

# 离子液体萃取剂辅助分离 甲醇-乙腈共沸物的研究

韩英娜,董雅叻,李文秀,李丽,张骏\*

(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:**为实现甲醇-乙腈共沸体系的高效分离,以离子液体1-己基-3-甲基-咪唑双[(三氟甲基)磺酰基]亚胺盐([HMIM][NTF<sub>2</sub>])为萃取剂,探究甲醇-乙腈-[HMIM][NTF<sub>2</sub>]三元物系在101.325 kPa下的等压气液相平衡(VLE)行为。结果表明,当[HMIM][NTF<sub>2</sub>]的摩尔分数为0.039 5时,体系不再共沸,甲醇和乙腈得到有效分离;同时,离子液体摩尔分数的增加可提高甲醇相对于乙腈的相对挥发度。通过NRTL模型进一步验证实验结果的准确性;此外,利用过量焓、高斯和Aspen Plus对分离机理过程进行了分析。

**关键词:**气液平衡;甲醇;乙腈;离子液体;NRTL;Aspen Plus

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0109-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.021

## Ionic liquid extractant assisted separation of methanol-acetonitrile azeotrope

HAN Ying-na, DONG Ya-le, LI Wen-xiu, LI Li, ZHANG Tao\*

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

**Abstract:** In order to achieve efficient separation of methanol-acetonitrile azeotrope system, 1-hexyl-3-methylimidazole bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]([HMIM][NTF<sub>2</sub>]) ionic liquid is used as extractant. The isobaric vapor-liquid equilibrium behavior of methanol-acetonitrile-[HMIM][NTF<sub>2</sub>] ternary system at 101.325 kPa is studied. Experimental results show that azeotrope no longer appears and methanol effectively separates from acetonitrile when the molar fraction of [HMIM][NTF<sub>2</sub>] is 0.039 5. Meanwhile, the volatility of methanol relative to acetonitrile increases with the increase of ionic liquid dosage. The accuracy of the experimental results is further verified through NRTL model. In addition, excess enthalpy, Gaussian and Aspen Plus are utilized to analyze the separation mechanism.

**Key words:** vapor-liquid equilibrium; methanol; acetonitrile; ionic liquid; NRTL; Aspen Plus

甲醇为生产链霉素、维生素和激素等的必需的药物。乙腈除用于生产药品外,还广泛应用于香料、橡胶和农药工业。甲醇(MeOH)和乙腈(ACN)在医药生产设施的废物流中存在<sup>[1]</sup>。甲醇和乙腈在常压状态下共沸,离子液体(Ionic liquid, ILs)以其独特的物理化学性质在萃取精馏分离二元共沸物中表现优异<sup>[2]</sup>。因此,以离子液体作为萃取剂并通过萃取精馏方法实现甲醇-乙腈的高效分离。

近几年,国内外有少量关于使用离子液体作为萃取剂分离甲醇和乙腈共沸物的研究。Li等<sup>[3]</sup>研究了[OMIM][BF<sub>4</sub>]或[EMIM][BF<sub>4</sub>]对甲醇和乙腈体系VLE行为的影响,结果发现[OMIM][BF<sub>4</sub>]对甲醇的盐析作用强于[EMIM][BF<sub>4</sub>]。Zhu等<sup>[4]</sup>使用 $\sigma$ -profiles图得出了她的结论,甲醇与[HMIM]

[BF<sub>4</sub>]/[HMIM][OTF]之间的氢键相互作用强于乙腈与离子液体之间的氢键相互作用,用NRTL模型对[HMIM][OTF]-甲醇-乙腈的三元气液相平衡(VLE)数据进行了拟合,得出消除共沸的最小摩尔分数为0.042。Zhang等<sup>[5]</sup>基于NRTL模型,[BMIM][Br]、[BMIM][Cl]和[BMIM][OAc]消除共沸点所需的最小摩尔分数分别为0.183、0.138和0.116。([BMIM][NTF<sub>2</sub>]、[EMIM][NTF<sub>2</sub>]、[BMIM][OAc]、[BMIM][DEP]、[BMIM][Cl]、[BMIM][Br]、[OMIM][BF<sub>4</sub>]、[EMIM][BF<sub>4</sub>]、[HMIM][BF<sub>4</sub>]和[HMIM][OTF]已被用于分离甲醇-乙腈共沸物,共沸破坏的最小摩尔分数为0.042~0.183)<sup>[3-5]</sup>。用NRTL模型对[HMIM][OTF]-甲醇-乙腈的三元气液相平衡(VLE)数据进行拟合,

收稿日期:2024-04-11;修回日期:2024-11-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22278272)

作者简介:韩英娜(1996-),女,硕士生,主要研究方向为化工传质与分离,2381573793@qq.com;张骏(1975-),男,博士,副教授,研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,taozhang@126.com。

