

引用格式:代成娜,王沐颖,慕明利,等. 离子液体高效吸收废气中的1,2-二氯乙烷[J]. 北京工业大学学报, 2025, 51(4): 398-412.

DAI C N, WANG S Y, MU M L, et al. Efficient absorption of 1,2-dichloroethane by ionic liquids[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2025, 51(4): 398-412. (in Chinese)

离子液体高效吸收废气中的1,2-二氯乙烷

代成娜,王沐颖,慕明利,鲜婧

(北京工业大学环境科学与工程学院,北京 100124)

摘要:为解决传统吸收过程中存在的能耗高、溶剂挥发性损失大问题,提出离子液体高效吸收废气中1,2-二氯乙烷(DCE)技术,在预测型分子热力学理论的指导下,从分子尺度到过程尺度系统研究了其应用前景。首先采用COSMO-RS模型进行离子液体结构(阳离子骨架结构、羧酸盐阴离子链长及氟化)对分离性能(1,2-二氯乙烷与氮气的选择性及溶解度)的影响分析,并筛选出适宜的离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐,[BMIM][Ac])。通过实验方法测定不同离子液体中DCE的饱和吸收容量,验证COSMO-RS模型的适用性;并进一步考察吸收温度和DCE初始含量对[BMIM][Ac]吸收性能的影响,结果表明在20℃、常压、进气DCE为饱和含量时[BMIM][Ac]对DCE的饱和吸收容量达到2177 mg/g。在分子尺度,采用量子化学计算和波函数分析,探讨了离子液体吸收1,2-二氯乙烷的微观机理。结果表明吸收过程阴离子起主导作用,表现为强氢键作用和范德华(vdW)色散作用,阳离子与DCE间主要以C—H...Cl相互作用和vdW色散作用结合。最后在过程尺度,对离子液体吸收DCE的工艺进行了概念设计和流程优化,在给定条件下,离子液体对1,2-二氯乙烷的去除率达到99.88%。通过与传统有机溶剂进行对比,发现离子液体具有更低的产品损失、溶剂损失和能耗。表明采用离子液体吸收1,2-二氯乙烷是一种不错的策略,具有一定的工业应用潜力。

关键词:离子液体;1,2-二氯乙烷;COSMO-RS模型;吸收;量子化学计算;流程模拟

中图分类号:X5

文献标志码:A

文章编号:0254-0037(2025)04-0398-15

doi:10.11936/bjtxb2023110009

Efficient Absorption of 1,2-dichloroethane by Ionic Liquids

DAI Chengna, WANG Shuying, MU Mingli, XIAN Jing

(College of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The traditional organic solvent absorption process is characterized by high energy consumption and large solvent volatility loss. To solve this problem, this work proposes to use ionic liquids (ILs) for efficient absorption of 1,2-dichloroethane from waste gas, and guided by a predictive molecular thermodynamic model, this paper systematically investigated the practical application prospects from the molecular to system scales. The COSMO-RS model was used to screen 476 types of ILs. The effect of IL structure on the absorption of 1,2-dichloroethane was investigated from the cationic skeleton, the length of carboxylate anion carbon chain and the degree of fluorination. It was found that the nonaromatic non cyclic cations and the shorter carboxylate anion carbon chain length and the nonfluorinated anion structure

收稿日期:2023-11-14;修回日期:2023-12-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178009)

作者简介:代成娜(1984—),女,副教授,主要从事离子液体绿色分离、环境影响全生命周期评价及高分子固废资源化方面的研究,E-mail:daicen@bjut.edu.cn

were conducive to the better absorption of 1,2-dichloroethane by ILs. Finally, 1-butyl-3-methylimidazole acetate ([BMIM][Ac]) was determined as the appropriate absorbent. The optimization experiment of absorption conditions was conducted at different temperatures and partial pressures, and the results showed that the saturated absorption capacity of [BMIM][Ac] for 1,2-dichloroethane reached 2177 mg/g at 20°C and atmospheric pressure. Through quantum chemistry calculation and wave function analysis, the microscopic mechanism of ionic liquid absorbing 1,2-dichloroethane was discussed. The reason for enhanced absorption is due to the strong HB effect and vdW dispersion effect, which are significantly contributed by anions. Cations are mainly combined with C—H···Cl interaction and vdW dispersion effect. Conceptual design and process simulation were conducted on the process of DCE absorption by ILs. An equilibrium stage model (EQ) was established for the absorption process, and COSMO-SAC was selected as the thermodynamic model. For the selected operating conditions, the removal rate of 1,2-dichloroethane by ILs reached 99.88%. Compared to traditional organic solvents, it was found that ILs have lower product gas loss and energy consumption. This indicates that using ILs to absorb 1,2-dichloroethane is a good strategy and has certain industrial potential.

Key words: ionic liquids (ILs); 1,2-dichloroethane; COSMO-RS model; absorption method; quantum chemistry calculation; process simulation

近年来,随着经济和社会的发展,环境污染已然成为当今世界各国亟待解决的难题之一。大气中的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是导致环境问题的一大类重要污染物,包括 BTXs (benzene (苯)、toluene (甲苯)、xylene (二甲苯))、醛类、酮类和氯化烃类等,特别是含氯 VOCs——排在欧共体公布的废气黑名单的首位。含氯 VOCs 主要包括烷烃类(二氯甲烷、氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷等)、烯烃类(氯乙烯、三氯乙烯等)和芳烃类(氯苯、二氯甲苯)等,其在使用过程中通过挥发、泄露、排放等途径进入环境中,还会造成臭氧层破坏、光化学烟雾等,并且含氯 VOCs 难于生物降解,易于在生物体内积累,具有很强的致癌、致畸、致突变的“三致”作用。其中 1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane, DCE)是重要的有机合成原料,广泛应用于化工行业,国内二氯乙烷的年产能在 2.00 Mt/a 左右,年需求量约 1.05 Mt^[1],全球约有 95% 的 DCE 用于生产氯乙烯单体。但由于 DCE 的沸点较低,挥发性强,在使用过程中极易逃逸到环境中。且 DCE 在环境中降解周期较长,将带来持续的生态污染和人体健康损害,寻找一种合适的捕集 DCE 技术迫在眉睫。

VOCs 处理技术大体上可以分为两大类^[2]:一类是销毁技术^[3],包括热破坏法(直接燃烧法、催化燃烧法和浓缩燃烧法)、生物法及光化学氧化法;一类是回收法,包括吸收法、冷凝法、吸附法、膜分离法。光催化降解虽然反应条件较温和,但降解效率

很低。燃烧法需要高温环境而消耗大量的能量,同时会产生很多副产物,如二噁英、氮氧化物等,并且给环境污染治理带来很大的后续难题^[4]。回收技术以吸附法和吸收法应用最为广泛。活性炭、活性炭纤维、树脂聚合物、金属有机框架(metal organic framework, MOFs)材料等常用的气体吸附剂,初期吸附效果好,但其再生不彻底,吸附能力衰减快;且一般吸附法仅适应于大通量、低浓度(体积分数小于 1%)的废气间歇回收处理过程^[5-6]。相比较之下,吸收法工艺流程简单、操作稳定,被广泛应用于聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)行业氯乙烯尾气、有机硅生产过程尾气处理等含氯挥发性有机物(chlorinated volatile organic compound, CVOCs)回收过程^[7]。吸收法能否高效回收 CVOCs 的关键是吸收剂,目前工业上常用的传统溶剂有三甘醇、聚乙二醇、矿物油等,由于沸点高、价格低等得到应用广泛。但溶剂再生过程存在能耗高、装置体积大的缺点,同时溶剂具有挥发损失,易造成二次污染^[8-9]。因此为了克服上述问题,必须寻找高效节能、挥发性低、热稳定性高的新型吸收剂。

近几年来,离子液体(ionic liquids, ILs)由于极低的蒸汽压、广泛的电化学窗口、良好的热稳定性和化学稳定性、结构可调等特点被称为“可设计合成的绿色溶剂”^[10-11],受到国内外学者的广泛关注,在气体分离、萃取分离、电化学催化、聚合材料的化学回收等方面具有良好应用^[12-14]。到目前为止,离子液体在气体分离过程中发挥着重要作用,例如酸性

