

离子液体强化丙烯/丙烷分离的研究进展

蔡艾梓^{1,2}, 董海峰^{2,3*}, 任梦雨³, 李丹³, 杨鹏³, 程志毓¹, 邱永福¹

1. 东莞理工学院, 东莞 523808

2. 先进能源科学与技术广东省实验室, 惠州 529599

3. 惠州市绿色能源与新材料研究院, 惠州 516003

* 联系人, E-mail: hfdong@ipe.ac.cn

2024-08-26 收稿, 2024-09-25 修回, 2024-10-26 接受, 2024-10-26 网络版发表

国家自然科学基金(U22A20416)和广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515110244)资助

摘要 丙烯作为重要的工业生产原料之一, 在石油化工行业的应用广泛, 有着丰富的下游产品. 然而当前丙烯的生产过程中, 丙烷的存在不可避免, 且由于两者结构相似, 性质相近, 传统的分离技术难以实现高效且低能耗的分离. 离子液体因其结构可设计、蒸气压低、氢键网络丰富等特点, 可通过自身的强氢键作用或者与过渡金属盐复配的 π 络合作用实现丙烯/丙烷的有效区分, 被广泛应用于丙烯/丙烷的分离过程. 本文系统概述了离子液体在强化丙烯/丙烷分离过程中的研究进展, 通过分析当前的研究成果, 探讨了不同离子液体特性对丙烯/丙烷分离效率的影响, 重点讨论了离子液体新材料的设计合成、分离机理、分离性能及影响因素. 此外, 本文还预测了未来离子液体新材料的设计及应用方面的发展趋势, 为工业化丙烯/丙烷的分离新技术的开发提供理论指导.

关键词 丙烯, 丙烷, 离子液体, 分离

丙烯作为世界第二大化工原料, 在工业生产中占据重要地位^[1,2]. 其下游产品范围广泛, 包括聚丙烯、环氧丙烷、丁辛醇等各种工业合成材料^[3](图1(a)). 这些产品广泛存在于我们的日常生活中, 因此, 全球对丙烯的需求不断增加, 其在工业上的地位愈发重要^[4]. 丙烯的生产主要依赖于四种生产方式: 蒸汽裂解、催化裂化、煤制烯烃以及丙烷脱氢^[5], 其原材料主要是原油、煤炭和天然气(图1(b)), 但是无论哪个生产过程都伴随着丙烷的存在^[6]. 由于丙烯/丙烷的性质及结构差异程度小, 将两者分离纯化成为获得高纯度丙烯的一大难题, 面临着能耗高、成本大、分离效率低等挑战^[7]. 因此, 迫切需要寻找一种高效经济环保的方法将丙烯/丙烷进行分离.

鉴于丙烯和丙烷表现出相似的物理化学性质, 包括存在微小差异的动力学尺寸(丙烯/丙烷分别为 $3.8 \times 4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ 及 $3.8 \times 4.2 \times 6.8 \text{ \AA}$)、接近的沸点(丙烯/丙

烷分别为225.5 K及231.0 K)和相近的极化率($6.26 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 及 $6.29 \times 10^{-24} \sim 6.37 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), 它们的分离被公认为“可以改变世界的七种分离之一”^[8-10]. 当前丙烯/丙烷的分离方法主要包括低温精馏(图2(a))、膜分离(图2(b))、吸收分离(图2(c))和吸附分离(图2(d))^[10].

其中, 低温精馏是最常用的分离技术, 其需要将设备温度降低到约 -40°C , 且将精馏塔内部压力提高到约7000 kPa^[12], 具有高能耗、高成本、丙烯纯度低的缺点. 因此, 有研究提出改进设备及工艺以实现所需的丙烯纯度并降低能量消耗的策略. 例如, Avila等人^[13]针对不同压力进行精馏探究, 发现低压精馏相比起高压精馏可以减少塔板数和回流比, 同时减少对于加压的能源供给, 从而减少运营操作成本; Kazemi等人^[14]采用了无热装置蒸馏(DWHU), 在成功分离丙烯/丙烷的基础要求上, 消耗操作成本仅为原先的75%. 尽管如此, 这种精馏设备的运行仍需高分离成本.

引用格式: 蔡艾梓, 董海峰, 任梦雨, 等. 离子液体强化丙烯/丙烷分离的研究进展. 科学通报, 2025, 70: 4488–4500

Cai A, Dong H, Ren M, et al. Reviews on propylene/propane separation by using ionic liquids materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4488–4500, doi: 10.1360/TB-2024-0902

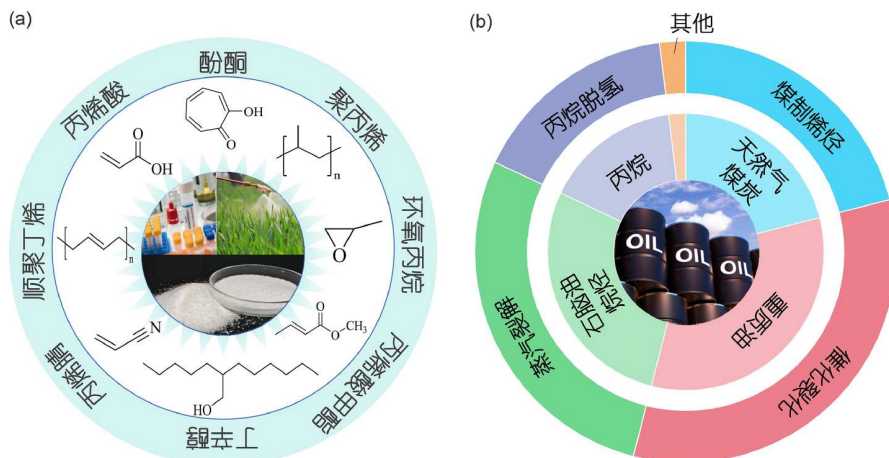


图1 丙烯研究背景。(a) 丙烯具有丰富的下游产物；(b) 丙烯生产方式及对应生产原料分布

Figure 1 Background of propylene research. (a) Propylene possesses a wide array of downstream derivatives; (b) propylene production methods and corresponding production raw material distribution

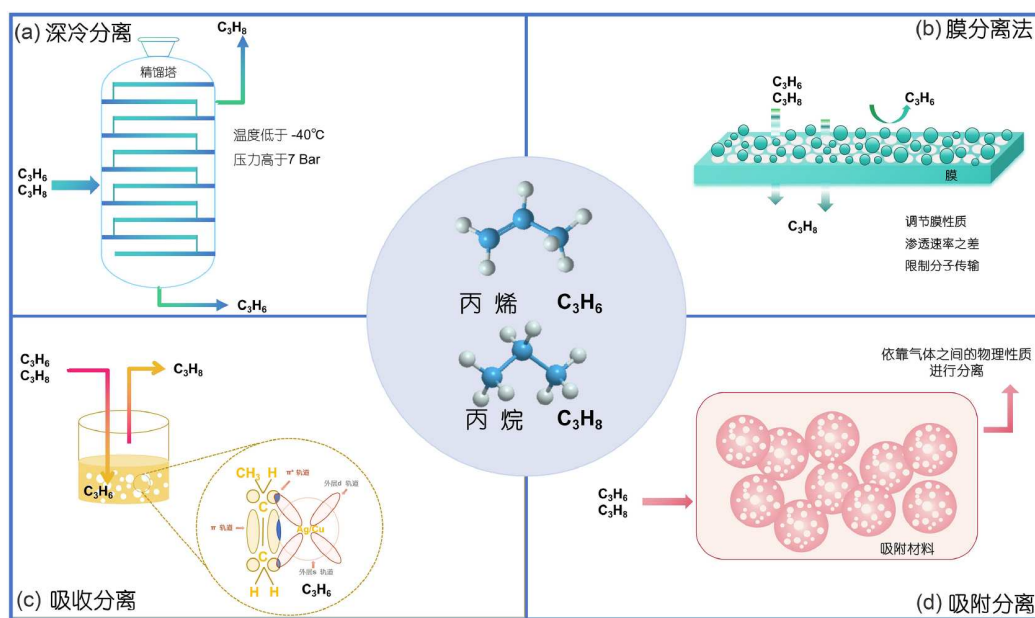


图2 典型分离丙烯/丙烷方法^[11]。(a) 深冷分离；(b) 膜分离；(c) 吸收分离；(d) 吸附分离

Figure 2 A typical separation of propylene/propane method^[11]. (a) Cryogenic separation; (b) membrane separation; (c) liquid absorption separation; (d) solid adsorption separation