得出其消除共沸最小摩尔分数为 0.042。但是,由于离子液体的可设计性,使其结构种类繁多,其他离子液体作为萃取剂分离甲醇-乙腈共沸物体系还有待研究。

笔者选择 1-己基-3-甲基-咪唑双[(三氟甲基)磺酰基]亚胺盐离子液体,在 101.325 kPa 下,对甲醇-乙腈-[HMIM][NTF<sub>2</sub>]三元物系的等压气液相平衡进行测定。并利用 NRTL 模型对数据进行拟合,利用过量焓和 Aspen Plus 对分离机理过程进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及装置

甲醇、乙腈,均为分析纯,纯度为 99.5%,国药集团化学试剂有限公司生产;[HMIM][NTF<sub>2</sub>],质量分数为 99%,兰州雨陆精细化学有限公司生产。进行实验前,离子液体要在真空干燥箱中干燥 48 h,干燥温度为 333 K,干燥压力为 2 kPa,干燥后含水量低于 500 mg/L (Karl-Fischer 法测定)。

CE-2 型气液相平衡釜,北洋化工有限公司生产;7820 A 气相色谱仪,安捷伦生产;HS-9 顶空进样器,上海思达分析仪器有限公司生产;PR224ZH 电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司生产。

### 1.2 实验方法

用标准不确定度为 0.000 1 g 的电子天平将甲醇、乙腈、[HMIM][NTF<sub>2</sub>]按计算比例称量并混合,放入平衡釜中,由标准不确定度为 0.01 K 的温度计测量温度,当温度在 30 min 内不发生变化时认为系统达到平衡,进行气液相取样。利用连接顶空进样器的气相色谱仪对样品中甲醇、乙腈含量进行测定,由于离子液体的蒸汽压忽略不计,通过差重法计算离子液体的含量<sup>[6]</sup>。每个样品至少重复测量 3 次,三组分的摩尔分数不确定度为 0.001。

### 1.3 分析条件

气相色谱仪采用 FID 检测器,进样口及检测器温度分别为 473.15、453.15 K,柱箱温度为 315.15 K,载气流速为 20.1 cm<sup>3</sup>/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ILs 的筛选

利用 COSMOthermX19.0 软件对甲醇和乙腈的溶解度与选择性进行计算<sup>[7-9]</sup>,得出 21 种阳离子和 22 种阴离子组成的 462 种 ILs,不同离子液体的选择性如图 1 所示。从图 1 中可以看出,选择性越大,

红色越深,峰值越高,分离效果越好。

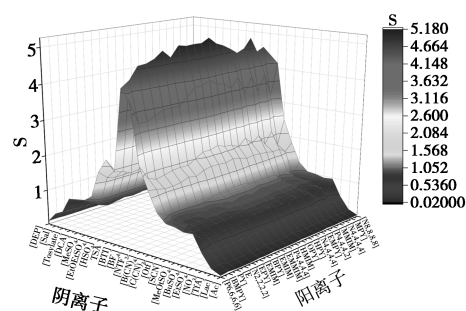


图 1 COSMOthermX 计算的选择性数据

由图 1 中可以看出,阴离子对甲醇-乙腈体系的影响更大,其中[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的效果较其他离子液体效果明显,此外,[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的效果最优。与此同时,考虑溶解度的影响,列出几种[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>代表性的离子液体的溶解度,如表 1 所示。

表 1 离子液体筛选结果

阳离子	阴离子	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	S <sub>12</sub>
1-己基-3-甲基咪唑	双((三氟甲基)磺酰基)酰亚胺	0.6451	3.3343	5.1683
1-丁基-3-甲基咪唑	双((三氟甲基)磺酰基)酰亚胺	0.6406	3.2656	5.0979
1-辛基-3-甲基吡啶	双((三氟甲基)磺酰基)酰亚胺	0.6725	3.4053	5.0634
三丁基甲基磷	双((三氟甲基)磺酰基)酰亚胺	0.8886	4.4924	5.0556

注:C<sub>1</sub>为离子液体在苯中的溶解度;C<sub>2</sub>为离子液体在乙醇中的溶解度;S<sub>12</sub>为离子液体在甲醇-乙腈体系中的选择性。

由表 1 中可以看出,[HMIM][NTF<sub>2</sub>]的选择性均高于其他离子液体,三丁基甲基磷双(三氟甲磺酰)亚胺的溶解度最高,但是稳定性不如[HMIM][NTF<sub>2</sub>],综合考虑,选择[HMIM][NTF<sub>2</sub>]离子液体作为萃取剂。

### 2.2 装置可靠性实验

为了验证装置的可靠性,在 101.325 kPa 下测量甲醇(1)-乙腈(2)的二元 VLE 数据,结果如表 2 所示,二元体系的 x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub> 图如图 2 所示,x<sub>1</sub>、y<sub>1</sub> 分别为液相和气相中甲醇的摩尔分数。

