

## 离子液体在芳烃/烷烃和烯烃/烷烃分离中的研究进展

殷梦凡, 邓开鑫, 郑涛, 回天力, 张睿, 刘海燕, 刘植昌, 徐春明, 孟祥海

(中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 双碳战略目标驱动下, 炼化企业亟需向绿色低碳加工和产品高附加值转型, 而分子炼油是提升产品价值的重要方向。烃类组分的选择性分离是分子炼油的前提, 传统有机溶剂分离技术存在溶剂易挥发、易残留等问题。离子液体具有几乎不挥发、结构与物性可设计等独特优势, 可替代传统有机溶剂对分离技术进行强化提升。介绍了用于烃类分离的离子液体设计优选方法, 综述了离子液体分离芳烃/烷烃和烯烃/烷烃的研究进展, 总结了离子液体阴、阳离子种类和功能基团对芳烃、烯烃与烷烃分离的影响规律, 归纳了分离存在的问题, 并展望了离子液体在烃类分离方面的发展趋势。未来离子液体对于芳烃/烷烃和烯烃/烷烃的分离应建立结构/基团与分离性能的定量关系, 重视真实油品的实验验证, 创新离子液体分离工艺, 以促进离子液体分离技术的工业化发展。

**关键词:** 离子液体; 溶剂; 分离; 芳烃; 烯烃; 烷烃

中图分类号: TQ 028

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 05-2295-12

## Research progress of ionic liquids in separation of aromatics/alkanes and olefins/alkanes

YIN Mengfan, DENG Kaixin, ZHENG Tao, HUI Tianli, ZHANG Rui, LIU Haiyan, LIU Zhichang, XU Chunming, MENG Xianghai

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** Driven by the dual-carbon strategy, refining enterprises urgently need to transform towards green and low-carbon processing and high-value-added products, and molecular refining is an important direction for enhancing product value. The selective separation of hydrocarbons is the premise of molecular refining. But traditional separation technology by organic solvents has problems such as easy volatilization and residue. Ionic liquids have unique advantages such as almost no volatility and the ability to be designed in terms of structure and physical, which can replace traditional organic solvents to enhance separation technology. In this article, the design and selection methods of ionic liquids for hydrocarbons separation were introduced, and the research progress of ionic liquid in separation of aromatics/alkanes and olefins/alkanes was reviewed. Moreover, the influencing rules of the types of cations, anions and functional groups of ionic liquids on the separation of aromatics, olefins and alkanes were summarized, and the existing problems in separation were proposed. It also looks forward to the further development of ionic liquids in the separation of hydrocarbons. In the future, the separation of aromatics/alkanes or

收稿日期: 2025-12-05 修回日期: 2026-01-10

通信作者: 孟祥海(1977—), 男, 博士, 教授, mengxh@cup.edu.cn

第一作者: 殷梦凡(1997—), 女, 博士研究生, 920045433@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22578494)

引用本文: 殷梦凡, 邓开鑫, 郑涛, 回天力, 张睿, 刘海燕, 刘植昌, 徐春明, 孟祥海. 离子液体在芳烃/烷烃和烯烃/烷烃分离中的研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(5): 2295–2306

**Citation:** YIN Mengfan, DENG Kaixin, ZHENG Tao, HUI Tianli, ZHANG Rui, LIU Haiyan, LIU Zhichang, XU Chunming, MENG Xianghai. Research progress of ionic liquids in separation of aromatics/alkanes and olefins/alkanes[J]. CIESC Journal, 2026, 77(5): 2295–2306

olefins/alkanes by ionic liquids should establish a quantitative relationship between structure and separation performance, attach importance to the experimental verification of real oils, and make breakthroughs in the innovation of ionic liquid separation processes to promote the industrial development of ionic liquid separation technology.

**Keywords:** ionic liquids; solvents; separation; aromatics; olefins; alkanes

## 引 言

石化是国民经济的支柱产业,也是高能耗、高排放产业。“十四五”规划和“双碳”战略的实施,对石化行业提出了结构优化和技术升级的新要求。当前,清洁生产、减油增化和高值利用已成为我国石化行业转型升级的主要方向。

芳烃和烯烃是化学品合成的重要基础原料,但在燃料油品和蒸汽裂解原料中芳烃和烯烃是含量限制组分。将芳烃和烯烃从油品中高效分离并用于精细化学品生产,不仅可以提升原料利用率,还能显著提高芳烃和烯烃组分的经济价值。基于此,学术界提出了“分子炼油”理念,即从分子水平上认识和调控石油分子组分,通过精准分离和转化实现资源的高效利用。实现由“馏分分离”向“组分分离”的转型,关键在于发展高效低能耗的分离技术,实现对原料和产品目标组分的精准分离,既获得性质优良的清洁燃料,又能生产高附加值的化工原料,推动清洁油品和化工产品的协同发展<sup>[1]</sup>。

真实油品组分复杂,组分之间沸点交叉且部分组分存在共沸点,传统精馏无法实现油品中芳烃与液态烯烃/烷烃的分离,Sholl等<sup>[2]</sup>提到的化工分离七大难题就包括原油中烃类的分离、油品中烯烃的分离等。此外,随着车用燃油标准的提高以及绿色化工技术的发展,对油品中的芳烃含量做出了更严格的限制,而传统的加氢脱除方式存在氢耗大、芳烃组分不能充分利用等问题,因此采用绿色低碳的方式分离油品中芳烃、烯烃/烷烃具有重要意义。

离子液体是指全部由离子组成且在低温(<100℃)下呈液态的盐<sup>[3-4]</sup>,一般由有机阳离子和无机或有机阴离子组成。凭借可设计的分子结构和物化特性,离子液体被视为替代传统有机溶剂的理想选择<sup>[5]</sup>。1998年,Huddleston等<sup>[6]</sup>采用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF<sub>6</sub>])离子液体从水溶液中萃取分离甲苯、苯甲酸、苯胺等,证实离子液体可作为传统易挥发有机溶剂的替代品用于分离。随着研究的深入,离子液体在分离纯化<sup>[7]</sup>、金属回

收<sup>[8]</sup>、气体捕集<sup>[9-12]</sup>等领域均展现出良好的应用前景,尤其在油品中芳烃与烯烃/烷烃分离领域表现出优异的选择性和分离效率。本研究系统梳理了离子液体在组分分离中的研究,重点讨论了其在油品中芳烃与烯烃/烷烃分离中的研究进展,对离子液体在烃类分离中存在的挑战与未来发展方向进行了总结和展望。

## 1 离子液体溶剂设计优选方法

### 1.1 离子液体溶剂设计方法

通过改变离子液体阴、阳离子种类可以实现不同物质的分离,如调节离子液体阳离子为带有芳环的咪唑型、吡啶型或链状的季铵型、季磷型等。离子液体阴离子种类繁多,可以分为含氟阴离子、含卤素阴离子、含氰基阴离子、含氧酸阴离子、含金属阴离子等。常见离子液体阴、阳离子见表1。对离子液体进行功能化改造、引入功能基团或多种金属离子可调控离子液体与目标组分的相互作用,如在离子液体阳离子烷基侧链上引入功能基团苄基、双键、氰基、羟基、磺酸基等。但引入功能基团后离子液体阴、阳离子间相互作用同样产生变化,进而影响自身物性。例如引入羟基等小体积供电子基团后,可能与含卤素阴离子形成弱氢键或与其他阳离子形成弱氢键,进一步产生“团簇”,造成离子液体熔点升高;引入苄基等大体积刚性基团后,阳离子体积增加,造成空间位阻,影响离子液体阴、阳离子之间的相互作用。

离子液体与烃类相互作用的强度差异是选择性分离的基础。离子液体的离子环境使其对含有 $\pi$ 电子、孤对电子的组分具有较强的相互作用,进而实现不饱和组分的选择性分离。在进行萃取分离时,离子液体与不饱和烃类的分子间相互作用包括 $\pi$ - $\pi$ 、C-H $\cdots$  $\pi$ 、氢键、 $\pi$ 络合等。芳烃和烯烃均具有 $\pi$ 电子且芳烃为离域大 $\pi$ 键,设计离子液体时具有芳环的咪唑型和吡啶型离子液体有助于提升选择性。氢键可以增加离子液体与油品组分的相互