吸收分离工艺无需要求苛刻的温度和压力，分离过程能耗和成本远低于低温精馏，在丙烯/丙烷分离中具有巨大的应用潜力^[15]。其中，吸收剂设计开发、关键设备放大设计和工艺系统集成是开发吸收分离技术的重点^[16]。离子液体(ILs)是一种新型的环保化学溶剂，具有蒸气压低、热稳定性好、挥发性低、离子电导率

高、理化性质可调等特点^[17~19]，这些独特的品质使其在气体分离领域具有应用优势^[20~22]。如，含氨废气分解转化^[23~25]，碳捕集^[26~28]，氯化氢回收利用^[29,30]、二氧化硫高效吸收^[31,32]等。因此，离子液体在丙烯/丙烷分离上的应用也受到了很大的关注。离子液体是由有机阳离子和有机/无机阴离子组成的盐，它在室温或低

于100°C时保持流动的液相,是一种兼备无机离子和有机溶液长处的优良吸收剂^[33~35].大部分的离子液体对丙烯的吸收能力强于对丙烷的吸收能力,因此,可以通过两者的溶解度差异实现丙烯/丙烷的分离.

本文综述了离子液体在丙烯/丙烷分离中的应用,重点介绍了近年来的研究进展,探讨了离子液体对于丙烯/丙烷的吸收行为以及影响因素.最后,对丙烯/丙烷分离纯化中的研究现状进行了总结和展望.

1 离子液体分离丙烯/丙烷的机理

由于丙烯/丙烷性质相近,结构相似,常通过范德华力对两者进行分离的传统有机溶剂分离效率极低. Lee等人^[35]对具有相近黏度的有机溶剂聚乙二醇(PEG)及两种不同离子液体1-辛基-3-甲基咪唑硝酸盐([MOIM][NO₃])、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF₄])对于丙烯/丙烷混合物(50/50 vol%)的分离性能进行探究,PEG的分离选择性为1.1,而离子液体[BMIM][BF₄]的选择性则为3.2,约2.5倍的分离选择性差异体现了同一黏度下离子液体对于丙烯的选择性高于有机溶剂.这是由于离子液体对丙烯具有比传统有机溶剂更强的氢键作用,更具有促进烯烃传输的优异性能. Camper等人^[36]对五种离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM][PF₆])、[BMIM][BF₄]、1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([EMIM][Tf₂N])、1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐([EMIM][CF₃SO₃])、1-乙基-3-甲基咪唑二腈胺盐([EMIM][DCA])吸收不同碳数的烯烃/烷烃气体进行了探究,发现离子液体对于气体的溶解度会随着气体碳数的增加而增加,而对于具有相同碳数的烃,溶解度会随着碳双键数的增加而增加.可见丙烯/丙烷在常规离子液体中的吸收行为主要遵循亨利定律,拥有碳双键的丙烯通过静电力或范德华力与离子液体上强弱不一的阴阳离子相互作用,产生的结合强度与丙烷不同,实现溶解度的差异,从而得到分离.

虽然常规离子液体可以提高丙烯溶解度和优化分离选择性(或分离因子),但仍难以达到理想的分离差异.因此,有研究通过在阴阳离子上引入功能基团来修饰离子液体,以增强对其中一方的吸收作用. Liu等人^[37]发现磷基离子液体对于低碳烯烃烷烃的亨利常数低于氨基和咪唑基离子液体,利用相似相溶的原理,开发了阴阳离子相加总共有48个碳原子的磷基离子液体三己基(四癸基)膦双三氟甲基磺酰亚胺盐([P₍₁₄₎666]-

[TMPP]),其具有长烷基链而呈现烃类特征,使用COSMOthermx进行计算发现其性质类似于非极性烃,在吸收丙烯/丙烷时更亲近丙烷,对于丙烷的溶解度更高,从而实现两者的分离. Mokrushin等人^[38]发现含有[CN]⁻基团的离子液体对于丙烯的C=C双键有着区别于其他离子液体更强的作用力,在786 kPa, 313.85 K下,1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺化物([EMIM][C(CN)₃])的 α (分离因子,气液相中丙烯/丙烷的摩尔分数之比,其数值越低表示离子液体分离丙烯/丙烷的程度越好)远低于1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([BMIM][Tf₂N])(0.602)、1-乙基-3-丁基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([EBIM][Tf₂N])(0.680)、1-丙基-3-丁基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([PBIM][Tf₂N])(0.746)、1,3-二甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([MMIM][Tf₂N])(0.572)等常规离子液体,这是由于[CN]⁻基团中含有不饱和键能够与C=C双键产生 π - π 络合作用,达到更高的丙烯溶解度.

在烯烃与烷烃分离的方法中,利用过渡金属离子(如Ag⁺和Cu⁺)与烯烃中的C=C双键发生 π 络合反应是一种经典的策略^[39]. C=C键从已经占据的2p轨道向Ag⁺及Cu⁺未占据的s轨道提供p电子,进一步形成 σ 键,实现对烯烃的高效吸收^[40,41].然而,在烯烃/烷烃的分离过程中无论是使用AgNO₃水溶液^[41],还是采用由CuCl、苯胺和DMF组成的碱性溶剂^[42],仍然存在有机溶剂挥发及环境污染等问题. Ortiz等人^[43]发现离子液体与银盐复配时[BMIM][BF₄]-AgBF₄中的丙烯溶解度高于AgBF₄水溶液,这是由于离子液体的加入削弱了Ag⁺与BF₄⁻之间的相互作用,增加了溶液中游离的Ag⁺,提高了对于丙烯的吸收能力.可见相比起其他的溶剂,离子液体与过渡金属离子结合的协同作用更利于烯烃/烷烃分离.要特别提出的是,对于银盐-离子液体体系,普遍认为其与铜盐-离子液体的吸收机理一致,即丙烯直接与离子液体中游离的Ag⁺进行络合反应.但也有学者提出银盐与丙烯作用的机制可以分为两步:首先,丙烯通过亨利定律存在于IL当中,并且与游离的银离子进行络合形成了一级络合过程,而第二部则是在形成一级络合结构后进一步与丙烯结合,形成二级络合物^[36].无论是哪种络合方式,离子液体与过渡金属盐复配所产生的分离效果远优于其他有机溶剂.

在这一体系中,离子液体的选择同样至关重要. Yu等人^[39]改变离子液体阳离子侧链长度,使用1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([BMIM][Br])、1-乙基-3-甲基咪唑溴盐

([EMIM][Br])与等量铜盐进行复配,发现复配后其溶解度呈现[BMIM][Br]-CuBr>[EMIM][Br]-CuBr, [BMIM][Br]-CuCl>[EMIM][Br]-CuCl的规律,这也意味着离子液体阳离子的烷基链长更长,复配后的吸收效果更好,这是因为长链烷基可以增强离子液体的疏水性,提高Cu⁺的化学稳定性.利用此原理,Xu等人^[21]合成的氯化亚铜三辛胺盐([TOAH][CuCl₂])也得到了0.238 mol/kg的丙烯溶解度及1.61的选择性.但这一规律在银盐中则是呈现相反的效果,Ren等人^[44]设计合成一系列不同阳离子侧链长度的银盐-离子液体体系,发现侧链烷基链长度越高,其与银盐复配后的乙烯吸收量越低,长烷基链的存在对游离的Ag⁺形成阻碍,进而影响其传质扩散.进一步探究[EMIM][BF₄]-AgBF₄体系的最佳吸收量时发现有机溶剂EG的添加减弱了离子液体上阳离子[EMIM]⁺与阴离子之间的氢键作用,同时EG能够与阴离子[BF₄]⁻产生分子间氢键,减弱阴离子对于AgBF₄的静电力以促进Ag⁺的溶解,提高分离性能,这种利用有机溶剂优化离子液体的策略提高了乙烯的吸收分离.在另一项研究中,Wu等人^[45]则是选择了质子型咪唑基离子液体与不同阴离子的金属银盐进行复合,通过Gaussian 09计算发现,使用AgNO₃与离子液体进行复配时,含氢质子离子液体的阳离子与NO₃⁻的氢键键长下降,相互作用增强,导致了Ag⁺在该体系中的电荷密度比未质子化时更高,具有更高的化学活性.因此,质子型离子液体更丰富的氢键网络更有利于Ag⁺与乙烯相互作用,实现乙烯/乙烷高效分离.两项工作都是利用离子液体阴阳离子的变化来优化Ag⁺与乙烯的作用过程,前者通过降低离子液体与Ag⁺的氢键作用产生更多的游离Ag⁺,而后者则是增加与银盐阴离子的氢键作用达到优化吸收的目的.

