

复合溶剂在化工分离中的研究进展

王明媚¹, 王二强^{2*}

1. 中国科学院大学 化学科学学院, 北京 101400;

2. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 101400

摘要: 复合溶剂通过组分间的协同作用实现对溶剂性质的灵活调控, 在萃取分离、吸收分离等化工过程中表现出优于单一溶剂的综合性能。本文综述了复合溶剂的基本特征及其在萃取分离和吸收分离中的研究进展, 重点分析了溶剂极性调控、组分协同作用及其对分离性能的影响规律, 并总结了基于极性参数、第一性原理计算、机器学习和多尺度模拟的复合溶剂设计方法。在此基础上, 对复合溶剂设计与应用的发展现状及未来趋势进行了讨论, 以期为高性能分离溶剂的开发与应用提供参考。

关键词: 复合溶剂; 化工分离; 萃取; 吸收; 溶剂设计

中图分类号: TQ0

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(XXXX)XX-0001-18

引言

化工分离过程广泛存在于石油化工、煤化工、精细化工及环境治理等领域, 是影响资源利用效率和生产成本的重要环节。溶剂作为萃取、吸收等分离过程的核心功能介质, 其性质直接决定了分离效率和工艺性能。然而, 单一溶剂往往难以同时兼顾溶解能力、选择性、传质性能及再生能耗等多方面要求, 限制了其在复杂分离体系中的应用。

复合溶剂通过将两种或多种溶剂按一定比例复配, 利用组分间的协同作用实现溶剂性质的定向调控, 从而在提高分离性能的同时兼顾过程经济性。近年来, 复合溶剂在芳烃抽提、酸性气体脱除及有机气体吸收等领域得到广泛研究与应用。相比于离子液体和低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DES)等单一新型溶剂体系, 复合溶剂具有组分选择灵活、物性调控范围广以及黏度、挥发性和传质性能可协同优化等优势, 为满足复杂分离过程的多目标需求提供了新的途

收稿日期: 2026-06-12; 修回日期: 2026-07-22

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0390303)

作者简介: 王明媚(1998—), 女, 博士研究生, 研究方向为化工过程系统工程。E-mail: wangmingmei20@mails.ucas.ac.cn

*王二强(1976—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为化工过程系统工程。E-mail: wangerqiang@ucas.ac.cn (通讯作者)

引用格式: 王明媚, 王二强. 复合溶剂在化工分离中的研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20260094.

WANG Mingmei, WANG Erqiang. Recent Progress in Composite Solvents for Chemical Separations[J]. Journal of Engineering Studies, DOI: 10.3724/j.issn.1674-4969.20260094.

径。同时,随着计算化学、分子模拟和机器学习等方法的发展,复合溶剂设计逐渐由经验筛选向理性设计转变。本文围绕复合溶剂的基本特征、在萃取分离与吸收分离中的应用,以及溶剂设计方法的发展现状进行综述,以期为高性能复合溶剂的开发与应用提供参考。

1 复合溶剂基本特征

按照组成形式划分,化工分离过程中使用的溶剂可分为单一溶剂和复合溶剂两大类。复合溶剂通常由一种主溶剂与一种或多种助溶剂按照特定比例混合而成。与单一溶剂相比,复合溶剂兼具多种组分的理化特性,其最显著的特点是能够通过调节组成比例实现溶剂性质的连续调控,尤其是溶剂极性、黏度、挥发性以及传质性能等关键参数的协同优化^[1]。此外,离子液体和DES通常被归类为新型可设计溶剂。前者具有固定组成,一般视为单一溶剂;后者由两种或多种组分通过氢键作用形成,兼具多组分体系与新型溶剂的特征。因此,离子液体、DES与复合溶剂属于三类并列的溶剂体系。近年来,离子液体和DES还常作为功能组分与传统有机溶剂复配,形成新型复合溶剂体系,以进一步优化分离性能。

通过合理设计溶剂组成,复合溶剂能够提高目标组分的溶解能力和分离选择性,从而满足复杂分离体系对溶剂性能的多样化需求,因此被广泛应用于萃取、吸收、吸附再生以及反应分离耦合等过程,并逐渐成为新型分离介质开发的重要方向^[2-3]。

2 复合溶剂在萃取分离中的应用研究

萃取分离是利用不同组分在萃取剂中溶解度或分配系数差异实现分离的重要单元操作,广泛应用于芳烃抽提、烯烃/烷烃分离、酚类回收以及精细化学品纯化等过程。萃取剂的性能直接决定分离效率和过程经济性,而传统单一溶剂往往难以同时兼顾高选择性、高溶解能力、低再生能耗及良好的工艺适应性。复合溶剂通过多组分协同作用,可实现溶剂极性、溶剂化能力以及相平衡特性的精细调控,因此逐渐成为

萃取分离领域的重要研究方向。

在各类萃取分离过程中,复合萃取剂在烃类分离领域应用最为广泛,其中以芳烃抽提工艺研究最为成熟^[4-5]。芳烃抽提工艺利用溶剂对芳香烃分子较强的选择性溶解能力,将苯、甲苯和二甲苯等芳香烃从石油馏分中萃取出来,是石油化工中生产高纯芳烃的重要技术路线。由于芳香烃分子具有较高的可极化性,易与极性溶剂形成较强的分子间相互作用,因此工业上通常选用极性较强且对芳烃具有较高选择性的溶剂,通过与非芳烃形成两相体系,并在萃取塔中逆流接触实现高效分离。围绕主溶剂与助剂的复配,国内外已开发出多种典型芳烃抽提工艺。例如,国内开发的环丁砜-COS复合溶剂体系具有无需添加水、流程简化、运行稳定及成本较低等优点;国外发展的环丁砜基SED工艺则具有较好的热稳定性、较低的溶剂循环量以及无需预分离单元等特点,在装置投资和运行经济性方面表现出一定优势。

相关研究表明,与单一溶剂相比,复合萃取剂通常能够在保持较高萃余油收率的同时,提高芳烃的溶解性和分离选择性,已成为芳烃抽提领域的重要发展方向^[6]。目前常用的主萃取剂主要包括环丁砜、碳酸丙烯酯(PC)、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲酰吗啉(NFM)以及甘醇类溶剂等;助萃取剂则多为醇类、胺类及盐类等物质。通过调节主溶剂与助剂的种类及比例,可在较大范围内改变体系极性、溶剂化能力和相平衡特性,从而实现对芳烃萃取性能的优化。表1总结了不同复合溶剂体系对芳烃的萃取效果。由表中结果可知,助剂的引入并非单纯提高萃取性能,而是通过改变混合溶剂的极性、溶解度参数及分子间相互作用,调控芳烃在两相间的分配行为。其中,DMF表现出较好的普适性,可有效提升不同主溶剂体系的芳烃脱除能力;而醇类助剂的作用效果则与主溶剂性质密切相关,需通过匹配溶剂极性和相互作用特征进行优化,过量或不适配的添加可能导致萃取性能下降。因此,复合溶剂体系的构建需综合考虑主溶剂性质、原料组成及目标脱除要求,以实现分离性能的协同优化。

除芳烃抽提外,复合溶剂在其他难分离烃类体系中同样表现出明显优势。链烷烃、环烷烃及芳烃之间

表1 复合溶剂对芳烃的脱除效果

Table 1 Effect of composite solvent on aromatic hydrocarbon removal

主萃取剂	助萃取剂	原料	芳烃脱除率/%	参考文献
环丁砜	—	轻石脑油	42.70	[7]
环丁砜	异丙醇	轻石脑油	53.96	[7]
环丁砜	乙二醇	轻石脑油	14.70	[7]
环丁砜	水	轻石脑油	43.96	[7]
PC	—	石脑油	20.27	[5]
PC	二甘醇	重整汽油	78.93	[8]
DMF	乙二醇	重整汽油	28.03	[9]
NMP	—	石脑油	51.82	[5]
NMP	DMF	石脑油	81.32	[5]
DMSO	—	石脑油	52.56	[10]
DMSO	DMF	石脑油	89.48	[10]

物性相近、分子间相互作用差异较小^[11], 传统单一溶剂往往难以兼顾高选择性与高溶解度^[12-13]。针对这一问题, 研究者通过引入具有特定功能的助剂, 调控体系极性、溶剂化能力及相平衡特征, 从而改善分离效果。例如, 疏其朋等^[14]将DMF与自制助剂CY11复配形成新型萃取体系用于环己烷分离, 实验结果表明该复合溶剂的脱环性能优于单一溶剂, 环己烷的分配系数和选择性被显著提高, $C_5 \sim C_8$ 环烷烃和芳烃的分离效果被明显改善 (图1)。

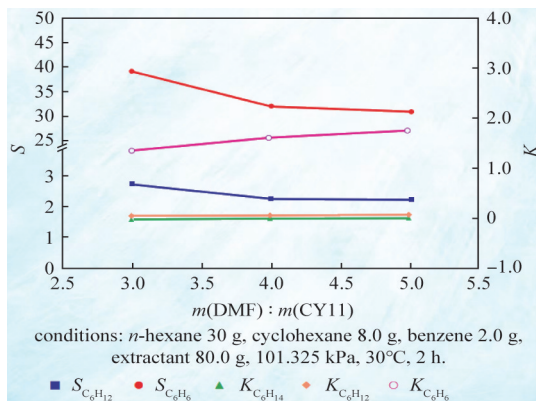

 图1 DMF+CY11复合溶剂对模拟石脑油的脱环芳效果^[14]

 Figure 1 Dearomatization of DMF+CY11 on simulated naphtha^[14]

在众多复配方式中, 引入无机盐也是提高分离选择性的有效手段之一^[11]。董红星等^[15]系统研究了糠醛-硫氰酸钾(KSCN)、DMF-KSCN等复合萃取剂在

苯-正庚烷、苯-环己烷等体系中的分离行为, 结果表明加入无机盐后芳烃分离的选择性被显著提高 (图2)^[16-17]。研究普遍认为, 这种改善主要来源于无机盐引起的“盐析效应”, 即盐的存在降低了非芳烃在溶剂相中的溶解度, 从而促进芳烃向萃取相富集。杨玉敏等^[18]进一步考察了多种极性溶剂与无机盐的复配体系对二甲苯异构体分离的影响, 结果表明盐类助剂不仅适用于常规芳烃与非芳烃的分离, 还能够有效调节近沸点芳烃体系的相对挥发度和分离选择性。无机盐引发的盐析效应受到盐的种类、浓度、溶剂极性以及目标组分性质等多重因素的共同调控; 通常而言, 水合能力较强或离子强度较高的盐类, 能够更显著地降低非芳烃组分在极性溶剂中的溶解度, 进而提升芳烃分离的选择性。但盐浓度过高会引发体系黏度升高、传质阻力增大等问题, 进而对萃取过程的操作性能产生不利影响。在工业应用领域, 盐析强化策略已被应用于部分芳烃萃取体系的工艺优化研究, 该策略可通过改善溶剂选择性以降低循环溶剂负荷, 为复合萃取体系的工业化应用提供了理论与实践参考。综上可知, 无机盐在复合溶剂中的作用并非简单的增溶作用, 而是通过改变不同组分在两相中的分配行为, 实现对分离选择性的调控与强化。

