

# 离子液体作为萃取精馏溶剂的应用研究进展

张文林\*, 高展艳, 陈瑶, 靳斐, 张佳莉, 李春利

(河北工业大学化工学院, 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

**摘要:** 综述了近几年来离子液体在萃取精馏领域的应用。介绍了近几年应用实验法和模型预测法筛选离子液体萃取剂的研究成果, 其中实验法主要包括气液平衡法和无限稀释活度系数法, 模型预测法主要涉及 Wilson 模型、NRTL 模型、UNIQUAC 模型、COSMO-RS 模型等。本课题组对离子液体作为萃取剂应用于萃取精馏过程进行了较为深入地研究。分析了离子液体在实际生产应用过程中的缺陷及其作为绿色溶剂的发展潜力。

**关键词:** 离子液体; 萃取精馏; 实验法; 模型预测法

**中图分类号:** TQ028

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)12-0042-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.010

## Progress of application of ionic liquids as extractive distillation solvents

ZHANG Wen-lin\*, GAO Zhan-yan, CHEN Yao, JIN Fei, ZHANG Jia-li, LI Chun-li

(School of Chemical Engineering, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** The application of ionic liquids (ILs) in extractive distillation in recent years is reviewed. The research progress of experimental and model predictive methods in the selection of ionic liquids is introduced. The experimental methods mainly include gas-liquid equilibrium method and infinite dilution activity coefficient method. The model prediction method mainly involves Wilson model, NRTL model, UNIQUAC Model, COSMO-RS model, and so on. The application of ionic liquid as extractant in extractive distillation process is highlighted. The defects of ionic liquids in practical production and their potential as green solvents are analyzed as well.

**Key words:** ionic liquid; extractive distillation process; experimental method; model predictive method

精馏是化工过程中最典型的分离过程之一。精馏分为普通精馏和特殊精馏, 常用的特殊精馏主要包括恒沸精馏和萃取精馏<sup>[1]</sup>, 其中萃取精馏是指向接近精馏塔的顶部连续加入较待分离组分相对挥发度低的溶剂, 通过改变塔内待分离组分的相对挥发度, 完成精馏任务<sup>[1]</sup>。萃取剂的筛选是萃取精馏的首要任务, 而溶剂的热稳定性、遇水稳定性、沸点等性质是评判溶剂优劣的重要参数<sup>[2]</sup>。离子液体作为近几年新兴的萃取剂, 已经在化工实验过程中广泛应用。由于离子产生的“盐效应”能改变液体组分间的相对挥发度, 并且可以破坏共沸现象, 它与有机组分相溶, 不会在精馏塔板上结晶析出堵塞塔板, 对塔板的腐蚀也可以忽略<sup>[3]</sup>。因此离子液体的应用给萃取精馏技术带来了新的契机。

## 1 离子液体简介及应用

离子液体是在 100℃ 以下呈液体状态, 含有裸离子、配位离子和超分子离子, 不含挥发性液体溶剂

的体系<sup>[4]</sup>。与传统的挥发性有机溶剂相比, 离子液体具有下述一些特点: ①不易挥发, 不易燃; ②液程范围较宽(-96 ~ 300℃), 热稳定性高; ③可溶解有机物、无机物和高聚物等; ④极性可调控性, 可形成两相或多相混合体系。离子液体被认为是继超临界流体 CO<sub>2</sub> 和水之后的另一种绿色溶剂, 具有潜在的应用价值<sup>[5]</sup>。离子液体在电化学、有机合成、生物催化、材料制备以及分离工程等领域有着很好的应用前景。本课题组杜威<sup>[6]</sup>结合实验总结出磺酸型功能化离子液体酸性增强的一般规律, Zhang 等<sup>[7]</sup>将含有金属氯化物或者硫酸的离子液体作为催化剂用于邻苯二酚与甲基叔丁基醚(MTBE)反应生成对叔丁基邻苯二酚的烷基化过程中, 本课题组还应用离子液体成功提取了银杏叶中的黄酮成分, 实现了离子液体双水相体系对中草药成分的萃取, 并且将特殊功能的离子液体用于吸收室温下 CO<sub>2</sub>、去除水垢的结果都很理想。通过本课题组大量离子液体实验的研究表明, 离子液体在许多领域都是一种潜在