表1 离子液体阳离子和阴离子  
Table 1 Cations and anions of ionic liquids

缩写	中文名称	缩写	中文名称
[Mmim] <sup>+</sup>	1,3-二甲基咪唑阳离子	[Emim] <sup>+</sup>	1-乙基-3-甲基咪唑阳离子
[Bmim] <sup>+</sup>	1-丁基-3-甲基咪唑阳离子	[Hmim] <sup>+</sup>	1-己基-3-甲基咪唑阳离子
[Amim] <sup>+</sup>	1-烯丙基-3-甲基咪唑阳离子	[Bzmim] <sup>+</sup>	1-苄基-3-甲基咪唑阳离子
[(HO)Emim] <sup>+</sup>	1-羟乙基-3-甲基咪唑阳离子	[BzVim] <sup>+</sup>	1-苄基-3-乙烯基咪唑阳离子
[DMI] <sup>+</sup>	1,3-二甲基咪唑啉酮阳离子	[Bm <sub>2</sub> im] <sup>+</sup>	1-丁基-2,3-二甲基咪唑阳离子
[CPmim] <sup>+</sup>	1-丁腈基-3-甲基咪唑阳离子	[(CP) <sub>2</sub> im] <sup>+</sup>	1,3-二丁腈基咪唑阳离子
[Epy] <sup>+</sup>	乙基吡啶阳离子	[4-Empy] <sup>+</sup>	1-乙基-4-甲基吡啶阳离子
[Bmpy] <sup>+</sup>	1-丁基-N-甲基吡啶阳离子	[3-Bmpy] <sup>+</sup>	1-丁基-3-甲基吡啶阳离子
[N <sub>1,1,1</sub> (C <sub>2</sub> OH) <sup>+</sup>	羟乙基三甲基铵阳离子	[Et <sub>3</sub> NH] <sup>+</sup>	三乙胺阳离子
[BTL] <sup>+</sup>	丁内酰胺阳离子	[CPL] <sup>+</sup>	己内酰胺阳离子
[NMP] <sup>+</sup>	N-甲基吡咯烷酮阳离子	[OctylQn] <sup>+</sup>	辛基喹啉阳离子
[Ag(DMBA) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Ag-N,N-二甲基苯胺阳离子	[Bz-DBU] <sup>+</sup>	苄基-DBU阳离子 <sup>①</sup>
[EmBzim] <sup>+</sup>	1-乙基-3-甲基苯并咪唑阳离子	[N <sub>1,1,1</sub> C <sub>3</sub> MPi] <sup>2+</sup>	1-[3-(三甲基铵)-1-丙基]-3-甲基哌啶阳离子
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子	[TfO] <sup>-</sup>	三氟甲磺酸阴离子
[FSI] <sup>-</sup>	双氟磺酰亚胺阴离子	[MSA] <sup>-</sup>	甲磺酸阴离子
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	四氟硼酸阴离子	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	六氟磷酸阴离子
[TCM] <sup>-</sup>	三氟甲烷阴离子	[DCA] <sup>-</sup>	双氰胺阴离子
[SCN] <sup>-</sup>	硫氰酸阴离子	[Ac] <sup>-</sup>	乙酸阴离子
[EtSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	乙基硫酸阴离子	[HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	硫酸氢根阴离子
[DMP] <sup>-</sup>	磷酸二甲酯阴离子	[DEP] <sup>-</sup>	磷酸二乙酯阴离子
[DBP] <sup>-</sup>	磷酸二丁酯阴离子	[Cl] <sup>-</sup>	氯离子
[Co(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	硫氰酸钴阴离子	[Br] <sup>-</sup>	溴离子
[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	四氯化铝阴离子	[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	四氯化铁阴离子

① DBU全称为1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。

作用,设计含有卤素的离子液体可以增加烃类在离子液体中的溶解。

## 1.2 离子液体溶剂优选方法

离子液体溶剂正从实验和经验优选转向分子层次优选,利用计算机辅助分子设计(CAMD)实现“目标导向”的高效离子液体溶剂选择<sup>[13]</sup>,CAMD包括分子热力学、分子动力学(MD)等。

分子热力学方面,基于真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS)是离子液体性质预测和优选的代表,通过预测组分在离子液体中的无限稀释活度系数,进而以无限稀释活度系数计算的分配系数、选择性和萃取性能指数<sup>[14]</sup>作为评价指标进行离子液体溶剂优选<sup>[15-16]</sup>。蒋斯麒等<sup>[17]</sup>采用COSMO-RS模型对分离油品中含硫、氮等杂环化合物的离子液体进行探究,优选出[Emim][DCA]作为分离溶剂。除COSMO-RS模型外,Lei等<sup>[18]</sup>提出基于通用似化学官能团活度系数法(UNIFAC)实现离子液体物性预测和优选。分子动力学方面,通过模拟分子的动态运

动轨迹获得离子液体阴、阳离子与溶质分子的径向分布函数<sup>[19]</sup>,判断关键作用位点,进而辅助实现离子液体结构优选。Yu等<sup>[20]</sup>基于MD和COSMO-RS预测的模型油中芳烃选择性与实验效果偏差分别为5%~10%和2%~15%。在进行CAMD时需进行大量分子结构建模或相互作用探究等工作,人工智能(AI)耦合CAMD进行离子液体的优选可节省人力,扩充离子液体数据库,未来具有较大的发展潜力<sup>[21-23]</sup>。

## 2 离子液体分离芳烃/烷烃

### 2.1 离子液体分离石脑油中的芳烃/烷烃

石脑油中芳烃主要为C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>芳烃,其中苯、甲苯、二甲苯作为基础有机原料,市场需求仅次于乙烯和丙烯。我国蒸汽裂解原料主要为石脑油,降低蒸汽裂解原料中的芳烃含量可减缓裂解炉管结焦、延长装置运行周期、降低操作成本。环丁砜、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-甲酰吗啉等有机溶剂是分离

石脑油中芳烃的常用工业萃取剂,具有一定的挥发性,而且易残留在萃余相中影响产品纯度。离子液体几乎不挥发、不易残留,可显著降低溶剂损失和萃余油污染。

表2列出了离子液体对石脑油中芳烃/烷烃的选择性分离性能,其中芳烃分配系数( $D$ )与萃取选择性( $S$ )常呈现负相关趋势,以综合二者效果的萃取性能指数( $PI$ )<sup>[14,37]</sup>作为评价标准,计算方法

见式(1)。

$$PI = D_{\text{芳烃}} S_{\text{芳烃}} \quad (1)$$

分离石脑油中芳烃的离子液体阳离子多为烷基咪唑型<sup>[37]</sup>和烷基吡啶型<sup>[24]</sup>,季铵型<sup>[25]</sup>和酰胺型<sup>[35]</sup>研究较少。芳烃表现为芳环中心呈负电势的“核壳”结构<sup>[38-39]</sup>,而离子液体具有明显区分的正、负电势区域,离子液体正电势区域与芳烃的负电势区域具有较强的相互作用,对正负电势强弱不明显的烷烃和

表2 离子液体萃取分离石脑油中芳烃/烷烃的效果

Table 2 Extraction and separation effect of aromatics and alkanes in naphtha by ionic liquids