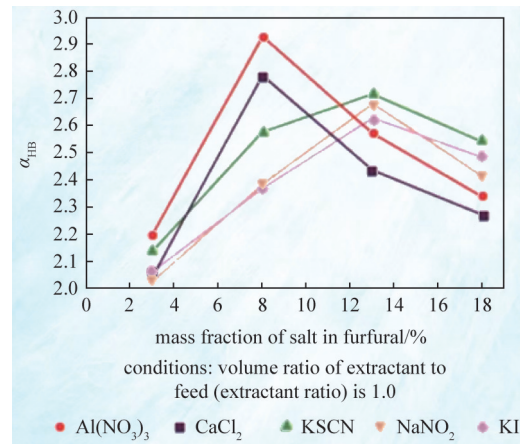

 图2 糠醛中盐的种类及含量对 α_{HB} 的影响^[15]

 Figure 2 Effects of type and content of salt in furfural on relative volatility of *n*-heptane to benzene(α_{HB})^[15]

对于近沸点或结构高度相似的体系, 复合溶剂的协同作用尤为重要。以均三甲苯分离体系为例, 任海伦等^[19]提出了一种由邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、

环丁砜与少量无机盐复配得到的复合萃取剂体系。该体系可显著提升均三甲苯与邻甲乙苯之间的相对挥发度（图3），可实现均三甲苯的高纯度分离。研究指出，环丁砜的环状结构与目标芳烃分子存在一定的结构相似性，有利于强化主溶剂对目标组分的识别能力；无机盐则通过盐析效应抑制非目标组分进入溶剂相，二者通过协同作用提升了体系的整体分离性能。相关研究表明，针对组分结构高度相似的分离体系，复合溶剂的优势不仅体现于对体系极性的调节，还体现为结构匹配作用与特异性分子间相互作用的协同增益。

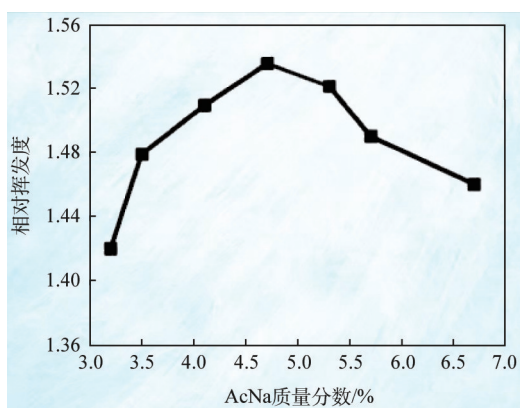


图3 AcNa 质量分数对邻甲乙苯/均三甲苯体系相对挥发度的影响
Figure 3 The effect of mass fraction of AcNa on the relative volatility of the o-xylene/mesitylene system

此外，在组成复杂、相行为敏感的原料体系中，复合溶剂同样展现出良好的适应能力。例如，在煤焦油中酚类化合物分离过程中，由非极性溶剂、极性溶剂及少量水构成的复合体系能够在保持较高萃取率的同时有效调控相行为，表现出优异的分选性能^[20]。这说明复合溶剂不仅能够提高目标组分的萃取能力，还能够通过调节两相区范围、界面性质及传质行为，提高工艺对复杂原料组成波动的适应性。

总体来看，复合溶剂在萃取分离中的强化作用主要来源于多组分之间的协同效应。一方面，通过调节体系极性、介电常数以及氢键作用能力，可改善目标组分与溶剂之间的相互作用，从而提高分配系数和分离选择性；另一方面，通过引入具有特定功能的助剂，可利用盐析效应、诱导偶极作用、结构匹配作用

以及分子识别作用等机制，对不同组分在两相中的分布行为进行调控，实现对复杂体系的选择性分离。与单一溶剂相比，复合溶剂能够在溶解能力、选择性、相行为以及工艺适应性之间获得更优平衡，因此在芳烃抽提、环烷烃分离、异构体分离以及复杂有机混合物分离等领域展现出广阔的应用前景。

3 复合溶剂在吸收分离中的应用研究

气体吸收是化工分离领域中应用最广泛的传质单元之一，广泛用于酸性气体脱除、温室气体捕集、有机废气治理以及资源回收等领域。吸收剂的性能直接决定吸收效率、再生能耗及工艺经济性。然而，单一吸收剂往往难以同时兼顾吸收容量、吸收速率、选择性及再生性能等多重要求。因此，通过不同功能组分复配构建复合吸收剂，利用多组分之间的协同作用实现吸收性能优化，已成为气体吸收领域的重要研究方向。

在众多应用场景中，CO₂捕集是复合吸收剂研究最为系统和成熟的方向之一。传统单一胺吸收剂普遍存在吸收动力学、吸收容量和再生能耗之间难以兼顾的问题。例如，伯胺反应速率快但再生能耗较高，而叔胺虽有利于降低再生能耗，却往往存在吸收速率受限的问题^[21]。为协调上述矛盾，研究者提出将不同类型胺分子进行复配，通过反应活性位点互补和传质性能优化，实现动力学性能与热力学性能的协同提升。

围绕胺类复配体系，现有研究主要集中于降低再生能耗和提高综合吸收性能两个方面。Zhao等^[22]将N-甲基二乙醇胺(MDEA)与哌嗪(PZ)复配用于燃煤电厂烟气中CO₂捕集。流程模拟结果表明，该复合体系较传统单乙醇胺(MEA)工艺能够显著降低再生能耗（图4）。Zhang等^[23]进一步比较了MEA、MDEA、PZ复合体系与单组分吸收剂的性能，发现复合胺吸收剂在保持较高吸收容量的同时，再生能耗明显低于等浓度单一胺体系（图5）。上述研究表明，通过合理设计主胺与促进胺的种类及配比，可在一定程度上缓解吸收性能与能耗之间的矛盾，提高体系整体过程经济性。

除能耗优势外，复合胺吸收剂在吸收速率和循环

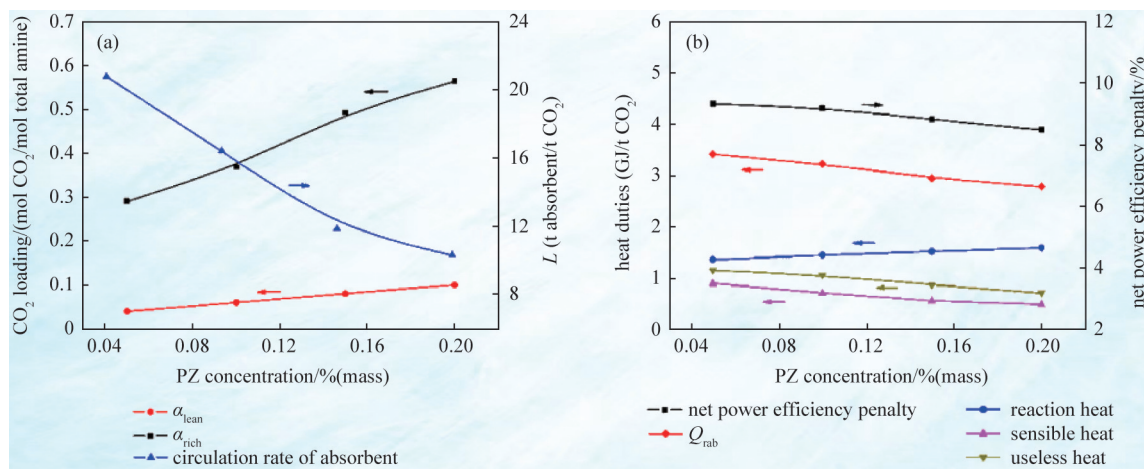


图4 MDEA/PZ比值对溶剂二氧化碳载量及循环速率的影响(a); MDEA/PZ比例对热负荷及净效率损失的影响(b)^[22]

Figure 4 Effect of the MDEA/PZ ratio on CO₂ loading and circulation rate of the solvent (a); Effect of the MDEA/PZ ratio on heat duties and the net efficiency penalty(b)^[22]

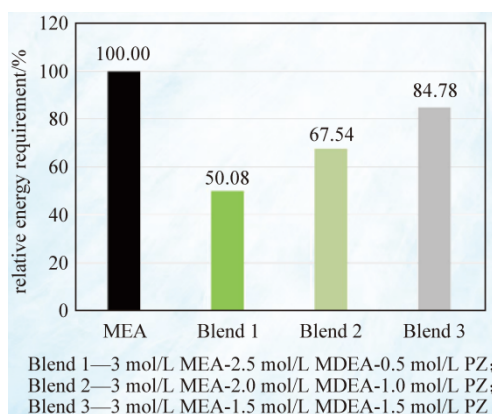


图5 前120 min内MEA-MDEA-PZ复合溶剂在再生过程中的相对能耗(设定5 mol/L MEA为100%的基准值)^[23]

Figure 5 Relative energy consumption of the MEA-MDEA-PZ mixed solvent during the regeneration process over the first 120 minutes (with a concentration of 5 mol/L MEA set as the 100% baseline value)^[23]

负荷方面同样表现出明显优势。王中红等^[24]系统考察了多种胺类复配体系,发现含环状胺的复合吸收剂在吸收速率和吸收容量方面均优于相应直链胺体系,表明辅助胺的分子结构对吸收动力学具有重要影响。孙路长等^[25]以2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)为基础,引入三乙烯四胺(TETA)组分构建复合吸收剂,结果显示其吸收容量和再生性能均显著优于单一AMP溶液(图6)。上述工作表明,复合吸收剂的优势并非来源于各组分性能的简单叠加,而是不同胺分子在反应活性、碱性强弱、传质促进以及化学稳定性等方