的高效、绿色溶剂。

## 2 实验法筛选萃取剂

实验法主要是通过测定含离子液体体系的气液相平衡数据以及溶质在离子液体中的无限稀释活度系数得出离子液体是否具有一定的选择性。该方法因为结合实验数据所以测定结果准确,可以直接用于分离设计。

### 2.1 气液相平衡法

气液相平衡法是指通过对含有离子液体物系气液相平衡实验得出不同物质在离子液体中相对挥发度的不同而使待分离物质进行有效分离的方法。

气液相平衡的测定可以分为直接法和间接法。直接法是直接分析气液两相平衡时的两相组成,得到  $T$ 、 $P$ 、 $x$ 、 $y$  数据,然后用 Gibbs-Duhem 方程检验实验数据的可靠性。直接法又可分成蒸馏法、静态法、流动法、循环法、泡露点法等<sup>[8]</sup>;间接法常见的主要有饱和蒸气压法、沸点仪法等。如今人们已经测定了一些离子液体和有机物系(烷烃、醇、脂肪醇等)的气液相平衡数据。

#### 2.1.1 离子液体和含水物系气液相平衡

Christos 等<sup>[9]</sup>用沸点仪分别测定了 101.3、66.6 kPa 下 1-丁基-3-甲基咪唑溴酸盐([BMIM][Br])和 1-乙基-3-甲基咪唑溴酸盐([EMIM][Br])与乙醇-水三组分的气液平衡数据并且对离子液体的可回收性和生物降解性能进行了测试。实验结果表明,离子液体对乙醇具有盐析作用,消除了乙醇-水的共沸点。与此同时[EMIM][Br]对该体系挥发度的影响要大于[BMIM][Br],回收后的离子液体内部结构并未发生改变,生物降解能力低。由此可见离子

液体作为萃取剂有着得天独厚的特性。

Vijay 等<sup>[10]</sup>通过对离子液体与含水共沸物系(乙醇+水,异丙醇+水,四氢呋喃+水)气液平衡数据的研究得出,离子液体阴阳离子的不同对共沸物系的影响也不同。在三元相平衡体系中,离子液体展现了较高的选择性,并且分离过程中没有挥发性。作者认为,增加离子液体含量会导致低沸点物系相对挥发度的增加,消除了物系的共沸点,并且离子液体中阳离子对相对挥发度的影响为:咪唑类 > 吡啶类 > 喹啉类。含有 [oAc]、[cl]、[Br] 阴离子, [MMIM] 阳离子的离子液体在增加相对挥发度上有着明显的优势。

尹伟超等<sup>[11]</sup>测定了恒压下乙腈-水-1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF<sub>4</sub>])和乙腈-水-1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐([EMIM][NO<sub>3</sub>])气液平衡的数据。实验表明,当离子液体在液相中浓度相同时,离子液体阳离子为 [EMIM]<sup>+</sup>,阴离子变换为 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 和 [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,乙腈-水气液平衡关系有很大的变化,[EMIM][NO<sub>3</sub>]使得乙腈对水的相对挥发度大大增加。

阳离子烷基侧链较短的离子液体会导致含水共沸物相对挥发度的增加。阳离子相同,阴离子体积越小,对称性越差,离子液体极性越大,可以产生更好的分离效果。总之,含水共沸物的相对挥发度随着离子液体亲水性的增强而增大。

#### 2.1.2 离子液体和其他物系的气液相平衡

王孝科等<sup>[12]</sup>测定了 101.3 kPa 下不同离子液体对乙醇-环己烷相对挥发度的影响以及离子液体加入速率和回流比对萃取精馏的影响。研究结果表明,[BMIM][Cl]、[BMIM][BF<sub>4</sub>]、[BMIM][PF<sub>6</sub>]均

ization and degradation of Turquoise Blue G(TBG) by pre-adapted petroleum degrading bacteria[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 132: 719 - 727.

