

工业技术

离子液体萃取分离丙酮-环己烷机理及
工艺模拟

王赛赛, 李文秀, 王月, 张 骋*

(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:为实现丙酮-环己烷体系的有效分离,以 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺([EMIM][DCA])为萃取剂,在 303.15 K 和 1.013 25 MPa 下测量了三元体系的液-液相平衡(LLE)数据,计算得出分配系数(β)与选择性(S)分别为 11.04 和 607.99,表明 [EMIM][DCA] 能够有效分离丙酮和环己烷。使用 Othmer-Tobias 方程验证热力学一致性, $R^2 > 0.99$ 。基于非随机双液(NRTL)模型对 LLE 数据进行关联,均方根误差(RMSD) $< 2\%$ 。通过相互作用能、静电势(ESP)以及基于独立梯度模型(IGMH),揭示了 [EMIM][DCA] 与共沸物间相互作用的大小、位点与作用类型。通过 Aspen Plus 软件进行萃取模拟及优化。

关键词:离子液体;液-液相平衡;NRTL;量子化学计算;萃取过程模拟

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)01-0222-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.036

Mechanism and process simulation of acetone-cyclohexane separation using
ionic liquid extraction

WANG Sai-sai, LI Wen-xiu, WANG Yue, ZHANG Tao*

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

Abstract: In order to realize the effective separation of acetone-cyclohexane system, the liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the ternary system were measured in this study using 1-ethyl-3-methylimidazolidine dicyandiamide ([EMIM][DCA]) as the extractant, and the distribution coefficient (β) and selectivity (S) were calculated to be 11.04 and 607.99, respectively, which indicated that [EMIM][DCA] can effectively separate acetone and cyclohexane. Thermodynamic agreement was verified using the Othmer-Tobias equation with $R^2 > 0.99$. The LLE data were correlated based on a non-randomized two-liquid (NRTL) model with root mean square error (RMSD) $< 2\%$. The magnitude, site and type of interaction between [EMIM][DCA] and azeotrope were revealed by interaction energy, electrostatic potential (ESP) and independent gradient model based on Hirshfeld partition (IGMH). Extraction simulation and optimization were performed by Aspen Plus software.

Key words: ionic liquids; liquid-liquid phase equilibrium; NRTL; quantum chemical calculations; simulation of extraction processes

丙酮和环己烷是化工生产中重要的有机溶剂,广泛应用于制药、涂料、聚合物合成等领域^[1-3]。丙酮和环己烷的二元混合物可用作胭脂红萃取、磷酸二甲酯水解剂、超临界溶解剂、合成原料等^[3-6],化工生产过程中两者会混合排放至废水中,分离两者使之溶剂循环利用既是降本关键,更是清洁生产转型的核心。但二者在常压下会形成共沸物,这使得通过常规蒸馏方法实现高效分离变得极为困难,因此需要采用其他分离技术来实现共沸物的分离^[7-12]。液-液萃取法作为绿色高效分离技术已广泛应用于共沸物分离体系,其中萃取剂的选择对萃取分离效果尤为关键。近年来,基于离子液体(ionic

liquid, ILs)的极低挥发性、高热稳定性和结构可调性等特性^[13-14],其在共沸物分离领域已成为研究热点。此外,作为传统溶剂的替代品,离子液体可通过氢键作用、静电相互作用等打破共沸点,显著提升分离效率,同时其非挥发性可规避溶剂夹带引发的二次污染,契合绿色化工发展需求。例如, Zhu 等^[15]利用不同的离子液体研究了环己烷-丙酮共沸物混合物的液-液萃取,表明离子液体是环己烷-丙酮分离的合适萃取剂,其萃取能力为 [BMIM][NTF₂] > [BMIM][OTF] > [BMIM][N(CN)₂]。但目前关于离子液体萃取分离环己烷-丙酮的研究较少,且研究主要集中在溶剂筛选、机理探讨和相平衡实验等

收稿日期:2025-04-28;修回日期:2025-10-18

基金项目:国家自然科学基金项目(22278272)

作者简介:王赛赛(2000-),女,硕士生;张骋(1975-),男,博士,副教授,研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,taozhang151@126.com。