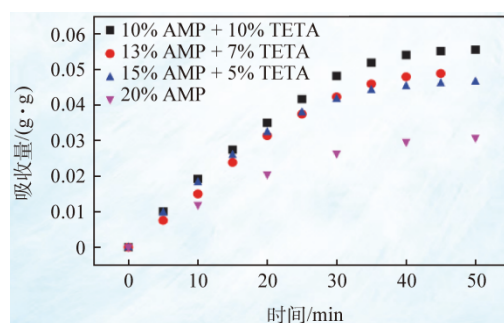


图6 TETA/AMP复合水基吸收液吸收量-时间对比

Figure 6 Comparison of the absorption capacity and time for TETA/AMP

面形成互补,从而实现对吸收过程的协同强化。

近年来,复合吸收剂的研究由传统“胺-胺”体系进一步向多元复合体系拓展^[26-27]。例如,将酶、离子液体或功能添加剂引入胺吸收体系,可进一步强化CO₂吸收动力学并改善体系物化性质。研究表明,此类多元复合体系在保持较高吸收容量的同时,能够降低体系黏度、缩短吸收平衡时间,并在一定程度上改善溶剂稳定性。这说明复合吸收剂的设计理念已由单纯的反应位点复配,逐步发展为对反应性能、传质性能和微观结构的综合调控。

除胺类体系外,有机溶剂复合吸收剂同样受到广泛关注(图7)^[28-30]。由于水对CO₂的溶解度有限且比热容较大,研究者尝试采用甲醇、乙醇、乙二醇、环丁砜等有机溶剂部分或完全替代水,构建非水或低

水复合吸收体系。相关研究表明, 此类体系不仅能够提高 CO_2 吸收负荷, 还可显著降低再生能耗并减轻设备腐蚀, 在多次吸收-解吸循环过程中保持良好的稳定性。与传统水胺体系相比, 其突出特点在于通过改变溶剂化环境和体系热物性, 降低解吸过程中的显热负担和蒸发损失, 从而实现过程强化。

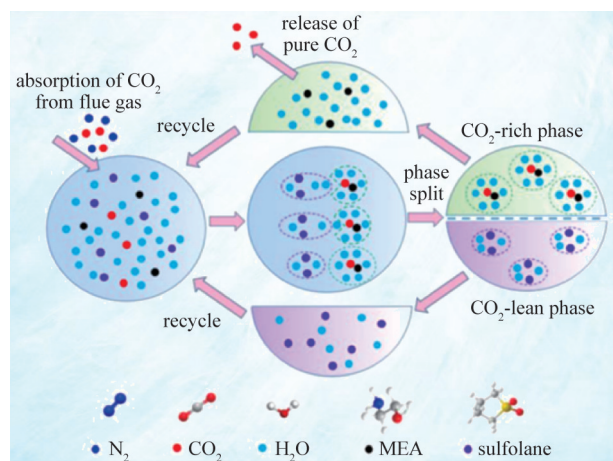


图7 有机复合吸收剂MEA/环丁酮双相体系的 CO_2 捕集相分离行为示意图^[28]

Figure 7 Schematic diagram of the phase separation behavior for CO_2 capture in the MEA/cyclohexanone biphasic system using an organic composite absorbent^[28]

复合吸收剂的应用并不限于 CO_2 捕集, 在含硫气体脱除领域同样表现出良好的适用性。在 SO_2 吸收领域, 复合吸收剂也被用于解决传统有机胺体系再生能耗高、运行稳定性不足等问题。魏凤玉等^[31]将有机胺 N,N' -双(2-羟乙基)哌嗪(BHEP)与环丁酮复配, 系统考察了助溶剂用量及操作条件对吸收性能和再生能耗的影响。结果表明, 适量引入环丁酮可在保持甚至提高 SO_2 吸收容量的同时显著降低再生能耗, 并减少解吸过程中水的蒸发损失。核磁共振及分子动力学模拟结果表明, 环丁酮并未改变有机胺与 SO_2 的主要反应路径, 而是通过削弱胺分子间团聚作用、优化溶剂微观结构, 提升反应活性并降低解吸能耗(图8)。该作用规律也在碳酸丙烯酯与BHEP构成的复合体系中得到验证, 该体系可同时提高 SO_2 循环吸收容量并降低再生能耗^[32]。

除酸性气体吸收外, 复合溶剂在挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)吸收领域也逐渐受

到关注。由于多数VOCs具有疏水性, 传统水吸收体系通常存在溶解能力有限、吸收效率较低以及再生过程能耗较高等问题。因此, 近年来研究者尝试利用有机溶剂、离子液体和DES等功能组分构建复合吸收体系, 通过多组分之间的协同作用提升苯、甲苯、二甲苯(BTEX)及苯乙烯等VOCs的吸收性能^[33-35]。与单一功能溶剂相比, 复合溶剂不仅能够利用离子液体或DES对VOCs较强的亲和作用提高吸收容量, 同时可通过引入低黏度有机组分调节体系流变性质, 降低传质阻力, 改善吸收速率和循环性能。

在VOCs吸收研究中, 离子液体和DES因具有低挥发性、结构可设计等特点受到广泛关注。然而, 单一离子液体或DES通常存在黏度较高、传质性能受限以及成本较高等问题, 限制了其进一步工程应用。针对上述不足, 研究者进一步发展了离子液体/有机溶剂、DES/有机溶剂等复合吸收体系, 通过调控不同组分比例实现对溶剂极性、黏度和溶解选择性的协同优化。例如, Camper等^[36]研究发现, 将离子液体与分子溶剂复配后, 可在保持较高VOCs吸收能力的同时显著降低体系黏度, 提高气液传质效率。类似地, 疏水型DES与传统有机溶剂形成的复合体系也表现出良好的芳香族VOCs吸收性能, 其性能提升主要归因于氢键作用、色散作用以及自由体积效应的共同增强^[37-38]。

此外, 与传统水基吸收体系相比, 非水或低水复合吸收体系在工业应用方面具有一定优势。一方面, 通过减少水含量, 可降低再生过程中水汽化产生的显热消耗, 从而降低解吸能耗; 另一方面, 有机组分的引入能够改善体系热稳定性和材料兼容性, 降低设备腐蚀风险。同时, 通过合理设计复合溶剂组成, 还可降低高成本功能溶剂的使用比例, 提高体系经济性。然而, 目前VOCs复合溶剂研究仍主要集中于少数离子液体和DES体系, 对于不同组分间协同作用机制、黏度与传质性能之间的耦合关系, 以及复杂工业废气条件下长期循环稳定性和经济性的系统评价仍较为不足。

总体来看, 复合吸收剂在 CO_2 捕集、酸性气体脱除及VOCs废气吸收等过程中均表现出优于单一吸收剂体系的综合性能。其强化机理主要体现在三个方

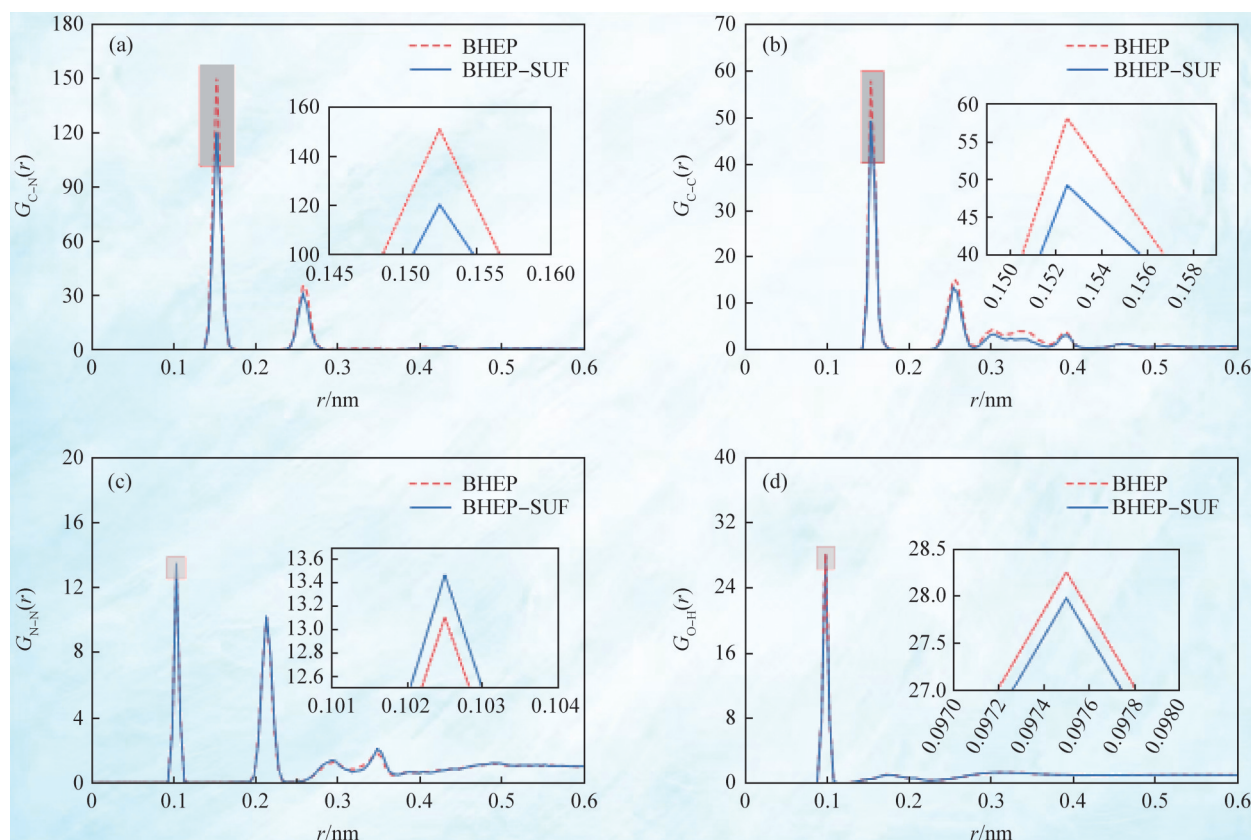


图8 BHEP和BHEP-SUF水溶液吸收 SO_2 后各原子对的径向分布函数图: (a) C—N; (b) C—C; (c) N—H; (d) O—H^[31]

Figure 8 RDF diagrams of atomic pairs in BHEP and BHEP-SUF aqueous solution after SO_2 absorption: (a) C—N; (b) C—C; (c) N—H; (d) O—H^[31]