离子液体	体系	实验温度/°C	芳烃分配系数	选择性	性能指数	文献
[Emim][SCN]	C <sub>6</sub> 模型油	25	0.229	62.00	14.22	[24]
[Emim][DCA]	C <sub>6</sub> 模型油	25	0.263	41.90	11.01	[24]
[Emim][NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> 模型油	25	0.296	37.40	11.08	[24]
[(HO)Emim][NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> 模型油	25	0.169	13.70	2.31	[24]
[Bmpy][NTf <sub>2</sub> ]	C <sub>6</sub> 模型油	25	0.504	21.90	11.04	[24]
[Epy][NTf <sub>2</sub> ]	苯/己烷	40	1.240	29.70	36.83	[25]
[N <sub>1,1,1</sub> (C <sub>2</sub> OH)][NTf <sub>2</sub> ]	苯/己烷	40	0.690	46.30	31.95	[25]
[Bmim][DCA]	甲苯/正己烷	40	0.270	66.60	17.98	[26]
[4-Empy][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正己烷	40	1.038	27.70	28.75	[26]
[Bmim][DCA]	甲苯/正庚烷	30	0.631	59.00	37.23	[27]
[3-Bmpy][DCA]	甲苯/正庚烷	30	0.859	44.70	38.40	[27]
[Emim][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	22	0.854	36.07	30.80	[28]
[Emim][DCA]	甲苯/正庚烷	22	0.343	94.97	32.57	[28]
[Emim][TCM]	甲苯/正庚烷	22	0.628	72.92	45.79	[28]
[Emim][FSI]	甲苯/正庚烷	22	0.675	56.44	38.10	[28]
[Empy][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	25	0.920	13.07	12.02	[29]
[Emim][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	25	0.810	24.24	19.63	[29]
[Emim][Ac]	甲苯/正庚烷	25	0.290	46.41	13.46	[30]
[Mmim][DMP]	甲苯/正庚烷	25	0.460	72.72	33.45	[31]
[Emim][DEP]	甲苯/正庚烷	25	0.530	54.94	29.12	[31]
[Bmim][DBP]	甲苯/正庚烷	25	0.620	24.50	15.19	[31]
[Bzmim][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	25	1.210	25.77	31.18	[32]
[BzVim][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	25	1.128	17.35	19.57	[32]
[C <sub>5</sub> (mim) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	30	1.220	50.40	61.49	[33]
[C <sub>6</sub> (mim) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	甲苯/正庚烷	30	1.440	44.70	64.37	[33]
[NMP][MSA]	甲苯/正庚烷	40	0.350	70.70	24.75	[34]
[BTL][Ac]	甲苯/正庚烷	25	0.284	5.40	1.53	[35]
[CPL][Ac]	甲苯/正庚烷	25	0.323	11.20	3.61	[35]
[Emim][AlCl <sub>4</sub> ]	邻二甲苯/正辛烷	30	0.348	17.79	6.19	[36]
[Emim]Cl-2.0AlCl <sub>3</sub> -0.65AgCl	邻二甲苯/正辛烷	30	1.010	81.00	81.81	[36]
[Bmim][FeCl <sub>4</sub> ]	邻二甲苯/正辛烷	30	0.360	31.69	11.41	[37]
[Bm <sub>2</sub> im][FeCl <sub>4</sub> ]	邻二甲苯/正辛烷	30	0.340	41.00	13.94	[37]
[(HO)Emim][FeCl <sub>4</sub> ]	邻二甲苯/正辛烷	30	0.104	90.26	9.41	[37]
[Emim][FeCl <sub>4</sub> ]	邻二甲苯/正辛烷	30	0.315	51.21	16.13	[37]

注:对不同文章中相同结构离子液体的缩写进行了统一。

环烷烃相互作用较弱,该差异是离子液体选择性分离芳烃的内在原因。咪唑型和吡啶型阳离子可与芳烃产生 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,有助于油品中芳烃的选择性分离。此外,Yu等<sup>[34]</sup>采用[NMP][MSA]离子液体分离甲苯/环己烷,较NMP提高了分离选择性,但芳烃分配系数减小,分离效果弱于部分咪唑型和吡啶型离子液体萃取剂。离子液体阳离子的烷基侧链长度和数量也对芳烃分离产生显著影响,适当增长烷基侧链,烃类在离子液体中溶解度增大,芳烃分配系数提高([Hmim]<sup>+</sup> > [Bmim]<sup>+</sup> > [Emim]<sup>+</sup>),但萃取选择性下降<sup>[37]</sup>。烷基侧链增长,离子液体阴、阳离子间隙增加,有利于烃类与离子液体阴、阳离子相互作用,增加烃类在离子液体中的溶解度。对于烷基咪唑阳离子,增加甲基侧链后占据了芳烃相互作用位点,芳烃分配系数下降<sup>[40]</sup>。

分离石脑油中芳烃的离子液体阴离子研究集中在含卤素、含酸或酯、含氰基和含金属几类。Lyu等<sup>[41]</sup>基于COSMO-RS模型优选出[Bmim][AlCl<sub>4</sub>],对苯/环己烷体系具有较高的萃取性能指数,而且芳烃分配系数显著优于[Bmim][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、[Bmim][TfO]等多种离子液体。童浩<sup>[42]</sup>基于COSMO-RS模型对分离苯/环己烷体系的离子液体阴离子性能进行探究,同样发现以[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>和[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>为阴离子的离子液体具有优于其他阴离子的芳烃分离性能。相较于[Bmim]Cl,引入AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>合成的金属型离子液体具有更高的芳烃分配系数<sup>[36-37]</sup>,在处理相同浓度原料时所需萃取剂用量更少。对于含氰基阴离子的离子液体,芳烃分配系数随阴离子中氰基数量增加而增大([TCM]<sup>-</sup> > [DCA]<sup>-</sup> > [SCN]<sup>-</sup>)<sup>[28]</sup>。实验中离子液体的黏度等物性同样会对离子液体萃取分离油品中的芳烃产生影响,本课题组<sup>[36-37]</sup>采用液-液相平衡实验探究了多种离子液体阴离子对萃取分离邻二甲苯/正辛烷体系的影响,不同阴离子的离子液体黏度顺序为[Bmim][AlCl<sub>4</sub>] (23 mPa·s) < [Bmim][DCA] (26 mPa·s) < [Bmim][FeCl<sub>4</sub>] (28 mPa·s) < [Bmim][SCN] (41 mPa·s<sup>[43]</sup>) < [Bmim][TfO] (64 mPa·s) < [Bmim][Ac] (210 mPa·s<sup>[44]</sup>),以[Bmim]<sup>+</sup>为阳离子时不同阴离子对邻二甲苯的分配系数顺序为[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [DCA]<sup>-</sup> > [TfO]<sup>-</sup> > [SCN]<sup>-</sup> > [Ac]<sup>-</sup>,黏度较小的离子液体具有相对较好的芳烃萃取分离效果。此外,分子层面表明离子液体对油品中芳烃的选择性分离表现为离子液体与芳烃相互作用强于离子液体与烷烃相互作用和烷烃与芳烃相互作用,芳烃可以挣脱烷烃束缚进入离

子液体相。芳烃含有高度离域的 $\pi$ 电子,能与Lewis酸产生较强的相互作用,因此含有Lewis酸性阴离子的离子液体具有较大的芳烃分配系数<sup>[36-37]</sup>。

离子液体在萃取分离油品中芳烃时存在萃取性能限制,表现为分配系数与选择性之间的负相关。为此研究者提出了离子液体复配的思路,合理选择离子液体结构和调整离子液体比例,根据原料组成和分离目标对萃取剂性能进行灵活调控。Larriba等<sup>[26]</sup>采用[4-Empy][NTf<sub>2</sub>]和[Emim][DCA]的复配溶剂分离甲苯/正己烷体系,复配溶剂对甲苯的分配系数在0.5以上,萃取选择性随原料中芳烃浓度增加而降低,处理芳烃浓度为10%的原料时萃取选择性为47.8。

除离子液体复配外,对离子液体进行功能化修饰和结构调控,引入多作用位点<sup>[45]</sup>增强离子液体与芳烃相互作用强度或增加离子液体与芳烃相互作用位点,也是提升离子液体分离油品中的芳烃效果的重要途径<sup>[46-48]</sup>。如阳离子结构功能化,在阳离子烷基侧链引入功能基团,包括双键、苄基等。Zhang等<sup>[32]</sup>在离子液体咪唑阳离子烷基侧链引入极性基团苄基和乙烯基合成了[Bzmim][NTf<sub>2</sub>]和[BzVim][NTf<sub>2</sub>],计算结果表明引入苄基和乙烯基后增强了咪唑阳离子与芳烃相互作用。本课题组在咪唑阳离子烷基侧链引入羟基合成[(HO)Emim][FeCl<sub>4</sub>],离子液体对芳烃萃取选择性显著提高,但芳烃分配系数降低<sup>[37]</sup>。离子液体咪唑阳离子烷基侧链引入含 $\pi$ 电子基团后与芳烃具有较强的相互作用;引入含孤对电子的基团时离子液体阳离子可能与金属阴离子形成弱氢键,不利于芳烃在离子液体中溶解。