稀土金属的修饰,对烯烃/烷烃也具有高分离选择性,本团队Cheng等人^[46]开发了稀土金属离子液体,将1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐([BMIM][TfO])与含相同阴离子的Er(TfO)₃结合,发现利用离子液体结构中Er³⁺的加入实现了对乙烯的快速选择性吸附,进一步添加DMF进行优化后,由于Er³⁺和DMF之间存在强烈的配位相互作用,产生更多游离的Er³⁺,使Er³⁺和乙烯之间的络合作用更强.推及丙烯/丙烷体系,金属离子与C=C双键之间的 π 络合作用以及离子液体的氢键作用的协同效应,为丙烯的选择性吸收和丙烯/丙烷分离提供了新选择.

2 离子液体分离丙烯/丙烷的影响因素

在离子液体强化丙烯/丙烷的分离过程中,离子液体阴阳离子基团类型、阳离子侧链长度、黏度、吸收温度及压力等因素对其分离性能具有重要影响^[47].本文将这些因素归纳分为三个方面:结构因素、性质因素及条件因素进行分析总结.

2.1 离子液体结构对丙烯/丙烷分离性能的影响

在276.1 K低温下,有机溶剂*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)应用于丙烯丙烷的分离过程,最好的分离选择性仅有1.9^[48];Camper等人^[36]使用规则溶液理论来模拟含有咪唑基的一系列常规离子液体在低压下的气体溶解度,发现无论是具有较低黏度的[BMIM][BF₄]、[EMIM][Tf₂N]还是较高黏度的[EMIM][DCA]对于丙烯/丙烷的分离选择性都是NMP的两倍以上.这是因为相对于均匀分子的有机溶剂,拥有阴阳离子结构的离子液体更具备气体分离能力,因而离子液体分离丙烯丙烷的性能远胜于有机溶剂,其分离性能对比见表1.

2.1.1 离子液体阴阳离子基团类型对丙烯/丙烷分离性能的影响

离子液体的可调节性使其能够通过调整阴阳离子的基团类型,利用基团尺寸、电荷分布和极性的改变直接影响丙烯的溶解度和选择性,从而调控丙烯/丙烷的分离过程.Mokrushin等人^[38]对23种不同阴阳离子的离子液体进行了实验.研究发现在选择阴阳离子基团时,根据相似相溶的原理双键或芳香键的引入使得丙烯溶解度更高,离子液体中含双键或芳香键越多,对于丙烯丙烷的分离性能越高;离子液体中包含不饱和官能团时,能够与丙烯产生 π - π 作用,同样可以达到分离的目的,经过筛选发现阴离子中含有[CN]⁻官能团的离子液体分离效果最为显著.

2.1.2 阳离子侧链长度对丙烯/丙烷分离性能的影响

离子液体中阴阳离子的侧链长度会影响其对丙烯和丙烷的吸收能力.Mokrushin等人^[38]选用阴阳离子上具有长链的离子液体甲基三辛基铵双(三氟甲基磺酰基)亚胺([N₁₈₈₈][Tf₂N])和1,3-二丁基咪唑磷酸二丁酯([BBIM][(BuO)₂PO₂]),发现长链的存在对于丙烯/丙烷的溶解度具有正向作用.对比相同阴离子的咪唑基离子液体,含有两个甲基的[MMIM][Tf₂N]、含一个甲基一个乙基的[EMIM][Tf₂N]、含一个甲基一个丁基的[BMIM][Tf₂N]、含两个丁基的1,3-二丁基咪唑双(三氟

表 1 不同类型离子液体吸收性能对比

Table 1 Comparison of absorption performances among different types of ionic liquids

种类	离子液体	<i>P</i> (kPa)	<i>T</i> (K)	分离选择性	分离因子	文献
有机溶剂	PEG 400	67	308.10	1.25	/	[40]
	NMP	/	276.10	1.9	/	[49]
常规离子液体	[BMIM][Tf ₂ N]	1921	323.85	/	0.686	[38]
	[EBIM][Tf ₂ N]	1855	324.05	/	0.680	[38]
	[PBIM][Tf ₂ N]	1739	323.85	/	0.746	[38]
	[BBIM][Tf ₂ N]	1780	323.85	/	0.803	[38]
	[MMIM][Tf ₂ N]	1741	323.15	/	0.586	[38]
	[EMIM][DCA]	1849	323.85	/	0.639	[38]
	[BMIM][BF ₄]	100	298.00	2.48	/	[50]
	[BMPY][BF ₄]	100	298.00	2.37	/	[50]
功能化离子液体	[EMIM][C(CN) ₃]	828	333.85	/	0.564	[38]
	[MOIM][NO ₃]	100	298.00	1.2	/	[35]
	[P ₍₁₄₎₆₆₆][TMPP]	90	313.00	/	/	[37]

甲烷磺酰)亚胺盐([BBIM][Tf₂N])、含一个甲基一个辛基的1-辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([OMIM][Tf₂N])，其溶解度规律如下：[MMIM][Tf₂N]<[EMIM][Tf₂N]<[BMIM][Tf₂N]<[BBIM][Tf₂N]<[OMIM][Tf₂N]，随着侧烷基链的缩短将伴随着较低的溶解度和较高的分离能力。对比相同条件下的离子液体复合金属盐，Yu等人^[39]发现了一致的规律，即当铜离子添加量都为2 M(2 mol/L)，溶解度[BMIM][Br]-CuBr-2 M>[EMIM][Br]-CuBr-2 M，[BMIM][Br]-CuCl-2 M>[EMIM][Br]-CuCl-2 M。更长的烷基链的存在对于丙烯/丙烷的溶解度更高，但对于两者的分离选择却有相反的影响。Xu等人^[21]则是发现离子液体复合铜盐的体系中利用长烷基链的离子液体增强疏水性，可以提高Cu⁺的化学稳定性，通过改变阳离子中烷基链的长度和Cu⁺的浓度，分别优化了丙烯的溶解度和分离选择性。

2.1.3 离子液体与过渡金属盐复配体系对于丙烯/丙烷分离性能的影响

具有 $(n-1)d^{10}ns^0$ 结构的Ag⁺和Cu⁺都能够与丙烯中的双键产生 π 络合反应，从而形成络合物。Yu等人^[39]使用离子液体1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([EMIM]-[SCN])和1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([BMIM][SCN])与含有相同阴离子的铜盐CuSCN进行复配。研究发现，Cu⁺的添加对于丙烯的吸收量有着显著的增加，而丙烷吸收量几乎不变。在120 kPa下，含有1.5 mol/L Cu⁺与不含Cu⁺的[EMIM][SCN]-CuSCN对于丙烷的吸收量一致，