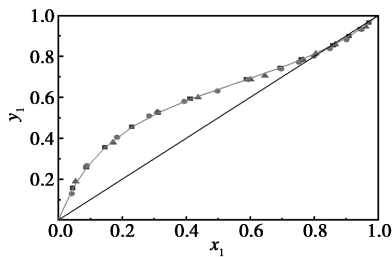
表 2 101.325 kPa 下甲醇(1)-乙腈(2)二元体系的等压 VLE 数据

T/K	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
338.00	0.972	0.964	0.980	2.229
337.90	0.946	0.934	0.979	2.136
337.60	0.910	0.898	0.991	1.994

续表

T/K	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
337.30	0.860	0.855	1.010	1.846
337.20	0.761	0.784	1.050	1.620
337.50	0.695	0.744	1.079	1.483
338.00	0.588	0.687	1.154	1.322
339.70	0.413	0.592	1.325	1.140
341.10	0.312	0.524	1.471	1.082
342.90	0.230	0.456	1.621	1.039
345.40	0.146	0.355	1.807	1.022
348.10	0.088	0.257	1.954	1.009
351.00	0.045	0.156	2.067	0.998

注:标准不确定度  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ ,  $u(P) = 0.1 \text{ kPa}$ ,  $u(x_3) = u(x_1) = u(y_1) = 0.001$ 。



■ 实验数据; ● 参考文献[3]; ▲ 参考文献[10]; — NRTL

图 2 101.325 kPa 下甲醇(1)+乙腈(2)二元体系的  $x_1$ - $y_1$  图

从图 2 中可以看出,实验数据与文献[3,10]中的数据相吻合,表明该实验装置具有良好的可靠性。使用 Wisniak 的  $L$ - $W$  方法和 vanNess 方法进行热力学一致性检验<sup>[11-14]</sup>,若  $F < 5$  且  $\Delta y < 0.01$ ,则实验具有良好的热力学一致性,热力学一致性测试结果为  $F = 2.36$ ,  $\Delta y = 0.0007$ ,符合热力学一致性,结果如表 3 所示。结果表明该实验方法和装置是可靠的,满足实验操作条件。

表 3 热力学一致性的测试结果

体系	Wisniak 点结果		Wisniak 面积结果			van Ness 结果		
	$F_k$ (平均)	结果	$L$	$W$	$F$	结果	$\Delta y$	结果
甲醇+乙腈	4.49	通过	5.04	5.37	2.36	通过	0.0007	通过

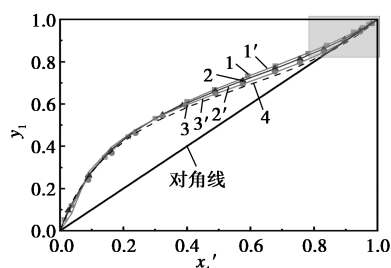
### 2.3 三元体系的 VLE 数据

实验测得 101.325 kPa 下甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)三元体系的气液平衡数据分别如表 4 和图 3 所示。其中  $x_3$  为离子液体的物质的量浓度,  $x_1'$  为液相中不含离子液体的甲醇摩尔分数,  $\alpha_{12}$  为甲醇对乙腈的相对挥发度,  $T$  为三元体系平衡后的平衡温度。

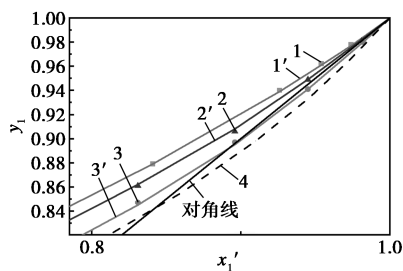
表 4 101.325 kPa 下甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)的 VLE 数据

