

# 离子液体萃取精馏苯和乙醇共沸体系的模拟

李文秀, 李鑫慧, 曹颖, 张弢\*

(沈阳化工大学辽宁省化工分离技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**采用 COSMO-RS 中的 COSMOtherm 软件, 选定三丁甲基醋酸铵 ( $[N_{1,4,4,4}][OAc]$ ) 作为萃取精馏分离苯和乙醇共沸体系的萃取剂。采用 Aspen Plus 流程模拟软件, 对苯和乙醇体系的萃取精馏过程进行了模拟。考察了溶剂比、全塔理论板数、回流比、原料进料位置等因素对分离效果的影响, 通过灵敏度分析, 得到了萃取精馏分离乙醇和苯体系的最佳工艺优化条件。在此条件下, 产品苯的摩尔分数为 99.99%, 乙醇的摩尔分数为 99.98%。说明以  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  为萃取剂萃取分离乙醇和苯的共沸物具有很好的效果。

**关键词:** COSMO-RS; Aspen Plus; 萃取精馏; 苯; 乙醇

**中图分类号:** TQ028

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)12-0227-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.048

## Simulation of extractive distillation separation of ethanol and benzene azeotrope system by ionic liquid

LI Wen-xiu, LI Xin-hui, CAO Ying, ZHANG Tao\*

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Chemical Separation Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Through COSMOtherm software in COSMO-RS, ionic liquid tri-butyl-methyl-ammonium acetate ( $[N_{1,4,4,4}][OAc]$ ) is selected as the extraction agent to separate the ethanol and benzene azeotrope system. Aspen Plus process simulation software is used to simulate the extractive distillation separation process of benzene and ethanol azeotrope. The effects of the solvent ratio, theoretical plate number in whole tower, reflux ratio, feed position of raw materials and other factors on the separation effect are investigated. The optimum operation parameters for the separation of benzene and ethanol azeotrope are obtained through sensitivity analysis. Under optimal conditions, the mole purity of benzene and ethanol reaches 99.99% and 99.98%, respectively, illustrating that using  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  as the extraction solvent has a good effect on the extractive distillation of ethanol and benzene azeotrope.

**Key words:** COSMO-RS; Aspen Plus; extractive distillation; benzene; ethanol

苯、乙醇是广泛使用的重要化工原料<sup>[1]</sup>。酒精厂在生产酒精时, 蒸馏发酵后的酒精糟废液中含有醇类和芳香烃, 其中包括乙醇和苯。苯-乙醇混合物是一种二元最低共沸液体混合物, 在 101.3 kPa 时共沸点温度为 68.24℃, 共沸摩尔组成中含有 44.8% 的乙醇<sup>[2]</sup>, 由于二者相对挥发度接近, 所以用普通的精馏方法难以进行分离, 路建美等<sup>[3]</sup>用渗透气化的方法分离了苯-乙醇混合物, 韩祺祺<sup>[4]</sup>用变压精馏的方法分离苯-乙醇混合物, 韩振为等<sup>[5]</sup>设计用共沸精馏的方法对苯-乙醇(环己烷)-水两体系的分离进行模拟, 共沸精馏、变压精馏<sup>[6]</sup>和加盐萃取精馏<sup>[7-8]</sup>等具有设备成本高、添加的无机盐易结晶、腐蚀设备的缺点。因此, 寻找适合的分离萃取剂成为萃取分离技术的关键。

离子液体作为新型绿色溶剂和催化剂, 在萃取反应精馏工艺中应用广泛<sup>[9-11]</sup>。离子液体是完全由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的化学物质,

具有如下优点: 蒸气压极低、高选择性和热熔性、液程宽以及对有机溶剂和无机溶剂的良好溶解性等<sup>[12]</sup>。近年来, 离子液体因越来越多地被用作共沸物系的萃取剂而受到广泛关注<sup>[13]</sup>。

本文中针对苯-乙醇体系, 采用以 COSMO-RS 模型<sup>[14-17]</sup>为基础的 COSMOtherm 软件筛选适宜的离子液体, 采用 Aspen Plus 流程模拟软件对三丁甲基醋酸铵作为苯-乙醇共沸物的萃取剂的连续萃取精馏过程进行了模拟, 进一步考察了离子液体用于苯-乙醇体系的精馏过程操作的可行性, 确定最佳工艺操作参数, 为精馏分离过程的工艺设计提供了理论依据。