## 2.2 离子液体分离柴油中的芳烃/烷烃

国标VI车用柴油标准要求多环芳烃含量不大于7%,分离柴油中的芳烃可以生产优质柴油调和组分,富芳烃油用于生产碳材料、高沸点芳烃溶剂油或化工材料。此外,炼化一体化企业也将部分柴油作为蒸汽裂解原料,需要对柴油原料进行芳烃分离。直馏柴油中芳烃质量分数为10%~30%,单环芳烃占50%以上<sup>[39]</sup>;催化裂化柴油中芳烃质量分数高达60%~80%,其中双环芳烃含量较多<sup>[49-51]</sup>。柴油中单环芳烃是芳环呈负电势的“核壳”结构,双环、三环等多环芳烃则为多芳环中心呈负电势的“核壳”结构<sup>[39]</sup>。

表3列举了离子液体对柴油中芳烃/烷烃的选择性分离性能。离子液体多采用烷基咪唑阳离子,

表 3 离子液体萃取分离柴油中芳烃/烷烃的效果

Table 3 Extraction and separation effect of aromatics and alkanes in diesel by ionic liquids

离子液体	体系	实验温度/°C	分配系数	选择性	性能指数	文献
[Emim][FeCl <sub>4</sub> ]	四氢萘/十氢萘	30	0.676	19.25	13.01	[52]
[Emim][FeCl <sub>4</sub> ]	四氢萘/十二烷	30	0.803	112.76	90.55	[52]
[Bz-DBU][NTf <sub>2</sub> ]	四氢萘/十二烷	30	0.833	54.25	45.19	[53]
[Bzmim][NTf <sub>2</sub> ]	四氢萘/十二烷	30	0.527	70.16	36.97	[53]
[Hmim][NTf <sub>2</sub> ]	四氢萘/十二烷	30	0.487	5.45	2.65	[53]
[DMI][FeCl <sub>4</sub> ]	四氢萘/十二烷	30	0.402	90.32	36.34	[54]
[DMI][FeCl <sub>4</sub> ]	1-甲基萘/十二烷	30	1.933	248.00	479.26	[54]
[Emim][NTf <sub>2</sub> ]	1-甲基萘/1-十四烯/十六烷	30	0.430	399.00	171.57	[55]
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-甲基萘/十六烷	30	0.425	65.55	27.84	[56]
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	联苯/十二烷	30	0.450	125.44	56.45	[56]

以增强芳烃的萃取选择性;阴离子集中在含氟和含金属阴离子,以增加芳烃的溶解。Li等<sup>[56-57]</sup>采用[Bmim][BF<sub>4</sub>]萃取分离柴油中的双环芳烃,其与芳烃之间存在 $\pi-\pi$ 、C—H $\cdots\pi$ 、弱氢键等多种相互作用,对1-甲基萘具有较高的萃取选择性,但对芳烃的单次萃取率较低。Shi等<sup>[58]</sup>使用[Hmim][PF<sub>6</sub>]萃取分离芳烃质量分数为70.9%的催化裂化柴油,剂油质量比为5时萃余油中芳烃质量分数为52.1%。含金属阴离子与芳烃具有较强的相互作用,Yu等<sup>[52]</sup>研究表明[Emim][FeCl<sub>4</sub>]对四氢萘/十二烷和四氢萘/十氢萘体系均具有较高的芳烃分配系数。Geng等<sup>[54]</sup>设计合成了阴、阳离子均对称的质子型离子液体[DMI][FeCl<sub>4</sub>],结果表明离子液体对模型油中双环芳烃萃取效果优于单环芳烃;量子化学计算结果表明,相较于单环芳烃,离子液体对双环芳烃相互作用更强,而且随着芳环数增加芳烃的极性增大,有利于进入离子液体相。在剂油质量比为5时[DMI][FeCl<sub>4</sub>]对单环芳烃占比较大的真实柴油中的芳烃单次萃取率约为40%,真实柴油中含有存在孤电子对的硫氮氧杂质,影响离子液体对芳烃的萃取,因此萃取效果较模型油有所下降,但接近[DMI][FeCl<sub>4</sub>]对单环芳烃模型油的萃取效果。

可以通过功能化修饰实现离子液体与芳烃相互作用的可控增强,进而提升芳烃分离效果。Li等<sup>[53]</sup>在阳离子烷基侧链引入苄基合成了[Bz-DBU][NTf<sub>2</sub>]离子液体,苄基与芳烃存在 $\pi-\pi$ 作用,同时阴离子[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的强电负性F原子提高体系极性,使芳烃的不饱和键发生诱导极化,从而强化离子液体与芳烃间相互作用力,提升分离性能。Xu等<sup>[59]</sup>在咪唑阳离子上增加芳环合成了苯并咪唑型离子液体[EmBzim][NTf<sub>2</sub>]用于分离油品中的双环芳烃,苯并咪唑阳

子增强了离子液体与芳烃间 $\pi-\pi$ 作用。

在筛选分离柴油中芳烃的离子液体萃取剂时,由于柴油馏程较高,采用蒸馏或减压蒸馏时需考虑离子液体的热稳定性。刘清华<sup>[55]</sup>分析了常见离子液体的热分解温度,离子液体的阴、阳离子种类和阳离子烷基侧链长度、取代基均对离子液体的热稳定性产生影响,其中含氟离子液体的热分解温度较高,在350°C以上,但是目前尚未见到对离子液体的长期热稳定性进行探究。

此外,在分离芳烃过程中还需考虑离子液体在油品中残留量。Shi等<sup>[58]</sup>对[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>]萃取分离1-甲基萘/正十六烷体系后的萃余油中离子液体残留量进行检测,随着初始芳烃浓度增加,离子液体残留量增多,芳烃质量分数为30%时离子液体残留量为7  $\mu\text{g/g}$ ,芳烃质量分数为55%时离子液体残留量为99  $\mu\text{g/g}$ 。Wu等<sup>[60]</sup>采用5种1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)型离子液体萃取分离直馏柴油模型油,对萃余油中N含量检测反推离子液体在油品中残留量在38~185  $\mu\text{g/g}$ 之间。相较于有机溶剂,离子液体在油相中残留量更少,萃取剂损耗更小。

离子液体对于石脑油和柴油中芳烃的萃取分离研究集中在模型油。真实油品中含硫、氮、氧等杂原子化合物和烯烃,易对萃取剂稳定性和萃取效果产生影响。烯烃与芳烃的 $\pi$ 电子结构相似,易干扰离子液体选择性识别;含硫化合物在金属离子催化下可能发生反应<sup>[61]</sup>,含氮、含氧化合物中的孤对电子则可能与阳离子形成弱氢键或与金属阴离子形成配位结构,对离子液体自身结构造成影响,降低萃取效率。因此,从模型体系向真实油品的拓展是离子液体萃取分离技术发展的关键。油品中芳烃环境复杂,不同柴油芳烃组成差异较大,在系统分

离的基础上实现不同环数芳烃的梯级分离是难点。此外,需对萃余油和萃取后富芳烃油中残留的离子液体进行分离,以满足油品精细加工要求。针对亲水性离子液体可采用水洗或盐析等方式,针对疏水性离子液体可采用吸附分离、膜分离等方式,然而不同处理方式对于离子液体深度脱除过程中对油品组成和收率的影响需进一步探究。针对芳烃浓度较高的原料,从溶剂角度开发兼顾高分配系数和萃取选择性的离子液体,或从工艺角度开发适应离子液体的多级逆流萃取装置,可以减少离子液体用量,降低离子液体分离油品过程中芳烃的工艺成本,提升经济竞争力。