T/K	$x_3$	$x_1$	$x_1'$	$y_1$	$\alpha_{12}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
339.90	0.048	0.925	0.974	0.978	1.181	0.969	1.459
339.80	0.050	0.907	0.954	0.962	1.209	0.977	1.435
339.65	0.049	0.880	0.926	0.940	1.249	0.989	1.406
339.55	0.049	0.799	0.841	0.879	1.372	1.023	1.323
339.60	0.050	0.743	0.782	0.840	1.465	1.049	1.271
339.95	0.050	0.645	0.679	0.780	1.678	1.116	1.181
340.35	0.049	0.562	0.592	0.732	1.882	1.189	1.123
341.05	0.050	0.463	0.488	0.669	2.127	1.277	1.072
342.05	0.050	0.381	0.401	0.612	2.355	1.364	1.039
349.65	0.051	0.286	0.301	0.532	2.637	1.471	1.008
345.45	0.050	0.205	0.215	0.445	2.919	1.601	1.000
348.05	0.051	0.135	0.142	0.346	3.195	1.697	0.980
350.15	0.051	0.088	0.092	0.258	3.419	1.790	0.976
353.25	0.050	0.014	0.015	0.053	3.770	1.943	0.980
338.45	0.037	0.945	0.981	0.981	0.989	1.004	1.793
338.35	0.036	0.910	0.945	0.949	1.074	1.016	1.669
338.20	0.036	0.862	0.896	0.906	1.131	1.030	1.606
338.05	0.038	0.800	0.831	0.861	1.254	1.060	1.490
338.05	0.037	0.728	0.756	0.814	1.408	1.102	1.379
338.25	0.037	0.652	0.677	0.768	1.578	1.152	1.288
338.65	0.037	0.555	0.576	0.711	1.811	1.234	1.204
339.35	0.036	0.471	0.489	0.662	2.044	1.317	1.142
340.65	0.037	0.371	0.386	0.594	2.335	1.426	1.089
341.65	0.037	0.311	0.323	0.549	2.550	1.512	1.062
343.55	0.038	0.226	0.235	0.465	2.827	1.638	1.046
345.90	0.037	0.154	0.160	0.381	3.225	1.802	1.019
348.90	0.036	0.087	0.090	0.262	3.573	1.959	1.014
350.20	0.037	0.025	0.026	0.096	3.939	2.142	1.022
337.05	0.020	0.963	0.982	0.980	0.868	1.044	2.109
336.85	0.020	0.927	0.945	0.941	0.921	1.050	1.999
336.65	0.019	0.878	0.896	0.897	1.022	1.065	1.826
336.35	0.018	0.815	0.831	0.847	1.121	1.096	1.710
336.40	0.010	0.741	0.756	0.796	1.256	1.130	1.574
336.65	0.020	0.664	0.677	0.752	1.445	1.181	1.430
336.95	0.020	0.565	0.576	0.693	1.662	1.264	1.334
337.65	0.020	0.480	0.490	0.649	1.922	1.353	1.238
339.05	0.019	0.387	0.395	0.594	2.248	1.457	1.147
340.45	0.021	0.317	0.323	0.542	2.479	1.536	1.104
342.25	0.020	0.233	0.238	0.461	2.744	1.658	1.085
344.55	0.020	0.160	0.163	0.367	2.976	1.763	1.075
347.35	0.020	0.087	0.089	0.239	3.211	1.892	1.082
349.43	0.021	0.037	0.037	0.120	3.493	2.088	1.107

注:标准不确定度  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ ,  $u(P) = 0.1 \text{ kPa}$ ,  $u(x_3) = u(x_1) = u(y_1) = 0.001$ 。



(a) 甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)三元体系



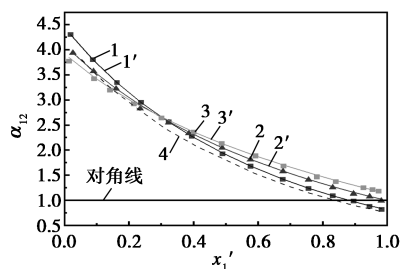
(b) 局部放大图

1—0.02 实验值;1'—0.02 计算值;2—0.037 实验值;  
2'—0.037 计算值;3—0.05 实验值;3'—0.05 计算值;  
4—二元实验值

图 3 甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)三元体系在 101.325 kPa 下的  $x_1'-y_1$  图及局部放大图

从图 3 中可以看出,随着离子液体浓度的增大,与  $x$  轴交点逐渐向上移动,当离子液体浓度达到 0.050 mol/L 时,与对角线无交点,共沸点消失,说明离子液体对甲醇-乙腈共沸物系具有明显的分离作用。

相对挥发度是 2 个组分挥发度的比值,反映萃取精馏的难易程度,甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)在 101.325 kPa 下的  $x_1'-\alpha_{12}$  图如图 4 所示。



1—0.02 实验值;1'—0.02 计算值;2—0.037 实验值;  
2'—0.037 计算值;3—0.05 实验值;3'—0.05 计算值;  
4—二元实验值

图 4 甲醇(1)+乙腈(2)+[HMIM][NTF<sub>2</sub>](3)在 101.325 kPa 下的  $x_1'-\alpha_{12}$  图

从图 4 中可以看到,当甲醇的摩尔分数大于

0.300 mol/L 时,随离子液体浓度增加,相对挥发度上移, $\alpha_{12}$  的数值全部大于 1 时,共沸被完全破坏,体系得到有效的分离。此外,用平均相对挥发度作进一步分析,其计算式为:

$$\bar{\alpha}_{12} = \int_{x_1'=0}^{x_1'=1} \alpha_{12} dx_1' \quad (1)$$

使用 ILs 时甲醇的平均相对挥发度如表 5 所示。从表 5 中可以看出,离子液体 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 摩尔分数为 0.050 时的平均相对挥发度均高于 0.020 和 0.037。因此,[HMIM][NTF<sub>2</sub>] 的分离效果与实验结果相符。

表 5 使用 ILs 时甲醇的平均相对挥发度

离子液体	离子液体摩尔分数	$\bar{\alpha}_{12}$
[HMIM][NTF <sub>2</sub> ]	0.020	2.0135
	0.037	2.1692
	0.050	2.2128