方面,此外,由于离子液体种类繁多,以其他类型离子液体作为萃取剂的相关研究仍存在探索空间。

本研究通过 COSMO-RS 模型筛选 [EMIM][DCA] 作萃取剂,在 303.15 K 和 1.013 25 MPa 条件下系统研究了丙酮-环己烷-[EMIM][DCA] 的液-液相平衡 (LLE),计算离子液体对丙酮的分配系数 (β) 和选择性 (S)。通过非随机双液 (NRTL) 方程回归得到二元相互作用参数,为后续工艺流程模拟奠定基础。利用量子化学方法进一步探讨了萃取机理,即:对 [EMIM][DCA]-丙酮和 [EMIM][DCA]-环己烷体系开展相互作用能的计算,以获取相互作用能数值,通过静电势 (ESP) 分析与基于独立梯度模型 (IGMH) 分析判断分子间相互作用的位点与作用类型。本文中系统地考察了 [EMIM][DCA] 作为萃取剂对环己烷-丙酮共沸体系的分离效果,结合实验与机理分析揭示其作用机制,通过工艺流程模拟优化研究其工业化的可行性,为开发高效、低能耗的分离工艺提供理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

环己烷和丙酮选用国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂,纯度均达 99.5%;离子液体 [EMIM][DCA] 由兰州雨陆精细化学有限公司提供,纯度为 98%。考虑到离子液体中潜在的挥发性杂质会干扰实验结果,需对其进行预处理。将 [EMIM][DCA] 置于温度 100℃、压力 -0.1 MPa 的真空干燥箱内净化 48 h,以此彻底消除挥发性杂质的影响。

采用安捷伦公司的 7820A 气相色谱仪,配备 FID 检测器,设定柱箱温度 343.15 K、前检测器温度 433.15 K、后进样口温度 393.15 K,以流量为 30 cm³/min 的氮气作为载气;上海思达分析仪器有限公司的 HS-9 顶空进样器;奥豪斯仪器(常州)有限公司的 PR224ZH 电子天平;以及上海博讯实业有限公司的 DZF-6020MBE 真空干燥箱。

1.2 实验方法

丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)三元体系的 LLE 数据在 303.15 K 和 1.013 25 MPa 条件下测量。LLE 实验在 50 mL 圆柱形的平衡容器中进行,使用电子天平称量不同质量比的丙酮和环己烷混合物放入平衡容器,按特定比例向其中加入 [EMIM][DCA]。将混合物以大约 1 000 r/min 的转速剧烈搅拌 3 h,并在 30℃ 和 200 r/min 的恒温振

荡器中震荡搅拌 4 h,以确保充分混合。随后,将混合物静置约 18 h,直到完全实现相平衡。在分离富环己烷相(萃余相)和富 [EMIM][DCA] 相(萃取相)后,分别从萃余相和萃取相中采集样品。使用气相色谱法 (GC)^[16] 分析环己烷和丙酮的成分,每个样品至少分析 3 次。由于 [EMIM][DCA] 难以挥发,因此采用差重法^[17] 确定其成分。在 100℃ 和 -0.1 MPa 的真空干燥箱中蒸发 48 h,并精确测量蒸发前后样品的重量。

2 结果与讨论

2.1 ILs 的筛选

借助 COSMOthermX 19.0 软件平台,针对丙酮和环己烷体系开展了离子液体的溶解度与选择性计算分析。基于 17 种阳离子与 17 种阴离子的不同组合,构建并评估了 289 种离子液体,通过软件模拟获得的热力学数据,直观展现了各离子液体对目标体系选择性的差异。具体结果见图 1,每一个格子代表一种离子液体,红色越深代表选择性越大。由图 1 中可以看出,阴离子 [DCA]⁻、磷酸二氢 ([DHP]⁻)、三氟甲基磺酸 ([OTf]⁻) 与硝酸 ([NO₃]⁻) 的效果较其他离子液体选择性较高,阳离子 [EMIM]⁺ 的效果最优。

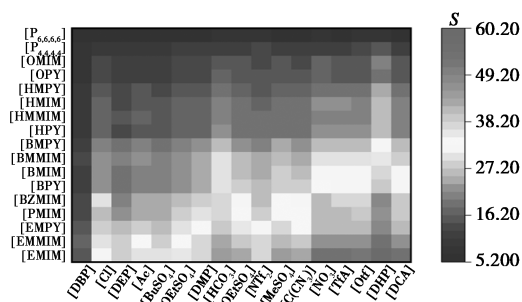


图 1 离子液体的选择性预测图

同时,考虑溶解度的影响,列出 4 种选择性高的离子液体的溶解度,如表 1 中所示, C_1 为环己烷溶解度, C_2 为丙酮溶解度,[EMIM][DHP] 的选择性高于其他离子液体,但是其与丙酮的溶解度较低,而 [EMIM][DCA] 与丙酮的溶解度较高,并且与环己