[32] Hu B, Wang Y, Hu C, *et al.* Design fabrication and high efficient visible-light assisted photoelectric-synergistic performance of 3-D mesoporous DSA electrodes[J]. Materials & Design, 2016, 91: 201 - 210.

[33] 杨昌柱,王敏,濮文虹. 磁技术在废水处理中的应用[J]. 化工环保, 2004, (6): 412 - 415.

[34] Su J, Jin G, Li C, *et al.* Ultrasonic preparation of nano-nickel/activated carbon composite using spent electroless nickel plating bath and application in degradation of 2,6-dichlorophenol[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(11): 2355 - 2361.

[35] Gong Y, Li J, Zhang Y, *et al.* Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-fenton process using an activated carbon fiber felt cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 320 - 328. ■

(上接第 41 页)

[27] Kopal A S, Yavuz Y, Gürel C, *et al.* Electrochemical degradation and toxicity reduction of C. I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 100 - 108.

[28] Zhang Y, Wei K, Han W, *et al.* Improved electrochemical oxidation of tricyclazole from aqueous solution by enhancing mass transfer in a tubular porous electrode electrocatalytic reactor[J]. Electrochimica Acta, 2016: 189: 1 - 8.

[29] Ling Y, Hu J, Qian Z, *et al.* Continuous treatment of biologically treated textile effluent using a multi-cell electrochemical reactor[J]. Chem Eng J, 2016, 286: 571 - 577.

[30] Fernandes A, Afonso N, Coelho J, *et al.* Chemical and electrochemical combined processes to treat sanitary landfill leachates[J]. Portugaliae Electrochimica Acta, 2015, 33(4): 241 - 248.

[31] Pramila M, Manikandan S, Anju K S, *et al.* Electrochemical decolor-

能消除乙醇-环己烷的共沸点,增加乙醇-环己烷的相对挥发度,其中效果最明显的就是[BMIM][PF<sub>6</sub>]<sub>0</sub>。所以作者用[BMIM][PF<sub>6</sub>]<sub>0</sub>作萃取剂,发现该萃取精馏所需的溶剂比小于水作萃取剂的常规萃取精馏,而且通过闪蒸可以完全分离乙醇和离子液体,乙醇的回收率达99.9%以上,离子液体可以循环使用不影响其分离性能。

Li等<sup>[13]</sup>通过对离子液体单乙醇胺氯盐([HMEA][Cl])、单乙醇胺醋酸盐([HMEA][OAc])、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM][OAc])和丙酮+甲醇体系气液平衡数据的测定得出,增加离子液体的含量可以增加丙酮对甲醇的相对挥发度,最终消除丙酮+甲醇体系的共沸点。[EMIM][OAc]和离子液体[HMEA][Cl]、[HMEA][OAc]相比分离丙酮、甲醇的效果要好。[EMIM][OAc]与离子液体[beim][triflate]、[bmpyr][triflate]、[emim][triflate]相比能更显著地提高待分离物系的相对挥发度,与[EMIM][DCA]相比具有价格便宜、较易合成的优点。因此[EMIM][OAc]是十分具有潜力的萃取剂。

Zhang等<sup>[14]</sup>用3种离子液体,1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([C<sub>4</sub>MIM][Cl])、1-(2-氯乙基)-3-甲基咪唑氯盐([ClC<sub>2</sub>MIM][Cl])和1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([C<sub>4</sub>MIM][Br])分离乙酸甲酯和甲醇共沸体系并测定出101.3 kPa下3种离子液体分别同乙酸甲酯和甲醇的气液平衡数据。研究表明,增加3种离子液体的含量都能增加离子液体对乙酸甲酯的盐析作用,提高乙酸甲酯对甲醇的相对挥发度。3种离子液体盐析作用大小如下:[C<sub>4</sub>MIM][Cl] > [ClC<sub>2</sub>MIM][Cl] > [C<sub>4</sub>MIM][Br]。