气体捕获^[15-17]、气体干燥^[9,18]和挥发性有机化合物^[19-20]捕获。Wu 等^[21]基于 COSMO-RS 模型筛选出 1-乙基哌啶醋酸盐 (1-ethylpiperidine acetate, [C₂Pip][C₁COO]) 作为吸收二氯甲烷的最佳离子液体(亨利常数为 3.29 kPa),通过工艺流程模拟与传统有机溶剂进行比较,发现所选离子液体年运行费用最低。Cheng 等^[22]提出离子液体可用作氯乙烯吸收的替代绿色溶剂,并且氯乙烯可在较高温度和真空条件下解吸。Gui 等^[23]采用 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 (1-ethyl-3-methylimidazole acetate, [EMIM][Ac]) 吸收二氯甲烷,实验结果表明在 20 ℃和环境压力下,二氯甲烷的去除率达到 91.82%。本课题组采用 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐对氯苯类废气进行深度脱除,净化气中 C₆H₅Cl(氯苯)/C₆H₄Cl₂(邻二氯苯)的摩尔分数可降至 13.6/(9.9 × 10⁻⁶)^[24]。

上述研究表明离子液体高效捕集 CVOCs 技术是可行的,同时为更深入了解体系的作用机制,使用量子化学计算来进行分析。借助计算机的发展,量子化学已有了广泛的应用,它可以在不依赖实验数据的情况下,预测分子的相对稳定性、研究反应机理等^[25]。其中密度泛函理论(density functional theory, DFT)即以电子密度函数的方法来描述分子的结构和性质。经过多年发展,DFT 对离子液体的量化计算也引起很多关注。在 Wang 等^[26]的研究中,通过 DFT 计算揭示了木质素在离子液体中溶解是阴离子和阳离子共同作用的结果。鉴于离子液体良好的工业应用前景,因此模拟其在工业规模上的操作条件是必不可少的。过程模拟主要用于单元过程所组成的化工过程系统的模拟。其中的生产装置设计、稳态模拟和优化功能,可以在依靠简单的物性数据的条件下,模拟出符合实际工艺所需的单元操

作条件。而这大大节省了实验人员的时间和精力,因此在化工、石化、炼油等过程工业制造行业得到广泛应用^[27]。

虽然研究人员对离子液体在 CVOCs 治理方面开展了很多的工作,但是目前对于 DCE 捕集方面的系统研究尚未见报道。本文在前期工作基础上提出采用离子液体高效吸收废气中 DCE 技术,并对其从以下几个方面展开系统研究:1)采用 COSMO-RS 模型进行离子液体结构(阳离子骨架结构、羧酸盐阴离子链长及氟化)对分离性能(DCE 与氮气的选择性及溶解度)的影响分析,筛选出适宜的离子液体;2)测定不同离子液体中 DCE 的饱和吸收容量,验证 COSMO-RS 模型的适用性,并进一步考察吸收温度和 DCE 初始含量对[BMIM][Ac]吸收性能的影响;3)在分子尺度,采用量子化学计算和波函数分析,探讨离子液体吸收 DCE 的微观机理;4)在过程尺度,对离子液体吸收 DCE 的工艺进行概念设计和流程优化,并与传统有机溶剂吸收进行比较。

1 实验部分

1.1 材料

DCE(质量分数 99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,N₂(质量分数 99.9%)购自北京北氧氧源股份有限公司,离子液体(质量分数 99%)均购自上海成捷化学有限公司,所有试剂均直接使用而无须预处理。

1.2 饱和吸收容量测量

采用静态法测定离子液体中 DCE 的饱和吸收容量,实验装置示意图如图 1 所示。将装有离子液体(每次用量约 2 g)的高约 17 cm、吸收口内径约 3 mm 的玻璃吸收瓶置于恒温水槽中(北京神泰伟业仪器设备有限公司,DFY-5/20),温控波动为

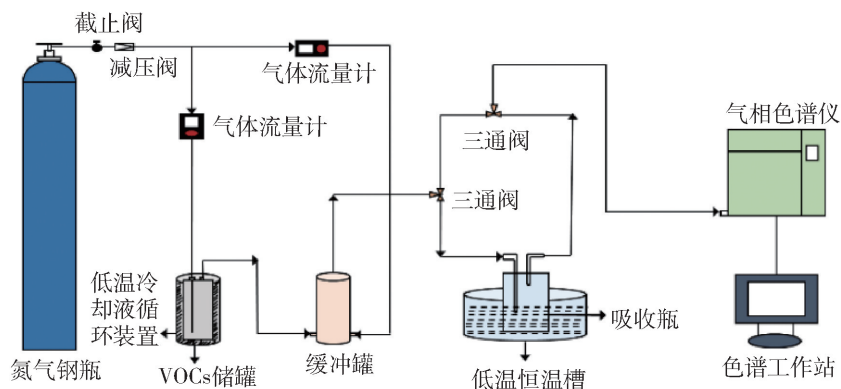


图 1 吸收平衡容量测定流程

Fig. 1 Equipment and flow chart for DCE absorption by ILs

$\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实验采用氮气作为载体,自钢瓶分为2股气路:一股氮气通入 DCE 储罐中采用鼓泡的方式获得饱和含量 DCE 气体,其中储罐温度控制在 $(20 \pm 0.01)\text{ }^{\circ}\text{C}$;另一股氮气作为稀释气通入缓冲罐中,与第一股气充分混合,通过调节2股气的比例从而获得不同 DCE 初始含量的原料气。在实验中,原料气以 100 mL/min 的气速由储罐进入吸收瓶,经由离子液体充分吸收后,净化气体进入气相色谱。采用气相色谱(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司, SP-6890 型)中的 FID 检测器,每间隔 5 min 进行一次采样记录,测定原料气及吸收后尾气中 DCE 含量, 60 min 内稳定不变时,认为达到平衡状态。采用重量法确定饱和吸收容量(adsorption capacity, AC, mg/g),具体计算式为

$$\text{AC} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: m_0 为吸收瓶质量,g; m_1 和 m_2 分别为吸收前、后吸收瓶和 IL 的总质量,g,实验过程中采用电子天平进行称重,精度为 $\pm 0.0001\text{ g}$ 。

2 模型描述

2.1 COSMO-RS 模型

COSMO-RS 模型是 Klamt 等^[28]开发的,作为一种不依靠实验数据的先验预测型分子热力学模型,在离子液体筛选及预测气体溶解度方面受到了广泛关注。本工作采用量子化学软件 Gaussian 09 (D.01) 将所需的离子液体结构进行几何构型优化,随后将得到的 COSMO 文件导入 COSMOthermX 软件(19.0.4)预测 DCE 和氮气在离子液体中的亨利常数及选择性。

2.2 量子化学计算

在分子尺度,采用 DFT 方法 Gaussian 09 (D.01) B3LYP/6-31 + G (d,p)^[29]基组对所有体系几何结构进行预优化,利用 DFT-D3 (BJ) 进行色散校正^[30-31],同时进行振动频率分析,从而确定最稳定结构,用于分子弱相互作用的分析。之后将优化好的几何构型在 B3LYP/6-311++ + G (d,p) 基组计算相互作用能^[32],为消除基组叠加计算带来的能量误差,引用 BSSE 能量校正,计算公式为

$$\Delta E_{A+B} = E_{A+B} - E_A - E_B + E_{\text{BSSE}} \quad (2)$$

式中 E_A 、 E_B 、 E_{A+B} 和 E_{BSSE} 分别代表组分 A、组分 B、A+B 体系以及基组叠加误差项的能量,所有计算能量值均已经过零点校正。

最后通过 Multiwfn (3.7)^[33]软件对 DCE-IL 体

系进行独立梯度模型 (independent gradient model based on Hirshfeld partition, IGMH)^[34]、静电势 (electrostatic potential, ESP)^[35]的弱相互作用分析。

2.3 流程模拟

在过程尺度,对优选离子液体吸收 DCE 的工艺进行了概念设计和流程优化,采用 Aspen Plus (V12) 软件构建吸收塔和闪蒸罐的平衡级数学模型,其中热力学模型选择 COSMO-SAC 模型,离子液体作为虚拟组分借助 COSMOthermX 软件进行创建。并与常用传统有机溶剂吸收剂(三甘醇, TEG)从吸收性能、吸收剂用量、能耗等方面进行比较,考察离子液体吸收 DCE 的工业应用前景。

3 结果与讨论

3.1 适宜离子液体筛选及构效分析

采用 COSMO-RS 模型的 COSMOthermX 软件预测了 476 种(28 种阳离子和 17 种阴离子两两组合)常见离子液体中 DCE 和氮气的亨利常数和选择性,有关 COSMO-RS 模型计算过程详见 https://www.scm.com/doc/Tutorials/COSMO-RS/Ionic_Liquids.html。亨利常数可通过无限稀释活度系数获得,选择性定义为氮气与 DCE 的亨利常数之比,相关表达式为

