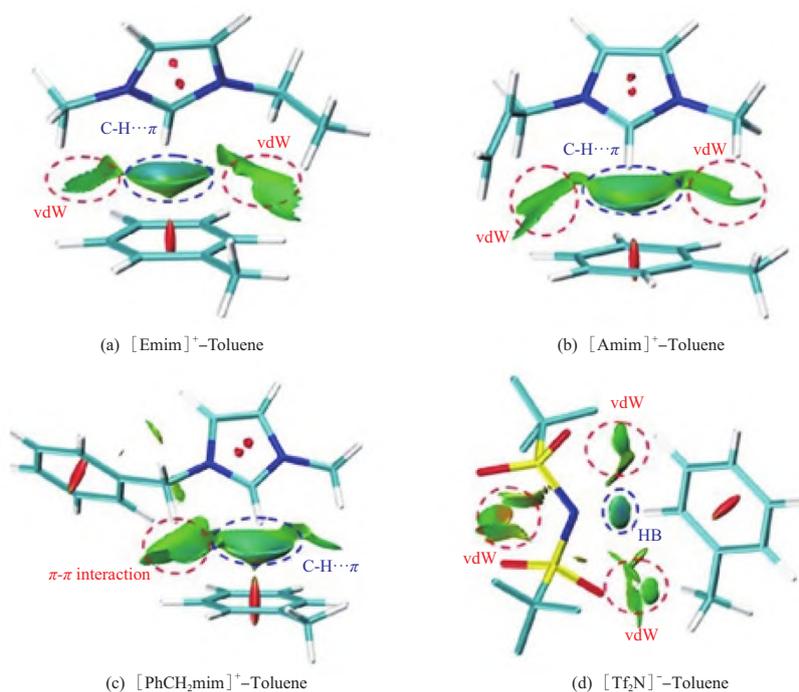


图 1 通过波函数计算获得的 RDG 分析的彩色填充等值面图^[75]

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

表 1 单一离子液体对气态甲苯吸收性能的比较

Table 1 Comparison of gaseous toluene absorption performance of neat ionic liquids(ILs)

ILs	Method	Temperature/K	Flow rate/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Removal rate/%	Absorption capacity/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ref.
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Dynamic	293.2	50	1 234	98.3	135.49	[70]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		26	[67]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{EtSO}_4]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		31	[67]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_4]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		39	[67]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		45	[67]
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		53	[67]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Dynamic	303.2	1 666.7	40 000		69	[67]
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$	Dynamic	303.2	100	12 000		4.5	[71]
$[\text{P}_{4443}][\text{BF}_4]$	Static	298.2				685	[83]
$[\text{P}_{8883}][\text{BF}_4]$	Static	298.2				2 840	[83]
$[\text{P}_{8883}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Static	298.2				2 059	[83]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Static	303.2	400	15 000	94	72	[85]

Zhang 等^[88]分别制备了 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 与 PEG200 (PEG 为聚乙二醇)组成的复合吸收剂, 研究了这六种吸收剂对二氯甲烷 (DCM) 和苯等的吸收性能。实验结果表明, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ -PEG200 复合吸收剂前 5 min 对 DCM 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 DCM 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。上述研究结果说明离子液体-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

由氢键受体和氢键供体组成的低共熔离子液体作为一种离子液体, 与离子液体有某些共同的优点, 即蒸气压低、功能可设计、稳定、易于再生等, 且更易制备、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, 发现甲苯在摩尔比为 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它在咪唑鎓离子液体以及硅油中的气液分配系数处于同一数量级, 且随温度的升高, 溶解度几乎不变。Song 等^[72]制备了摩尔比为 1 : 3 的四乙基氯化铵-油酸低共熔离子液体, 在 298.2 K、甲苯入口含量为 600×10^{-6} (w)、流量为 200 mL/min 时, 连续鼓泡吸收 10 min 后, 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, 它的溶解度为 1.343 mol/L, 此时对应的静态吸收量为 136 mg/g。这一研究结果证明了甲苯在四乙基氯化铵-油酸低共熔离子液体中的溶解度与在咪唑鎓离子液体中的相当^[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 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ 的低共熔离子液体溶液, 如 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /尿素/三乙二醇 (摩尔比 1 : 2 : 2)、 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /尿素 (摩尔比 1 : 2) 和 $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ /二乙二醇 (摩尔比 1 : 2) 对 BTEX 的吸收性能更好。研究结果表明, 基于二醇的低共熔离子液体溶液具有更高的甲苯吸收能力。

尽管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, 为工业应用提供了可能。与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吸收性能 (动态吸收或静态吸收) 的比较见表 2。