本课题组朱冠宇<sup>[15]</sup>测定了101.3 kPa下环己烷-1,2-二氯乙烷-离子液体体系的气液平衡数据,对比了5种离子液体包括1-乙基-3-甲基咪唑氯盐([EMIM]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)、1-辛基-3-甲基咪唑氯盐([OMIM]Cl)、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]OAc)、1-甲基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐([EMIM]BF<sub>4</sub>)对环己烷-1,2-二氯乙烷体系盐析作用的强弱。离子液体改变共沸能力强弱顺序为:阴离子相同时,[EMIM]Cl > [BMIM]Cl > [OMIM]Cl;阳离子相同时[EMIM]Cl > [EMIM]OAc > [EMIM]BF<sub>4</sub>。

研究发现,适当增加离子液体的含量可以增加离子液体对有机物的盐析作用,离子液体阴阳支链体积的大小也会影响分离效果。

## 2.2 无限稀释活度系数法

无限稀释活度系数是一种重要的化工物性参数,不仅是评价溶剂分离性能的关键参数,反映溶剂的选择性和溶解力,而且是表征溶质与溶剂分子间相互作用强弱的依据,反映了溶质-溶剂相互作用对溶液非理想性的贡献以及溶质与溶剂分子的极限作用情况等<sup>[16]</sup>。由于离子液体的蒸气压特别小,稳定性好,所以通常以离子液体为固定剂用气相色谱仪来测定各种溶质在离子液体的无限稀释活度系数。将离子液体均匀涂在担体上<sup>[17]</sup>,将被分离组分注入色谱中,测定样品的保留时间,最终由保留时间计算出溶质的无限稀释活度系数。通过无限稀释活度系数和选择性系数之间的关联式可以得出离子液体对某一体系的选择性系数<sup>[18]</sup>,得出离子液体对物系分离的效果。

马利娜等<sup>[19]</sup>采用反相气相色谱法测定了27种溶剂(烷烃、芳烃、水等)在离子液体1-乙基-3-甲基咪唑二胺盐([EMIM][N(CN<sub>2</sub>)])分别在几个不同温度下的无限稀释活度系数 $\gamma_{1,3}^{\infty}$ 。结果得出溶质在该离子液体中的稀释活度系数的大小基本与其极性强弱一致,烷烃的无限稀释活度系数值比醇、水、酯和酮大几十倍。[EMIM][N(CN<sub>2</sub>)]对于含水共沸体系和极性不对称较大的有机共沸体系具有良好的萃取分离性质,对环己烷+苯、正庚烷+甲苯等分离难度较高的体系也呈现出较好的分离效果。

Urszula等<sup>[20-22]</sup>用气相色谱法分别测定了一系列溶剂(包括烷烃、环烷烃、烯烃、水等)在离子液体三异丁基膦甲苯磺酸盐([P<sub>1,4,4,4</sub>][TOS])、1-丁基-1-甲基吗啉三氟甲盐([BMMOR][TCM])及1-乙基-1-甲基吡咯乳酸盐([EMPYR][Lac])中的无限稀释活度系数。实验数据表明,这3种离子液体具有良好的分离性能,而且在分离某些特定物质上面有着明显的优势。[P<sub>1,4,4,4</sub>][TOS]分离脂肪族碳水化合物中的芳烃是效果最好的,[BMMOR][TCM]和传统萃取剂环丁砜及N-甲基吡咯烷酮(NMP)相比用于分离烷烃中的含氮或者含硫化合物效果要好得多,[EMPYR][Lac]用于分离含烯烃的脂肪族化合物也有着较高的选择性。