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\gamma_i p_i^s) = \gamma_i^\infty p_i^s \quad (3)$$

$$S_{\text{DCEN}_2} = \frac{H_{\text{N}_2}}{H_{\text{DCE}}} \quad (4)$$

式中: H_i 为组分 i 的亨利常数, kPa ; γ_i 和 γ_i^∞ 分别表示在有限浓度(x_i)和无限稀释时的活度系数; p_i^s 为给定温度下的饱和蒸汽压。

从图2中可以看出,离子液体中 DCE 和氮气的溶解度(亨利常数)及选择性由阴阳离子共同主导。众所周知,溶解度越大则亨利常数越小。氮气的亨利常数($10^4 \sim 10^5\text{ kPa}$)远大于 DCE 的亨利常数($10^{-1} \sim 10^2\text{ kPa}$),根据式(4)定义的选择性可知,离子液体表现出非常高的 DCE 选择性(约 10^4),因此后续离子液体筛选主要考虑 DCE 的溶解性能,并系统探讨离子液体结构(阳离子骨架、羧酸阴离子链长及氟化)对 DCE 亨利常数的影响。

3.1.1 阳离子骨架对 DCE 吸收影响

选取不同阴离子($[\text{Ac}]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{EtSO}_4]^-$ 和 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$)考察阳离子骨架(非环状季铵盐 $[\text{N}_{4444}]^+$ 和季膦盐 $[\text{P}_{4444}]^+$ 、环状吡咯烷盐 $[\text{BMPYR}]^+$ 和哌啶盐 $[\text{BMPIP}]^+$ 、芳香族咪唑阳离

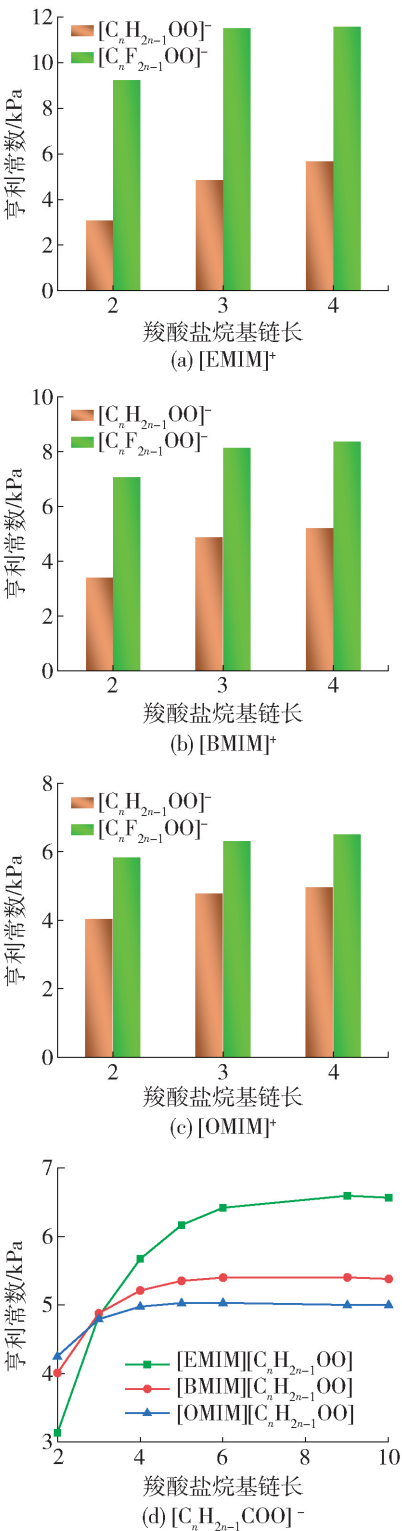


图4 羧酸阴离子结构对离子液体中DCE 亨利常数的影响

Fig. 4 Effect of anion fluorination and alkyl chain length on Henry's law constants of DCE in carboxylate-based ILs

表现出比非氟化羧基离子液体更大的亨利常数, 这表明阴离子氟化对吸收不利。

针对非氟化羧酸离子液体进一步考察了烷基链长度($C_2 \sim C_{10}$)对 DCE 溶解度的影响, 可见, 当阴离子碳链数大于 5 时, 进一步增长碳链长度 DCE 亨利常数值增长减缓。说明当羧酸盐阴离子碳链数较小(小于 5)时, 碳链的增加会显著降低离子液体的吸收性能; 而当羧酸盐阴离子碳链数较大(大于 5)时, 碳链的增长对离子液体的吸收性能影响较小。

3.2 饱和吸收容量实验结果

在 30 ℃、进气 DCE 为 0.008 4 MPa (20 ℃ 下饱和蒸汽含量) 时, 进一步采用实验方法测定了阴阳离子结构对 DCE 饱和吸收容量的影响, 实验过程气体流速为 100 mL/min, 实验结果如图 5 所示。可见, 当阴离子固定为 $[Ti_2N]^-$ 时, 所考察离子液体的饱和吸收容量都在 200 mg/g 以上, 均表现出了 DCE 良好的吸收性能。同时可见, 相比环状阳离子非芳香族非环状阳离子具有更高的吸收容量, 与 COSMO-RS 预算的结果一致。但是阳离子结构对 DCE 饱和吸收容量的影响不大。

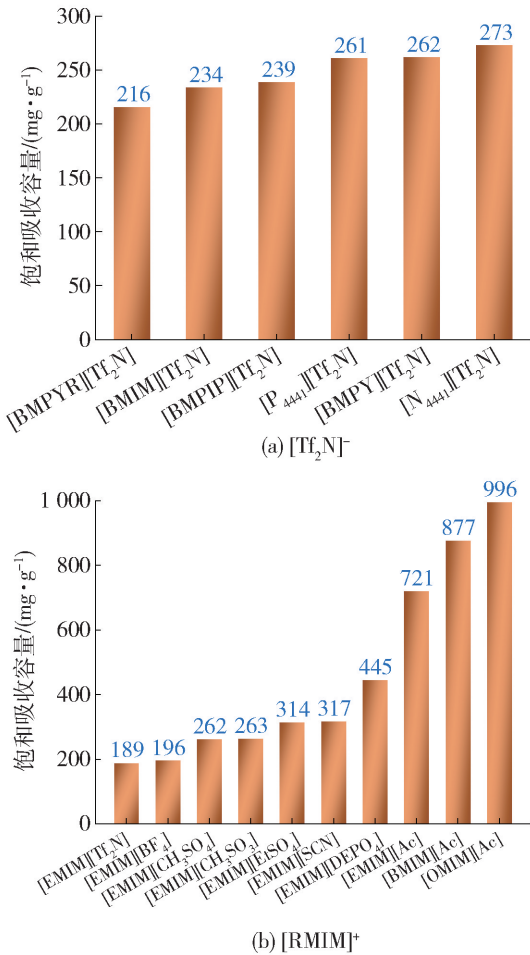


图5 30 ℃不同 ILs 中 DCE 饱和吸收容量实验结果

Fig. 5 Experimental saturated absorption capacity of DCE in different ILs at 30 °C

从图 5(b)中可以看出,当阳离子为 $[\text{EMIM}]^+$ 时,不同阴离子结构的离子液体中 DCE 饱和吸收容量差异很大。 $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 饱和吸收容量最小,为 189 mg/g, $[\text{EMIM}][\text{Ac}]$ 具有最大的饱和吸收容量为 721 mg/g。随后选择阴离子为 $[\text{Ac}]^-$,实验考察了咪唑阳离子烷基链长度对 DCE 饱和吸收容量的影响。结果表明随阳离子烷基链增长,DCE 饱和吸收容量增大。其中, $[\text{OMIM}][\text{Ac}]$ 饱和吸收容量为 996 mg/g, $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 饱和吸收容量为 877 mg/g。同时对比了其他关于使用离子液体吸收 DCE 的工作,Wang 等^[38]在 313.15 K、常压下使用离子液体 $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ 对 DCE 的吸收容量为 370 mg/g。Song 等^[39]使用 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ 对 DCE 的吸收率为 95.81%,本工作也选取了 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ 作为吸收剂,其在 30 °C 下的饱和吸收容量为 196 mg/g。但在吸收过程中,黏度、热分解温度以及成本也是决定适宜吸收剂选择的重要因素。表 1 为测定的不同温度下 $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 和 $[\text{OMIM}][\text{Ac}]$ 黏度,可以看到 $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 的黏度更小。综合考虑,本工作选取 $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ (热分解温度: $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 为 216 °C; $[\text{OMIM}][\text{Ac}]$ 为 216 °C)^[11]为吸收剂进一步考察操作参数对吸收容量的影响。