面: 其一, 不同反应性组分之间的功能互补能够兼顾吸收速率、吸收容量和再生性能; 其二, 有机溶剂、离子液体及DES等助组分可通过调节体系极性、黏度和溶剂化环境改善传质与解吸特性; 其三, 多组分复配能够重构溶剂微观结构, 削弱吸收剂分子间不利聚集, 进而提高体系反应活性和循环稳定性。因此, 复合吸收剂的设计理念已由早期单纯追求高吸收容量, 逐步发展为对吸收动力学、热力学和过程能耗的协同优化。

不过, 现有研究仍主要集中于 CO_2 和 SO_2 等酸性气体体系, 对复合吸收剂设计规律的认识仍具有较强的对象依赖性。此外, 现有工作大多围绕水胺体系或酸性气体反应吸收展开, 对于非典型有机气体吸收过程中复合溶剂的适用性、组分协同机理及配比优化规律仍缺乏系统研究。因此, 已有复合吸收剂研究虽为多组分协同设计提供了重要基础, 但如何将其推广至其他有机气体吸收过程, 仍有进一步

深化的空间。

4 复合溶剂设计方法研究进展

复合溶剂凭借组分间的协同作用, 在化工分离过程中表现出优异的综合性能, 但其设计仍面临组分种类繁多、协同机理复杂以及筛选效率较低等挑战。早期复合溶剂的开发主要依赖“相似相溶”等经验规律, 通过溶剂极性参数等进行筛选和配比优化。然而, 传统试错式方法不仅实验工作量大、研发周期长, 而且难以从分子层面揭示不同组分间的协同作用机制。近年来, 随着计算化学、分子模拟和数据科学的发展, 复合溶剂设计逐渐由经验筛选向理性设计转变。借鉴离子液体和DES等新型溶剂的开发思路, 基于极性参数、第一性原理计算、机器学习以及多尺度模拟的设计方法已逐渐应用于复合溶剂体系, 为高性能复合溶剂的快速筛选与优化提供了新的研究

途径。

4.1 基于极性参数的经验设计

在各类溶剂性质参数中,极性是影响溶质溶解行为和分离性能的重要因素,也是溶剂初步筛选和构建溶剂构效关系最常用的描述符之一。溶质在溶剂中的溶解过程本质上是溶质-溶剂间的色散作用、偶极作用、诱导作用及氢键作用等多种分子间相互作用的综合结果^[1]。由于复杂分子往往同时存在多种相互作用,难以通过单一作用力预测其溶解行为,因此通常采用极性这一综合参数表征溶剂参与分子间相互作用的能力^[39]。

目前,常用的极性表征参数主要包括偶极矩、介电常数和Rohrshneider极性标度(P')等。偶极矩反映分子内部电荷分布的不对称程度,介电常数表征溶剂对静电作用的屏蔽能力,而极性标度则基于标准探针分子的色谱保留行为建立,能够综合反映溶剂的偶极作用、诱导作用和氢键作用能力。相比单一物理参数, P' 更能全面描述溶剂与溶质之间的相互作用,因此被广泛应用于溶剂筛选和溶解度预测。对于复合溶剂体系,其整体极性通常可由各组分极性参数按照组成比例进行加权估算,从而实现溶剂极性的连续调控。利用这一特征,研究人员可通过调节主溶剂与助溶剂配比,对体系溶解能力和分离选择性进行定向优化。

随着量子化学计算的发展,基于电子结构的极性描述符方法也逐渐被应用于溶剂设计领域。Liu等^[40]提出的分子极性指数(molecular polarity index, MPI)通过分子表面静电势分布定量表征分子极性,无需依赖实验数据即可实现新型溶剂的极性评价,已广泛应用于离子液体、DES及有机吸收剂等体系的筛选研究。

需要指出的是,极性仅反映溶剂性质的一个方面,实际分离过程还受到溶解度、黏度、挥发性、热稳定性、相平衡及传质性能等多种因素的共同影响。因此,基于极性的经验设计虽然能够为溶剂筛选提供快速指导,但难以全面预测复合溶剂的实际分离性能。在工程应用中,仍需结合热力学模型、分子模拟及实验验证等手段,对溶剂体系进行综合评价与优化。

4.2 基于第一性原理计算的理论设计

COSMO-RS(conductor-like screening model for

real solvents)是一种将量子化学计算与统计热力学相结合的溶剂化模型,其核心思想是基于分子表面电荷密度分布预测溶解度、活度系数、分配系数等关键热力学性质。该方法无需依赖大量实验参数,对结构复杂或实验数据匮乏的溶剂体系具有良好的预测能力,因此已成为溶剂设计与分离过程研究中应用最广泛的理论工具之一。COSMO-RS已发展成为溶剂设计与分离过程研究中的重要理论工具,其应用范围和学术影响力仍在持续扩大。近年来,针对复杂体系预测精度和适用范围等问题,研究者在COSMO-RS基础上发展了多种衍生模型,并在溶剂筛选、相平衡预测及分离过程优化等领域得到广泛应用。例如,针对含醚类和水体系修正的COSMO-RS(OI)模型^[41],以及应用较为广泛的COSMO-SAC模型^[42-45]。其中,JCOSMO是COSMO-SAC模型的一种Java语言实现版本^[46],代码以开源形式发布,可通过<https://www.ufrgs.br/lvpp/jcosmo/>获取,便于相关研究人员进行模型实现与方法复现。

在具体应用层面,COSMO-RS被广泛用于对成千上万种潜在溶剂进行高通量初筛。例如,在木质素溶解体系的溶剂设计中,Mohan等^[47]基于COSMO-RS计算了木质素在5670种离子液体中的活度系数与超额焓(图9),从而高效筛选出以乙酸根、碳酸甲酯根为阴离子的高潜力溶剂体系。在萃取分离领域,Fattahi等^[48]采用COSMO-RS对2210种可能的疏水性DES组合进行了系统评估,成功识别出对农药西维具有较高萃取效率的百里酚-癸酸体系。Tuppurainen等^[49]则将COSMO-RS应用于糠醛氧化工艺的溶剂筛选,从约2500种候选溶剂中筛选出可显著降低流程能耗的有机溶剂体系。类似地,在共沸制冷剂分离研究中,Iftakher等^[50]构建的研究流程亦以COSMO-RS作为高通量初筛工具,从海量离子液体中有效缩小候选范围。Gao等^[51]在混合二元羧酸体系中选择性回收琥珀酸的研究中,利用COSMO-SAC模型成功预测了氯化胆碱-尿素DES溶剂体系的高选择性,并通过实验结果对模型预测进行了验证。

尽管COSMO-RS系列方法在溶剂高通量筛选方面具有显著优势,其预测精度仍在一定程度上受限于模型本身的近似假设。对于强极性、强缔合体系或具

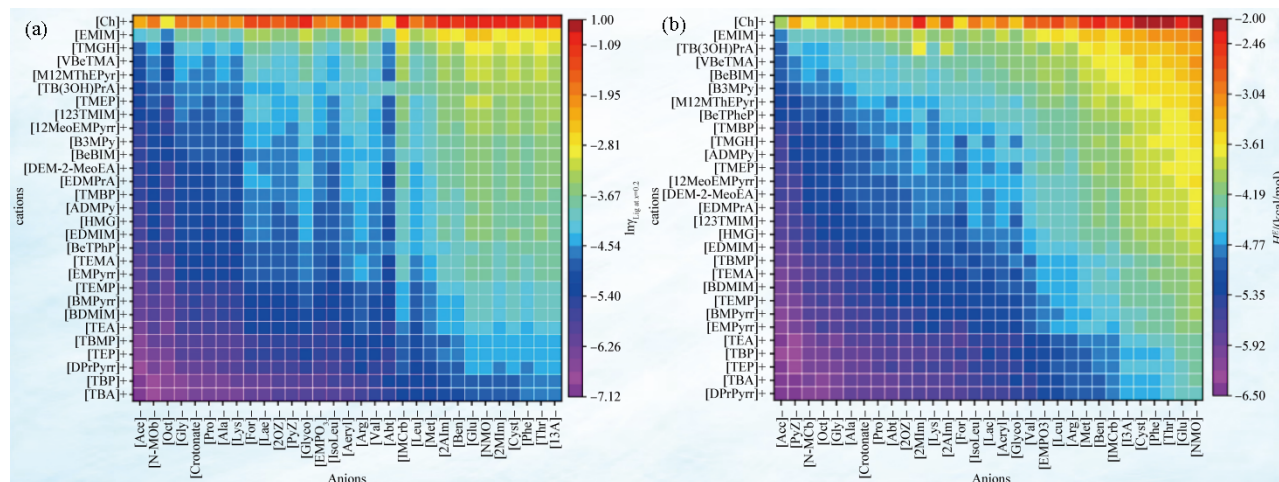


图9 基于COSMO-RS模型计算得到的木质素在363.15 K条件下于不同离子液体中的预测对数活度系数($\ln\gamma$) (a)与超额焓 H_E (kcal/mol) (b)的热力图^[47]

Figure 9 Heat maps of predicted logarithmic activity coefficients ($\ln\gamma$) (a) and excess enthalpy H_E (kcal/mol) (b) of lignin in different ionic liquids at 363.15 K obtained by the COSMO-RS model^[47]

有复杂相行为的多组分体系,例如离子液体、DES等强相互作用体系,由于离子缔合、氢键网络及复杂分子间作用难以被隐式溶剂模型完全描述,COSMO-RS预测结果与实验数据之间可能存在一定差异^[52]。此外,该类方法主要侧重于热力学平衡性质的描述,对于黏度、扩散系数等传递性质的预测能力有限;同时,受限于隐式溶剂模型框架,其难以在分子尺度上直接解析溶质与溶剂之间的具体相互作用机理。因此,在当前研究中,COSMO-RS系列方法通常需要与机器学习及更精细的分子模拟手段相结合,以弥补其在机理解析与动态性质描述方面的不足。

4.3 基于机器学习的数据驱动设计

随着高通量计算技术的发展及相关数据的持续积累,机器学习(machine learning, ML)方法逐渐被引入溶剂设计领域,以弥补传统机理模型在计算效率和非线性描述能力方面的不足。该类方法通常以实验数据或高水平理论计算结果为基础,通过构建溶剂结构描述符与目标性能之间的映射关系,实现对溶剂物性与分离性能的快速预测。