Michal等<sup>[23]</sup>测定了61种溶剂包括烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、醇、醚、噻吩等在4-(3-羟丙基)-4-甲基吗啉双(三氟甲基)酰胺盐([N-C<sub>3</sub>OHmMOR][NTf<sub>2</sub>])中的无限稀释活度系数 $\gamma_{1,3}^{\infty}$ 。研究表明,该离子液体比具有类似结构的离子液体在醇和水以外体系中无限稀释活度系数要高。[N-

C<sub>3</sub>OHmMOR][NTf<sub>2</sub>]对于丁醇-水体系的选择性能是很差的,但是随着离子液体烷基链的增加,对该体系萃取效果也增加,比如[(C<sub>6</sub>OC)zim][NTf<sub>2</sub>]及[IC<sub>8</sub>Quin][NTf<sub>2</sub>]。[N-C<sub>3</sub>OHmMOR][NTf<sub>2</sub>]和其他含[NTf<sub>2</sub>]阴离子的离子液体相比对于己烷-苯、庚烷-噻吩体系有较高的选择性。

由此可知,运用无限稀释活度系数法可以得出某种液体对于特定的分离物系有着较好的分离效果,而且离子液体能成功地分离这些比较难分离的混合物。

实验法对离子液体萃取溶剂的筛选可以取得很好的结果,被广泛应用。但是实验过程耗费较大,实验周期较长,而且实验数据的处理也会存在一定的误差。

### 3 模型预测法筛选萃取剂

由于离子液体种类繁多,为了确定特定物系中离子液体分离的效果,模型预测便尤为关键。热力学是测量、推算和关联不同条件下物质平衡性质的有力工具。实际研究过程中,测量有限的实验数据,应用热力学模型便能关联预测整个体系的性质。当然,对于含离子液体相平衡体系也是适用的。在处理流体相平衡问题的时候,通常采用状态方程(EOS)法和活度系数( $\gamma$ )法。目前应用较多的状态方程法主要包括维里方程及在维里方程基础上发展起来的多参数状态方程和立方型状态方程。活度系数法主要是应用溶液理论及活度系数模型如 Wilson 方程、NRTL 方程、UNIQUAC 方程、ASOG 方程等进行计算。但是由于状态方程既要适用于液相也要适用于气相,因而受到一定的限制。所以目前主要用活度系数法来预测和关联相平衡的模型。

王皓等<sup>[24]</sup>采用 Wilson 方程、NRTL 方程、UNIQUAC 方程关联了酮类、烃类、酯类、醇类、醚类和水 6 类溶剂与离子液体组成的二元体系的气液平衡数据并进行了参数回归,得到了二元交互参数。作者以拟合较好的丙酮/甲醇二元体系为例,预测了丙酮 + 甲醇 + [EMIM][triflate]三元体系的平衡数据并与实验进行了比较。结果表明,所考察的 3 种模型中,Wilson 模型回归参数的误差较大。尤其是对于溶质与离子液体不能够完全互溶的情形。和 Wilson 模型相比,UNIQUAC 方程效果要好一些,NRTL 方程在大多数离子液体中的预测和回归效果都很好。因此含离子液体的相平衡可以用 NRTL 模型来描述。

Mostafa 等<sup>[25]</sup>基于遗传算法(GA)用 NRTL 模型和 Two-Suffix Margule 模型对 20 个含有离子液体的三元体系进行活度系数的计算和关联。NRTL 模型和 Two-Suffix Margule 模型的误差分别为 0.003 9 和 0.015 9,得到 NRTL 模型比 Two-Suffix Margule 模型用于三元液液相平衡的准确性更高。由于 NRTL 模型中的遗传算法要比其他传统算法的准确度要高,因此基于遗传算法的 NRTL 模型可以用于其他活度系数参数的计算。

Dai 等<sup>[26]</sup>测定了水、1-丙醇、2-丙醇和水 + 1-丙醇、水 + 2-丙醇在离子液体 [EMIM][MS] 和 [EMIM][ES] 中的蒸气压,这些数据用 NRTL 模型进行了关联,关联误差为 0.005 3。作者将实验得出的含有离子液体的二元系统的蒸气压的数据用 NRTL 模型对含有离子液体的三元系统的蒸汽压进行预测,误差为 0.019 6。由此得出液体的蒸气压可以用 NRTL 模型进行预测。