表 1 离子液体在不同温度下的黏度

Table 1 Viscosity of ionic liquids at different temperatures Pa·s

温度/°C	$[\text{BMIM}][\text{Ac}]$	$[\text{OMIM}][\text{Ac}]$
20	432.33	970.26
25	300.64	720.63
30	215.07	553.71
35	157.85	391.68
40	118.78	285.51

3.3 温度和 DCE 初始含量对吸收容量的影响

针对优选的 $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 离子液体进一步探讨了操作温度和进气中 DCE 含量(分压 p_i/p_i^s ,其中 p_i^s 为 DCE 在 20 °C 时饱和分压)对吸收的影响,如图 6 所示。可见,DCE 饱和吸收容量随温度的降低而逐渐增大,即低温有利于吸收;随进气中 DCE 分压的增大吸收容量显著提高,在低压时,饱和吸收容量与分压呈正相关,说明吸收过程为物理吸收,可通过提高温度或降低压力的手段实现吸收后离子液体的再生。

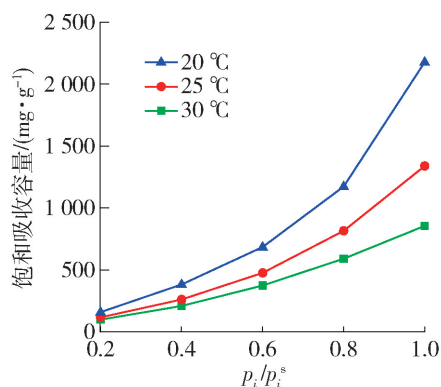


图 6 操作温度和进气分压对 $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$ 中 DCE 吸收容量的影响

Fig. 6 Effect of operating temperature and partial pressure on the saturated absorption capacity of DCE in $[\text{BMIM}][\text{Ac}]$

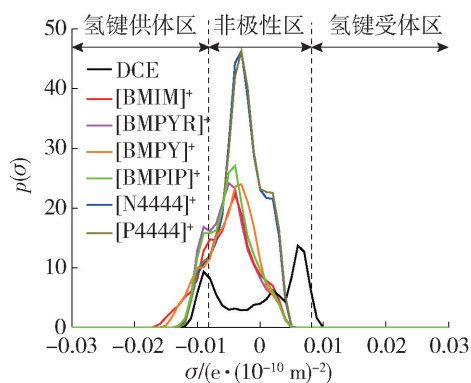
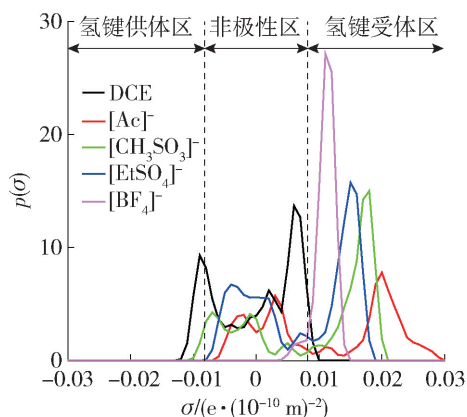
3.4 从分子水平探讨吸收机理

3.4.1 分子表面电荷密度分布(σ -profile)分析

σ -profile 可以描述分子表面的局部极性并确定分子之间的相互作用能,被称为分子描述符。根据分子的 σ -profiles 曲线、分子的极性和非极性,可以得出不同官能团对电荷分布的影响以及分子表面上的有效屏蔽电荷信息。 σ -profile 分为 3 个区域:氢键供体区($\sigma < -0.0082 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$)、非极性区($-0.0082 \sim 0.0082 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$)和氢键受体区($\sigma > 0.0082 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$),见图 7。DCE 的 σ -profile 范围广($-0.012 \sim 0.009 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$),分别在 $-0.009 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$ 和 $0.006 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$ 位置出现一个强峰,在 $0.002 \text{ e}/(10^{-10} \text{ m})^2$ 处呈现出一个弱峰,可见 DCE 主要表现为非极性区及氢键供体能力。通过对不同骨架阳离子进行 σ -profile 分析,峰值均位于非极性区域,说明阳离子与 DCE 间作用以范德华力为主导。季铵盐和季膦盐阳离子的非极性区域峰值明显大于其他 4 种阳离子,与 DCE 间表现出更强的范德华力,这与离子液体中 DCE 饱和吸收容量的 COSMO-RS 预测值及实验结果一致。 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{EtSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 和 $[\text{Ac}]^-$ 阴离子分别在 0.011、0.015、0.018 和 0.020 m 处呈现出强峰,表明其具有强氢键受体能力,在吸收 DCE 过程时可形成氢键作用。同时可见,阴离子与 DCE 间(氢键)相互作用显著高于阳离子(范德华力),说明离子液体吸收 DCE 为阴离子主导,与图 5 实验结果一致。

3.4.2 结合能分析

为了定量分析不同结构离子液体与 DCE 间相

(a) DCE和阳离子 σ -profile图(b) DCE和阴离子 σ -profile图图7 COSMO-RS 获得的 DCE 与阴阳离子
 σ -profile 分析Fig. 7 σ -profile analysis for DCE, caions and anions
obtained by COSMO-RS model

互作用,采用 Gaussian 09 对结合能进行了分析,DCE 与阴/阳离子/离子液体整体优化几何结构如图 8 所示,相互作用能结果如图 9 所示。可见,阴离子与 DCE 间相互作用能远大于阳离子与 DCE 相互作用能,说明阴离子与 DCE 结合能力更强,印证了阴离子在吸收过程起主导作用。阳离子烷基碳链越长,相互作用能越小,主要由于烷基链的增长使得咪唑环上活泼氢的正电性减小,从而导致形成的氢键($C-H\cdots Cl$)减弱。阴离子与 DCE 相互作用能(绝对值)从大到小依次为 $[Ac]^-$ 、 $[EtSO_4]^-$ 、 $[CH_3SO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$,相互作用能越大表示两者相互作用越强,这与 σ -profile 分析及离子液体饱和吸收容量结果一致。离子液体与 DCE 间相互作用能介于阴/阳离子与 DCE 的相互作用能之间,主要是因为阴阳离子间亦存在静电力、氢键力及范德华力。离子液体与 DCE 间相互作用能大小遵循与阴离子一样的结果,这与饱和吸收容量实验结果一致,说明体系的相互作用能越大,吸收能力越强。

3.4.3 分子范德华表面静电势分析

通过 ESP 可以快速捕捉分子间潜在的最佳结合位点,这是因为分子间更倾向以静电势互补的方式结合。图 10 给出了 DCE、阴离子、阳离子的静电势分布,可见,DCE 静电势负值区域分布在 2 个氯原子中间,最小值为 $-21.33 \times 4.19 \text{ kJ/mol}$,这是由于具有较强电负性的氯离子,将氢原子周围电子云吸引所致。由于氢原子周围的电荷密度降低,出现具有最大正值的红色区域,且离氯原子距离越远,ESP 值越大。全局 ESP 最大值点为 $29.42 \times 4.19 \text{ kJ/mol}$,可与其他分子负 ESP 位置具有强相互作用。

对于阴离子,由于其负离子特性,ESP 均为负值。 $[Ac]^-$ 阴离子 ESP 最小值($-155.42 \times 4.19 \text{ kJ/mol}$)位于 2 个氧原子中间,且比其他阴离子最小值都小,因此表现出与 DCE 最强的相互作用。对于 $[BF_4]^-$ 阴离子,由于其四面体结构,全局出现了 3 个相同的最负 ESP 值点($-121.06 \times 4.19 \text{ kJ/mol}$),且都是对称的。 $[CH_3SO_3]^-$ 和 $[EtSO_4]^-$ 阴离子的最负 ESP 值点都是位于氧原子上方,更利于和 DCE 的正 ESP 处形成静电相互作用。

与阴离子相反,阳离子分子表面的静电势数值均为正值,咪唑环周围分布有 2 个非常大的 ESP 极大值点。正 ESP 值全局最大值点均出现在咪唑环上的酸性氢原子和甲基之间,其随着支链增长,正 ESP 值极大值减小,这是因为阳离子中的烷基链作为供电基团,它的增加使得咪唑环上的活泼氢原子的电子云密度增大。

3.4.4 弱相互作用的可视化分析

IGMH 分析作为分子间弱相互作用可视化分析的重要手段,可以通过对分子片段间等值面的大小及颜色分析得到分子间弱相互作用的强度和类型(氢键力、范德华力、静电作用力)。如图 11 所示, $[Ac]^-$ 阴离子氧原子与 DCE 分子中氢原子间形成 2 片明显的蓝色等值面,即形成 $C-H\cdots O$ 氢键。ESP 分析中阴离子氧原子上方存在明显的静电势负值区域,DCE 氢原子上方存在明显的静电势正值区域,因此可形成强氢键。其他阴离子与 DCE 分子间以范德华相互作用为主,同时存在弱氢键($[BF_4]^-$ 体系为 $C-H\cdots F$ 氢键、 $[CH_3SO_3]^-/[EtSO_4]^-$ 体系为 $C-H\cdots S$ 和 $C-H\cdots O$ 氢键)。