2.3 离子液体固载吸附剂

将离子液体与固体材料相结合, 可制得离子液体固载吸附剂, 用于高效吸收气态 VOCs。离子液体固载吸附剂对气态 VOCs 吸收性能的测定方法与离子液体对气态 VOCs 吸收性能的测定方法相似。在多孔材料上负载离子液体对其进行改性制得离子液体固载吸附剂, 可在减少离子液体用量的同时, 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, 不仅有效解决了离子液体黏度高、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上 (见图 2), 其中, 季磷鎓离子液体固载吸附剂 $[\text{Ph}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}][\text{TOS}]$ 对气态甲苯的脱除率为 99%, 吸附量为 218.4 mg/g。

表 2 基于离子液体的混合溶液对气态甲苯吸收性能的比较

Table 2 Comparison of gaseous toluene absorption performance of mixed solutions based on ILs

ILs	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 mg/g	[85]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (10%(w) aq.)	Dynamic	303.2	400	15 000		17 mg/g	[85]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ (5%(w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	98	53.98 mg/L	[87]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ (5%(w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	92	33.60 mg/L	[87]
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NO}_3]$ (5%(w) aq.)	Dynamic	303.2	100	1 000	92	37.01 mg/L	[87]
TEACI-OA(1 : 3)	Dynamic	298	200	2 468	99.7		[72]
TEACI-OA(1 : 3)	Static	298				136 mg/g	[72]

TEAC: tetraethyl ammonium chloride; OA: oleic acid.

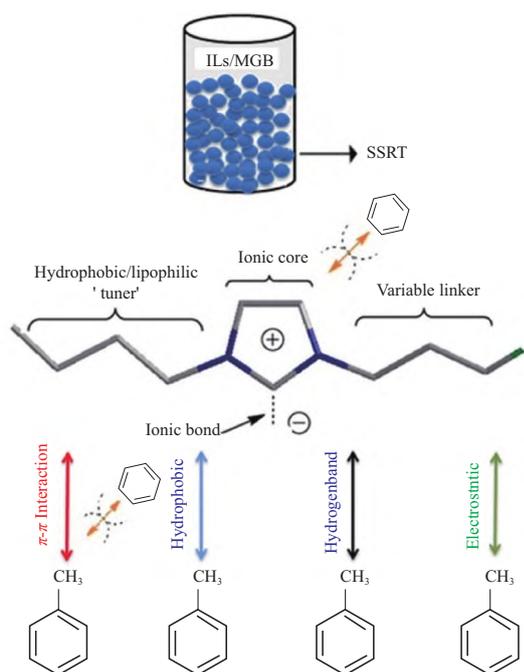


图 2 不同离子液体 / 微玻璃球对空气中甲苯的去除机理^[92]

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

MGB: microglass ball; SSRT: stainless steel round tube.

王新豪等^[93]以活性炭为载体,采用浸渍法制备多种季磷鎓离子液体和咪唑鎓离子液体固载吸附剂,研究了固载吸附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 $[P_{8883}][Tf_2N]$ 固载吸附剂对气态甲苯具有较高的吸附性能,吸附量为 782 mg/g 。此外, $[P_{8883}][BF_4]$ 固载吸附剂与二甲苯的亲合性高。制备的固载吸附剂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),吸附量的差异主要是因为三种异构体的分子体积不同。

综上所述,离子液体固载吸附剂能够减少离子液体的使用,它同时具备离子液体吸收 BTX 的活性位点和吸附剂的多孔结构,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 离子液体膜对芳香族 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,具有能耗低、装置占地面积小和易于操作等优点。将膜分离技术和离子液体技术相结合获得的离子液体膜具有稳定性、渗透性和选择性高等优点,在 VOCs 的分离中展现出了良好的性能。此外,离子

液体膜所使用的离子液体量较少,极利于离子液体的回收和重复利用^[94-95]。离子液体膜可分为支撑离子液体膜(SILM)和离子液体凝胶膜。

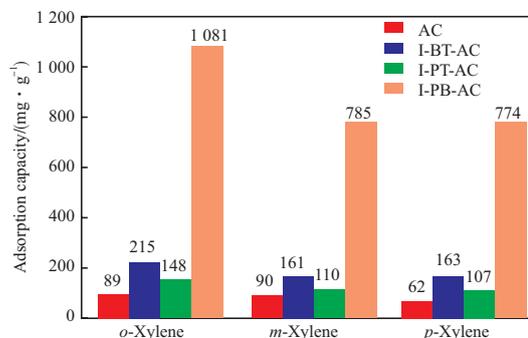


图 3 不同固载吸附剂对二甲苯异构体的静态吸附量^[93]

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

AC: activated carbon; I-BT-AC: $[C_4mim][Tf_2N]$ impregnated modified AC; I-PT-AC: $[P_{8883}][Tf_2N]$ impregnated modified AC; I-PB-AC: $[P_{8883}][BF_4]$ impregnated modified AC.