在物性预测方面,ML模型已展现出突出的应用潜力。Makarov等^[53]针对CO₂捕集用DES的设计需求,整合DES与离子液体的吸收性能数据,开发了基于随机森林与Transformer卷积神经网络的预测模

型,并结合夏普利加性解释(SHapley Additive explanations, SHAP)分析识别了影响吸收性能的关键结构描述符(图10)。针对DES体系普遍存在的高黏度问题,Wu等^[54]构建了结合图神经网络的多尺度预测框架,实现了对黏度的高精度建模。对于离子液体混合物的多种物性参数,Chen等^[55]将基团贡献法与多种机器学习算法相结合,建立了具有较高预测精度的物性模型。

进一步研究表明,将分子模拟计算获得的物理与化学描述符引入机器学习模型,可显著提升预测精度及模型泛化能力。Liu等^[56]基于COSMO-RS描述符构建集成机器学习模型,实现了对DES中CO₂溶解度的高精度预测。Al-Akayleh等^[57]同样将机器学习方法与COSMO-RS建模相结合,用于溶剂的预测性设计,从而有效减少对经验筛选策略的依赖。Hu等^[58]提出了融合量子化学描述符的机器学习框架,引入多种电子结构参数预测DES对CO₂的溶解度,实现了对2176种DES体系的高效筛选,并结合SHAP揭示了氢键供体与受体电子特性在溶解行为中的主导作用。Abbas等^[59]则利用分子动力学模拟提取的氢键特征训练机器学习模型,成功实现了对新型深共熔溶剂形成能力的预测。

在溶剂与工艺集成设计方面,机器学习同样展现

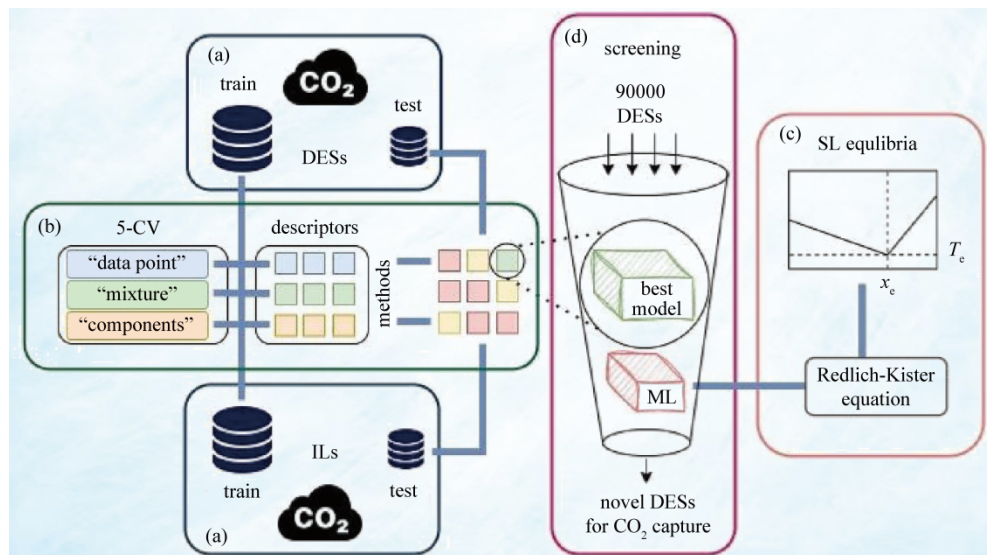


图10 用于筛选室温下呈液态且具有高 CO_2 吸收能力的新型HBA/HBD混合物的工作流程：(a)收集并整理 CO_2 在DES与离子液体中溶解度的文献数据；(b)构建 CO_2 吸收量预测模型；(c)构建RK方程参数预测模型，计算 CO_2 吸收能力最优的HBA/HBD混合物的熔点；(d)对室温液态、高 CO_2 吸收能力的新型DES开展虚拟筛选^[53]

Figure 10 Workflow for screening novel HBA/HBD mixtures that are liquid at room temperature and possess high CO_2 absorption capacity: (a) collecting and processing the literature data on the CO_2 solubility in DES and ILs; (b) developing a model to predict CO_2 absorption; (c) developing a model to predict the parameters of the RK equation and calculating the melting point of the HBA/HBD mixtures with the highest CO_2 absorption and (d) virtual screening of new DES that are liquid at room temperature and have high CO_2 absorption capacity^[53]

出显著优势。Wang等^[60]提出了一种基于人工神经网络的计算机辅助分子与过程协同设计方法，通过以神经网络模型替代复杂的物理模型，对萃取精馏溶剂进行同步优化，最终筛选出具有较好经济性的乙酰丙酮体系。Bosetti等^[61]构建了基于机器学习的计算机辅助分子与工艺集成设计框架，将物性预测模型与分子设计算法相耦合，用于反溶剂结晶过程中的溶剂筛选，显著提高了整体设计效率。Qin等^[62]则将贝叶斯实验设计与COSMO-RS模拟相结合，实现了液液萃取溶剂混合体系的迭代优化，在较少实验循环次数下即可获得高性能的绿色溶剂体系。

机器学习方法在处理高维、强非线性溶剂体系问题方面具有显著优势。然而，该类方法对数据规模与数据质量高度敏感，其可解释性与物理一致性仍是当前研究面临的重要挑战。由于机器学习模型通常通过复杂的非线性映射关系建立分子结构与目标性能之间的关联，其预测结果往往难以直接揭示溶剂组分、分子结构特征与宏观分离性能之间的内在作用机制。例如，模型识别出的关键分子描述符可能仅反映统计相关性，而无法明确对应具体的分子间相互作用或热力

学规律，从而限制了模型在新型溶剂体系设计中的推广应用。因此，单纯的数据驱动策略往往需要与机理模型相结合，方能在复杂溶剂体系设计中发挥稳定而可靠的指导作用。

4.4 基于多尺度模拟的协同设计

为系统揭示溶剂体系在分子尺度、介观尺度以及宏观过程尺度上的作用机制，近年来逐渐形成了将多尺度分子模拟与流程模拟相结合的研究框架。该类方法通常以量子化学计算解析分子间相互作用的本质，以分子动力学模拟刻画溶质在溶剂中的溶解、扩散与聚集行为，并进一步将获得的热力学与传质参数引入流程模拟，实现从分子设计到工艺优化的跨尺度衔接。

在分子尺度层面，量子化学计算与分子动力学模拟为理解溶剂化行为提供了坚实的物理基础。例如，Wu等^[63]在锂离子电解质溶剂设计中，基于密度泛函理论(DFT)计算系统分析了 Li^+ 与溶剂分子之间的静电相互作用，并据此提出以静电势作为关键分子描述符，为后续机器学习模型提供了物理意义明确的输入

特征。Chen 等^[64]结合量子化学计算、分子动力学模拟与实验研究, 系统阐明了 DES 中氢键供体与受体摩尔比对苯酚萃取性能的影响机制。González-Barramuño 等^[65]进一步将分子动力学模拟与 COSMO-RS 模型相结合, 揭示了含氟 DES 吸收制冷剂气体过程中氟代色散作用与离子极化作用的协同机制 (图 11)。这些研究表明, 多尺度分子模拟能够从电子结构和分子运动两个层面揭示溶剂组成对分离性能的影响规律, 为溶剂结构优化提供理论依据。

在此基础上, Yao 等^[66]围绕氢键受体与供体的作用位点提出了一种新的多尺度模拟分析策略 (图 12)。研究首先通过量子化学计算定量分析不同作用位点的结合能、电荷转移及弱相互作用特征, 随后利用分子动力学模拟揭示氢键受体结构对苯酚萃取行为的调控作用, 实现了微观作用机制与宏观分离性能的相互印证。该研究表明, 多尺度模拟不仅能够解释实验现象, 还能够建立分子结构与分离性能之间的内在联系。

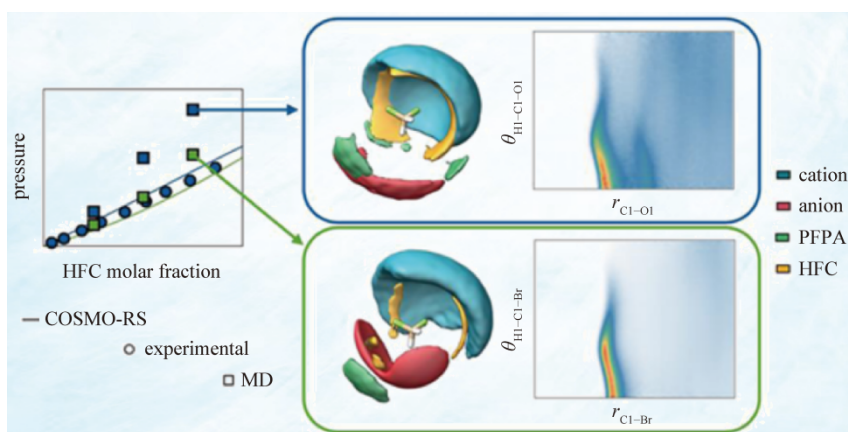


图 11 氟化低共熔溶剂 (FESs) 与氢氟烃 (HFC) 制冷剂气体的相互作用示意图。HFC 摩尔分数随体系压力的变化关系(a); 基于溶解度对应构象得到的体系内关键接触对 $\theta_{\text{H1-C1-O1}}$ 与 $r_{\text{C1-O1}}$ (b)、 $\theta_{\text{H1-C1-Br}}$ 与 $r_{\text{C1-Br}}$ (c) 的二维密度分布图^[65]

Figure 11 Schematic diagram illustrating the interaction between fluorinated eutectic solvents (FESs) and HFC refrigerant gases. (a) Variation of the HFC molar fraction as a function of system pressure; (b) and (c) show the two-dimensional density distribution plots of the key intermolecular contact parameters $\theta_{\text{H1-C1-O1}}$ vs $r_{\text{C1-O1}}$ and $\theta_{\text{H1-C1-Br}}$ vs $r_{\text{C1-Br}}$, respectively, derived from conformations corresponding to solubility data^[65]