### 3 离子液体分离烯烃/烷烃

#### 3.1 离子液体分离低碳烯烃/烷烃

乙烯、丙烯等低碳烯烃是现代石油化工产业的重要基石,其衍生物涵盖了大多数基础有机化工产品和高分子材料。低碳烯烃主要来源于蒸汽裂解、催化裂化、甲醇制烯烃等过程。低碳烯烃与烷烃在分子结构和物性参数上高度相似,其分离过程极具挑战性。传统的低碳烯烃/烷烃分离技术主要包括低温蒸馏、吸收分离、膜分离等。随着离子液体的快速发展,基于离子液体的新型分离技术成为低碳烯烃/烷烃高效分离的新热点。

离子液体分离低碳烯烃/烷烃主要依赖两类分子的电子结构差异,烯烃的不饱和 $\pi$ 电子可与离子液体相互作用,进而溶解在离子液体中,实现低碳烯烃/烷烃的选择性分离。

离子液体分离低碳烯烃/烷烃研究可分为3类。

第一类是调变离子液体结构或功能基团来提升对烯烃的亲油性。Mokrushin等<sup>[62]</sup>研究表明含有氰基的离子液体具有更高的烯烃选择性。Xing等<sup>[63]</sup>比较了氰基取代数量对离子液体分离乙烯/乙烷体系的性能影响,结果表明不同离子液体对乙烯选择性为 $[(\text{CP})_2\text{im}][\text{NTf}_2] > [\text{CPmim}][\text{NTf}_2] > [\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ 。引入对称双氰基可增强对烯烃的选择性,氰基的强电负性可与烯烃 $\pi$ 电子形成较强的诱导极化作用,强化分子间作用力。但引入功能基团对离子液体分离低碳烯烃/烷烃效果提升有限,而且强极性基团会导致离子液体极性增加、烯烃溶解度下降<sup>[64]</sup>。

第二类是向离子液体中引入金属盐,通过金属离子协同络合增强烯烃溶解能力。对于含过渡金

属阴离子的离子液体,金属中心电子云偏向电负性较大的配体方向,金属最外层s空轨道接受烯烃 $\pi$ 电子,同时金属d轨道中电子反馈至烯烃的反键 $\pi^*$ 轨道,进而形成较强的 $\pi$ -络合,实现烯烃的选择性溶解,如图1<sup>[65]</sup>所示。Xing等<sup>[63]</sup>采用 $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]-\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ 分离乙烯/乙烷体系,引入银盐后离子液体对乙烯选择性为10.7,较未加银盐的离子液体提升显著。Galán Sánchez等<sup>[66]</sup>研究表明,引入 $\text{Ag}[\text{TfO}]$ 或 $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ 的离子液体中乙烯溶解度为乙烷的10倍, $\text{Ag}^+$ 与乙烯 $\pi$ 电子间形成可逆 $\pi$ -络合物,从而提升了乙烯在离子液体中的溶解度。 $\text{Cu}^+$ 具有与 $\text{Ag}^+$ 相似的外层电子结构,并且更具有经济性。张睿等<sup>[67]</sup>对离子液体中过渡金属盐比例进行探究,优选出 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-2.1\text{CuCl}$ 离子液体分离乙烯/乙烷,乙烯在离子液体中溶解度为0.0872 mol/mol,分离选择性达8.78,重复使用5次后离子液体对烯烃溶解度降低在5%以内。

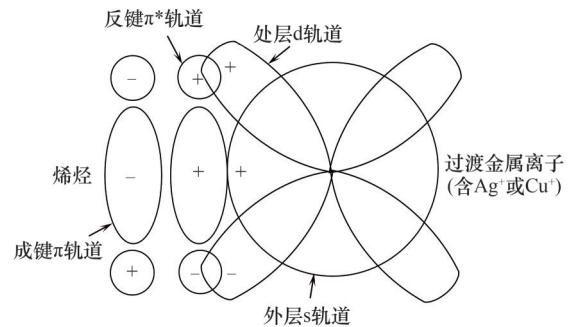


图1 络合物的Dewar-Chatt模型

Fig.1 Dewar-Chatt model of complexes

第三类是复配溶剂优化策略,旨在兼顾络合溶解能力和体系流动性。Shen等<sup>[68]</sup>采用含 $\text{Cu}^+$ 的离子液体与吡啶复配分离低碳烯烃/烷烃,加入吡啶后的离子液体黏度显著下降,丙烯溶解度提升20%以上,烯烃选择性为6.1。

离子液体分离低碳烯烃/烷烃多采用引入功能基团或金属盐的离子液体,两种离子液体黏度较大且成本较高,而复配有机溶剂与离子液体的相互作用会影响离子液体对低碳烯烃/烷烃的分离。探究不同结构和功能基团对离子液体分离烯烃的作用机理,进一步设计开发高效、低黏度的离子液体,实现低碳烯烃/烷烃的分离,是研究重点。离子液体对低碳烯烃/烷烃的选择性分离研究多采用单一烃类进行溶解度分析,小分子烃类混合物间相互作用影响不明确。除溶解度外,离子液体对低碳烃类的吸

收速率至关重要,随着分离时间的延长,烯烃和烷烃的溶解速率均呈现先快速后缓慢的趋势,耦合外场强化离子液体对低碳烃类的分离有利于传质,增加分离后期驱动力。

### 3.2 离子液体分离液态烯烃/烷烃

车用汽油中过量烯烃易生成胶质,造成辛烷值下降及尾气污染,需控制汽油馏分中的烯烃含量以保证燃油品质。此外,烯烃是生产精细化学品和催化裂解制低碳烯烃的主要原料,分离液态烯烃/烷烃后可提高资源利用率和低碳烯烃收率<sup>[69]</sup>。传统分离工艺存在溶剂损耗大、产品纯度低等问题,离子液体的发展为突破传统有机溶剂分离瓶颈、实现油品中液态烯烃/烷烃的精准分离提供了新的解决方案。

表 4 列举了离子液体对液态烯烃/烷烃的选择性分离性能,烷基咪唑型离子液体仍是目前使用最多的烯烃分离溶剂,吡啶型、铵型<sup>[74]</sup>和烷基喹啉型<sup>[75]</sup>离子液体研究较少。咪唑阳离子烷基侧链增长 ( $[\text{Hmim}]^+ > [\text{Bmim}]^+ > [\text{Emim}]^+$ ), 烯烃分配系数上升, 萃取选择性下降; 离子液体阴离子则集中在含氟、

含氰基和含氧酸阴离子几类, 非金属离子液体阴离子对烯烃分配系数顺序为  $[\text{NTf}_2]^- > [\text{TfO}]^- > [\text{Ac}]^- > [\text{PF}_6]^-$ 。

功能离子液体是液态烯烃/烷烃分离的研究重点, Li 等<sup>[70, 72]</sup>采用咪唑阳离子烷基侧链引入烯丙基和氰基的  $[\text{Amim}][\text{NTf}_2]$ 、 $[\text{CPmim}][\text{NTf}_2]$ 、 $[(\text{CP})_2\text{im}][\text{NTf}_2]$  离子液体萃取分离 1-己烯/正己烷体系, 引入烯丙基后烯烃分配系数有所提升。过渡金属离子能与烯烃形成定向络合作用, 调变金属盐种类以及金属盐/配体比例, 可在一定程度上实现离子液体对烯烃/烷烃分离性能优化。Wang 等<sup>[76]</sup>探究了  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  对  $\text{C}_5\sim\text{C}_8$  烯烃/烷烃体系的分离性能, 进一步合成离子液体  $[\text{Ag}(\text{DMBA})_2][\text{NTf}_2]$  用于烯烃/烷烃的分离, 烯烃质量分数为 50% 时离子液体对 1-己烯的萃取选择性为 4.38<sup>[77]</sup>。Belluomini 等<sup>[75]</sup>测定了 1-辛烯和正辛烷在 5 种离子液体中无限稀释活度系数, 进一步计算出离子液体对 1-辛烯的选择性顺序为  $[\text{Ag}(\text{DMBA})_2][\text{NTf}_2] > [\text{Emim}][\text{NTf}_2] > [\text{Bmim}][\text{PF}_6] > [\text{OctylQn}][\text{NTf}_2] > [\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$ ; 引入银盐后, 离子液