仅0.012 mol/L；压力为100 kPa时，含有1.5 mol/L Cu⁺的[EMIM][SCN]-CuSCN吸收量为0.121 mol/L远高于不含Cu⁺时的0.049 mol/L。在离子液体[EMIM][BF₄]、[BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]中引入铜纳米颗粒，并与未引入进行对比，发现结果一致，Cu⁺的引入同样能够增强其丙烯的吸收量^[33]。将不同摩尔浓度的Cu⁺添加到同一离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM][Cl])当中更直观地体现Cu⁺的影响，随Cu⁺浓度增加，其丙烯吸收量呈现如下规律：[BMIM][Cl]=CuCl>2[BMIM][Cl]=CuCl>3[BMIM][Cl]=CuCl^[20]。当铜盐体系中含有机溶剂时，铜盐的浓度同样会影响丙烯吸收量。Shen等人^[51]在离子液体-铜盐-有机溶剂吡啶(pyridine)的复合体系中改变Cu⁺的浓度，含0.5 mol/L Cu⁺的[BMIM][Cl]-pyridine-CuCl对于丙烯的溶解量为0.043 mol/L；当Cu⁺含量上升至2 mol/L时，其溶解度为0.064 mol/L。Alhumaydhi等人^[52]同样对含有机溶剂的铜盐体系进行探究，添加2.0 mol/L的Cu⁺之后，在[BMIM][SCN]-DMF-CuSCN中，丙烯吸收量由0.27 mol/L增加到0.637 mol/L；[EMIM][SCN]-DMF-CuSCN对于丙烯的吸收量则由0.24 mol/L增加至0.51 mol/L，这是因为Cu⁺的加入能够使ILs-DMF形成多个络合中心，从而实现更高的丙烯溶解度。

铜盐在空气中容易氧化从而影响了丙烯吸收量和选择性，在离子液体中使用银盐来代替铜盐具有更高的稳定性。本文总结归纳了不同离子液体与过渡金属盐复配体系对于丙烯/丙烷的吸收性能(见表2)发现，在离

表 2 离子液体与过渡金属盐复配体系吸收性能对比

Table 2 Comparison of absorption performance between ionic liquid and transition metal salt composite systems

种类	离子液体	丙烯吸收量	$P(\text{kPa})$	$T(\text{K})$	分离选择性	文献
离子液体-铜盐	[EMIM][Br]-CuBr	0.11 mg/g	100	298.00	16.90	[39]
	[EMIM][Br]-CuCl	0.08 mg/g	100	298.00	12.00	[39]
	[BMIM][Br]-CuBr	0.68 mg/g	100	298.00	15.60	[39]
	[BMIM][Br]-CuCl	0.12 mg/g	100	298.00	11.30	[39]
	[BMIM][SCN]-CuSCN	0.12 mg/g	100	298.00	11.80	[53]
	[EMIM][SCN]-CuSCN	0.09 mg/g	100	298.00	12.10	[53]
	[TEAH][CuCl ₂]	0.0128 mol/mol	100	313.20	2.38	[21]
	[THAH][CuCl ₂]	0.0669 mol/mol	100	313.20	1.72	[21]
	[TOAH][CuCl ₂]	0.116 mol/mol	100	313.20	1.61	[21]
	[Bmim][Cl]-CuCl-2 M ^{a)}	0.32 mol/L	100	298.00	12.1	[52]
离子液体-银盐	[Bmim][Cl]-pyridine-CuCl-2 M	0.46 mol/L	100	298.00	6.1	[52]
	[BMPY][BF ₄]-AgBF ₄ -0.1 M	/	100	298.00	2.9	[17]
	[BMPY][BF ₄]-AgBF ₄ -0.25 M	1.05 mol/L	100	298.00	5.8	[17]
	[BMPY][BF ₄]-AgBF ₄ -0.5 M	/	100	298.00	10.6	[17]
	[BMPY][BF ₄]-AgBF ₄ -1 M	/	100	298.00	24.5	[17]
	[BMIM][BF ₄]-AgBF ₄ -0.1 M	/	100	298.00	2.8	[17]
	[BMIM][BF ₄]-AgBF ₄ -0.25 M	0.85 mol/L	100	298.00	5.4	[17]
	[BMIM][BF ₄]-AgBF ₄ -0.5 M	/	100	298.00	9.8	[17]
	[BMIM][BF ₄]-AgBF ₄ -1 M	/	100	298.00	18.6	[17]

a) [Bmim][Cl]-CuCl-2 M, 2 M表示Cu⁺浓度为2 mol/L

子液体3-甲基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐([BMPY][BF₄])以及[BMIM][BF₄]添加银盐的体系Ag⁺-[BMPY][BF₄]及Ag⁺-[BMIM][BF₄]对于丙烯的吸收量都远高于丙烷。在200 kPa下, 含有0.1 mol/L Ag⁺的体系吸收量是纯离子液体的两倍, 当浓度持续升高至1 mol/L时, 高达12倍^[43]。

在使用离子液体溶解过渡金属时, 作为溶剂的离子液体也具有一定的溶解上限。当前报道的文献中并未对离子液体-过渡金属盐体系中过量银盐吸收丙烯/丙烷的影响进行探究, 但Kang等人^[32]制备了离子液体诱导银纳米粒子促进烯烃转运的纳米复合膜, 并对过度银含量进行了探究。对于[BMIM][BF₄]/Ag制备的纳米复合膜, Ag与[BMIM][BF₄]的重量比低于0.7时, 丙烯渗透率随着银纳米颗粒的重量增加而增加, 但重量比高于0.7后, 丙烯渗透率随着银金属量的增加而降低, 而另外两种离子液体1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐([BMIM][NO₃])、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐([BMIM][TfO])与Ag结合的[BMIM][NO₃]/Ag及[BMIM][TfO]/Ag体系也呈现一致结果。这是由于高浓度Ag占比的情况下发挥诱导作用的离子液体对于Ag的溶解能力下降, 导致了Ag聚集, 相应的转运烯烃能力

也就随之下降。可见, 过渡金属离子的加入发挥了丙烯C=C双键的特征, 使 π 络合作用被充分应用于丙烯/丙烷的分离, 然而, 过渡金属盐在离子液体中的添加量是有限的, 适度的添加才能发挥最大的银盐利用率, 带来更高的分离选择性, 对于丙烯丙烷的分离具有正向的意义。

2.2 离子液体性质对于丙烯/丙烷分离性能的影响

2.2.1 离子液体黏度对丙烯/丙烷分离性能的影响

黏度是影响丙烯吸收率的一个重要参数, 较高的黏度会阻碍离子液体内气体的扩散速率, 从而影响吸收动力学。Camper等人^[19]使用半无限体积方法测量室温离子液体溶解度的方法, 揭示了黏度对于气体在离子液体中的影响, 通过对黏度的控制可以优化吸收过程对于丙烯丙烷的分离选择性, 提高分离能力。

阴离子相同时, Ortiz等人^[54]对比了两个不同阳离子的银盐体系Ag⁺-[BMPY][BF₄]及Ag⁺-[BMIM][BF₄], 当两者的气体分离条件一致($T=298\text{ K}$, $P=50\text{ kPa}$), Ag⁺-[BMPY][BF₄](1 mol/L)的选择性为103.4, 而Ag⁺-[BMIM][BF₄](1 mol/L)的选择性为78.4, 且其他压力下也表现出一致的规律。由实验结果可知Ag⁺-[BMPY]-

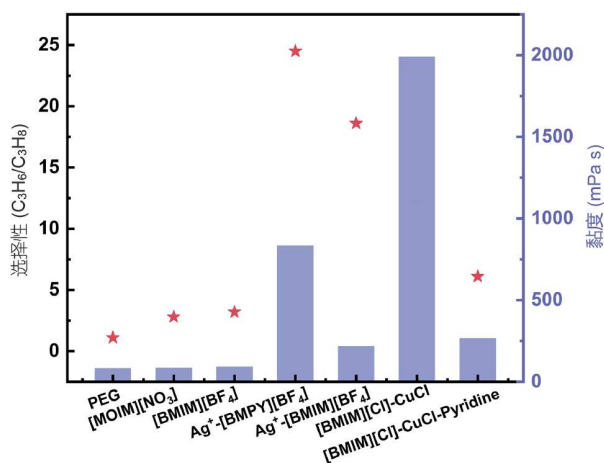


图3 不同离子液体分离选择性及黏度对比

Figure 3 Comparison of separation selectivity and viscosity of different ionic liquids

[BF₄]⁻的吸收能力优于Ag⁺-[BMIM][BF₄]⁻, 然而作者提出了吸收剂的选择不仅仅取决于吸收能力, 还应考虑稳定性、原料价格以及再生能力的观点, 认为在含有相同阴离子的情况下, 虽然[BMPY][BF₄]⁻具有更高的吸收能力, 但黏度更大的Ag⁺-[BMPY][BF₄]⁻更容易产生强扩散限制, 因而其使用还需要从其他方面进行综合考量. Agel等人^[17]研究发现含有[Tf₂N]⁻阴离子的离子液体黏度相较于其他离子液体更低, 分离选择性更好, 这是因为扩散速率会随着黏度的增大而受到限制, 作者还探究了温度和压力对于黏度的影响. 随着温度由20℃提高至50℃, [Ag(olefin)₂][Tf₂N]⁻的黏度由40 mPa s降低至14 mPa s左右; 常压下黏度为40 mPa s, 高压(1000 kPa)下则降低至15 mPa s, 可见无论是压力还是温度, 都与黏度成反比.