### 2.4 NRTL 模型中的相关参数

对于含 ILs 的体系,常用的模型有 NRTL、UNIFAC-Lei、UNIQUAC 等<sup>[15-16]</sup>。其中,UNIQUAC 模型中使用的 2 个参数  $r$  和  $q$  不随温度变化而变化,因此会导致拟合结果产生一定的误差。对其他含 ILs 的二元体系,UNIFAC-Lei 和 UNIQUAC 模型的平均相对偏差(ARD)均过大,而 NRTL 模型的 ARD 偏差最小<sup>[17-18]</sup>。在本实验中,VLE 数据由 NRTL 模型拟合得到二元交互作用参数,如表 6 所示。由表 6 中可以看出,各组分间的相对偏差均小于 2%,进一步说明实验与拟合数据良好的相关性。

表 6 NRTL 模型参数

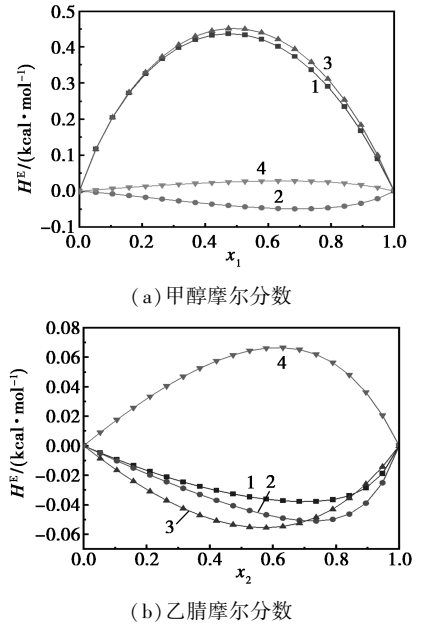
$i$	$j$	$\alpha_{ij}$	$\Delta g_{ij}' / (J \cdot mol^{-1})$	$\Delta g_{ji}' / (J \cdot mol^{-1})$	ARD / %
甲醇	乙腈	0.5709	168.40	152.77	0.37
甲醇	[HMIM][NTF <sub>2</sub> ]	0.2704	-1892.96	3952.18	1.02
乙腈	[HMIM][NTF <sub>2</sub> ]	0.1498	-3004.88	4792.74	

## 3 离子液体分离过程的机理分析

### 3.1 过量焓分析

当组分在特定的温度和压力下混合形成溶液会出现吸热和放热过程,过量焓是化学热力学中溶液的非理想行为的一种描述方法<sup>[16,19]</sup>,用 COSMOthermX19.0 软件在 298.15 K 的条件下计算甲醇和乙腈与不同摩尔分数离子液体的过量焓<sup>[7-9]</sup>,过量焓图如图 5 所示。包括静电错配(MF)、氢键(HB)和范德华力(VDW)三项。过量焓大于 0 代表吸热过程,反之则

为放热过程。



1— $H^E$ ; 2— $H^E(\text{MF})$ ; 3— $H^E(\text{HB})$ ; 4— $H^E(\text{VDW})$

图 5 全浓度下[HMIM][NTF<sub>2</sub>]和甲醇或乙腈的过量焓曲线

从图 5(a)中可以看出,甲醇和离子液体间的  $H^E$  值大于 0,此过程是吸热过程。从图 5(b)中可以看出,离子液体与乙腈之间的  $H^E$  小于 0,此过程为放热过程,说明离子液体与乙腈间更容易形成新键,离子液体更易于与乙腈结合,因此乙腈被“绑定”,使得甲醇相对于乙腈的相对挥发度增大,从而分离出甲醇。因此,[HMIM][NTF<sub>2</sub>]的分离能力与实验结果相符。

### 3.2 Gaussian 分析

以 B3LYP/6-31+G(d,p) 几何优化形式为基础进行,计算出甲醇-乙腈、甲醇-ILs、乙腈-ILs 分子间相互作用能( $\Delta E$ ):

$$\Delta E = E_{AB} - E_A + E_{BSSE} \quad (2)$$

其中; $E_{BSSE}$ 是由 S.F.Boys 和 F.Bernardi 在 Gaussian 09 软件中提供的平衡修正方法计算得到<sup>[20]</sup>。 $\Delta E$ 的计算结果如表 7 所示。

表 7 组分间的相互作用能

甲醇	甲醇(A)- 乙腈(B)	甲醇(A)- [HMIM][NTF <sub>2</sub> ]	乙腈(A)- [HMIM][NTF <sub>2</sub> ]
$E_A/\text{hartree}$	-115.765	-2329.670	-2233.730
$E_B/\text{hartree}$	-132.796	-115.765	-132.792
$E_{AB}/\text{hartree}$	-248.568	-2445.440	-2366.540
$E_{BSSE}/\text{hartree}$	$4.676 \times 10^{-4}$	$1.901 \times 10^{-3}$	$1.633 \times 10^{-3}$
$\Delta E/\text{hartree}$	$-7.054 \times 10^{-3}$	$-9.892 \times 10^{-3}$	$-1.358 \times 10^{-2}$