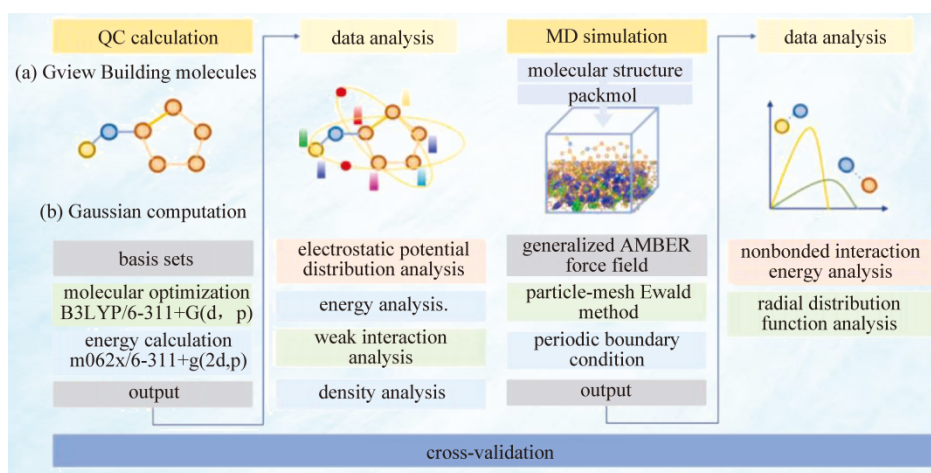


图 12 基于量子化学计算与分子动力学模拟研究深共晶溶剂 (DES) 微观机制的总体流程示意图^[66]

Figure 12 Multiscale computational workflow combining quantum chemistry (QC) calculations and molecular dynamics (MD) simulations for investigating the microscopic mechanisms of deep eutectic solvents (DES) formed with natural compounds, followed by cross-validation^[66]

在工艺与系统尺度上,过程模拟、技术经济分析以及生命周期评估则构成评价溶剂体系工业可行性的关键工具。Wang等^[67]针对环己烯水合反应,构建了一个覆盖分子尺度(基团贡献法筛选)、反应器尺度(实验验证)及过程尺度(总年成本与CO₂排放评估)的多尺度研究框架,最终筛选出兼具经济性与环境友好性的苯乙酮溶剂。Ikegwu等^[68]在塑料薄膜的靶向回收与沉淀工艺评估中,建立了一个整合分子尺度模型、工艺建模、技术经济分析与生命周期分析的快速计算平台,用于工艺路径与操作条件的系统优化。Guo等^[69]在离子液体-甲醇体系回收氢气的研究中,通过Aspen Plus严格模拟与全面工艺评估,明确了萃取精馏工艺相较于吸收工艺在能效与经济性方面的显著优势。

近年来,计算机辅助分子与工艺设计(computer-aided molecular and process design, CAMPD)逐渐成为多尺度溶剂设计的重要发展方向。Iftakher等^[50]提出分层CAMPD工作流程,将分子模拟筛选、机器学习性质预测及过程优化相结合,实现了共沸制冷剂分离过程中溶剂与工艺的一体化设计。类似地,Bosetti等^[61]在抗溶剂结晶体系中,通过机器学习辅助的CAMPD方法,实现了溶剂-反溶剂组合与工艺操作条件的协同优化。Rodriguez-Reartes等^[70]采用多尺度建模策略研究磷基离子液体对CO₂的捕集行为,结合量子化学计算中的DFT和溶剂化模型COSMO获取关键参数,并利用soft-SAFT状态方程预测宏观热力学性质,进而估算关键工艺指标,最终推荐出综合性能最优的溶剂体系。Xie等^[71]受量子力学(QM)与分子力学(MM)结合的方法启发,提出了ML/MM多尺度模拟

框架,展示了将机器学习势能面与分子力学相结合,以高效模拟复杂溶剂化环境中反应过程的全新路径。

多尺度模拟通过整合量子化学计算、分子动力学模拟、热力学模型及流程模拟,实现了从微观分子作用机制到宏观分离过程性能的跨尺度关联。相比传统依赖经验和试错的方法,该策略不仅能够揭示溶剂性能产生的本质原因,还能够预测其工程应用效果,已成为现代溶剂设计的重要发展方向。然而,CAMPD的一体化应用仍面临一定挑战。一方面,不同尺度模型之间存在参数传递和尺度衔接问题,微观层面的分子结构信息难以完全转化为可靠的宏观过程参数;另一方面,高精度量子化学计算和分子模拟计算成本较高,限制了其在大规模溶剂空间搜索中的应用。此外,实际工业过程还涉及设备尺寸、能耗、经济性及长期运行稳定性等多重约束,现有CAMPD方法仍需进一步提高模型预测精度和工程适用性。尽管现有研究主要集中于离子液体和DES等新型溶剂体系,但其建立的多尺度设计理念和研究框架同样适用于复合有机溶剂体系,为复合溶剂的理性设计与工艺优化提供了重要参考。

对比现有溶剂设计方法的特点和适用范围等(表2),综合来看,极性参数法具有快速筛选优势,适用于溶剂设计初期的性质调控;COSMO-RS能够实现高通量热力学预测,是当前溶剂筛选的重要工具;机器学习进一步提升了复杂体系的预测效率;多尺度模拟则侧重于揭示分子机制并实现过程层面的综合优化。未来复合溶剂设计将更加倾向于多种方法的融合,以发挥不同策略的互补优势。

表2 复合溶剂设计方法的特点、适用范围及局限性比较

Table 2 Comparison of characteristics, applicability, and limitations of composite solvent design methods

设计方法	设计依据	主要特点	适用范围	局限性
极性参数	溶剂极性、介电常数、MPI等经验或电子结构参数	方法简单、计算成本低,可快速调控溶剂性质	溶剂初筛、配比优化及构效关系分析	难以描述复杂分子间协同作用,预测精度有限
第一性原理	分子表面电荷密度与统计热力学理论	无须大量实验数据,可实现高通量筛选和热力学性质预测	新型溶剂筛选、溶解度预测、相平衡计算	对强缔合、复杂相行为体系及传递性质预测能力有限
机器学习	分子描述符与目标性能之间的数据映射关系	预测效率高,可结合可解释性分析	物性预测、溶剂性能优化及辅助分子设计	依赖数据质量,模型泛化能力和物理可解释性仍需提升
多尺度模拟	量子化学、分子动力学及流程模拟的跨尺度耦合	可揭示分子作用机制,实现从微观结构到宏观过程性能关联	复杂体系机理解析、溶剂-过程协同优化	计算成本较高,应用规模受限

5 结语

复合溶剂通过组分间的协同作用, 可对溶剂极性、溶解能力、选择性及传质性能等关键性质实施连续调控, 在萃取分离与吸收分离等化工过程中展现出优于单一溶剂的综合性能。系统梳理已有研究表明, 复合溶剂的性能强化并非各组分性质的简单叠加, 而是极性调节、盐析效应、结构匹配及功能互补等多种协同机制综合作用的结果。①在萃取分离中, 主溶剂与助剂经极性、溶剂化能力及分子间相互作用的互补匹配, 可在保持较高萃余油收率的同时提高芳烃等目标组分的分配系数与选择性, 其中DMF等极性溶剂表现出良好的普适性; 无机盐的引入通过盐析效应抑制非芳烃组分在溶剂相中的溶解、促进目标组分向萃取相富集, 并与环丁砜等具有结构匹配性的溶剂协同, 实现了均三甲苯等高相似度体系的高选择性分离。②在吸收分离中, 胺类组分在反应活性、碱性与化学稳定性上的功能互补, 使复合吸收剂能够在维持较高吸收容量的同时显著降低再生能耗, 环状胺、多胺组分的引入及其与有机溶剂、离子液体的复配进一步提升了吸收速率、循环负荷与循环稳定性; 以环丁砜、碳酸丙烯酯等有机溶剂部分替代水构建的非水或低水体系, 则通过抑制水分蒸发和改善溶剂微观结构, 在CO₂捕集、SO₂脱除及VOCs吸收等过程中实现了吸收性能、再生能耗与运行稳定性的协同优化。③在溶剂设计方面, 复合溶剂的开发已由经验筛选逐步演进为极性参数、第一性原理计算、机器学习与多尺度模拟相结合的理论与数据驱动方法, 可在分子、介观与工艺等尺度上实现候选溶剂的高通量筛选、性能预测与机理解析。总体而言, 复合溶剂凭借组分间协同效应, 已在芳烃抽提、酸性气体脱除及有机气体

吸收等领域显现出广阔的应用前景, 其设计理念正由经验导向向理性设计转变, 为高效分离溶剂的开发提供了新的技术路径。

然而, 复合溶剂领域仍存在若干亟待解决的问题。①组分间协同作用机制的认识仍不系统, 溶剂组分选择与配比规律缺乏普适性, 可支撑机理分析与模型构建的实验数据积累亦相对有限; ②面向工业应用, 复合溶剂在长期运行条件下的稳定性、循环使用性能、组分损失及经济性等关键指标尚未得到充分评估; ③现有研究多集中于实验室尺度的性能评价, 对溶剂结构演变、杂质累积、再生性能衰减及全生命周期成本的系统分析仍显不足, 制约了复合溶剂从实验室研究向工程化应用的转化。

未来复合溶剂研究可围绕以下方向重点展开: ①通用协同机制解析。融合量子化学计算、分子模拟与实验表征等手段, 系统揭示不同组分间氢键、静电作用、色散作用等分子间相互作用对溶解选择性和传质行为的影响规律, 建立组分结构—相互作用—宏观性能间的普适构效关系, 为复合溶剂理性设计提供理论依据。②高通量智能筛选平台构建。整合数据库建设、COSMO-RS等热力学模型与机器学习算法, 发展兼顾热力学性能、传递性质、环境影响及经济性的智能化筛选平台, 实现复合溶剂组成、配比及操作条件的协同优化。③绿色复合溶剂工业化应用研究。加强复合溶剂在实际工况下的长期运行评价, 系统考察循环稳定性、再生能耗、组分挥发损失、设备适应性及生产成本等因素, 并结合中试及工业数据验证, 推动复合溶剂由实验室研究向规模化应用转化。可以预期, 随着多学科交叉融合的深入, 复合溶剂有望成为化工分离过程绿色化、高效化与低碳化发展的重要技术支撑。

参考文献

- [1] Wypych G. Handbook of Solvents[M]. Toronto: ChemTec Pub.2001.
- [2] 方静, 轩碧涵, 李晓春, 等. 萃取精馏复合溶剂的复配选择[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4186-4200.
Fang J, Xuan B H, Li X C, et al. Combination of mixed solvent in extractive distillation[J]. CIESC Journal, 2017, 68(11): 4186-4200.
- [3] 李春利, 孙晶晶, 吕建华, 等. 复合溶剂间歇萃取精馏乙醇-水的研究[J]. 化学工程, 2011, 39(10): 29-33.
Li C L, Sun J J, Lyu J H, et al. Study on mixed solvent for separating ethanol and water by using batch extractive distillation[J]. Chemical