## 1 离子液体萃取剂的筛选

### 1.1 计算方法

COSMO-RS (condetor-like screening model for real solvents) 真实体系的类导体屏蔽模型是由

收稿日期: 2019-04-03; 修回日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576116)

作者简介: 李文秀(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工分离技术; 张弢(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工分离技术, 通讯联系人, taozhang151@126.com。

Klame 等<sup>[14-16]</sup>在量子化学基础上提出的对真实溶液的流体平衡的模型。杨小倩等<sup>[18]</sup>用 COSMO-RS 方法自带的 COSMOtherm 软件预测了离子液体对乙醇-水气液相平衡的影响,并将预测结果与实验结果进行对比,二者一致。李骏等<sup>[19]</sup>通过与实验数据进行对比,进而验证了 COSMO-RS 预测离子液体分离能力的准确性。

本文中采用以 COSMO-RS 方法的 COSMOtherm 应用软件对选出的离子液体进行预测。根据无限稀释溶液的相关定义<sup>[20]</sup>,使用 COSMOtherm 计算一种物质在另一种物质中的无限稀释活度系数  $\gamma_i^\infty$ ,进而确定两者的溶解性和选择性等。无限稀释溶液中,组分  $i$  相对于组分  $j$  的相对挥发度  $\alpha_{ij}^\infty$ :

$$\alpha_{ij}^\infty = (\gamma_i^\infty p_i^s) / (\gamma_j^\infty p_j^s) \quad (1)$$

式中,  $\gamma_i^\infty$  为无限稀释溶液中组分  $i$  的活度系数;  $p_i^s$  为组分  $i$  的饱和蒸气压。

无限稀释溶液中,组分  $i$  相对于组分  $j$  的选择性:

$$S_{ij}^\infty = \gamma_i^\infty / \gamma_j^\infty \quad (2)$$

选择性高且具有一定溶解能力的离子液体被选择作为萃取剂。

## 1.2 萃取剂的选择

借助 COSMOtherm 软件进行预测,预测中使用的离子液体由 13 种不同的阳离子和 18 种不同的阴离子组成,自由组合成 234 种离子液体,其中筛选出 8 种具有代表性的离子液体,离子的名称与筛选结果如表 1 所示。其中阳离子包括咪唑类、季铵类、季磷类 3 种类型。

表 1 离子液体筛选结果

阳离子	阴离子	$C_1$	$C_2$	$S_{12}$
1-乙基-3-甲基咪唑	[OAc]	0.13	27.34	210.62
1-丁基-3-甲基咪唑	[OAc]	0.24	33.60	141.26
三丁基乙基磷	[OAc]	1.09	204.94	188.80
三丁基甲基磷	[OAc]	0.98	231.02	235.31
三丁基甲基铵	[OAc]	0.96	286.92	298.00
三丁基甲基铵	PF <sub>6</sub>	0.71	0.22	0.31
三丁基甲基铵	BF <sub>4</sub>	0.77	0.42	0.54
三丁基甲基铵	NO <sub>3</sub>	0.87	4.06	4.69

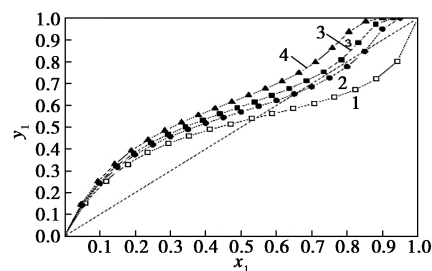
注:  $C_1$  为离子液体在苯中的溶解度;  $C_2$  为离子液体在乙醇中的溶解度;  $S_{12}$  为离子液体在苯-乙醇体系中的选择性。

通过表 1 筛选结果可知,当阴离子相同时,离子液体在苯和乙醇中的溶解度会随着阳离子碳链的增加而升高,而离子液体在体系中的选择性会随着阳离子碳链的增加而降低。当阳离子相同时,醋酸根

离子在苯和乙醇中的溶解度会高于其他阴离子的溶解度,选择性也高于其他阴离子的选择性,说明阴离子在离子液体筛选中取决定性作用。综合溶解度和选择性 2 方面考虑,选定三丁基甲基醋酸铵(缩写为 [N<sub>1,4,4,4</sub>][OAc]) 作为本文中苯-乙醇共沸体系的萃取剂。