表 1 4 种 [EMIM]⁺ 离子液体筛选结果

阳离子	阴离子	C_1	C_2	S_{12}
[EMIM]	[DHP]	0.0057	0.3455	60.0898
[EMIM]	[NO ₃]	0.0132	0.7040	53.2156
[EMIM]	[TFA]	0.0238	1.2719	53.3165
[EMIM]	[DCA]	0.0229	1.2497	54.4043

烷的溶解度较低,综合考虑,选择[EMIM][DCA]离子液体作为萃取剂。

2.2 LLE 实验结果

丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)体系的 LLE 结果是在 303.15 K 和 1.013 25 MPa 条件下测定的。 β 和 S 是液-液萃取中的 2 个重要参数,也是检验液相萃取剂分离共沸物能力的主要依据。 β 越大,所需的萃取剂[EMIM][DCA]量越小; S 越大,溶质越容易被萃取。 β 和 S 的计算公式^[18]如下:

$$\beta = \chi_1^{\text{II}}/\chi_1^{\text{I}} \quad (1)$$

$$S = (\chi_1^{\text{II}}\chi_2^{\text{II}})/(\chi_1^{\text{I}}\chi_2^{\text{I}}) \quad (2)$$

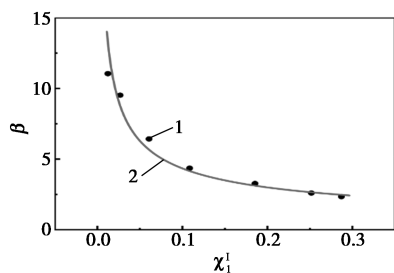
式中, I 和 II 为萃余相和萃取相; χ 为摩尔分数;下标 1 和 2 为丙酮和环己烷。

为了比较萃取剂的萃取效果,计算了体系的 S 和 β ,结果如表 2 所示, S 值和 β 值均大于 1。根据表 2 中的实验结果,以散点图的形式绘制了 β 和 S ,如图 2 和图 3 所示, β 和 S 值都随着丙酮摩尔分数的增加而降低,当丙酮含量较高时, β 值和 S 值也均大于 1,表明[EMIM][DCA]可以从丙酮-环己烷共沸物中有效分离出丙酮。根据 LLE 数据绘制三元相图,如图 4 所示,萃余相和萃取相的连接线为共轭

表 2 丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)体系的 LLE 数据

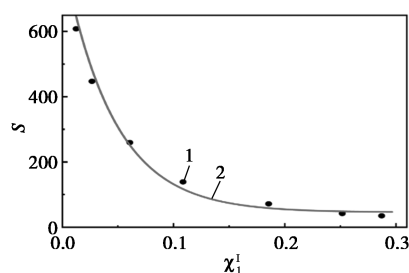
萃余相		萃取相		β	S
χ_1^{I}	χ_2^{I}	χ_1^{II}	χ_2^{II}		
0	0.9994	0	0.0093	—	—
0.0125	0.9872	0.1378	0.0179	11.04	607.99
0.0268	0.9728	0.2551	0.0207	9.52	447.10
0.0608	0.9386	0.3910	0.0233	6.43	259.50
0.1086	0.8910	0.4736	0.0280	4.36	138.96
0.1855	0.8122	0.6072	0.0371	3.27	71.56
0.2517	0.7461	0.6548	0.0463	2.60	41.94
0.2871	0.7107	0.6754	0.0479	2.35	34.89