纯离子液体或离子液体-过渡金属盐体系面临着黏度大的困境, 可以通过添加适量有机溶剂进行性能优化. Shen等人^[51]在[Bmim][Cl]-CuCl体系中添加不同有机溶剂辅助强化丙烯/丙烷的吸收分离, 其中, 吡啶的强化效果比N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和NMP更好. 随着吡啶含量的增加, 当两者质量比[BMIM][Cl]:吡啶=5:1时, [BMIM][Cl]-CuCl-1 M的黏度由1922 mPa s降低至267 mPa s, 降低了86%, 对丙烯的溶解度由0.26 mol/L提升至0.46 mol/L, 可见有机溶剂吡啶的适量增加可以降低离子液体黏度, 并提高丙烯吸收量. 在这项工作中, 同样探究了温度对黏度的影响, 在298 K下[BMIM][Cl]-pyridine-CuCl-1 M黏度为267 mPa s, 当

温度升高至318 K时其黏度仅为115 mPa s, 即随着温度的升高, 离子液体铜盐复合体系的黏度会呈现下降趋势.

添加低黏度的离子液体也可以达到降低黏度, 提高传质速率的目的. Liu等人^[37]在离子液体吸收低碳烯烃(碳数≤3)进行了一系列研究, 制备了离子液体[P₍₁₄₎-666][TMPP], 发现由于其具有长烷基链而对于相似丙烷的吸收量高, 且对于丙烯的吸收量非常小. 但[P₍₁₄₎-666][TMPP]黏度较高, 难以应用于工业过程, 将其与低黏度离子液体1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐([BHMIM]-[AC])进行复配吸收, 提高了丙烷的溶解度并降低了黏度更适应工业应用^[55].

作为离子液体性质评价体系中的重要衡量标准, 黏度是一个不可忽视的存在, 较低的黏度具有更好的传质效果, 通过添加适量的低黏度离子液体或者有机溶剂可以达到调节其传质效果的目的, 从而强化丙烯/丙烷的分离.

2.2.2 离子液体循环性能对丙烯/丙烷分离性能的影响

作为评价吸收剂性能的要害之一, 循环性能更好的离子液体或离子液体体系才能得到更好的应用前景. 离子液体的循环性能源于其热稳定性好, 易于在高温或低压下实现与丙烯/丙烷的解吸过程, 实现再循环.

Shen等人^[51]在吸收实验后对[Bmim][Cl]-pyridine-CuCl-2 M进行高温(313 K)低压(5 kPa)再生, 并进行下一阶段吸收, 以此类推的5个循环之后, 其分离性能几乎与新鲜的材料相同; Xu等人^[21]在313.2 K下进行连续吸附-解吸实验, 探究[TOAH][CuCl₂]⁻的再生性能, 其在十次吸收-解吸实验中分离性能稳定, FTIR和NMR光谱表明, 再生结构与新鲜[TOAH][CuCl₂]⁻结构一致, 表明其再生循环性能良好.

2.3 离子液体吸收条件对丙烯/丙烷分离性能的影响

2.3.1 吸收温度对于丙烯/丙烷分离性能的影响

丙烯/丙烷的分离过程中, 温度的升高会降低气体在离子液体中的溶解度. Alhumaydhi等人^[52]探究了[BMIM][SCN]-DMF-CuSCN以及[EMIM][SCN]-DMF-CuSCN在不同温度下对于丙烯/丙烷的溶解度, 发现其溶解度随着温度的升高而降低, 且温度变化对于丙烯的影响更明显. 当温度从298 K升高到318 K时, [BMIM][SCN]-DMF-CuSCN中丙烯的溶解度在100和700 kPa下分别降低了46%和30%, 但温度升高对丙烷

的吸收量影响可忽略不计。作者提出了两种吸收量降低的可能性, 第一种认为吸收过程为放热过程, 较高的温度会降低其吸收量; 第二种则是高温会破坏键的连接, 降低了 Cu^+ 和丙烯之间 π 络合作用的强度, 其吸收性能也就随之降低。

一部分学者支持了第一种观点, 认为气体吸收作为一个放热过程, 化学键的形成释放的能量需要大于吸收的能量, 高温条件下减少了两者的能量差异, 进而影响其吸收量。Chen等人^[20]佐证了这一观点, 分别探索了298、313、328 K下[BMIM][Cl]/CuCl的吸收趋势, 随着温度升高, 溶解度降低; Yu等人^[53]也以[BMIM][Br]-CuBr-2 M为例, 探究不同温度对丙烯/丙烷吸收分离的影响, 随着温度升高, 丙烯吸收量以及分离选择性降低。

而另一部分研究则支持了Alhumaydhi等人^[51]的另一个观点。Shen等人^[52]发现在100 kPa的压力下, 当温度从298 K升高到318 K时, 丙烯和丙烷在[BMIM][Cl]-pyridine-CuCl-2 M中的溶解度降低了0.02和0.001 mol/L; 在700 kPa压力下则降低了0.241和0.041 mol/L。作者认为温度升高可以通过削弱丙烯和 Cu^+ 之间的相互作用降低溶解度; Yu等人^[53]对[BMIM][SCN]-CuSCN-1.5 M分离丙烯/丙烷进行了探究, 发现其溶解度随着温度的升高而降低, 且对丙烯溶解度的影响比丙烷更显著。作者同样认为, 这是高温对于 π 络合作用产生的影响, 在常温或更低温度下丙烯的溶解度更好, 更有利于该物质在工业中的节能应用。

这种温度升高降低性能的现象在以离子液体-过渡金属为膜原材料的设计中也同样适用, Shahmirzadi等人^[56]通过将进料温度从328 K降低到308 K, 丙烯/丙烷选择性从40.3提高到67.3, 这一结果辅证了丙烯在离子液体中的溶解度在较高温度下会降低的结论。

2.3.2 压力对丙烯/丙烷分离性能的影响

压力同样能够对离子液体吸收丙烯/丙烷的过程产生影响。Ortiz等人^[54]探究了不同银盐浓度下, 离子液体[BMPY][BF₄]和[BMIM][BF₄]随压力变化的规律, 发现同一银盐浓度下, 压力增大, 丙烯的溶解度增加, 但其分离选择性会减小。Alhumaydhi等人^[52]发现压力对丙烯的吸收量表现出负面影响, [BMIM][SCN]-DMF-CuSCN以及[EMIM][SCN]-DMF-CuSCN在700 kPa的条件下获得最小选择性; Shen等人^[51]测定了同一温度下, 压力分别为100、300、500、700 kPa时[BMIM][Cl]-CuCl以及[BMIM][Cl]-pyridine-CuCl的选择性变化, 随

着压力的增大, 两者的分离选择性会随之减小, [BMIM][Cl]-CuCl-2 M在100 kPa下分离选择性为12.1, 而7000 kPa下仅有6.1; [BMIM][Cl]-pyridine-CuCl-2 M在100 kPa下分离选择性为6.1, 而700 kPa下仅有3.4。综上, 增加压力可以增强气体的溶解度, 但对于两种气体的分离却呈现出负面影响。