对于阳离子-DCE 体系,DCE 氯原子和阳离子咪唑环的酸性氢原子之间出现了大面积的绿色等值面,说明它们之间主要是以范德华(vdW)色散作用为主导。与阴离子-DCE 体系相比,阳离子-DCE 体

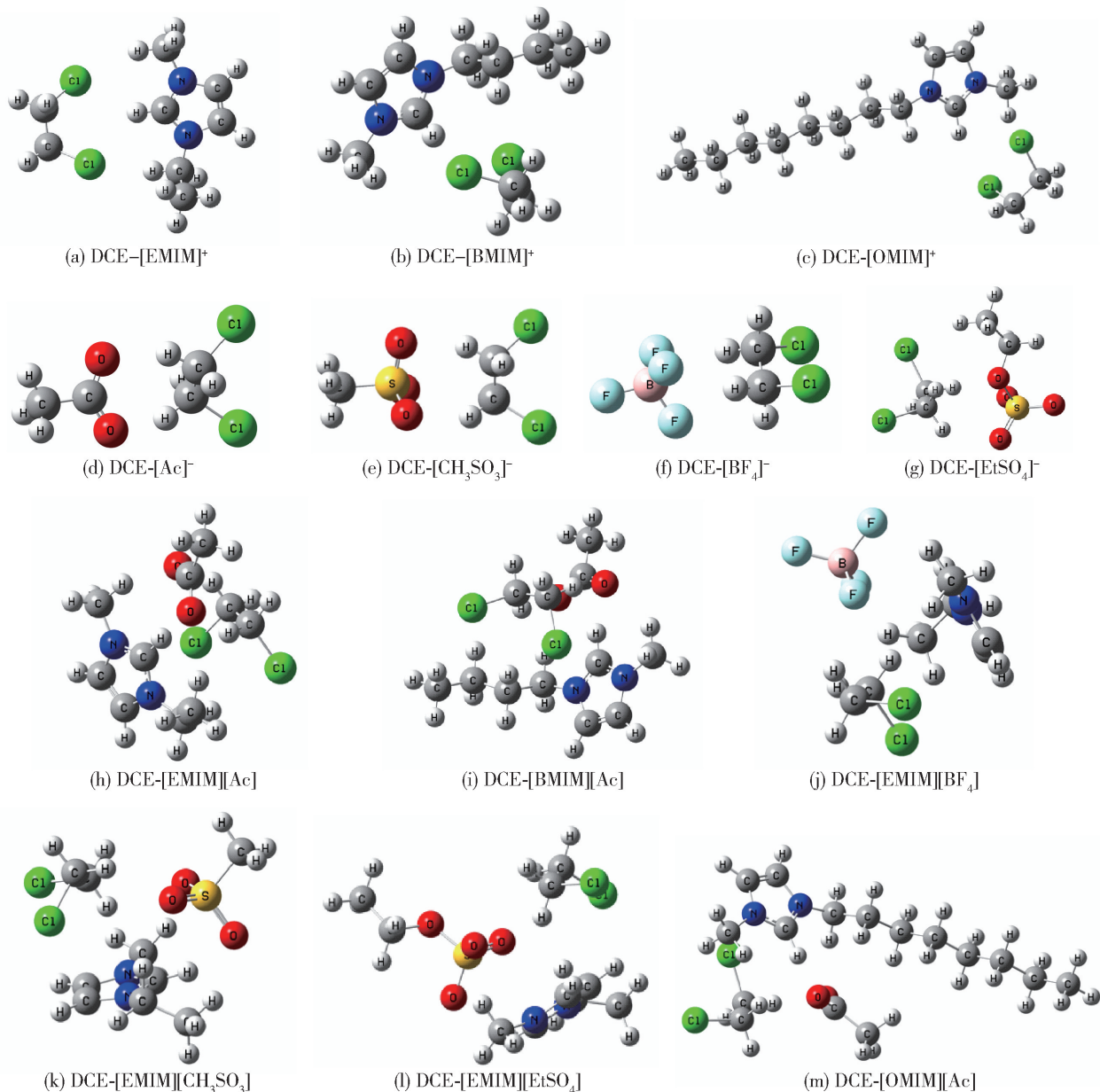


图8 使用 Gaussian 09 软件计算优化出的几何结构

Fig. 8 Optimized geometrical configurations calculated by the Gaussian 09 software

系的蓝色等值面较小,基本可忽略,这意味着 HB 相互作用较小,这也就解释了阴离子与 DCE 体系的结合能要大于阳离子与 DCE 体系的原因。

在离子液体-DCE 体系中,以代表 vdW 色散作用的绿色等值面居多,并且可以看到弱相互作用力的产生位点,与单独阴/阳离子-DCE 作用力的产生位点接近,DCE 与阴离子之间的弱相互作用等值面比 DCE 与阳离子之间的弱相互作用等值面更大。表明阴离子比阳离子对离子液体-DCE 之间的相互作用贡献更大,这也符合之前 COSMO-RS 模型预测的结果。

3.5 流程概念设计与优化

3.5.1 工艺流程概念设计

采用离子液体 [BMIM][Ac] 作为吸收剂捕集 DCE 进行流程概念设计,如图 12 所示。原料气从吸收塔底部进入并与吸收剂逆流接触,脱除 DCE 之后的产物流从吸收塔顶部获得,塔底富 DCE 吸收剂经逐级闪蒸进行吸收剂再生。基于 Aspen Plus 建立吸收-解吸平衡级数学模型,其中热力学模型选择 COSMO-SAC 模型。在流程模拟与优化过程中,离子液体作为虚拟组分借助 COSMOthermX 软件进行创建并添加到 Aspen 数据库中,DCE、N₂ 作为常规组分

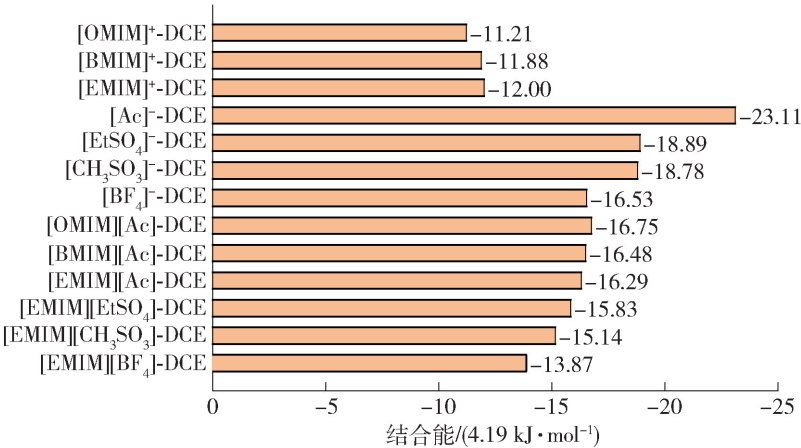
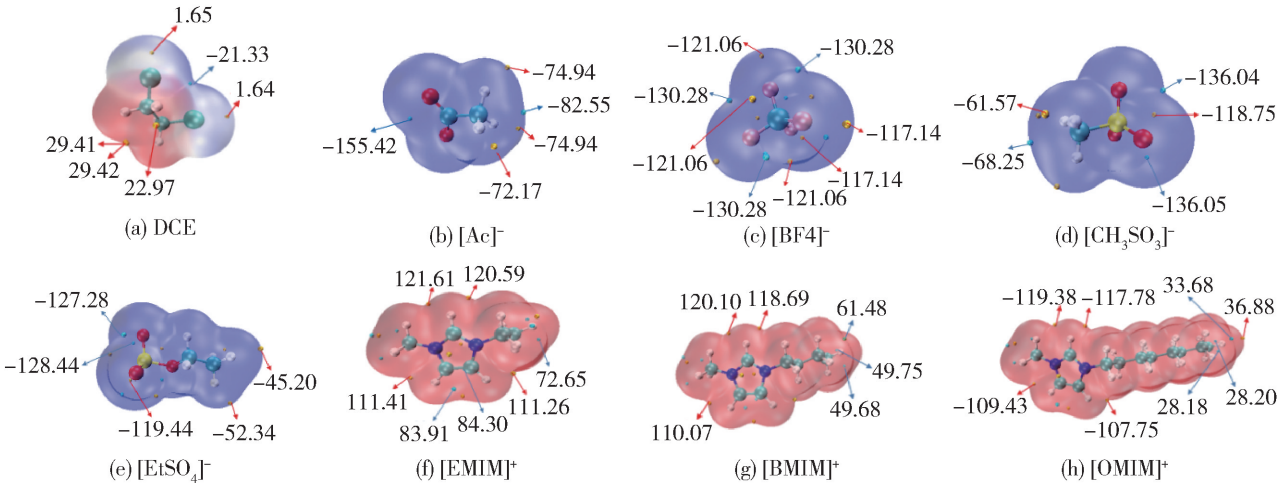