注:标准不确定度 $u(T) = 0.01 \text{ K}$, $u(P) = 0.1 \text{ kPa}$, $u(x_i) = 0.004$ 。



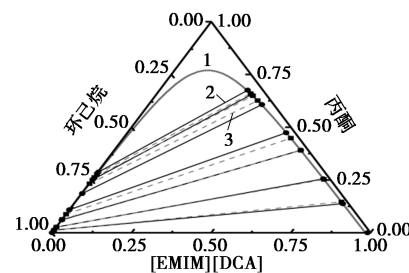
1—实验值;2—NRTL 拟合值

图 2 303.15 K 和 1.013 25 MPa 下三元体系的 β



1—实验值;2—NRTL 拟合值

图 3 303.15 K 和 1.013 25 MPa 下三元体系的 S



1—溶解度曲线;2—实验值;3—NRTL 拟合值

图 4 丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)的三元液-液相图

线。丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)的共轭区域较大,表明丙酮可以在较大的浓度范围内实现在两相之间的转移,有利于通过调节相比等操作条件来实现高效分离,且连接线斜率较大,说明[EMIM][DCA]萃取效果好。

2.3 LLE 数据的可靠性

液-液相平衡数据校准是确保实验结果可靠性的必要环节,实验数据的可靠性使用 Othmer-Tobias 方程^[19]进行线性拟合来判断。图 5 显示了 Othmer-Tobias 图和拟合线,截距 a 和斜率 b 为拟合参数,分别为 1.7133 和 -0.7752,回归系数 ($R^2 = 0.9943$) 接近 1,表明实验值是可靠的。

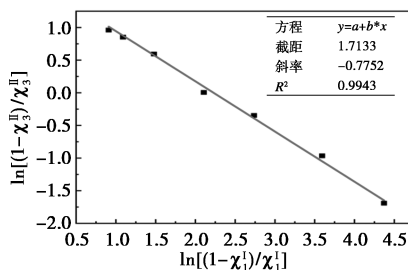


图 5 丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)的 Othmer-Tobias 方程图

2.4 实验数据相关性

为了确保模拟过程和计算过程的准确性,需要使用模型来关联实验数据并预测实验外的液相平衡

数据,以便更好地优化过程,非随机两液(NRTL)模型是部分或完全夹层体系相平衡计算中广泛使用的活性系数模型^[20],并且NRTL模型对实验数据的拟合精度优异。因此,本文中选择不RTL模型来关联实验数据,使用Aspen Plus软件的NRTL模型对实验数据进行拟合,在目标函数(OF)的约束下,使用最小二乘回归法获得二元相互作用参数。根据计算数据和回归数据得出均方根偏差(RMSD),以判断实验数据和计算数据之间的相关性。计算公式^[21]如下:

$$OF = \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^2 \sum_{p=1}^3 (X_{pnm}^{\text{exp}} - X_{pnm}^{\text{cal}})^2 \quad (3)$$

$$RMSD = \left[\sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^2 \sum_{p=1}^3 (X_{pnm}^{\text{exp}} - X_{pnm}^{\text{cal}})^2 / 6M \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中, M 为连接线数; p 为成分; n 为相位; m 为连接线;exp为实验值;cal为理论计算值。

表3列出了通过回归计算得出的所有RMSD和二元参数,结果可以看出,RMSD<2%,说明NRTL模型拟合该体系良好,得到的二元相互作用参数可以很好地应用于工业设计和化学优化。

表3 丙酮(1)+环己烷(2)+[EMIM][DCA](3)
三元体系的相互作用参数

$i-j$	NRTL 参数/K		α_{ij}	RMSD
	Δg_{ij}	Δg_{ji}		
1-2	638.05	-402.68		
1-3	346.74	-1119.62	0.20	1.44%
2-3	1989.86	754.87		

3 机理分析

3.1 相互作用能计算

使用Gaussian 09W计算了[EMIM][DCA]与丙酮/环己烷之间的分子相互作用能。采用M0-62X/6-31G+(d,p)基组优化各分子及其体系的结构和能量,并确保无虚频。A和B之间的相互作用能(ΔE_{AB})按下式计算:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - (E_A + E_B) + E_{\text{BSSE}} \quad (5)$$

式中, ΔE_{AB} 为AB复合物的能量; E_A 和 E_B 分别为A的单体能量和B的单体能量; E_{BSSE} 为校正能。

丙酮-环己烷体系与[EMIM][DCA]之间的相互作用能见表4。 ΔE 为负值,表明两者之间的作用力为吸引力,绝对值越大则作用力越强。[EMIM][DCA]与丙酮的相互作用能大于[EMIM][DCA]与环己烷的相互作用能。其中,[EMIM][DCA]+丙酮