3.1 SILM

SILM 是一种非分散型液体膜,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 $[C_4mim][Tf_2N]$ 与多通道管状陶瓷膜结合制备了 SILM,将其用于从气流中吸收甲苯,如图 4 所示。该膜对气态甲苯具有较好的吸收性能,饱和吸收量为 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复使用性。

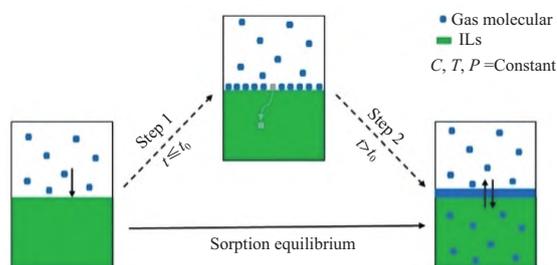


图 4 离子液体膜吸附气体的两步吸附机制^[97]

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

Wang 等^[98]将离子液体 $[C_4mim][BF_6]$ 与聚偏氟乙烯(PVDF)膜相结合形成 SILM。实验结果表明,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,它对甲苯/环己烷的选择性可达

到 15 ~ 25, 且能稳定保持 550 h。Hirota 等^[99]用浸渍法制备了 $[C_4mim][TfO]$ -PVDF 复合膜, 该膜可同时脱除三元体系中的芳烃和环烷烃, 对苯/ H_2 和环己烷/ H_2 的分离因子分别为 7 500 和 300。Abraham 等^[100]提出用 $[Bzmim][Cl]$ 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)。

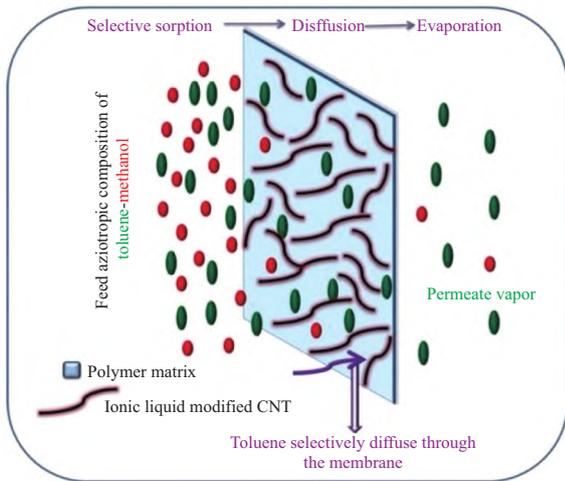


图 5 多壁碳纳米管网络结构渗透分离液体混合物的机理示意图^[100]

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

MWCNT: multi-walled carbon nanotube(CNT).

Iwona 等^[101]使用不同的咪唑鎓离子液体和聚丙烯膜制备了 SILMs, 在甲苯/ N_2 混合物的分离中表现出优异的性能, 渗透系数在 900 ~ 2 000 barrer (1 barrer = $7.5 \times 10^{-18} m^3 (STP) m / (m^2 \cdot s \cdot Pa)$) 的范围内。在 288 K 时, $[C_2mim][TfO]$ 对甲苯/ N_2 的选择性高达 341。实验结果表明, 离子液体对甲苯/ N_2 的渗透系数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。离子液体的黏度随着温度的升高而降低, 这导致扩散增强。 $[Tf_2N]$ 基离子液体对甲苯/ N_2 的选择性随咪唑基侧链长度的增加而增加, 渗透系数也随之增大, 表明分离受溶解度控制, 而 $[TfO]$ 基离子液体则相反。 $[TfO]$ 基离子液体由于具有较高的选择性而更适合于甲苯的去除。

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, 吡啶鎓离子液体比咪唑鎓离子液体略微溶胀, 这可以使膜的离子液体量最小化。

Iwona 等^[102]使用不同的吡啶鎓和吡咯烷鎓离子液体制备的 SILMs 从甲苯/ N_2 混合气体中分离甲苯, 显示出对甲苯的高渗透性 (渗透系数为 637 ~ 2 034 barrer), 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]还使用不同的铵离子液体制备了 SILMs, 并证明了它们从甲苯/ N_2 中分离甲苯的潜力, 分离选择性为 29 ~ 120, 该选择性明显低于使用咪唑鎓离子液体时的选择性^[101]。

3.2 离子液体凝胶膜

虽然用离子液体替代挥发性有机溶剂解决了由于蒸发造成溶剂损失的不稳定性问题, 但在一定的跨膜压差下, SILMs 的稳定性仍然较差。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泄漏, 导致膜的分离性能显著降低^[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, 由于具有优异的物化性质^[97, 105], 在气体分离领域受到广泛关注。离子液体凝胶膜的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液体凝胶膜^[104]。