- Engineering (China), 2011, 39(10): 29-33.
- [4] 万洪维, 张力, 原雯, 等. 催化裂化柴油萃取分离芳烃组分的研究进展[J]. 炼油与化工, 2025, 36(2): 1-7.
Wan H W, Zhang L, Yuan W, et al. Research progress on the extraction and separation of aromatic components from catalytic cracking diesel using a single solvent[J]. Refining and Chemical Industry, 2025, 36(2): 1-7.
- [5] 史云鹤, 李长明, 周金波, 等. 离心萃取法优选直馏石脑油脱芳烃萃取剂[J]. 应用化工, 2015, 44(5): 899-902.
Shi Y H, Li C M, Zhou J B, et al. Dearomatization effect study of composite extractant NMP-DMF to straight-run naphtha[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(5): 899-902.
- [6] 李晶晶, 杨柳, 唐晓东, 等. 脱芳复合萃取剂的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2915-2921.
Li J J, Yang L, Tang X D, et al. Research development of composite extractants in removal of aromatics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2915-2921.
- [7] Mahmoudi J, Lotfollahi M N. Extraction of benzene from a narrow cut of naphtha via liquid-liquid extraction using pure-sulfolane and 2-propanol-sulfolane-mixed solvents[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(1): 214-217.
- [8] Lababidi H M S, Ali S H, Fahim M A. Optimization of aromatics extraction of naphtha reformat by propylene carbonate/diethylene glycol mixed solvent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(14): 5086-5097.
- [9] Radwan G M, Al-Muhtaseb S A, Fahim M A. Liquid-liquid equilibria for the extraction of aromatics from naphtha reformat by dimethylformamide/ethylene glycol mixed solvent[J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 129(1-2): 175-186.
- [10] 薛凤凤, 李冬, 张琳娜, 等. 煤基石脑油萃取脱芳复合萃取剂[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2897-2902.
Xue F F, Li D, Zhang L N, et al. Composite extractant of liquid-liquid extraction aromatics for the coal-derived naphtha[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(8): 2897-2902.
- [11] Yang X G, Song Q L, Dong H X, et al. Liquid - liquid equilibria of benzene +*n*-heptane +*N*, *N*-dimethylformamide and benzene +*n*-heptane +*N*, *N*-dimethylformamide + ammonium thiocyanate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(1): 22-27.
- [12] 杭钱程, 胡松, 孙宇航, 等. 酰胺复配萃取剂促进链/环烷烃分离的性能研究[J]. 化工学报, 2024, 75(12): 4596-4605.
Hang Q C, Hu S, Sun Y H, et al. Performance of amide compound extractant to promote the separation of chain/cycloalkanes[J]. CIESC Journal, 2024, 75(12): 4596-4605.
- [13] 杜跃展. 复配溶剂萃取分离正庚烷-噻吩体系的研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2021.
Du Y Z. Study on extraction and separation of *n*-heptane-thiophene system with compound solvent[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2021.
- [14] 疏其朋, 李佳书, 李进龙. 石脑油液液萃取脱环烷烃和芳烃溶剂的筛选[J]. 石油化工, 2019, 48(4): 362-366.
Shu Q P, Li J S, Li J L. Selection of solvent for removing cycloalkane and aromatic hydrocarbon from naphtha by liquid-liquid extraction [J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(4): 362-366.
- [15] 董红星, 杨晓光, 姚春艳, 等. 糠醛加盐复合萃取剂萃取精馏分离苯和正庚烷[J]. 石油化工, 2008, 37(4): 356-358.
Dong H X, Yang X G, Yao C Y, et al. Separation of benzene and *n*-heptane by extractive distillation with furfural and salt[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(4): 356-358.
- [16] 董红星, 王晓宇, 杨晓光. 加盐萃取-精馏耦合分离苯-环己烷共沸物[J]. 化学工程, 2009, 37(4): 1-3, 48.
Dong H X, Wang X Y, Yang X G. Separation of benzene-cyclohexane azeotrope by combined process of extraction with salt and distillation [J]. Chemical Engineering, 2009, 37(4): 1-3, 48.
- [17] 董红星, 张进, 刘文信, 等. *N*, *N*-二甲基乙酰胺+硫氰酸钾复合溶剂萃取分离苯-环己烷的选择性[J]. 石油化工, 2010, 39(7): 762-765.
Dong H X, Zhang J, Liu W X, et al. Selectivity of extraction separation of benzene-cyclohexane with dimethylacetamide+potassium thiocyanate composite solvent[J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(7): 762-765.
- [18] 杨玉敏, 崔蕊, 臧红霞, 等. 加盐萃取精馏法分离间二甲苯-对二甲苯的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(19): 38-39, 43.
Yang Y M, Cui R, Zang H X, et al. Study on extractive distillation for separating of *m*-xylene and *p*-xylene[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(19): 38-39, 43.
- [19] 任海伦, 王启超, 房峰, 等. 复合萃取剂加盐萃取精馏分离高纯均三甲苯工艺研究[J]. 石油化工技术与经济, 2023, 39(6): 23-28.
Ren H L, Wang Q C, Fang F, et al. Separation of high purity mesitylene by extractive distillation with compound extractant added salt[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2023, 39(6): 23-28.
- [20] 任海伦, 王启超, 李伟宏. 复合溶剂液-液相萃取分离煤焦油中酚类物质工艺研究[J]. 当代化工研究, 2022(17): 1-5.

- Ren H L, Wang Q C, Li W H. Study of phenolic compounds from coal tar *via* LLE separation using compound solvent[J]. Modern Chemical Research, 2022(17): 1-5.
- [21] 刘大李, 王聪, 刘新伟, 等. 用于二氧化碳捕集的化学吸收剂研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(1): 94-104, 112.
- Liu D L, Wang C, Liu X W, et al. Research advances in chemical absorbents for carbon dioxide capture[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(1): 94-104, 112.
- [22] Zhao B, Liu F Z, Cui Z, et al. Enhancing the energetic efficiency of MDEA/PZ-based CO₂ capture technology for a 650MW power plant: Process improvement[J]. Applied Energy, 2017, 185: 362-375.
- [23] Zhang R, Zhang X W, Yang Q, et al. Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC)[J]. Applied Energy, 2017, 205: 1002-1011.
- [24] 王中红, 陆诗建. DETA-MDEA 复合溶液吸收与解吸 CO₂ 实验研究[J]. 当代化工, 2019, 48(5): 1004-1008, 1012.
- Wang Z H, Lu S J. Experimental analysis on absorption and desorption of CO₂ by DETA-MDEA complex solution[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(5): 1004-1008, 1012.
- [25] 孙路长, 连少翰, 王凯亮, 等. TETA/AMP 复合水基 CO₂ 吸收液研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 58-63.
- Sun L C, Lian S H, Wang K L, et al. Research on aqueous TETA/AMP solution for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 58-63.
- [26] Ai S W, Dang B W, Lv B H, et al. Absorption characteristics and kinetics of CO₂ capture into *N*-methyldiethanolamine aqueous solution catalyzed by the immobilized carbonic anhydrase[J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2019, 37(5): 331-340.
- [27] 王凯旋, 李涛, 李玉, 等. 超强碱离子液体-有机胺-水复配溶剂高效 CO₂ 捕集[J]. 过程工程学报, 2023, 23(5): 781-789.
- Wang K X, Li T, Li Y, et al. Efficiently CO₂ capture by superbase ionic liquid-amine-water blending solvents[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(5): 781-789.
- [28] Wang L D, Zhang Y F, Wang R J, et al. Advanced monoethanolamine absorption using sulfolane as a phase splitter for CO₂ capture[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(24): 14556-14563.
- [29] Wang L D, Liu S S, Wang R J, et al. Regulating phase separation behavior of a DEEA-TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO₂ capture[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12873-12881.
- [30] Nozaeim A A, Tavasoli A, Mortaheb H R, et al. CO₂ absorption/desorption in aqueous DEEA/MDEA and their hybrid solutions with sulfolane[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 76: 103219.
- [31] 魏凤玉, 董文超, 郑宇, 等. 环丁砜对 BHEP 水溶液吸收和解吸 SO₂ 的影响[J]. 过程工程学报, 2026, 26(2): 182-191.
- Wei F Y, Dong W C, Zheng Y, et al. Effect of sulfolane on the absorption and desorption of SO₂ by BHEP aqueous solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2026, 26(2): 182-191.
- [32] 郑宇, 董文超, 魏凤玉, 等. 非质子溶剂 PC 对 BHEP 水溶液吸收 SO₂ 的影响[J]. 化学工程, 2025, 53(8): 31-35, 57.
- Zheng Y, Dong W C, Wei F Y, et al. Influence of non-proton solvent propylene carbonate on absorption of SO₂ in BHEP aqueous solution [J]. Chemical Engineering, 2025, 53(8): 31-35, 57.
- [33] Indra S, Subramanian R, Daschakraborty S. Absorption of volatile organic compounds toluene and acetaldehyde in choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(20): 3705-3716.
- [34] Lei Z G, Dai C N, Chen B H. Gas solubility in ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 1289-1326.
- [35] Wang Y L, Bi R S, Ge J J, et al. VOCs absorption using ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363: 132265.
- [36] Camper D, Bara J E, Gin D L, et al. Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(21): 8496-8498.
- [37] Biard P F. Volatile organic compounds absorption in non-aqueous solvents: A critical review based on hydrodynamics and mass transfer considerations[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 512: 162413.
- [38] Chen C C, Huang Y H, Hung S M, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as attractive media for low-concentration hydrophobic VOC capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130420.
- [39] Barwick V J. Strategies for solvent selection: A literature review[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1997, 16(6): 293-309.
- [40] Liu Z Y, Lu T, Chen Q X. Intermolecular interaction characteristics of the all-carboatomic ring, cyclo[18] carbon: Focusing on molecular adsorption and stacking[J]. Carbon, 2021, 171: 514-523.
- [41] Grensemann H, Gmehling J. Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group