注:表中负号表示分子间相互吸引, $\Delta E$ 的绝对值越大表示作用力越强。

由表 7 可见,[HMIM][NTF<sub>2</sub>]与乙腈和甲醇间的  $|\Delta E|$  都大于甲醇与乙腈的  $|\Delta E|$ ,此外,[HMIM][NTF<sub>2</sub>]与乙腈间的  $|\Delta E|$  大于[HMIM][NTF<sub>2</sub>]与甲醇间的  $|\Delta E|$ ,因此分子间作用力的强度顺序是:[HMIM][NTF<sub>2</sub>]-乙腈>[HMIM][NTF<sub>2</sub>]-甲醇>乙腈-甲醇。甲醇-乙腈共沸主要是由于他们分子间强烈的吸引力,[HMIM][NTF<sub>2</sub>]的加入能够通过形成更强的分子间作用,从而破坏甲醇-乙腈间的分子相互作用,打破甲醇与乙腈间的共沸。在分离过程中甲醇成为轻组分,乙腈成为重组分。

## 4 甲醇-乙腈-离子液体的萃取精馏过程模拟

Aspen Plus 用于评估和确定过程中主要热力学参数以及参数灵敏度分析<sup>[16]</sup>。研究了使用[HMIM][NTF<sub>2</sub>]为萃取剂,由甲醇-乙腈和离子液体组成的混合溶液进入萃取精馏塔(EDC),萃取精馏塔的顶部产品为甲醇,底部产品为乙腈和离子液体的混合物,进入回收精馏塔(RDC)。EDC 在常温、常压下运行,进料流从塔中进入。回收精馏塔的顶部产物即乙腈。SRC 底部流出的[HMIM][NTF<sub>2</sub>]经过补充和加热经过换热器冷却后回到萃取精馏塔中循环使用。工艺流程如图 6 所示。探究了离子液体的进料量( $S$ )、EDC 的塔板数( $NT$ )、回流比( $RR$ )、原料进料位置对萃取精馏的影响。EDC 与 SRC 与顶流摩尔纯度 $\geq 99.9\%$ 。

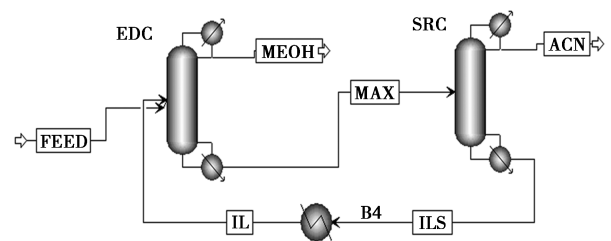


图 6 萃取精馏流程模拟示意图

离子液体的物性参数( $T_b$ 、 $T_c$ 、 $P_c$ 、 $V_c$ 、 $\omega$ 、 $\rho$ 、 $Z_c$ )由 José O.Valderrama 等<sup>[21]</sup>修订并通过密度和蒸气压检查来确保离子液体关键特性预测值的准确性的基团贡献法预测。结果如表 8 所示。

表 8 [HMIM][NTF<sub>2</sub>]的物性参数

$M$	$T_b/$ K	$T_c/$ K	$P_c/$ Pa	$V_c/$ (mL·mol <sup>-1</sup> )	$\omega$	$\rho$	$Z_c$
447.4	908.2	1292.8	$2.4 \times 10^5$	1104.4	0.3893	1.3490	0.2454

### 4.1 ILs 进料量的影响

离子液体进料量对塔顶甲醇和再沸器热负荷的

影响如图 7 所示。

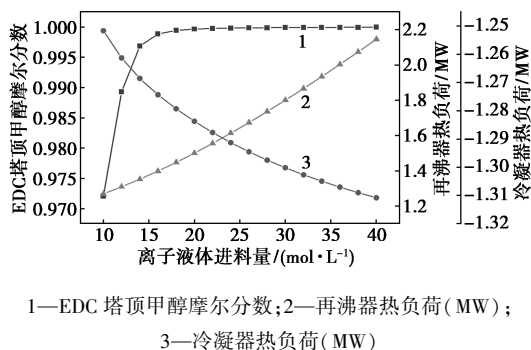


图 7 ILs 液体进料量的影响

从图 7 中可以看出,ILs 进料量小于 18 kmol/h 时,甲醇摩尔分数随离子液体进料量的增加而增大,同时,再沸器的热负荷增大,冷凝器热负荷减小;当 ILs 进料量大于 18 kmol/h,甲醇摩尔分数变化幅度不大,此时塔顶甲醇摩尔分数为 99.95%,再沸器热负荷为 1.45 MW,冷凝器热负荷为 1.28 MW,且再沸器热负荷在整个区间内一直增大,冷凝器热负荷一直降低。考虑到纯度和能耗的影响,选定离子液体进料量为 18 kmol/h。