Friess 等^[107]制备了含 20% ~ 80% (w) $[C_2mim] \cdot [Tf_2N]$ 的聚 (偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯) (P(VDF-HFP)) 凝胶膜, 它的甲苯/ N_2 选择性达到 194, 进一步的研究结果表明该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 (DN) 构成的韧性凝胶膜。含 80% (w) $[C_4mim][Tf_2N]$ 的 DN 离子液体凝胶膜具有比 SILM 更高的甲苯蒸气渗透系数 (大于 30 000 barrer) 和甲苯蒸气/ N_2 选择性 (690)。此外, 由于 DN 离子液体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气渗透性和良好的甲苯/ N_2 选择性。由于甲苯蒸气渗透速率的决定步骤是溶解的甲苯蒸气在凝胶膜上的扩散, 所以较薄的 DN 离子液体凝胶膜可获得较高的甲苯蒸气渗透系数。

Tu 等^[109]制备了一系列不同离子液体的 P(VDF-HFP) 凝胶膜, 其中由 15% (w) P(VDF-HFP) 和 45% (w) $[Amim][Tf_2N]$ 组成的离子液体凝胶膜在 25 °C 下显示最佳的甲苯通量 ($120 g / (m^2 \cdot h)$), 分离因子为 11.3; 在低芳烃浓度下, 该膜的甲苯分离系数高于 20; 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, 但增加离子液体的含量会降低凝胶膜的机械强度, 因此, 有必要在机械强度和溶质扩散性之间取得平衡, 以获得性能更好的离子液体凝胶膜。

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、气体流量、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量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附剂对气态 VOCs 的吸收性能。

4.1 离子液体结构对的影响

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 10^{18} 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。芳香族 VOCs 与离子液体之间最主要的相互作用是 π - π 共轭和氢键^[92, 110], 其中 π - π 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 键形成 C-H \cdots F 氢键^[83]。在选择阴离子时, 高度卤化、高度疏水的阴离子 (如 $[\text{C}_6\text{F}_{18}\text{P}]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$ 等)^[66-67] 更利于离子液体对气态甲苯的吸收。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, 且随着烷基侧链长度的增加, 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族 VOCs 提供了思路。

离子液体的阴离子结构或阳离子结构对气态甲苯吸收性能的影响不是绝对的, 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 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 有利于提高离子液体的甲苯亲和性, 然而选用 $[\text{PF}_6]^-$ 则恰恰相反; 当咪唑鎓阳离子烷基侧链中含有吸电子基 (如氰基) 时, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的存

在反而降低了离子液体与甲苯的亲合性。

4.2 外在因素的影响

4.2.1 温度

温度是影响离子液体吸收气态甲苯的一个重要因素。Ma 等^[71]发现 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 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 降至 90 °C 时的 0.004 5 mg/g。随着温度从 303.15 K 升至 343.15 K, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 离子液体对气态甲苯的吸收量从 26 mg/g 降至 1.4 mg/g^[67], 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

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量也越大。张乐等^[87]发现, 随着甲苯的进气质量浓度从 600 mg/m³ 增至 2 800 mg/m³, 5% (w) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{DCA}]$ 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 流量

流量也是影响离子液体吸收气态甲苯的因素。在一定范围内, 随着进气流量的增大, 气态甲苯与离子液体的接触时间缩短, 导致在相同时间内离子液体对气态甲苯的脱除率和吸收量降低^[67, 87]。

4.2.4 吸收剂形态

吸收剂形态 (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]研究了相同条件下体相离子液体与薄层离子液体的气态甲苯吸收性能, 结果表明, 体相 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 和薄层 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 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体相离子液体快了 2 ~ 3 个数量级。

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、对有机物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 10^{18} 种, 根据离子液体与芳香族 VOCs 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 与离子液体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, 开发新型的理论计算模型以准确预测所设计离子液体的吸收性能非常关键。目前用于研究 VOCs 与离子液体间的相互作用及预测溶解度的模型主要有 COSMO-RS 模型和 COSMO-SAC 模型, 应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 的研究, 还能扩大离子液体在吸收分离领域的应用范围, 为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, 周木元. 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, Shanguan 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 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 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): 43700.
- [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*, 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*, 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 Chongxiang, 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 Suojiang. 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*, 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, 毕崑, 等. 1-氨基基-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-Franois 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 [P_{nmm}][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 Suojian, Wang Jianji. Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions[J]. *Chem Commun*, 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 multi-

- ple 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, Makoś P, Gębicki J, et al. Purification of model biogas from toluene using deep eutectic solvents[J]. *E3S Web Conf*, 2019, 116: 78.
- [92] Faghghi-Zarandi A, Shirkhanloo 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 Yuming, Yu Hui, He Wei, 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)



扫码了解更多相关
专题研究信息