## 1.3 相平衡计算

利用 COSMO-RS 预测在 [N<sub>1,4,4,4</sub>][OAc] 不同浓度对苯-乙醇共沸体系的相平衡的影响,如图 1。随着 [N<sub>1,4,4,4</sub>][OAc] 浓度增加,苯-乙醇的共沸曲线逐渐上移,远离对角线,使苯和乙醇相对挥发度加大。当 [N<sub>1,4,4,4</sub>][OAc] 浓度大于 0.07 时,苯-乙醇共沸现象消失,使苯-乙醇共沸体系可以采用精馏方式分离。因此,综合考虑,本文中最终选定 [N<sub>1,4,4,4</sub>][OAc] 作为萃取剂,可有效分离苯-乙醇的共沸物。



1—无萃取剂;2— $x_3=0.05$ ;3— $x_3=0.07$ ;4— $x_3=0.1$

图 1 苯-乙醇二元气液相平衡图

## 2 工艺流程模拟

### 2.1 Aspen Plus 简介

Aspen Plus 是一款集稳态化工模拟、优化、灵敏度分析和经济评价的大型化工过程模拟软件<sup>[21]</sup>,可应用于各种操作过程的模拟,从单个操作单元到整个工艺流程的模拟。其主要由 3 部分组成,物性数据库、单元操作模块、系统实现策略。物性数据库包含多种有机物、无机物、固体、水溶液电解质的基本物性参数,以及多种用于计算传递性质和热力学性质的模型方法。其拥有 50 多种单元操作模块,本文中利用灵敏度分析模块,可设置某一操纵变量作为灵敏度分析变量,通过改变此变量的值模拟操作结果的变化情况。系统实现策略包括数据输入、解算策略以及结果输出。

### 2.2 工艺流程设计

根据萃取精馏原理设计,采用双塔连续萃取精馏分离乙醇和苯体系,工艺流程见图 2。

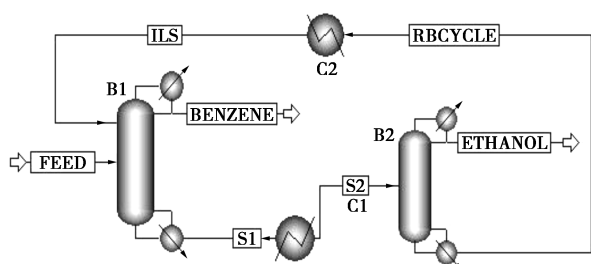


图2 乙醇和苯体系萃取精馏工艺流程

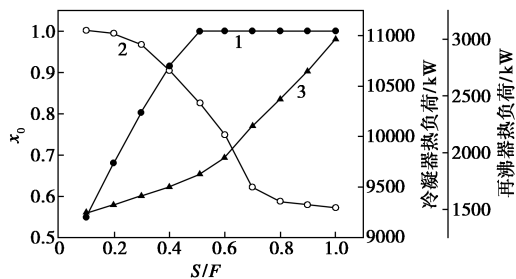
乙醇和苯的混合物从萃取精馏塔 B1 的中部进料,萃取剂  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  从塔顶第二块板进料。经过萃取精馏分离, B1 顶部得到高纯度的苯,塔底物流 S1 为  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  和乙醇的混合物,经过冷却器 C1 降温后,物流 S2 进入萃取剂回收塔 B2 进行分离, B2 顶部得到高纯度的乙醇产品,塔底得到高纯度的  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$ ,经过冷却器 C2 降温后返回 B1 循环利用。

采用 Aspen Plus 流程模拟软件对上述工艺流程进行模拟,其中相互作用参数均为 COSMOtherm 软件通过 NRTL 方程(非随机双液体模型方程)拟合所得,选择分离条件为:乙醇和苯混合物进料流量为 1 000 kmol/h,以共沸组成进料,其中乙醇摩尔分数为 44.8%,苯为 55.2%。最终得到产品苯摩尔分数 99.99%,乙醇摩尔分数 99.98%。

### 3 工艺参数优化

#### 3.1 确定溶剂比

通过利用 Aspen Plus 软件的灵敏度分析工具(sensitivity analysis),分析了溶剂比对萃取精馏塔塔顶产品苯的摩尔分数  $x_D$ 、再沸器和冷凝器热负荷的影响,见图 3。随着溶剂比  $S/F$  的增加,塔顶产品摩尔分数急剧增加,当  $S/F$  大于 0.5 之后,塔顶摩尔分数的变化趋于平缓;冷凝器的热负荷和再沸器的热负荷的变化趋势则相反,冷凝器的热负荷呈下降趋势,再沸器的热负荷则一直在增大。因此,综合考