- contribution methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(5): 1610-1624.
- [42] Bell I H, Mickoleit E, Hsieh C M, et al. A benchmark open-source implementation of COSMO-SAC[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2020, 16(4): 2635-2646.
- [43] Lin S T, Sandler S I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(5): 899-913.
- [44] Lin S T, Sandler S I. Infinite dilution activity coefficients from *ab initio* solvation calculations[J]. AIChE Journal, 1999, 45(12): 2606-2618.
- [45] Mullins E, Oldland R, Liu Y A, et al. Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(12): 4389-4415.
- [46] Gerber R P, de P Soares R. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(16): 7488-7496.
- [47] Mohan M, Simmons B A, Sale K L, et al. Multiscale molecular simulations for the solvation of lignin in ionic liquids[J]. Scientific Reports, 2023, 13: 271.
- [48] Fattahi N, Shiri F, Zohrabi P, et al. Using COSMO-RS in the designing and screening of different eutectic solvents for the extraction of carbaryl[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 370: 133278.
- [49] Tuppurainen V, Fleitmann L, Kangas J, et al. Conceptual design of furfural extraction, oxidative upgrading and product recovery: COSMO-RS-based process-level solvent screening[J]. Computers & Chemical Engineering, 2024, 191: 108835.
- [50] Iftakher A, Monjur M S, Leonard T, et al. Multiscale high-throughput screening of ionic liquid solvents for mixed-refrigerant separation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2025, 199: 109138.
- [51] Gao M D, Wang Y N, Xu Y, et al. Molecular design of deep eutectic solvents for highly selective separation and purification of succinic acid[J]. AIChE Journal, 2025, 71(11): e70033.
- [52] Klamt A, Eckert F, Arlt W. COSMO-RS: An alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010, 1: 101-122.
- [53] Makarov D M, Fadeeva Y A, Golubev V A, et al. Designing deep eutectic solvents for efficient CO₂ capture: A data-driven screening approach[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124614.
- [54] Wu T, Shi C X, Lin J M, et al. Multiscale exploration of informative latent features for accurate deep eutectic solvents viscosity prediction [J]. AIChE Journal, 2025, 71(10): e18924.
- [55] Chen Y Q, Ma S L, Lei Y, et al. Ionic liquid binary mixtures: Machine learning-assisted modeling, solvent tailoring, process design, and optimization[J]. AIChE Journal, 2024, 70(5): e18392.
- [56] Liu X M, Chen J H, Qiu Y X, et al. Machine learning boosted eutectic solvent design for CO₂ capture with experimental validation[J]. AIChE Journal, 2025, 71(2): e18631.
- [57] Al-Akayleh F, Ali Agha A S A, Olaimat A R, et al. Rationalizing polysaccharide extraction with deep eutectic solvents: From supramolecular architecture to emerging AI-guided solvent design[J]. Polysaccharides, 2025, 6(3): 82.
- [58] Hu D K, University X, Cao D Z, et al. Quantum chemistry-guided machine learning for accelerated design of CO₂-solubilizing deep eutectic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(25): 9705-9718.
- [59] Abbas U L, Zhang Y X, Tapia J, et al. Machine-learning-assisted design of deep eutectic solvents based on uncovered hydrogen bond patterns[J]. Engineering, 2024, 39: 74-83.
- [60] Wang Z H, Zhou T, Sundmacher K. Data-driven integrated design of solvents and extractive distillation processes[J]. AIChE Journal, 2023, 69(12): e18236.
- [61] Bosetti L, Winter B, Lindfeld J, et al. Integrated design of solvent-antisolvent mixtures and crystallization processes powered by machine learning[J]. Computers & Chemical Engineering, 2025, 202: 109272.
- [62] Qin S Y, Omolabake S, Diaby A, et al. Identifying green solvent mixtures for bioproduct separation using Bayesian experimental design[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(52): 18634-18647.
- [63] Wu Y Z, Hu Q, Liang H M, et al. Electrostatic potential as solvent descriptor to enable rational electrolyte design for lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(22): 2300259.
- [64] Chen Q Y, Yao C F, Zhu S Q, et al. Multiscale investigation of hydrogen bond acceptor/donor ratio effects on phenol extraction by deep eutectic solvents[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1347: 143343.

- [65] González-Barramuño B, de Concepción U, Cea-Klapp E, et al. Unveiling molecular features controlling the solubility of hydrofluorocarbons in fluorine-based eutectic solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(46): 22400-22412.
- [66] Yao C F, Li X Y, Chen Q Y, et al. Investigating the microscopic mechanisms of deep eutectic solvents formed with natural compounds: Multiscale simulation and cross-validation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 441: 140988.
- [67] Wang X D, Zhao Y Q, Han L M, et al. The quest for a better solvent for the direct hydration of cyclohexene: From molecular screening to process design[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 274: 118678.
- [68] Ikegwu U M, Zhou P Z, Van Lehn R C, et al. A fast computational framework for the design of solvent-based plastic recycling processes [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2025, 199: 109148.
- [69] Guo Z Q, Lei Y, Chen Y M, et al. Industrial byproduct hydrogen recovery: Mixed solvent design, process optimization, and assessment[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(18): 17855-17865.
- [70] Rodriguez-Reartes S B, Llovel F. Characterizing the potential of phosphonium-based ionic liquids for CO₂ capture *via* multiscale modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(36): 17878-17891.
- [71] Xie Z X, University P, et al. Multiscale force field model based on a graph neural network for complex chemical systems[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2025, 21(5): 2501-2514.

Recent Progress in Composite Solvents for Chemical Separations

WANG Mingmei¹, WANG Erqiang^{2*}

1. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China

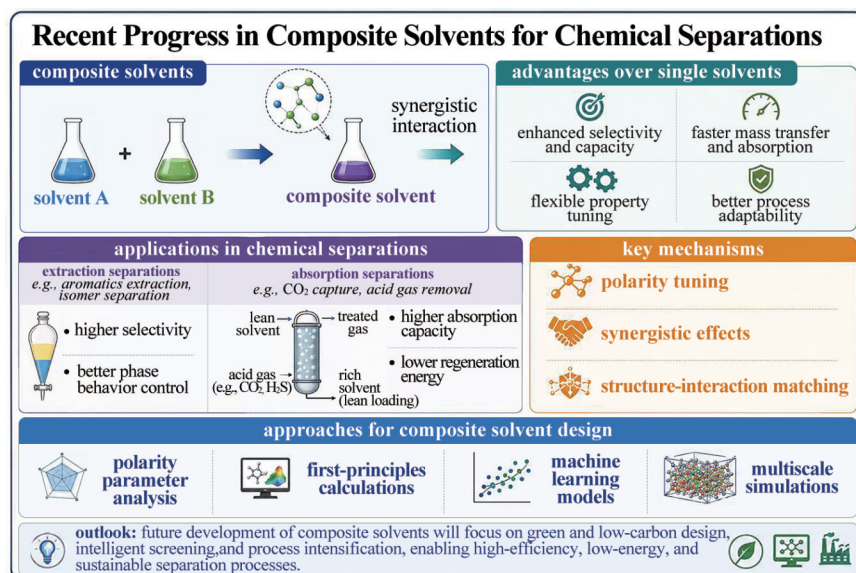
Highlights

Composite solvents enhance extraction and absorption *via* component synergy.

Polarity regulation is key to improving separation efficiency and selectivity.

Advances in AI and multiscale modeling accelerate solvent design.

Graphical Abstract



Abstract: Composite solvents, formulated by blending two or more functional components in tailored ratios, have become a central strategy in chemical separation. Blending allows intermolecular interactions, polarity, and thermodynamic equilibria to be tuned in ways that no pure solvent can match. Compared with single solvents, ionic liquids, and deep eutectic solvents—each

constrained by limited adjustable handles—the compositional space of composite solvents is far richer and is directly accessible to engineering. This review summarizes recent progress on extraction and absorption separations, the design methodology that links molecular descriptors to bulk performance, and the bottlenecks that prevent industrial uptake.

In extraction, sulfolane-based composite solvents remain the benchmark for aromatic/aliphatic separation; COS co-solvents markedly improve aromatic selectivity, while SED-based systems replace sulfolane to ease toxicity concerns. DMF-CY11 composites give low solubility and high partition coefficients for aromatics from lube-oil raffinate. For phenol recovery from coal-tar oil, furfural-KSCN and DMF-KSCN composites achieve distribution coefficients an order of magnitude above single solvents. Hybrid systems combining an extractant, a polar diluent and an inorganic salt markedly improve separation factors and avoid emulsification, as exemplified by DBP-sulfolane-inorganic salt systems for coal-tar phenol recovery.

In absorption, MDEA-piperazine hybrid solvents combine the high capacity of MDEA with the rapid kinetics of piperazine and have been adopted in large-scale CO₂ capture; MEA-MDEA-piperazine ternary solvents extend the workable loading range. Amine mixtures of AMP with TETA or piperazine derivatives exploit steric and catalytic effects. Sulfolane-based physical-chemical hybrids, such as BHEP-sulfolane and PC-BHEP, target both CO₂ and H₂S with tailorable heat duties. For VOC and BTEX absorption, hydroxyl composite solvents substantially improve capacity and stability versus single glycol ethers.

Design methodology is shifting from empirical screening to multi-scale integration. Polarity parameters (Kamlet-Taft, Hansen, dielectric constant) provide a first-pass handle. COSMO-RS-derived σ -moment descriptors predict capacity and selectivity directly from quantum-chemically computed surface charge and identify polar and hydrogen-bonding regions as the dominant contributors. Machine-learning models trained on high-throughput COSMO-RS data accelerate the search across vast compositional spaces and have already guided the discovery of several high-performance separation solvents. Multi-scale molecular dynamics and quantum calculations finally reveal synergistic mechanisms at the molecular level and link composition to macroscopic selectivity.

Three bottlenecks remain. Synergistic mechanisms are still described qualitatively and quantitative descriptors that unambiguously define a composite are missing. Data-driven screening depends on scarce, high-quality experimental data. Green and sustainable assessments (toxicity, biodegradability, energy intensity) are rarely integrated into the design loop. Future work should couple high-throughput experiments, machine learning, multi-scale simulation and life-cycle assessment within closed platforms, expand compositional libraries toward IL-DES hybrids and bio-derived components, share open benchmark datasets, and embed process-intensification criteria into solvent selection, so as to enable the rational design of next-generation composite solvents for green, low-carbon separation processes.

Keywords: composite solvents; chemical separation; extraction; absorption; solvent design