表 4 离子液体对烯烃/烷烃的萃取分离效果

Table 4 Extraction and separation effect of ionic liquids on olefins and alkanes

离子液体	原料	实验温度/°C	烯烃分配系数	选择性	性能指数	文献
$[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.164	1.82	0.30	[70]
$[\text{Bmim}][\text{TfO}]$	1-己烯/正己烷	40	0.075	1.95	0.15	[70]
$[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$	1-己烯/正己烷	40	0.041	2.54	0.10	[70]
$[\text{Emim}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.088	2.19	0.19	[70]
$[\text{Bmim}][\text{DCA}]$	1-己烯/正己烷	50	0.040	2.29	0.09	[71]
$[\text{Bmim}][\text{Ac}]$	1-己烯/正己烷	40	0.064	1.86	0.12	[72]
$[\text{Hmim}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.266	1.54	0.41	[72]
$[\text{Amim}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.095	2.04	0.19	[72]
$[\text{CPmim}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.044	1.98	0.09	[72]
$[(\text{CP})_2\text{im}][\text{NTf}_2]$	1-己烯/正己烷	40	0.036	2.22	0.08	[72]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}-1.0\text{FeCl}_3$	1-己烯/正己烷	10	0.041	2.40	0.10	[73]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}-1.0\text{AlCl}_3$	1-己烯/正己烷	10	0.036	2.39	0.09	[73]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}-1.0\text{CuCl}$	1-己烯/正己烷	10	0.034	2.96	0.10	[73]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}-2.0\text{CuCl}$	1-己烯/正己烷	10	0.039	6.41	0.25	[73]
$[\text{Bmim}]\text{Cl}-0.6\text{AlCl}_3-1.0\text{CuCl}$	1-己烯/正己烷	10	0.073	6.33	0.46	[73]
$[\text{Bmpy}]\text{Cl}-0.47\text{FeCl}_3-0.8\text{CuCl}$	1-己烯/正己烷	30	0.060	4.33	0.26	[74]
$[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-0.47\text{FeCl}_3-0.8\text{CuCl}$	1-己烯/正己烷	30	0.079	6.69	0.53	[74]
$[\text{Ag}(\text{DMBA})_2][\text{NTf}_2]$	1-辛烯/正辛烷	60	—	11.76	—	[75]
$[\text{Emim}][\text{NTf}_2]$	1-辛烯/正辛烷	60	—	1.94	—	[75]
$[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$	1-辛烯/正辛烷	55	—	1.57	—	[75]
$[\text{OctylQn}][\text{NTf}_2]$	1-辛烯/正辛烷	60	—	1.37	—	[75]
$[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$	1-辛烯/正辛烷	60	—	1.27	—	[75]

注: 对不同文章中相同结构离子液体的缩写进行了统一。

体对烯烃萃取选择性显著提升,质量溶解度为0.112 kg/kg IL。为降低离子液体成本,崔家馨等<sup>[78]</sup>采用含亚铜盐的 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-2.1\text{CuCl}$ 离子液体萃取分离1-己烯/正己烷体系,烯烃萃取选择性显著提高。但亚铜盐含量较高造成离子液体黏度偏大,进一步采用乙二醇与亚铜型离子液体复配分离1-己烯/正己烷体系,复配萃取剂黏度(62 mPa·s)约为离子液体(516 mPa·s)的12%。对1-己烯的萃取性能指数较离子液体仅下降10%。为进一步提高金属型离子液体对烯烃的萃取分离效果,崔家馨等<sup>[73-74]</sup>设计合成双金属离子液体用于分离1-己烯/正己烷体系, $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-0.47\text{FeCl}_3-0.8\text{CuCl}$ 对烯烃萃取效果显著优于单金属离子液体,1-己烯萃取选择性最高可达8.4,重复使用5次后离子液体对1-己烯萃取选择性仍在8以上,红外光谱表明离子液体多次使用后结构稳定。双金属离子液体的活性中心对烯烃具有较高的定向络合作用,可在兼顾成本和性能的前提下实现高效分离。

液态烯烃极性较小,其 $\pi$ 电子与离子液体的相互作用较芳烃更弱,导致烯烃/烷烃体系的分离效率不理想,而且处理油品原料时需严格控制芳烃含量。烯烃随着碳数增加,其极性能力被削弱,因此离子液体对长链烯烃萃取能力较弱。为了提升离子液体对烯烃/烷烃的分离效果,在溶剂方面研究应聚焦于开发兼具高溶解能力和高选择性的离子液体,研究不同功能基团对离子液体与烃类溶解度和选择性之间的构效关系,进而实现分离效果的可控提升,如通过引入多中心络合结构、可调极性基团及配位协同设计等实现烯烃的高效绿色分离;在工艺方面可通过外场强化技术或多级逆流萃取实现烯烃/烷烃分离效果的进一步提升。

## 4 结 语

离子液体在芳烃/烷烃和烯烃/烷烃的选择性分离中均展现出潜在优势,研究多集中于咪唑型和吡啶型等含氮离子液体。离子液体阳离子正电势部分与芳烃、烯烃负电势部分相互作用,咪唑或吡啶阳离子中的 $\pi$ 电子进一步强化了离子液体对含 $\pi$ 电子的不饱和烃的选择性识别能力。含 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 等过渡金属盐的离子液体在芳烃、烯烃等不饱和烃的萃取分离中效果更佳,金属离子液体通过金属中心与芳烃、烯烃形成 $\pi$ 络合,从而实现兼顾分配系数和选

择性的高效分离。含氟离子液体中氟离子与烃类之间的弱氢键可提升烃类在离子液体中的溶解能力,但对高温回收过程中潜在的HF生成风险需进行系统评估。

当前离子液体分离性能研究多基于模型体系,对油品中复杂组分的竞争效应考虑不足。未来研究应重视真实油品的实验验证和过程模拟,探索多功能离子液体的协同作用机制,建立结构/基团-分离性能的定量关系,为离子液体溶剂的设计应用提供理论依据。为实现分离后油品的高值利用,需关注油品中离子液体的痕量夹带问题,实现残留离子液体的深度脱除。离子液体从实验室走向工业化仍面临可持续性和经济性的挑战,应系统评估离子液体在复杂多组分油品中的选择性、稳定性和循环性能,建立完整的生命周期评估体系,对离子液体的环境安全性、潜在毒性和高温回收过程中的副产物进行系统研究。

## 参考文献

- [1] Zhang Y H, Wang Y T, Chen F, et al. Development of solvent extraction separation process for clean oil production[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, **48**(4): 319-328.
- [2] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, **532**(7600): 435-437.
- [3] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids—solvents of the future?[J]. *Science*, 2003, **302**(5646): 792-793.
- [4] Lei Z G, Chen B H, Koo Y M, et al. Introduction: ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(10): 6633-6635.
- [5] Hernández E, Belinchón A, Pachón E R, et al. Toward sustainable and cost-effective  $\text{CO}_2$  conversion processes to propylene carbonate based on ionic liquids[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, **6**(12): 2200384.
- [6] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for “clean” liquid-liquid extraction[J]. *Chemical Communications*, 1998, **16**: 1765-1766.
- [7] Wlazlo M, Kłosińska A, Marciniak A. Study of the extraction properties of choline dicyanamide ionic liquid[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2025, **205**: 107456.
- [8] Yin Y Y, Peng Y G, Zhou M, et al. Highly efficient zinc electrode prepared by electro-deposition in a salt-induced pre-phase separation region solution[J]. *Science Bulletin*, 2023, **68**(20): 2362-2369.
- [9] Cao Y, Taghvaie Nakhjiri A, Ghadiri M. CFD investigation of  $\text{CO}_2$  separation from anesthesia gaseous stream applying novel cholinium lysinate amino acid-based ionic liquid inside the gas-liquid membrane contactor[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2022, **137**(9): 1044.
- [10] Zhu S X, Li Z M, Gong W Q, et al. Equimolar CO capture by cuprous-based quaternary deep eutectic solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, **62**(6): 2937-2943.
- [11] Liu J, Mao J M, Yun Y B, et al. An amino acid ionic liquid-based