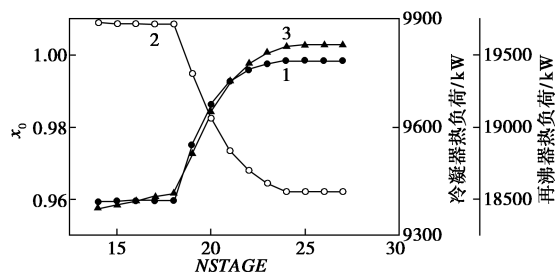
1—苯摩尔分数;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图3 溶剂比的影响

虑塔顶产品纯度要求和能耗,选定溶剂比为 0.51。

#### 3.2 确定全塔理论塔板数

利用灵敏度分析工具分析了全塔理论板数对精馏塔分离效果的影响,结果如图 4 所示。当全塔理论塔板数在 14~18 块板范围内增加时,塔顶产品摩尔分数和冷凝器热负荷变化趋于平缓,再沸器热负荷在逐渐增加,当塔板数在 18~24 块板范围内增加时,塔顶摩尔分数急剧增加,再沸器热负荷也随着塔板数的增加而增加,而冷凝器热负荷变化趋势刚好相反。当塔板数达到 24 块以后,塔顶摩尔分数、冷凝器的热负荷和再沸器的热负荷的变化趋势都趋于平缓,因此,综合考虑产品纯度和能耗,选定全塔理论塔板数为 24 块。

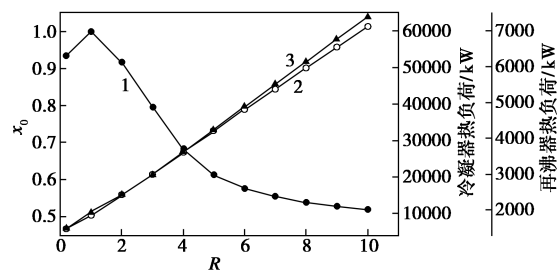


1—苯摩尔分数;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图4 全塔理论塔板数的影响

#### 3.3 确定最佳回流比

利用灵敏度分析工具分析了回流比对精馏塔分离效果的影响,结果如图 5 所示。当回流比在 0~1 变化时,塔顶产品摩尔分数、冷凝器热负荷和再沸器热负荷随着回流比增加而增加,三者变化趋势相同。当回流比大于 1 后,塔顶苯的摩尔分数呈下降趋势,而冷凝器热负荷和再沸器热负荷变化呈上升趋势,因此综合考虑产品纯度和能耗,选定回流比为 1。



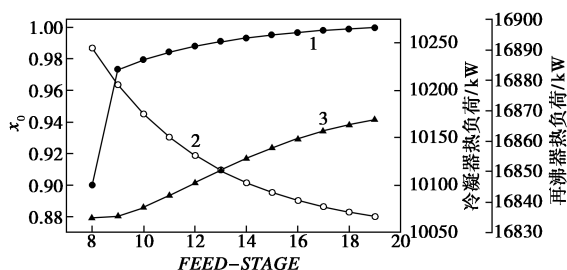
1—苯摩尔分数;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图5 回流比的影响

#### 3.4 确定原料进料位置

利用灵敏度分析工具分析了原料进料位置对精馏塔分离效果的影响,结果如图 6 所示。当进料

位置在第 8~9 块板间变化时,塔顶产品摩尔分数急剧增加,而再沸器热负荷变化不大,当进料位置在第 9 块板之后,苯摩尔分数呈增大趋势且趋于平缓,再沸器热负荷变化也呈增加趋势,而冷凝器热负荷则呈现下降趋势,因此,综合考虑产品纯度和能耗,选定原料进料位置为第 18 块板。本文中萃取剂进料位置为固定位置第 2 块板。



1—苯摩尔分数;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图 6 原料进料位置的影响

### 3.5 萃取剂回收塔工艺条件

萃取剂回收塔采用 RADFRAC 模块,利用灵敏度分析工具,同时得到最优条件:全塔理论塔板数 5 块,原料进料位置第 3 块,回流比 1。

## 4 结论

(1)采用计算机软件对苯-乙醇共沸体系进行计算,结果表明,COSMO-RS 中的 COSMOTHERM 软件可对萃取剂进行筛选;Aspen Plus 流程模拟软件可对该工艺流程进行模拟。