图 9 阴离子/阳离子/离子液体与 DCE 结合能
Fig.9 Interaction energies between anion/cation/IL and DCE



黄色球,ESP 最大值;青色球,ESP 最小值

图 10 DCE、阴离子和阳离子 vdW 表面静电势分析(单位:4.19 kJ/mol)
Fig.10 ESP of the vdW surfaces on DCE, anions and cations in ILs (unit:4.19 kJ/mol)

可直接从内置数据库中获得。

3.5.2 工艺流程优化

为满足真实的工业需要,模拟原料气选择体积分数为 1% 的 DCE 和 99% 的 N₂ 组成的混合气体,处理量为 1 000 kg/h,要求吸收塔顶部产物气中 DCE 体积分数(y_1)不大于 1.5×10^{-5} 。本工艺富 DCE 离子液体采用逐级闪蒸进行解吸再生,其中一级闪蒸罐温度和压力分别设定为 $T_{R1} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $p_{R1} = 10^{-3}\text{ MPa}$,为满足特定的分离目标,需对以下设计和操作参数进行优化:吸收塔理论塔板数(N)、操作压力(p_A , MPa)、温度(T_A , $^{\circ}\text{C}$)、吸收剂流量(液气质量比 L/G)、二级闪蒸罐的操作温度(T_{R2} , $^{\circ}\text{C}$)和压力(p_{R2} , MPa)。各参数对吸收塔顶产品 DCE 含量的影响如图 13 所示。

由图 13(a) 可见,随着吸收塔理论塔板数的增

大,塔顶气体中 DCE 含量逐渐降低,但当塔板数高于 6 之后,DCE 含量基本保持不变,因此综合考虑设备投资,适宜的理论塔板数选择为 6 块。吸收塔操作温度对塔顶产品气中 DCE 含量影响很大,低温有利于吸收。但温度降低也会增加离子液体的黏度,从而增加管道运输的成本,所以吸收塔的操作温度设定为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随后考察了吸收塔操作压力(p_A)和吸收剂流量(液气质量比 L/G)对塔顶产品气 DCE 出口体积分数的影响,见图 13(b),白色虚线右上方是满足产品气含量要求的区域。增大吸收塔的操作压力和吸收剂用量都能降低产品气 DCE 的出口体积分数。随着 L/G 的增大,DCE 的出口体积分数逐渐减小,但当比值达到 2.5,即吸收剂流速达到 2 500 kg/h 时,进一步增大离子液体用量对出口体积分数的影响很微弱。并且塔板压力以 0.02

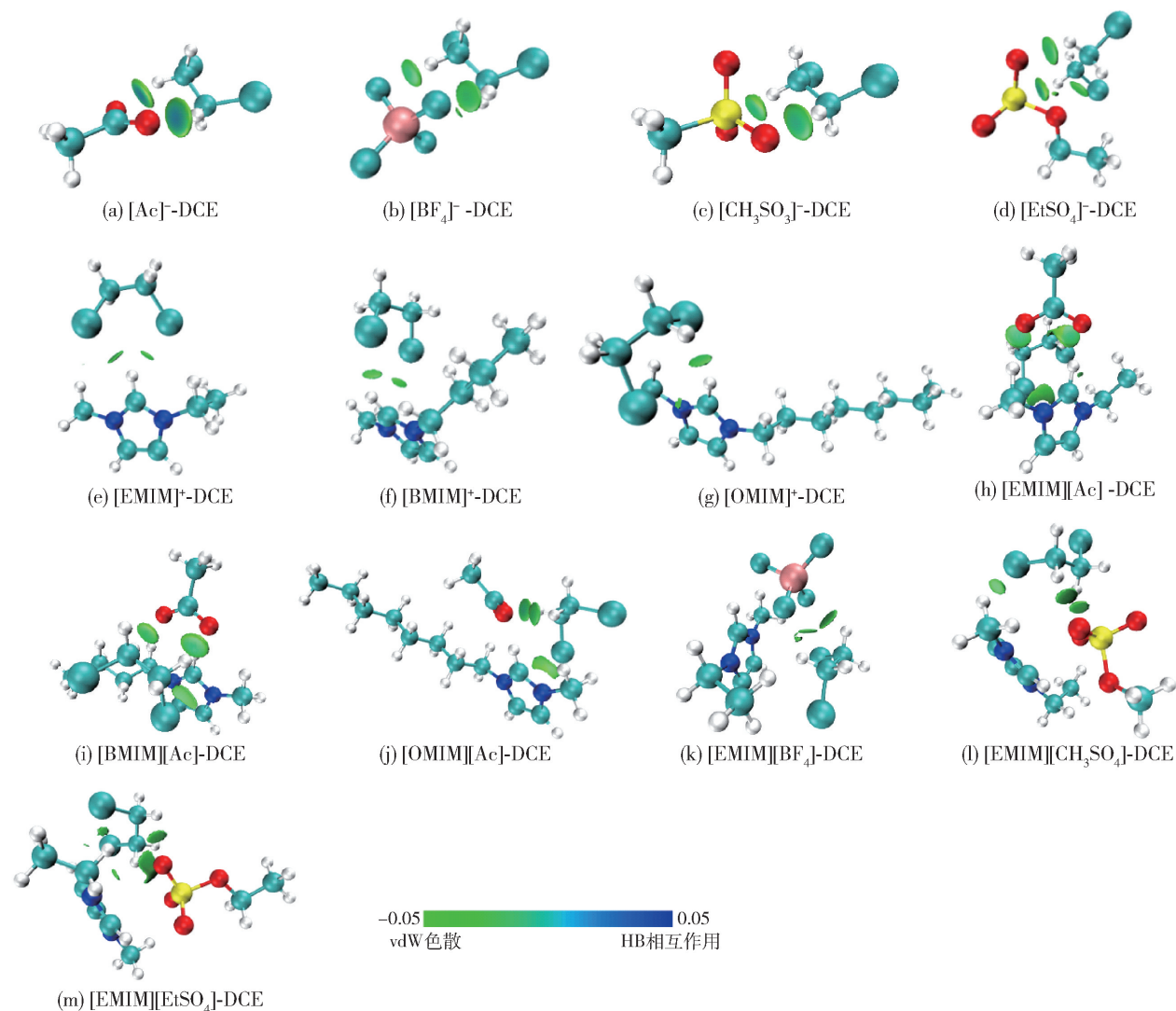


图 11 阴阳离子-DCE 簇的 IGMH 可视化图 (色标以原子单位显示)

Fig. 11 IGMH visualization for cation or anion-DCE clusters (color scale shown in atomic units)

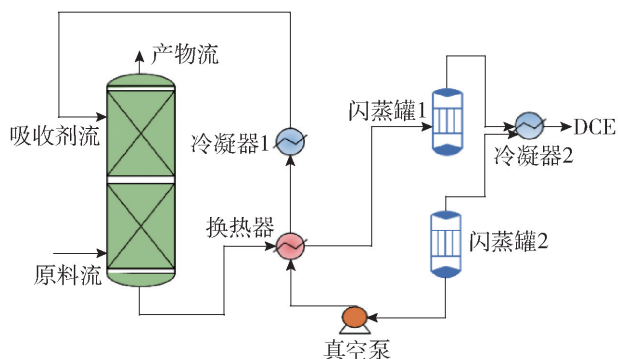


图 12 DCE 吸收的工艺流程设计

Fig. 12 Process design for DCE absorption

MPa, $L/G = 2.5$ 。

众所周知,吸收剂中溶质的含量对吸收性能有直接影响,而再生溶剂中 DCE 的含量取决于二级闪蒸罐的操作条件(温度和压力),见图 13(c)(d)。随着闪蒸罐 2 压力降低(即真空度的增大),产品气 DCE 的出口体积分数显著下降。当闪蒸罐 2 的压力从 10^{-3} MPa 降低到 10^{-4} MPa 时,DCE 的出口体积分数从 1.11×10^{-4} 下降到 1.2×10^{-5} 。随着闪蒸罐再生温度的提高,DCE 的出口体积分数显著降低,当温度从 80°C 提高到 200°C 时,DCE 脱除率提高到 99.9%,当温度大于 160°C 时,脱除率增长开始变缓,说明此时温度的提高对 DCE 脱除率的影响逐渐减小。较高的闪蒸温度和较低的闪蒸压力有利于再生过程,但对设备的制造和操作要求会带来较高的能耗和成本。最终,再生的优化条件选为