对于压力的影响, 不仅仅局限于宏观上的变化, 其更深层次的原因也被进一步探究。Mokrushin等人^[38]首先测试了室温且低于100 kPa下23种离子液体的溶解度, 又从其中筛选了[BMIM][Tf₂N]、[EBIM][Tf₂N]、[PBIM][Tf₂N]、[MMIM][Tf₂N]、[BBIM][Tf₂N]、[EMIM][DCA]、[EMIM][C(CN)₃]进行不同温度303~333 K下的高压(2000 kPa)测试, 实验发现高压高温下的离子液体溶解度会增加9 wt%, 但是分离能力的呈现下降趋势, 作者将这种现象归因于高温高压下离子液体的稀释, 也就是随着环境压力和温度的改变, 其黏度发生变化, 进而影响溶解度。Yu等人^[39]在298 K下测定了离子液体-铜盐体系中丙烯/丙烷的溶解度随压力变化的规律。由于过渡金属的存在, 拥有C=C双键的丙烯在化学吸收和物理吸收的双重作用下, 并不随压力的增加而呈现线性增加, 但是遵循亨利定律的丙烷吸收量会随压力增加呈现线性增加的现象。Agel等人^[17]进一步证实了含过渡金属的离子液体与压力之间的关系。他们采用了PEG-NMR测定了不同压力下丙烯/丙烷在离子液体[Ag(propene)_x][Tf₂N]中的 D (自扩散系数)。由于[Tf₂N]⁻与丙烯之间以及Ag⁺与丙烯之间都具有较强的相互作用, 故丙烯在离子液体中的移动速度低于丙烷, 在低压力(100 kPa)下, 溶解的未配位丙烯较少, 过渡金属Ag⁺附近未配位的丙烯数量较少, 阴阳离子之间的相互作用低, 自扩散系数之比 $D_c(\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8)$ 较低, 加上丙烯与银载体的络合, 丙烯和丙烷之间的溶解度差异最大; 反之, 在高压力(大于200 kPa)时, 离子液体中未配位的丙烯增加, 此时 D 会变大, 选择分离性降低。当压力过高时, 化学吸收会受到限制, 因而过渡金属对于丙烯的独特吸收能力会受到影响。

综上所述, 每一个影响因素并不仅仅通过自身与离子液体的正向或反向关系来影响吸收效果, 它们之间存在着千丝万缕的关联, 交互影响着离子液体在分离丙烯/丙烷时的效果。通过了解离子液体的吸收行为, 精心设计气体分离过程中的相关参数和环境条件, 可以提高离子液体的气体吸收能力, 增强其分离性能。

3 离子液体基功能材料对丙烯/丙烷分离性能的影响

为了充分利用离子液体的气体分离性能,克服其黏度对于气体扩散的影响,提高气体在材料中的扩散效率和气体溶解度,很多研究者对离子液体基功能材料进行探索.第一种方法是将其与吸附材料例如金属有机框架材料(MOF)进行负载,实现更好的分散吸收,第二种则是将其作为原材料制备离子液体膜材料从而实现丙烯/丙烷的分离. Li等人^[57]将MOF分散到离子液体中,制备了黏度相对低且框架不容易坍塌的材料Z67@PDA,由于醚基基团的接枝导致离子液体双(N-甲基咪唑)双(三氟甲烷)磺酰胺([C₂OC₂mim₂][NTf₂]₂)比1,10-双(3-丁基咪唑鎓-1基)癸烷双(三氟甲基磺酰基)酰胺([C₁₀Bim₂][NTf₂]₂)的黏度更低,而MOF材料存在于流动态的离子液体当中,其机械疲劳性质也会相应降低,具有优异的丙烯/丙烷分离性能和优异的流体性能.这一尝试提供了离子液体与MOF材料相结合的可能性.

Park等人^[58]将[BMIM][BF₄]添加到由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、三氟甲烷磺酸银(AgCF₃SO₃)以及硝酸铝(Al(NO₃)₃)组成的PVP/AgCF₃SO₃/Al(NO₃)₃电解质膜中,一方面,使[BMIM][BF₄]中的[BF₄]⁻与AgCF₃SO₃中的Ag⁺之间静电相互作用,引起原有体系中Ag⁺化学环境的变化,从而促进Ag⁺离子与丙烯形成可逆络合物;另一方面,提高膜黏度限制了混合气体的运动,结果丙烯/丙烷的混合气体选择性从5提高到9.可见作为吸收剂,黏度越低有利于扩散速率越大,但作为机械性能优先的膜材料离子液体的选择需要兼顾吸收性能与黏度之间的平衡.

Shahmirzadi等人^[56]将离子液体原位封闭在硅氧烷基质中制备离子凝胶膜,由于丙烯与离子液体电解质的相互作用较强,气体吸附遵循丙烯>丙烷的顺序.离子液体制备成离子凝胶膜能够弥补常规聚合物膜低机械稳定性的特点,还能防止如支撑离子液体膜由于范德华力过小而导致的离子液体从多孔网络向外泄漏的风险,而且丙烯和丙烷在离子凝胶膜中的扩散系数大于在本体离子液体中的扩散系数,这意味着其具有更好的扩散性能.为了提高分离丙烯/丙烷的能力,在离子凝胶膜中加入了银盐,当银盐的添加量为1 mol/L时,发现丙烯的溶解度从离子液体电解质的0.0016增加至0.013 cm³(STP)/(cm³ cmHg),从径向分布函数(RDFs)中

发现,丙烯与离子液体的阳离子以及丙烯和银离子之间的 π - π 络合作用是提高膜传输性能的关键.这种利用含银盐离子液体制备的离子凝胶膜具有一定的工业应用潜力.

同样是制备含银的离子液体膜,在Jeon等人^[59]的这项研究中,通过将AgBF₄和[BMIM][BF₄]一起添加到PEO中制备了促进烯烃传输膜.离子液体[BMIM][BF₄]将Ag⁺包围还原成纳米颗粒,抑制纳米粒子的聚集,形成更均匀的膜材料,且与Shahmirzadi等人^[56]的离子凝胶膜不同,这些银纳米颗粒不是全部作为载体对丙烯进行转运,而是一部分被[BF₄]⁻极化后作为载体,另一部分作为气体传输的屏障.离子液体的加入还能够增塑聚环氧乙烷(PEO)链以增加链柔韧性,因此,尽管Ag⁺在这一材料中发挥的 π 络合作用减弱了,但其链柔性的增加还是得到了高渗透性,PEO/AgBF₄/[BMIM][BF₄]复合膜对于丙烯/丙烷混合物选择性为约15.

Sun等人^[34]制备的[PMIM][Tf₂N]@ZIF-0.136将MOF材料ZIF-67和离子液体[PMIM][Tf₂N]结合制备了混合基质膜.离子液体对丙烯的高溶解度以及ZIF-67的孔径精细筛选是丙烯/丙烷的传输差异原因,两者的协同作用使得这一差异更加显著.该膜实现丙烯渗透率218.4 Barrer,丙烯/丙烷的分离系数45.7的高分离性能.离子液体与其他材料的复合能够协同作用,增加其对于丙烯/丙烷的分离性能,从而实现材料的稳定性及吸收性能的双管齐下,具有一定的发展前景.

4 总结与展望

本文总结了近年来离子液体应用于丙烯/丙烷分离强化过程的进展,通过对比发现在离子液体及其复合材料中,与银盐复配时的丙烯吸收量高,丙烯/丙烷分离性也得以兼顾.然而,银盐的原料成本过高、与离子液体复配后黏度较大等问题会影响其在工业中的液体的流动性,影响工业应用过程的处理效率.无论是否复配过渡金属盐,离子液体黏度较大的问题是其工业应用过程中需要克服的瓶颈.离子液体由于阴阳离子的调节可以增强与丙烯或者丙烷的相互作用,同时还能对膜原有的基质进行塑化以增强分离性能.因此,将离子液体制作成为膜材料既能克服其黏度较高的问题,还能利用离子液体对气体溶解较大的优点.同样,与MOF材料结合,可以提高MOF材料的框架稳定性,得到更好的协同分离性能.