#### 4.2 EDC 塔板数对分离的影响

塔板数对萃取精馏操作有着重大的影响,通常情况下,塔板数越多,分离效果越好,但是,不同的分离体系,塔板数增多,效果不明显,降低设备的经济性,塔板数对甲醇摩尔分数和再沸器热负荷的影响如图 8 所示。

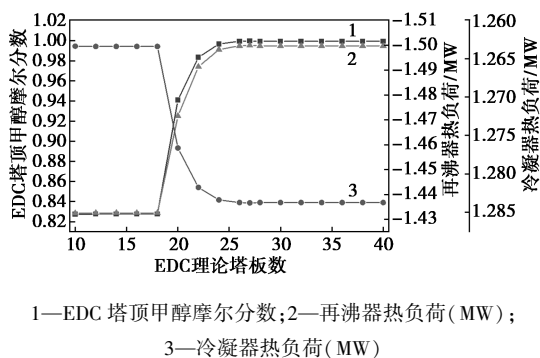


图 8 萃取精馏塔塔板数对分离的影响

从图 8 中可以看出,在塔板数小于 25 时,塔顶产出甲醇摩尔分数不满足要求,纯度小于 99.9%;相比于 26 块,27 块塔顶产出甲醇摩尔分数较大,再沸器热负荷与 26 块几乎相等,并且塔板数再增加时,几乎不再影响甲醇摩尔分数与再沸器热负荷和冷凝器热负荷,此时塔顶甲醇摩尔分数为 99.96%,再沸器热负荷为 1.50 MW,冷凝器热负荷为 -1.24 MW。

考虑到萃取精馏塔生产成本,全塔板数设置成 27 块。

#### 4.3 EDC 原料进料位置对分离的影响

原料的进料位置对甲醇摩尔分数与再沸器热负荷的影响如图 9 所示。

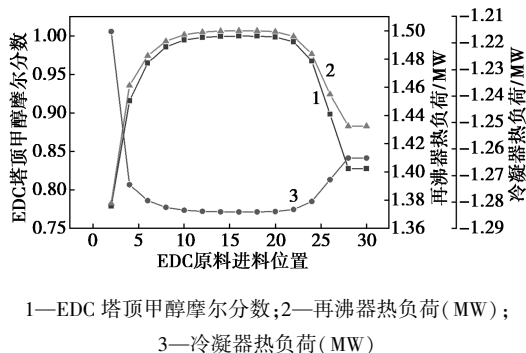


图 9 萃取精馏塔塔进料位置对分离的影响

由图 9 可知,原料进料位置处于低于 12 块的阶段,则产出甲醇的摩尔分数再沸器的热负荷会根据进料位置的增大到不变,而冷凝器热负荷则减小到不变;当进料位置在 12~20 块塔板间,甲醇摩尔分数几乎不变,当原料进料位置处于 16 的阶段,此时塔顶甲醇摩尔分数为 99.97%,高于 12~20 间其他板块的摩尔分数,此时再沸器热负荷为 1.50 MW,冷凝器热负荷为 -1.28 MW。因此,从实际应用生产角度的考虑,最佳的原料进料位置设置为第 16 块。

#### 4.4 EDC 回流比对分离的影响

回流比是影响产品纯度和塔的能耗的重要操作之一,固定精馏塔的其他操作条件,回流比对塔顶甲醇纯度和再沸器热负荷的影响如图 10 所示。

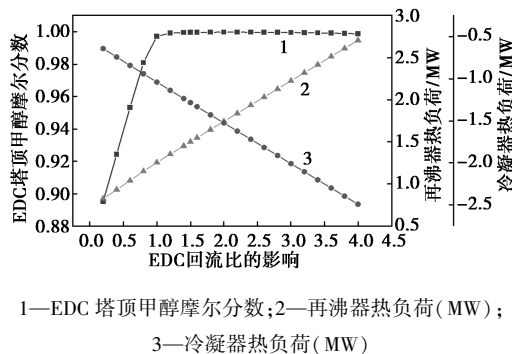


图 10 EDC 回流比对分离效果的影响

从图 10 中可以看出,回流比低于 1.2 时,甲醇的摩尔分数随回流比的增大而增大;当回流比大于 1.2 时,甲醇的摩尔分数几乎不变。在回流比小于 1.2 时,甲醇摩尔分数呈正相关。回流比再增大时导致离子液体浓度减小,再沸器热负荷一直增大,冷凝器热负荷一直降低,使得萃取精馏效果变弱,在

满足纯度指标的情况下,此时塔顶甲醇摩尔分数为 99.92%,再沸器热负荷为 1.35 MW,冷凝器热负荷为-1.14 MW,综合考虑,回流比设置为 1.2。

综合考虑产品的摩尔分数和再沸器的热负荷,确定离子液体的进料量为 18 kmol/h,EDC 理论板数为 27 块,原料的进料位置为第 16 块塔板,回流比为 1.2。SRC 为真空精馏塔,采用 RADFRAC 模块,使用灵敏度分析工具,同时获得了最佳条件。得出塔板数为 6。