Klamt 等<sup>[27]</sup>提出了一个预测离子液体的气液平衡数据的真实溶剂似导体屏蔽(COSMO-RS)模型。该模型主要是从远程作用(极性溶剂分子的偶极矩和溶质分子的偶极矩的静电作用)来模拟溶液的溶剂化效应,分子的溶剂化可以得到准确地预测,并采用量子化学计算,以实现溶剂效应的准确描述。

Michat 等<sup>[28]</sup>用 COSMO-RS 模型预测了 60 种有机溶剂和水在 12 种离子液体中的无限稀释活度系数和 13 个三元液-液平衡体系。通过模型预测结果和实验数据进行对比发现,这个模型对于研究系统的质量和温度的影响有着正确的预测,但不是对所有物系都是适用的,尤其对碳氢化合物及醚类物系的定量预测误差很大。所以 COSMO-RS 模型还不能替代实验的研究来预测相平衡和热力学参数,但可以用于初始溶剂的筛选。

本课题组对环己烷-1,2-二氯乙烷-离子液体体系所得的气液平衡数据使用 NRTL 模型和 UNIQUAC 模型进行了数据关联,结果发现,使用 NRTL 模型所得计算值更接近实验值。

目前,许多研究表明,常见的热力学模型已经能够对离子液体体系进行关联和预测。其中 NRTL 方程和 Wilson 方程、UNIQUAC 方程等相比能更好地关联含有离子液体的平衡体系。但是大多数模型在对一些复杂的离子液体体系进行预测时,精度都不够理想,而且没有一个热力学模型能完全适用于所有的体系。因此对模型进行深入研究并不断调整完善,将会继续提高离子液体性质的准确性。

## 4 结语

离子液体和其他萃取剂相比具有选择性好、分配率高、环境友好、分离后可以循环使用的优势。本课题组除了将它作为萃取剂用于共沸物系的精馏还将它作为催化剂、除垢剂等应用于其他领域。但离子液体物性数据存在缺失,离子液体在不同物系中,其溶解度、表面张力等也会发生变化,影响分离效果。所以,对离子液体进一步地研究,将更有利于离子液体数据库的完善。随着人们对离子液体认识的不断深入,相信在以后的化工生产中,离子液体作为环境友好萃取剂将逐渐代替传统的萃取剂,解决化工生产上一系列难题。