离子液体在分离丙烯丙烷上具有优异的性能,在

工业应用上具有良好的前景, 要实现这一技术在工业上的应用还面临着一些难题. 对此, 我们对离子液体的设计开发提出一些设想: (1) 通过收集离子液体性能, 包括密度、黏度、键能等, 利用分子模拟、机器学习等技术对其进行辅助机理分析及筛选, 阐明微观层面的反应原理提供理论指导或指导材料合成开发更具前景的新材料; (2) 目前的吸收/吸附材料大多针对丙烯, 其解吸后仍面临丙烯纯度不够高及需要添加纯化过程等工业应用难题, 设计针对丙烷的特殊吸收材料, 可以得到具有更高纯度的丙烯, 但针对丙烷的性能设计更

具挑战; (3) 当前离子液体、MOF材料、膜材料在分离丙烯/丙烷上都具有较大的应用前景, 未来, 将其进行有效结合, 发挥离子液体的优势进行吸收性能调节, 并利用膜材料或者MOF材料弥补或者利用离子液体黏度大的特点进行前沿分离材料的制备可以实现丙烯/丙烷的高效分离.

除此之外, 实现与分离丙烯/丙烷相适应的关键设备开发、物料循环使用等工业要素的探究也是未来离子液体强化丙烯/丙烷分离的一个方向, 实现离子液体对于丙烯/丙烷的分离还尚需有很多工作需要推进.

参考文献

- 1 Abedini H, Shariati A, Khosravi-Nikou M R. Adsorption of propane and propylene on M-MOF-74 (M = Cu, Co): Equilibrium and kinetic study. *Chem Eng Res Des*, 2020, 153: 96–106
- 2 Wang L, Zhang W, Ding J, et al. Th-MOF showing six-fold imide-sealed pockets for middle-size-separation of propane from natural gas. *Nano Res*, 2023, 16: 3287–3293
- 3 Iacomì P, Formalik F, Marreiros J, et al. Role of structural defects in the adsorption and separation of C3 hydrocarbons in Zr-fumarate-MOF (MOF-801). *Chem Mater*, 2019, 31: 8413–8423
- 4 Pu Y, Zhao M, Liang X, et al. Growing ZIF-8 seeds on charged COF substrates toward efficient propylene-propane separation membranes. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202302355
- 5 Zhu H, Wang Y, Wang X, et al. Design of a MOF-based nano-trap for the efficient separation of propane from propylene. *Chem Commun*, 2023, 59: 5757–5760
- 6 Dong Q, Huang Y, Wan J, et al. Confining water nanotubes in a Cu₁₀O₁₃-based metal-organic framework for propylene/propane separation with record-high selectivity. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 8043–8051
- 7 Gi Min J, Christian Kemp K, Kencana K S, et al. Dealuminated Cs-ZK-5 zeolite for propylene/propane separation. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127422
- 8 Wu Y, Zeng S, Yuan D, et al. Enhanced propene/propane separation by directional decoration of the 12-membered rings of mordenite with ZIF fragments. *Angew Chem*, 2020, 132: 6831–6834
- 9 Yu M H, Space B, Franz D, et al. Enhanced gas uptake in a microporous metal-organic framework via a sorbate induced-fit mechanism. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17703–17712
- 10 Chen Y, Tu S, Fu P, et al. A cobalt-based metal-organic framework for efficient separation of propene from propane via electrostatic effect. *AIChE J*, 2022, 68: e17730
- 11 Wang S, Zhang Y, Tang Y, et al. Propane-selective design of zirconium-based MOFs for propylene purification. *Chem Eng Sci*, 2020, 219: 115604
- 12 Xie Y, Shi Y, Cedeño Morales E M, et al. Optimal binding affinity for sieving separation of propylene from propane in an oxyfluoride anion-based metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2386–2394
- 13 Alcántara-Avila J R, Gómez-Castro F I, Segovia-Hernández J G, et al. Optimal design of cryogenic distillation columns with side heat pumps for the propylene/propane separation. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2014, 82: 112–122
- 14 Kazemi A, Mehrabani-Zeinabad A, Beheshti M. Distillation without hot utilities; development of novel distillation configurations for energy and costs saving for separation of propylene/propane mixture. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2018, 123: 158–167
- 15 Cong S, Feng X, Guo L, et al. Rational design of mixed matrix membranes modulated by trisilver complex for efficient propylene/propane separation. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206858
- 16 Abbasi S, Khosravi-Nikou M R, Shariati A. Selective separation of propane from the propylene-propane mixture using pure silica zeolites: A molecular dynamic simulation. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2023, 184: 109294
- 17 Agel F, Pitsch F, Krull F F, et al. Ionic liquid silver salt complexes for propene/propane separation. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 725–731
- 18 Alaei Shahmirzadi M A, Kargari A, Matsuura T. Separation of propylene/propane using IL/silver ion facilitated transport: Insights from computational molecular approach. *J Mol Liquids*, 2022, 360: 119480
- 19 Camper D, Becker C, Koval C, et al. Diffusion and solubility measurements in room temperature ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 445–450

- 20 Chen X, Ming S, Wu X, et al. Cu(I)-based ionic liquids as potential absorbents to separate propylene and propane. *Separation Sci Tech*, 2013, 48: 2317–2323
- 21 Xu G, Shi M, Ning H, et al. Constructing stable protic ionic liquids with cuprous site and long alkyl chain for highly efficient separation of propylene and propane. *Separation Purification Tech*, 2023, 323: 124403
- 22 Zeng S, Cao Y, Li P, et al. Ionic liquid-based green processes for ammonia separation and recovery. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2020, 25: 100354
- 23 Shang D, Bai L, Zeng S, et al. Enhanced NH₃ capture by imidazolium-based protic ionic liquids with different anions and cation substituents. *J Chem Tech Biotech*, 2018, 93: 1228–1236
- 24 Zhang L, Dong H, Zeng S, et al. An overview of ammonia separation by ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 6908–6924
- 25 Ab Rahim A H, Yunus N M, Bustam M A. Ionic liquids hybridization for carbon dioxide capture: A review. *Molecules*, 2023, 28: 7091
- 26 Zhang X, Zhang X, Dong H, et al. Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6668
- 27 Soo X Y D, Lee J J C, Wu W Y, et al. Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: A comprehensive review. *J CO₂ Utilization*, 2024, 81: 102727
- 28 Pan Y, Liu Y, Tu Z, et al. Highly efficient absorption of HCl in deep eutectic solvents and their corresponding ethylene glycol blends. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134707
- 29 Feng L, Meng H, Lu Y, et al. Efficient and reversible absorption of HCl gas by ChCl-based deep eutectic solvents-Insights into the absorption behavior and mechanism. *Separation Purification Tech*, 2022, 281: 119994
- 30 Cui G K, Zhao N, Zhang F T, et al. Progress in SO₂ capture by ionic liquids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3115–3126 [崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 等. 离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3115–3126]
- 31 Shang D, Liu X, Bai L, et al. Ionic liquids in gas separation processing. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2017, 5: 74–81
- 32 Kang S W, Lee D H, Park J H, et al. Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures. *J Membrane Sci*, 2008, 322: 281–285
- 33 Han K I, Kang S W, Kim J, et al. Effect of ionic liquids on dissociation of copper flake into copper nanoparticles and its application to facilitated olefin transport membranes. *J Membrane Sci*, 2011, 374: 43–48
- 34 Sun Y, Zhang Z, Tian L, et al. Confined ionic liquid-built gas transfer pathways for efficient propylene/propane separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 49050–49057
- 35 Lee J H, Kang S W, Song D, et al. Facilitated olefin transport through room temperature ionic liquids for separation of olefin/paraffin mixtures. *J Membrane Sci*, 2012, 423–424: 159–164
- 36 Camper D, Becker C, Koval C, et al. Low pressure hydrocarbon solubility in room temperature ionic liquids containing imidazolium rings interpreted using regular solution theory. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 1928–1933
- 37 Liu X, Afzal W, He M, et al. Solubilities of small hydrocarbons, viscosities of diluted tetraalkylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinates. *AIChE J*, 2014, 60: 2607–2612
- 38 Mokrushin V, Assenbaum D, Paape N, et al. Ionic liquids for propene-propane separation. *Chem Eng & Technol*, 2010, 33: 63–73
- 39 Yu G, Deng L, Abdeltawab A A, et al. Functional solution composed of Cu(I) salt and ionic liquids to separate propylene from propane. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 13430–13435
- 40 Fallanza M, Ortiz A, Gorri D, et al. Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing Ag⁺-RTILs as carrier. *Separation Purification Tech*, 2012, 97: 83–89
- 41 Azizi S, Kaghazchi T, Kargari A. Propylene/propane separation using N-methyl pyrrolidone/AgNO₃ supported liquid membrane. *J Taiwan Institute Chem Engineers*, 2015, 57: 1–8
- 42 Ravanchi M T, Kaghazchi T, Kargari A. Facilitated transport separation of propylene–propane: Experimental and modeling study. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2010, 49: 235–244
- 43 Ortiz A, Ruiz A, Gorri D, et al. Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: Absorption equilibrium. *Separation Purification Tech*, 2008, 63: 311–318
- 44 Ren M, Liu W, Li D, et al. Synergistic effect of silver-based ionic liquid for ethylene/ethane separation. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 8893–8901
- 45 Wu Q, Li G, Cheng Y, et al. Efficient separation of ethylene/ethane by incorporation of silver salts into protic imidazole ionic liquids. *Chem Eng J*, 2023, 461: 141942
- 46 Cheng Y, Li F, Wu Q, et al. Efficient ethylene/ethane separation by rare earth metal-containing ionic liquids in N,N-dimethylformamide. *Separation Purification Tech*, 2023, 310: 123094
- 47 Wang Y, Peh S B, Zhao D. Alternatives to cryogenic distillation: Advanced porous materials in adsorptive light olefin/paraffin separations. *Small*, 2019, 15: 1900058
- 48 Cruz Valdez J A, Avilés Martínez A, Vallejo Montesinos J, et al. Maximizing propylene separation from propane by extractive distillation with