- biphasic solvent with low viscosity, small rich-phase volume, and high CO<sub>2</sub> loading rate for efficient CO<sub>2</sub> capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **347**: 127592.
- [12] Li Y, Zeng S J, Zheng S, et al. Mesoporous multiproton ionic liquid hybrid adsorbents for facilitating NH<sub>3</sub> separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, **62**(6): 2829–2842.
- [13] Lei Z G, Li C Y, Chen B H. Extractive distillation: a review[J]. Separation & Purification Reviews, 2003, **32**(2): 121–213.
- [14] Anantharaj R, Banerjee T. COSMO-RS-based screening of ionic liquids as green solvents in denitrification studies[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(18): 8705–8725.
- [15] 范俊刚, 李迎朝, 孟月, 等. COSMO-RS 模型筛选离子液体萃取分离正辛烷-噻吩[J]. 石油化工, 2023, **52**(8): 1108–1115.  
Fan J G, Li Y Z, Meng Y, et al. Screening of ionic liquid using COSMO-RS model and separation of *n*-octane and thiophene by extraction[J]. Petrochemical Technology, 2023, **52**(8): 1108–1115.
- [16] Shang Z J, Xu P, Chen Z R, et al. Efficient extraction of S-heterocyclic aromatics from fuel oil with oxalic acid-based deep eutectic solvent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, **386**: 122531.
- [17] 蒋斯麒, 胡玉峰, 程永强, 等. 离子液体萃取分离 FCC 柴油中双环芳香性硫氮组分: 实验和分子机理[J]. 化工学报, 2024, **75**(10): 3651–3659.  
Jiang S Q, Hu Y F, Cheng Y Q, et al. Extraction of bicyclic S/N-compounds from FCC diesel with ionic liquid: experimental and molecular insight[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(10): 3651–3659.
- [18] Lei Z G, Zhang J G, Li Q S, et al. UNIFAC model for ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(5): 2697–2704.
- [19] Cheng H Y, Zhang G J, Zhang Y X, et al. Solute structure effect on aromatics-alkanes extractive separation toward rational LCO upgrading[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **310**: 123213.
- [20] Yu T H, Olsson E, Lian G P, et al. Prediction of the liquid-liquid extraction properties of imidazolium-based ionic liquids for the extraction of aromatics from aliphatics[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2021, **61**(7): 3376–3385.
- [21] Lei Y, Pan W Y, Hu S B, et al. Ionic liquid-assisted extractive distillation for ethylene/ethane separation: molecular design and process assessment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(44): 19187–19199.
- [22] Song Z, Chen J H, Cheng J, et al. Computer-aided molecular design of ionic liquids as advanced process media: a review from fundamentals to applications[J]. Chemical Reviews, 2024, **124**(2): 248–317.
- [23] Wen H Q, Nan S H, Wu D, et al. A systematic review on intensifications of artificial intelligence assisted green solvent development[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, **62**(48): 20473–20491.
- [24] 刘小榕, 赵翔宇, 曹义风, 等. 离子液体萃取分离汽油富苯 C<sub>6</sub> 馏分中的苯和非苯组分[J]. 中国科学: 化学, 2024, **54**(11): 2282–2289.  
Liu X R, Zhao X Y, Cao Y F, et al. Extractive separation of benzene and non-benzene components from benzene-rich C<sub>6</sub> fraction of FCC gasoline using ionic liquids[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, **54**(11): 2282–2289.
- [25] Arce A, Earle M J, Rodríguez H, et al. Bis((trifluoromethyl) sulfonyl)amide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes: effect of the nature of the cation[J]. Green Chemistry, 2009, **11**(3): 365–372.
- [26] Larriba M, Navarro P, García J, et al. Liquid-liquid extraction of toluene from *n*-alkanes using [[4EmPy][Tf<sub>2</sub>N] + [Emim][DCA]] ionic liquid mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, **59**(5): 1692–1699.
- [27] Hansmeier A R, Ruiz M M, Meindersma G W, et al. Liquid-liquid equilibria for the three ternary systems (3-methyl-*n*-butylpyridinium dicyanamide + toluene + heptane), (1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide + toluene + heptane) and (1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate + toluene + heptane) at  $T = (313.15 \text{ and } 348.15) \text{ K}$  and  $p = 0.1 \text{ MPa}$ [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, **55**(2): 708–713.
- [28] Lubben M J, Beeson B T, Song T, et al. Liquid-liquid extraction of toluene from *n*-heptane with [Emim][FSI], [Emim][Tf<sub>2</sub>N], [Emim][BETI], [Emim][DCA], and [Emim][TCM][J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2025, **70**(4): 1705–1713.
- [29] Corderí S, Calvar N, Gómez E, et al. Capacity of ionic liquids [Emim][NTf<sub>2</sub>] and [EmPy][NTf<sub>2</sub>] for extraction of toluene from mixtures with alkanes: comparative study of the effect of the cation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, **315**: 46–52.
- [30] Corderí S, Gómez E, Calvar N, et al. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria for ternary and quaternary systems of heptane, cyclohexane, toluene, and [Emim][OAc] at 298.15 K[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(22): 9471–9477.
- [31] Cai F F, Zhu W, Wang Y B, et al. Dialkylphosphate-based ionic liquids as solvents to extract toluene from heptane[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(6): 1776–1780.
- [32] Zhang F, Li Y, Zhang L L, et al. Benzyl- and vinyl-functionalized imidazolium ionic liquids for selective separating aromatic hydrocarbons from alkanes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**(3): 747–756.
- [33] Yao C F, Hou Y C, Wu W Z, et al. Imidazolium-based dicationic ionic liquids: highly efficient extractants for separating aromatics from aliphatics[J]. Green Chemistry, 2018, **20**(13): 3101–3111.
- [34] Yu H, Geng C Q, Li X Y, et al. Highly selective extraction of aromatics from aliphatics using an *N*-methylpyrrolidone-based protic ionic liquid[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, **101**(10): 5967–5976.
- [35] Bessa A M M, Pinheiro R S, Feitosa F X, et al. Low viscosity lactam-based ionic liquids with carboxylate anions: application in the separation of systems toluene/heptane, cyclohexene/cyclohexane, and phenol/water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, **346**: 117720.
- [36] Yin M F, Cui J X, Liu H, et al. Liquid-liquid extraction and separation mechanism of aromatics and alkanes by ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **366**: 132668.
- [37] 殷梦凡, 唐政, 张睿, 等. 离子液体液液萃取分离正辛烷/邻二甲苯[J]. 化工学报, 2021, **72**(12): 6282–6290.  
Yin M F, Tang Z, Zhang R, et al. Separation of *n*-octane and *o*-xylene by liquid-liquid extraction with ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(12): 6282–6290.
- [38] Geng C Q, Li X Y, Wu X J, et al. Liquid-liquid equilibrium and mechanism study on separation of short carbon chain hydrocarbon