## 参考文献

- [1] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等. 化工原理[M]. 3版. 北京:化学工业出版社,2014.
- [2] 张文林. FCC汽油萃取精馏深度脱硫过程研究[D]. 天津:河北工业大学,2009.
- [3] 朱登磊,任根宽,谭超. 萃取精馏分离异丙醇-水共沸体系的模拟与优化[J]. 化学工程师,2009,40(10):13-16.
- [4] 张星辰. 离子液体-从理论基础到研究进展[M]. 北京:化学工业出版社,2009:3-8.
- [5] 何鸣元,戴立益. 离子液体与绿色化学[J]. 化学教学,2002,23(6):1-3.
- [6] 杜威. 基于烷基化反应的离子液体酸性增强研究[D]. 天津:河北工业大学,2013.
- [7] Zhang Wenlin, Yue Ying, Su Weiyi, *et al.* Metal chlorides or sulfuric acid in ionic liquid solvents convert catechol to *p*-tert-Butylcatechol[J]. Catalysis Communications,2015,65:113-116.
- [8] 胡萍,俞慧芳,崔秀丽. 汽液相平衡研究进展[J]. 化工科技,2006,14(2):70-74.
- [9] Christos Tsanas, Andromachi Tzani, Achilleas Papadopoulos, *et al.* Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system[J]. Fluid Phase Equilibria,2014,379:148-156.
- [10] Vijay Kumar Verma, Tamal Banerjee. Ionic liquids as entrainers for water + ethanol, water + 2-propanol and water + THF systems: A quantum chemical approach[J]. Chem Thermodynamics,2010,42:909-919.
- [11] 尹伟超,崔现宝,吴添,等. 离子液体对乙醇-水体系汽液平衡的影响[J]. 化工进展,2009,28(s1):190-193.
- [12] 王孝科,田牧. 离子液体萃取精馏分离乙醇-环己烷共沸物[J]. 过程工程学报,2009,9(2):269-273.
- [13] Li Wenxiu, Sun Dezhong, Zhang Tao, *et al.* Separation of acetone and methanol azeotropic system using ionic liquid as entrainer[J]. Fluid Phase Equilibria,2014,383:182-187.
- [14] Zhang Zhigang, Hu Angran, Zhang Tao, *et al.* Separation of methyl acetate + methanol azeotropic mixture using ionic liquid as entrainer[J]. Fluid Phase Equilibria,2015,401:1-8.
- [15] 朱冠宇. 含离子液体的环己烷-1,2-二氯乙烷体系汽液相平衡测定与分离过程研究[D]. 天津:河北工业大学,2015.
- [16] 葛明兰,熊杰明,王利生. 有机化合物在离子液体中的无限稀释活度系数理论预测[J]. 科学通报,2009,54(10):1419-1423.
- [17] Zhang L, Ge Y, Ji D, *et al.* Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids: A case study for the system water + ethanol + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2009,54(8):2322-2329.
- [18] Zhang L, Han J, Wang R, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for three ternary systems: water + 2-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2007,52(4):1401-1407.
- [19] 马利娜,计伟荣,计建炳. 1-乙基-3-甲基咪唑二胺胍盐中各类溶质无限稀释活度系数的测定[J]. 高校化学工程学报,2008,22(4):547-552.
- [20] Urszula Domanska, Kamil Paduszynski. Gas-liquid chromatography measurements of activity coefficients at infinite dilution of various organic solutes and water in tri-*iso*-butylmethylphosphonium tosylate ionic liquid[J]. J Chem Thermodynamics Thermodynamics,2010,42:707-711.
- [21] Urszula Domanska, Elena Vadimovna Lukoshko. Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide[J]. J Chem Thermodynamics,2014,68:53-59.
- [22] Urszula Domanska, Monika Karpinska, Maciej Zawadzki. Activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium lactate[J]. J Chem Thermodynamics,2015,89:127-133.
- [23] Michal Wlazlo, Andrzej Marciniak, Trevor M Letcher. Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 4-(3-hydroxypropyl)-4-methylmorpholinium bis (trifluoromethylsulfonyl)-amide [J]. J Chem Thermodynamics,2015,86:154-161.
- [24] 王皓,陆康,彭璇. 基于 Wilson、UNIQUAC 和 NRTL 活度系数模型的离子液体体系的相平衡比较[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2013,40(1):10-15.
- [25] Mostafa Vatani, Morteza Asghari, Gholamreza Vakili-Nezhaad. Application of Genetic Algorithm to the calculation of parameters for NRTL and Two-Suffix Margules models in ternary extraction ionic liquid systems[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2012,18:1715-1720.
- [26] Dai Yafen, Qu Yixin, Wang Shui, *et al.* Measurement, correlation and prediction of vapor pressure for binary and ternary systems containing an alkylsulfate-based ionic liquid[J]. Fluid Phase Equilibria,2015,397:58-67.
- [27] Klant A, Eckert F. COSMO-RS: A novel and efficient method for the a priori prediction of thermo physical data of liquids[J]. Chem Today,2006,24(2):28-30.
- [28] Michal Wlazlo, Efthimia I Alevizou, Epaminondas C Voutsas, *et al.* Prediction of ionic liquids phase equilibrium with the COSMO-RS model[J]. Fluid Phase Equilibria,2015,8(32):1-16. ■