- aqueous *N*-methyl-2-pyrrolidone as separating agent. [Chem Eng Technol](#), 2021, 44: 1726–1736
- 49 Song D, Kang Y S, Kang S W. Highly permeable and stabilized olefin transport membranes based on a poly(ethylene oxide) matrix and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. [J Membrane Sci](#), 2015, 474: 273–276
- 50 Ortiz A, María Galán L, Gorri D, et al. Reactive ionic liquid media for the separation of propylene/propane gaseous mixtures. [Ind Eng Chem Res](#), 2010, 49: 7227–7233
- 51 Shen X, Abro R, Alhumaydhi I A, et al. Separation of propylene and propane by functional mixture of imidazolium chloride ionic liquid–organic solvent–cuprous salt. [Separation Purification Tech](#), 2017, 175: 177–184
- 52 Alhumaydhi I A, Abro R, Mazari S A, et al. Separation of propylene and propane by functional mixture of imidazolium thiocyanate ionic liquid–organic solvent–cuprous salt. [Can J Chem Eng](#), 2021, 99: S126
- 53 Yu G, Zhang L, Alhumaydhi I A, et al. Separation of propylene and propane by alkylimidazolium thiocyanate ionic liquids with Cu^+ salt. [Separation Purification Tech](#), 2015, 156: 356–362
- 54 Ortiz A, Galán L M, Gorri D, et al. Kinetics of reactive absorption of propylene in RTIL- Ag^+ media. [Separation Purification Tech](#), 2010, 73: 106–113
- 55 Liu X, Afzal W, Prausnitz J M. Solubilities of small hydrocarbons in tetrabutylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate and in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. [Ind Eng Chem Res](#), 2013, 52: 14975–14978
- 56 Shahmirzadi M A A, Kargari A, Matsuura T. One-pot synthesis of inorganic-organic hybrid ionogel membrane for propylene/propane separation via olefin-facilitated transport. [Separation Purification Tech](#), 2022, 300: 121845
- 57 Li X, Mao Z, He Z, et al. Hierarchical yolk–shell porous ionic liquids with lower viscosity for efficient $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ adsorption and separation. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2023, 15: 51582–51592
- 58 Park Y S, Kang S W. Role of ionic liquids in enhancing the performance of the polymer/ $\text{AgCF}_3\text{SO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ complex for separation of propylene/propane mixture. [Chem Eng J](#), 2016, 306: 973–977
- 59 Jeon H, Kang S W. Hybrid effect of Ag ions and polarized Ag nanoparticles in poly(ethylene oxide)/ AgBF_4 /ionic liquid composites for long-term stable membranes. [Polym Compos](#), 2019, 40: 2745–2750

Summary for “离子液体强化丙烯/丙烷分离的研究进展”

Reviews on propylene/propane separation by using ionic liquids materials

Aizi Cai^{1,2}, Haifeng Dong^{2,3*}, Mengyu Ren³, Dan Li³, Peng Yang³, Zhiyu Cheng¹ & Yongfu Qiu¹¹ Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China² Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 529599, China³ Huizhou Institute of Green Energy and Advanced Materials, Huizhou 516003, China* Corresponding author, E-mail: hfdong@ipe.ac.cn

Propylene is an important part of the petrochemical industry, and its global market size has exceeded \$120 billion. However, the existing propylene production process is frequently observed with the presence of propane. The separation process of propylene and propane is one of the most energy consuming processes in industrial development because of the similar structure and physical and chemical properties between them. Traditional cryogenic rectification techniques are beset with limitations such as inadequate separation efficiency and high energy consumption. Given the carbon peaking and carbon neutrality goals, it is imperative to develop environmentally friendly separation materials for propylene/propane that not only conserve energy but also enhance separation efficiency. Ionic liquids (ILs), with their characteristics of adjustable physical and chemical properties of structure, lower volatility than other organic solvents and rich hydrogen bond network, have wide significant interest in gas separation applications. ILs exhibit a unique absorption ability, which can selectively separate between propylene and propane through strong hydrogen bonding interactions or via π complexation with transition metal salts. ILs have been recognized as a new generation of efficient separation materials for propylene/propane separation, offering significant advantages in propylene absorption capacity, selectivity and cycle stability, and more.

In this work, the current research on propylene/propane separation processes by using ionic liquids was firstly summarized, focusing on the optimal design of ILs, composite methods involving transition metal salts, and the underlying adsorption mechanisms. Subsequently, the influences of the structure of ILs (including the groups on the cation and anion of ILs, the length of side chain alkyl chain of cation, and the combination with transition metal salts), the properties of ILs (viscosity and cycle stability) and absorption conditions (temperature, pressure, concentration of transition metal salts) on the separation performance were discussed in detail. The results showed that the use of unsaturated groups on cations and anions or the reduction of side chain length both strengthen selective absorption capacity for propylene. Simultaneously, better gas separation performance can be achieved by reducing viscosity, increasing absorption pressure and increasing transition metal content.

Secondly, this article also outlines two methods for researchers to explore ILs-based functional materials for the purpose of making full use of the gas separation performance of ionic liquids and overcoming the influence of viscosity on gas diffusion. The initial strategy is to be combined ILs with porous adsorbents (such as metal-organic frameworks (MOFs)) to enhance their dispersion. For the second approach, ILs is utilized as raw material for membrane preparation to achieve propylene/propane separation. These studies about membrane preparation by using ILs not only investigated the separation properties of different ionic liquid composites, but also revealed the potential mechanism of their application in gas separation processes.

Finally, propylene/propane separation and the feasibility study of industrial applications were reviewed, such as the design and synthesis of ILs, the design and preparation of ILs membrane materials, the development of MOFs material combination, the application research of screening simulation and machine learning technology and so on. Hoping to provide useful reference for propylene/propane separation by using ILs. This work illustrates that the application of ILs shows great potential in the field of propylene/propane separation. The future research direction of propylene/propane separation materials was proposed. In our opinion, many new ILs materials will be made great breakthrough in propylene/propane separation and industrial application in the future.

propylene, propane, ionic liquid, separationdoi: [10.1360/TB-2024-0902](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0902)