## 5 结论

(1) 利用 COSMOthermX19 软件,从 21 种阳离子和 22 种阴离子所构成的 462 种 ILs 中选出 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 作为分离甲醇+乙腈体系的萃取剂,离子液体 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 的选择为之后的研究奠定了基础。

(2) 通过 NRTL 模型的计算得出,离子液体 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 最小打破共沸摩尔分数为 0.039 5,优于其他文献中的研究结果。

(3) 过量焓分析结果表明,[HMIM][NTF<sub>2</sub>] 与乙腈之间的过量焓为负值,乙腈被“绑定”,使得甲醇相对于乙腈的相对挥发度增大,从而分离出甲醇。

(4) 高斯 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 的加入能够通过形成更强的分子间作用破坏甲醇-乙腈间的分子相互作用,从而打破甲醇与乙腈间的共沸。

(5) 以 [HMIM][NTF<sub>2</sub>] 为萃取剂,利用 Aspen Plus 软件模拟甲醇-乙腈共沸体系的工艺流程得到最优工艺参数:离子液体进料量为 18 kmol/h、EDC 理论塔板数  $NT=27$ 、原料进料位置  $NF=16$ 、回流比为 1.2。

## 参考文献

- [1] Nichkakul P, Chettiyappan V, Elodon R R. Removal of gas phase methanol and acetonitrile mixture in an air membrane bioreactor (aMBR) under steady and transient-state operations [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 376:0960-8524.
- [2] Jin G, Hu B F, Li Z X, et al. Vapor-liquid equilibrium experiment and extractive distillation process design for the azeotrope ethyl propionate *n*-propanol using ionic liquid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 350:0167-7322.
- [3] Li Q, Zhu W, Liu B, et al. Measurement and correlation of the vapor-liquid equilibrium for methanol + acetonitrile + imidazolium based ionic liquids at 101.3 kPa[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 101:25-30.
- [4] Zhu J, Fan H, Sun B, et al. Effect and mechanism of 1-hexyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids on the isobaric vapor-liquid equilibria of methanol + acetonitrile at 101.3 kPa [J]. *Journal of Chemical & Engineering*, 2020, 65(11):5405-5412.
- [5] Zhang Z G, Yang R, Li W X, et al. Separation of acetonitrile and methanol azeotropic mixture using imidazolium-based ionic liquids as entrainers[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 477:12-18.
- [6] 王丽达.以离子液体为萃取剂萃取精馏分离四氢呋喃-甲醇共沸体系的研究[D].沈阳:沈阳化工大学,2023.
- [7] 牟天成, Jürgen G. 真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS) [J]. *化学进展*, 2008, 20(10):1487-1494.
- [8] Klamt A. Conductor-like screening model for realsolvents; A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(7):2224-2235.
- [9] 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.
- [10] Li Y M, Bai P, Zhuang Q H. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methanol and acetonitrile [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 340(2):42-45.
- [11] Ferdenslund A, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method [J]. *Elsevier*, 1978, 82(5):551.
- [12] Wisniak J, Apelblat A, Segura H. An Assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data [J]. *Physics and Chemistry of Liquids*, 1997, 35(1):1-58.
- [13] Wisniak J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(7):1531-1533.
- [14] Wisniak J, Ortega J, Fernandez L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibria data [J]. *J Chem Thermodynamics*, 2017, 105:385-395.
- [15] Ortega J, Vreeckamp R, Marrero E, et al. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methyl pyridinium tetrafluoroborate and its mixtures with water and alkanols [J]. *J Chem Eng*, 2007, 52(6):2269-2276.
- [16] Camilondres G M, Juanebastian F R, Jaimeeduardo A C, et al. Exergy load distribution analysis applied to the dehydration of ethanol by extractive distillation [J]. *Energies*, 2023, 16(8):35-02.
- [17] Zhang Z G, Lu R Z, Wang C H, et al. Separation of the dimethyl carbonate+ethanol mixture using imidazolium-based ionic liquids as entrainers [J]. *J Chem Eng Data*, 2020, 65(4):1705-1714.
- [18] Zhang Z G, Zhang Z Y, Dong B B, et al. Vapor-liquid equilibrium experiment and model prediction for separating ethyl propionate and ethanol using ionic liquids with acetate anion [J]. *J Mole Liq*, 2020, 318:113688.
- [19] Gonzalo G M, Jacobo T, Luis R. Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2008, 274(1):59-67.
- [20] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies some procedures with reduced errors [J]. *Molecular Physics*, 1970, 19(4):553-566.
- [21] Valderrama J O, Wilson W, Juan A L. Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(4):1318-1330. ■