- mixtures by Cyrene[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023, **101**(8): 4731–4745.
- [39] Zhang Y H, Zhao L, Gao J S, et al. Effect of solvent structure on separation of different ring aromatics from straight-run diesel[J]. Scientia Sinica Chimica, 2023, **53**(9): 1781–1791.
- [40] 倪清, 来锦波, 彭东岳, 等. 离子液体萃取分离烃类化合物的研究进展[J]. 化工进展, 2022, **41**(2): 619–627.
- Ni Q, Lai J B, Peng D Y, et al. Progress in extraction separation of hydrocarbons by ionic liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, **41**(2): 619–627.
- [41] Lyu Z X, Zhou T, Chen L F, et al. Reprint of: Simulation based ionic liquid screening for benzene-cyclohexane extractive separation[J]. Chemical Engineering Science, 2014, **115**: 186–194.
- [42] 童浩. 离子液体萃取分离芳烃/脂肪烃的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
- Tong H. Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbon by ionic liquids[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2016.
- [43] Vakili-Nezhaad G, Vatani M, Asghari M, et al. Effect of temperature on the physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with thiocyanate and tetrafluoroborate anions, and 1-hexyl-3-methylimidazolium with tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, **54**: 148–154.
- [44] Almeida H F D, Passos H, Lopes-da-Silva J A, et al. Thermophysical properties of five acetate-based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, **57**(11): 3005–3013.
- [45] 崔国凯, 吕书贞, 王键吉. 功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用[J]. 化工学报, 2020, **71**(1): 16–25.
- Cui G K, Lyu S Z, Wang J J. Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(1): 16–25.
- [46] 张盈盈, 吴龙煊, 杨许召, 等. 双阳离子型离子液体-多元醇低共熔溶剂萃取分离芳苯/正己烷[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2025, **52**(4): 10–19.
- Zhang Y Y, Wu L H, Yang X Z, et al. Extraction and separation of benzene/*n*-hexane using a deep eutectic solvent consisting of a dicationic ionic liquid and a polyol[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2025, **52**(4): 10–19.
- [47] Larriba M, Navarro P, Delgado-Mellado N, et al. Extraction of aromatic hydrocarbons from pyrolysis gasoline using tetrathiocyanatocobaltate-based ionic liquids: experimental study and simulation[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **159**: 96–110.
- [48] Zhang F, Li Y, Zhang L L, et al. Selective separation of aromatics from paraffins and cycloalkanes using morpholinium-based ionic liquid[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(6): 1634–1641.
- [49] 杨帅康, 李琦, 许文龙, 等. 催化裂化柴油复合溶剂抽提芳烃工艺[J]. 石油化工, 2025, **54**(3): 341–347.
- Yang S K, Li Q, Xu W L, et al. Aromatic hydrocarbon extraction process by catalytic cracking diesel composite solvents[J]. Petrochemical Technology, 2025, **54**(3): 341–347.
- [50] 谢琼玉, 徐斌. 催化裂化柴油溶剂抽提降芳烃工艺技术研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, **43**(4): 10–14.
- Xie Q Y, Xu B. Research on the solvent extraction of aromatic hydrocarbon from FCC diesel fractions[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, **43**(4): 10–14.
- [51] Zhang L Y, Tang X D, Li J J, et al. Extraction and separation of polycyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking diesel [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2023, **68**(2): 393–404.
- [52] Yu H, Wu X J, Geng C Q, et al. Highly selective extraction of aromatics from aliphatics by using metal chloride-based ionic liquids[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, **65**: 222–229.
- [53] Li X Y, Wu X J, Yu H, et al. Study on separation of long carbon chain aromatics/alkanes in diesel systems with DBU-based ionic liquids[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **276**: 118741.
- [54] Geng C Q, Wu X J, Jin D Y, et al. A novel symmetrically structured protonated ionic liquids for alkane de-aromatization[J]. AIChE Journal, 2024, **70**(5): e18347.
- [55] 刘清华. 离子液体分离催化裂化柴油中双环芳香性化合物的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- Liu Q H. Study on separation of bicyclic aromaticity compounds from FCC diesel by ionic liquids[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [56] 李国选. 离子液体/低共熔溶剂分离过程强化与预测型分子热力学基础[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- Li G X. Separation process intensification of ionic liquids/deep eutectic solvents and fundamentals of predictive molecular thermodynamics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [57] Li G X, Gao Q H, Liu Q H, et al. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from fluid catalytic cracking diesel with ionic liquids [J]. AIChE Journal, 2023, **69**(2): e17914.
- [58] Shi J J, Wu X J, Yu G J, et al. Study of aromatic extraction from light cycle oil from the viewpoint of industrial applications[J]. Fuel, 2024, **357**: 130023.
- [59] Xu M N, Gao W K, Liu C L, et al. Leveraging  $\pi$ -conjugation in benzimidazolium ionic liquids for selective extraction of bicyclic aromatic hydrocarbons: a combined experimental and computational study[J]. Energy & Fuels, 2025, **39**(41): 19869–19883.
- [60] Wu X J, Yang S, Wang S Y, et al. Simultaneous desulfurization and dearomatization of simulated straight-run diesel with novel green DBN-based ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **354**: 129145.
- [61] 梁田, 龙晓, 宋浩, 等. 无机路易斯酸脱除模拟焦化粗苯中噻吩的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2022, **44**(4): 377–383.
- Liang T, Long X, Song H, et al. Removal of thiophene from simulated coking crude benzene using inorganic Lewis acids[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2022, **44**(4): 377–383.
- [62] Mokrushin V, Assenbaum D, Paape N, et al. Ionic liquids for propene-propane separation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2010, **33**(1): 63–73.
- [63] Xing H B, Zhao X, Li R L, et al. Improved efficiency of ethylene/ethane separation using a symmetrical dual nitrile-functionalized ionic liquid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, **1**(11): 1357–1363.
- [64] 尹新旺, 张继军, 冯世超, 等. 离子液体在低碳烯烃/烷烃分离中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2019, **38**(9): 3936–3946.
- Yin X W, Zhang J J, Feng S C, et al. Application of ionic liquids

- in olefin/paraffin separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, **38**(9): 3936–3946.
- [65] Safarik D J, Eldridge R B. Olefin/paraffin separations by reactive absorption: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, **37**(7): 2571–2581.
- [66] Galán Sánchez L M, Meindersma G W, Haan A B. Potential of silver-based room-temperature ionic liquids for ethylene/ethane separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(23): 10650–10656.
- [67] 张睿, 董淑媛, 伍洛, 等. 小分子烷烃与烯烃在离子液体中的溶解性能[J]. 化工学报, 2020, **71**(10): 4674–4687.
- Zhang R, Dong S Y, Wu L, et al. Solubility of light alkanes and alkenes in ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(10): 4674–4687.
- [68] Shen X L, Abro R, Alhumaydhi I A, et al. Separation of propylene and propane by functional mixture of imidazolium chloride ionic liquid-organic solvent-cuprous salt[J]. Separation and Purification Technology, 2017, **175**: 177–184.
- [69] 郟思远, 杨明科, 田龙胜, 等. C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>烷烃/烯烃抽提分离技术研究[J]. 石油学报(石油加工), 2025, **41**(4): 1048–1056.
- Qie S Y, Yang M K, Tian L S, et al. Research on extractive separation process of C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> paraffins/olefins[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2025, **41**(4): 1048–1056.
- [70] 李如龙. 离子液体在乙烯/乙烷、1-己烯/正己烷分离中的应用基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- Li R L. Applied fundamental research on the separations of ethylene/ethane and 1-hexene/*n*-hexane by ionic liquid[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [71] Domańska U, Wlazło M, Karpińska M. Activity coefficients at infinite dilution of organic solvents and water in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide. A literature review of hexane/*n*-hexane separation[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, **417**: 50–61.
- [72] Li R L, Xing H B, Yang Q W, et al. Selective extraction of 1-hexene against *n*-hexane in ionic liquids with or without silver salt[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(25): 8588–8597.
- [73] 崔家馨, 殷梦凡, 郑涛, 等. 铝铜双金属离子液体在1-己烯/正己烷分离中的应用[J]. 化工学报, 2025, **76**(2): 686–694.
- Cui J X, Yin M F, Zheng T, et al. Application of aluminum-copper bimetallic ionic liquids in 1-hexene/*n*-hexane separation[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(2): 686–694.
- [74] Cui J X, Yin M F, Zheng T, et al. Efficient extraction of olefin from liquid-phase olefin/alkane mixtures using novel bimetallic ionic liquids[J]. ACS Omega, 2025, **10**(17): 17744–17757.
- [75] Belluomini G J, Pendergast J G, Domke C H, et al. Performance of several ionic liquids for the separation of 1-octene from *n*-octane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(24): 11168–11174.
- [76] Wang Y, Thompson J, Zhou J J, et al. Use of water in aiding olefin/paraffin (liquid+liquid) extraction *via* complexation with a silver bis (trifluoromethylsulfonyl) imide salt[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, **77**: 230–240.
- [77] Wang Y, Hao W Y, Jacquemin J, et al. Enhancing liquid-phase olefin-paraffin separations using novel silver-based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(1): 28–36.
- [78] 崔家馨, 殷梦凡, 郑涛, 等. 亚铜基离子液体/乙二醇复配萃取剂分离液体烯烃/烷烃[J]. 化工进展, 2026, **45**(3): 1465–1474.
- Cui J X, Yin M F, Zheng T, et al. Separation of liquid-phase olefin/alkane mixtures by cuprous ionic liquid/ethylene glycol compound extractants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026, **45**(3): 1465–1474.