(2)通过采用 COSMO-RS 中的 COSMOTHERM 软件,选定 13 种阳离子和 18 种阴离子自由组合成的 234 种离子液体,对乙醇和苯共沸体系从溶解性和选择性 2 个方面筛选和预测,最终选定  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  作为分离乙醇和苯体系的萃取剂。

(3)通过利用 Aspen Plus 的 RADFRAC 模块,模拟了以  $[N_{1,4,4,4}][OAc]$  为萃取剂分离乙醇和苯体系的过程,并用灵敏度分析工具分析了不同工艺参数对分离效果的影响,获得了在设定条件下的最佳工艺操作参数为:萃取精馏塔的全塔理论塔板数为 24,原料和萃取剂进料位置分别为第 18 块和第 2 块理论板,回流比为 1,溶剂比为 0.51。萃取剂回收塔全塔理论板数为 5 块,进料位置为第 3 块理论板,回流比为 1。

## 参考文献

[1] 苏永庆,胡红艳,段爱红.苯-乙醇-水混合液的分离提纯[J].云南师范大学学报,2010,30(2):59-62.

- [2] Perry R H Perry. 化学工程手册[M].北京:化学工业出版社,1992.
- [3] 路建美,张可达.渗透汽化分离苯-乙醇混合物[J].功能高分子学报,1995,8(3):333-338.
- [4] 韩祺祺.变压精馏及萃取精馏分离乙醇-苯共沸物[J].化工设计,2017,27(2):3-6.
- [5] 韩振为,范永梅,刘彤.乙醇脱水塔内两相和三相共沸精馏[J].化学工业与工程,2015,32(4):50-55.
- [6] 李志杰.高纯乙腈精制工艺技术开发与应用[J].石油化工,2001,30(10):785-788.
- [7] Kai Z, Jon W, Paul Y, et al. Multiresidue pesticide analysis of agricultural commodities using acetonitrile salt-out extraction, dispersive solid-phase sample clean-up, and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(14):7636-7646.
- [8] 崔宝宝,李杨,冯天扬,等.加盐萃取精馏分离乙腈-水物系[J].石油化工,2007,36(12):1229-1233.
- [9] Zhang L Z, Han J Z, Deng D S. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of water and 2-propanol[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 255(2):179-185.
- [10] 张进,朴香兰,朱慎林.离子液体在化工分离过程中的应用进展[J].化学试剂,2007,29(5):269-272.
- [11] 张玉芬,乔聪震,张金昌,等.离子液体-环境友好的溶剂和催化剂[J].化学反应工程与工艺,2003,19(2):164-172.
- [12] Li Wenxiu, Sun Dezhang, Zhang Tao, et al. Phase equilibrium study of binary and ternary mixtures of ionic liquids+acetone+methanol[J]. J Chem Eng Data, 2014, 59(12):380-388.
- [13] Li Wenxiu, Chen Xue, Yin Haiying, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for 2-butanone+ethanol system containing different ionic liquids at 101.3 kPa[J]. J Chem Eng Data, 2018, 63:3975-3981.
- [14] 牟天成, Jürgen Gmehling. 真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS)[J]. 化学进展, 2008, 20(10):1487-1494.
- [15] Klamt A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(7):2224-2235.
- [16] Klamt A, Jonas V, Burger T, et al. Refinement and parametrization of COSMO-RS[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(26):5074-5085.
- [17] 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.
- [18] 杨小倩,何昌春,彭昌军,等.基于 COSMO-RS 方法筛选易于乙腈/水分离的离子液体[J].化工进展,2011,30(S2):55-61.
- [19] 李骏,何文军,杨为民,等.基于 COSMO-RS 的分离甲醇-碳酸二甲酯的离子液体溶剂筛选[J].石油化工,2016,45(12):1499-1505.
- [20] Gutiérrez J P, Meindersma G W, De H A B. Cosmo-rs-based ionic-liquid selection for extractive distillation processes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(35):11518-11529.
- [21] 韩东敏,陈艳红.连续萃取精馏分离环己烷-苯共沸物的模拟[J].山东化工,2016,45(22):102-104. ■