MPa 的恒增量提高时,净化气的出口体积分数都能达到分离任务。根据以上工艺优化,最终确定吸收塔最佳操作条件为: $N = 6$, $T_A = 25^\circ\text{C}$, $p_A = 0.12$

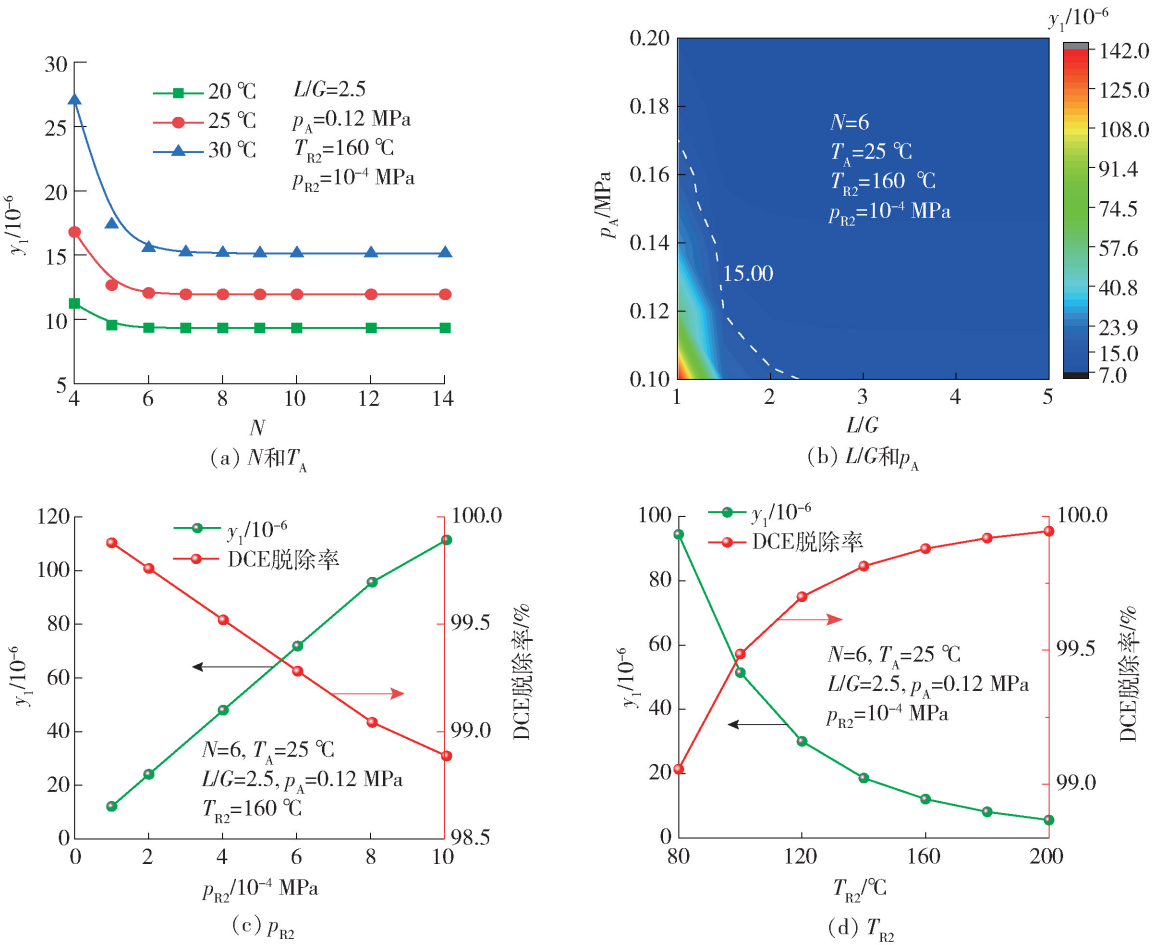


图 13 工艺操作参数对出口 DCE 体积分数的影响

Fig. 13 Influence of process operating parameters on exported DCE content

$T_{R2} = 160^\circ\text{C}$ 、 $p_{R2} = 10^{-4}\text{ MPa}$ 。在此条件下,DCE 的脱除率为 99.88%,吸收塔顶产物中 DCE 体积分数为 1.2×10^{-5} 。

3.5.3 与传统有机溶剂吸收工艺对比

接下来在优选操作条件下将离子液体吸收过程与常用传统有机吸收剂(三甘醇,TEG)从吸收性能、吸收剂用量、能耗等方面进行了比较,结果如表 2 所示,其中三甘醇吸收 DCE 工艺流程与吸收甲苯类似,与离子液体吸收工艺不同之处在于 TEG 回收单元为蒸馏塔,具体流程参见 Chen 等^[40]的研究。吸收操作条件与 ILs 捕集 DCE 工艺相同,再生蒸馏塔操作条件:塔板数 $N_R=6$ 、压力 $p_R=1\text{ MPa}$ 、塔顶回流比 $R=1$ 。由表 2 可见,实现相同的分离任务($y_1 < 1.5 \times 10^{-5}$),离子液体工艺相比 TEG 工艺表现出较低的能量消耗:总加热能耗为 24.77 kW,总冷凝能耗为 28.38 kW,换热器能耗为 36.44 kW,相比 TEG 工艺分别节约了 34.22%、11.15% 和 82.85%。本工作中对于离子液体吸收 DCE 的建设成本和投

资成本未进行深入研究,但在 Wu 等^[21]模拟离子液体吸收二氯甲烷的工作中表明,在经济核算时,传统溶剂二甲基亚砷具有最高的操作成本(349.493 万美元),同时能量成本较离子液体 [BMIM][SCN](1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐)和 [C₂Pip][C₁COO](1-乙基哌啶醋酸盐)分别高出 59.88% 和 42.71%。这说明离子液体在成本可行性方面较传统溶剂有较大的优势。通过工艺模拟吸收 DCE 的过程可以得知,离子液体在吸收剂用量和节能降耗等方面都有较大的工业应用潜力。同时在其他 CVOCs 的吸收工作中也可以看到离子液体的广泛应用,但迄今为止,由于离子液体的高黏度特性导致管道运输成本增加和腐蚀仍是亟待解决的问题,限制了其在工业中的大规模实践和应用。因此在后续研发中,除了要考虑离子液体的吸收性能,黏度、热稳定性等物性也要评估,这也意味着对离子液体的开发和利用还有很长的路要走。

表 2 不同吸收剂捕集 DCE 的流程模拟结果及能耗比较

Table 2 Process simulation results and energy consumption comparison of different absorbents to capture DCE

名称及参数		吸收剂	
		[BMIM] [Ac]	TEG
产物流	温度/℃	25	25
	质量流速/(kg·h ⁻¹)	964. 81	965. 17
	DCE 体积分数	1. 21 × 10 ⁻⁵	1. 46 × 10 ⁻⁵
闪蒸罐 1 顶部物流	温度/℃	160	35
	质量流率/(kg·h ⁻¹)	32. 85	0. 09
闪蒸罐 2 顶部物流	温度/℃	160	
	质量流率/(kg·h ⁻¹)	2. 31	
蒸馏塔顶部物流	温度/℃		112
	质量流率/(kg·h ⁻¹)		32. 15
闪蒸罐 1	能耗/kW	24. 59	10. 41
闪蒸罐 2	能耗/kW	0. 18	
蒸馏塔	能耗/kW		26. 97
总加热能耗/kW		24. 77	37. 38
换热器	热物流出口温度/℃	45	45
	冷物流进口温度/℃	28	35
	冷物流出口温度/℃	145	166
	能耗/kW	36. 44	212. 46
冷凝器 1	进口温度/℃	45	45
	出口温度/℃	25	25
	能耗/kW	- 23. 86	- 28. 08
冷凝器 2	进口温度/℃	160	112
	出口温度/℃	25	25
	能耗/kW	- 4. 52	- 3. 86
总冷凝能耗/kW		- 28. 38	- 31. 94
真空泵能耗/kW		0. 26	0. 22

4 结 论

本文提出离子液体高效吸收 DCE 技术,在预测型分子热力学理论的指导下,从分子尺度到过程尺度系统研究了其应用前景。相关的研究结论总结如下:

1)通过 COSMO-RS 模型对包括 17 种阴离子和 28 种阳离子组合成的 ILs 进行筛选,并从阳离子骨架结构、羧酸盐阴离子链长及氟化进行构效分析,探究对 DCE 分离性能的影响。发现非芳香族非环状阳离子表现出较好的性能,同时增加阴离子侧链烷基碳链长度及氟化阴离子会减弱 ILs 对 DCE 的吸收能力。

2)以不同阳离子骨架、不同阴离子种类的离子

液体为出发点,实验测定了系列离子液体对 DCE 的饱和吸收容量,表明非芳香族非环状结构的阳离子表现出最好的饱和吸收容量,在阴离子当中,[Ac]⁻具有最大的饱和吸收容量。DCE 吸收容量主要由阴离子决定,同时考虑离子液体黏度等因素,最终确定 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([BMIM] [Ac])为适宜的吸收剂,并进一步考察温度和分压对 DCE 吸收的影响。结果表明低温和高压更有利于离子液体对 DCE 的吸收,在 20 ℃、常压、进气 DCE 为 20 ℃饱和含量(约 0. 008 4 MPa),[BMIM] [Ac]对 DCE 饱和吸收容量达到 2 177 mg/g。

3)为了深刻理解吸收机理,对离子液体和 DCE 体系进行分子水平上的研究。σ-profile 分析结果表明 DCE 可作为强氢键供体或以非极性特征与吸收

剂结合;阳离子大部分分布在非极性区域,具有非极性相互作用;阴离子可作为氢键受体与DCE形成强氢键。在结合能分析中,阴离子与DCE体系的相互作用能要远大于阳离子与DCE体系的相互作用能,说明阴离子对吸收效果的影响起主导作用。ESP和IGMH分析揭示了阴离子与DCE主要是以强氢键作用和范德华色散作用结合,离子液体对DCE的吸收是一个物理过程。

4)使用Aspen Plus对离子液体捕集DCE过程进行概念设计和流程优化,结果表明在优选条件下:吸收塔($N=6$, $T_A=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_A=1.2\text{ MPa}$, $L/G=2.5$),二级闪蒸($T_{R1}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{R1}=10^{-3}\text{ MPa}$, $T_{R2}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{R2}=10^{-4}\text{ MPa}$),DCE的脱除率为99.88%,气体出口DCE体积分数为 1.2×10^{-5} 。与传统有机溶剂TEG进行比较时,发现当实现相同的分离任务时,IL工艺具有更低的能量消耗。

参考文献:

[1] 牛彦红. 新增二氯乙烷项目的分析及生产总结[J]. 齐鲁石油化工, 2020, 48(2): 128-131.
NIU Y H. Analysis and production summary on the new dichloroethane project [J]. Qilu Petrochemical Technology, 2020, 48(2): 128-131. (in Chinese)

[2] 刘媛, 王莺莺, 杨威. 浅析挥发性有机废气治理技术[J]. 中国环保产业, 2012(11): 40-43.
LIU Y, WANG Y Y, YANG W. Analysis of volatile organic waste gas treatment technology [J]. China Environmental Protection Industry, 2012(11): 40-43. (in Chinese)

[3] 李明广, 施政, 吴志平, 等. 挥发性有机废气治理技术进展[J]. 绿色环保建材, 2020(7): 38-39.
LI M G, SHI Z, WU Z P, et al. Progress in volatile organic waste gas treatment technology [J]. Green and Environmentally Friendly Building Materials, 2020(7): 38-39. (in Chinese)

[4] LI K, LUO X Q. Research progress on catalytic combustion of volatile organic compounds in industrial waste gas [J]. Catalysts, 2023, 13(2): 268.

[5] LI T, LI H, LI C. A review and perspective of recent research in biological treatment applied in removal of chlorinated volatile organic compounds from waste air [J]. Chemosphere, 2020, 250: 126338.

[6] FU L P, ZUO J, LIAO K L, et al. Preparation of adsorption resin and its application in VOCs adsorption [J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(5): 167.

[7] LYU X P, CHEN N, GUO H, et al. Ambient volatile

organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 200-209.

[8] DARWISH N A, HILAL N. Sensitivity analysis and faults diagnosis using artificial neural networks in natural gas dehydration plants [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(2): 189-197.

[9] GUI C M, ZHU R S, LI G X, et al. Natural gas dehydration with ionic-liquid-based mixed solvents [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(17): 6033-6047.

[10] WANG B S, QIN L, MU T C, et al. Are ionic liquids chemically stable? [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(10): 7113-7131.

[11] CAO Y Y, MU T C. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(20): 8651-8664.

[12] VENTURA S P M, E SILVA F A, QUENTAL M V, et al. Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: past, present, and future trends [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(10): 6984-7052.

[13] JIANG C H, CHENG H Y, QIN Z X, et al. COSMO-RS prediction and experimental verification of 1, 5-pentanediamine extraction from aqueous solution by ionic liquids [J]. Green Energy & Environment, 2021, 6(3): 422-431.

[14] HU X T, WANG J W, MEI M C, et al. Transformation of CO_2 incorporated in adducts of N-heterocyclic carbene into dialkyl carbonates under ambient conditions: an experimental and mechanistic study [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127469.

[15] WANG H M, ZHU J M, TAN L, et al. Encapsulated ionic liquids for CO_2 capture [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 251: 122982.

[16] WANG L Y, ZHANG Y J, LIU Y, et al. SO_2 absorption in pure ionic liquids: solubility and functionalization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122504.

[17] ZHANG X M, XIONG W J, SHI M Z, et al. Task-specific ionic liquids as absorbents and catalysts for efficient capture and conversion of H_2S into value-added mercaptan acids [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127866.

[18] HAN J L, DAI C N, LEI Z G, et al. Gas drying with ionic liquids [J]. Aiche Journal, 2018, 64(2): 606-619.

- [19] WANG W L, MA X L, GRIMES S, et al. Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 353-359.
- [20] XU R N, DAI C N, MU M L, et al. Highly efficient capture of odorous sulfur-based VOCs by ionic liquids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123507.
- [21] WU Z X, SHI S S, ZHAN G X, et al. Ionic liquid screening for dichloromethane absorption by multi-scale simulations [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119187.
- [22] CHENG X, MU T, WANG X, et al. Low pressure solubilities of vinyl chloride in ionic liquids [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2008, 53 (12): 2807-2809.
- [23] GUI C M, LI G X, ZHU R S, et al. Capturing VOCs in the pharmaceutical industry with ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 252: 117504.
- [24] MU M L, ZHANG X F, YU G Q, et al. Deep removal of chlorobenzene based volatile organic compounds from exhaust gas with ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121610.
- [25] SALAHUB D R, DE LA LANDE A, GOURSOT A, et al. Recent progress in density functional methodology for biomolecular modeling [M]//PUTZ M V, MINGOS D M P. *Applications of density functional theory to biological and bioinorganic chemistry*. Berlin: Springer, 2013: 1-64.
- [26] WANG J, SHI X Q, DU X H, et al. A DFT investigation on interactions between lignin and ionic liquids [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 91(8): 1468-1473.
- [27] HUANG X, AI N, LI L, et al. Simulation of CO₂ capture process in flue gas from oxy-fuel combustion plant and effects of properties of absorbent [J]. *Separations*, 2022, 9(4): 95.
- [28] KLAMT A, ECKERT F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 172(1): 43-72.
- [29] BLAUDEAU J P, MCGRATH M P, CURTISS L A, et al. Extension of gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(13): 5016-5021.
- [30] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [31] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [32] ANDERSSON M P, UVDAL P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple-zeta basis set 6-311 + G (d, p) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(12): 2937-2941.
- [33] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [34] LU T, CHEN Q X. Independent gradient model based on hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2022, 43(8): 539-555.
- [35] LU T, CHEN F W. Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm [J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2012, 38: 314-323.
- [36] RASHID Z, WILFRED C D, GNANASUNDARAM N, et al. Screening of ionic liquids as green oilfield solvents for the potential removal of asphaltene from simulated oil: COSMO-RS model approach [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 255: 492-503.
- [37] TOKUDA H, HAYAMIZU K, ISHII K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6103-6110.
- [38] WANG Z Q, WU Y D, CAO Z D, et al. Absorption of ethylene dichloride with imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121449.
- [39] SONG M, GUI C, LEI Z. Experimental and simulation studies on the capture of chlorinated volatile organic compounds by ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(26): 10184-10194.
- [40] CHEN M, DAI C N, YU G Q, et al. Highly efficient absorption of methyl tert-butyl ether with ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120108.

(责任编辑 张 蕾)