的 ΔE 为-60.466 1 kJ/mol,而[EMIM][DCA]+环己烷的 ΔE 为-23.219 8 kJ/mol,这表明[EMIM][DCA]与丙酮间具有更强的相互作用,从而可以很容易地从共沸物中萃取丙酮。

表4 分子间的相互作用能

化合物	$E/\text{Hartree}$	$E_{\text{BSSE}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E/$ (kJ·mol ⁻¹)
丙酮	-193.0649		
环己烷	-235.7473		
[EMIM][DCA]	-584.9466		
[EMIM][DCA]+丙酮	-778.0356	0.0011	-60.4661
[EMIM][DCA]+环己烷	-820.7036	0.0009	-23.2198

注:1 Hartree=27.211 eV=2 625.753 kJ/mol。

3.2 ESP分析

Lu等^[22-23]开发出的一个灵活高效的实现电子波函数分析的程序,通过计算静电势并结合可视化分子动力学方法(VMD)^[24]来寻找形成氢键的最佳位置。使用这2种软件来可视化化合物的ESP,以判断相互作用位置,探索分子间静电相互作用。

如图6所示,ESP区域分为负静电势区和正静电势区,环己烷的正负静电势值均处于较低水平,丙酮羰基上的氧的最小ESP值为-167.74 kJ/mol,很容易被正电基团静电吸引,[EMIM][DCA]上阳离子的氢ESP最高,其值为173.76 kJ/mol。由于丙酮中的O具有一对孤对电子,具有强电负性,而[EMIM][DCA]阳离子上的H具有强电正性,因此丙酮与[EMIM][DCA]容易产生静电吸引。

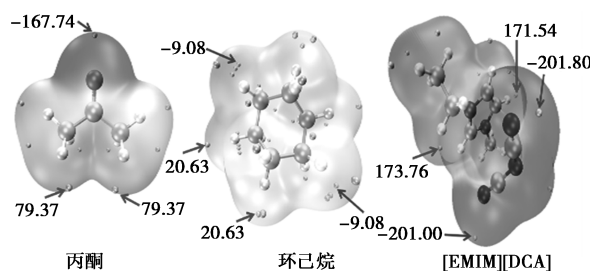


图6 化合物的ESP

3.3 IGMH分析

IGMH适合揭示各种化学体系中的弱相互作用的位置、强度和类型,基本思想是使用三维函数 δg 来直观地表示原子间相互作用区域^[25]。图7给出了不同数值范围内 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的常见解释, $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ 的蓝色区域为吸引力相互作用(氢键、卤素键等)。 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的值越小,相应的蓝色越深,表示吸引力

相互作用越强。sign(λ_2) ρ 的红色区域存在排斥作用(环和笼中的位阻效应等),数值越大,相应颜色越红,排斥作用越强。绿色区域表示范德华力。如图 8 所示,[EMIM][DCA]在 sign(λ_2) ρ 为 0.02 a. u. 处有蓝绿色峰,峰值为 0.039 a. u.,对应的位置为丙酮羰基上的 O 原子和[EMIM]⁺阳离子咪唑环上的 H 原子之间,相互作用类型是范德华力和弱氢键。

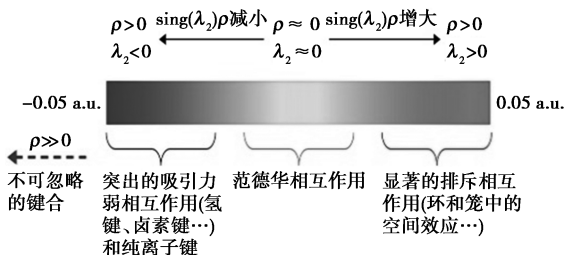


图 7 IGMH 图中映射函数 sign(λ_2) ρ 着色方法的常见解释

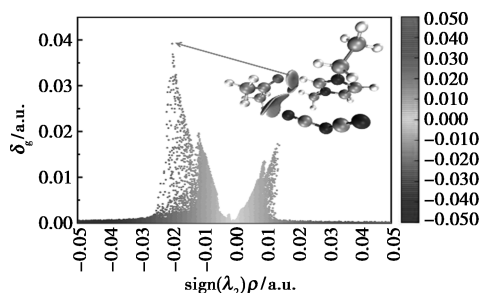


图 8 [EMIM][DCA]-丙酮的分子间 IGMH 图

4 丙酮+环己烷+[EMIM][DCA]的萃取过程模拟

基于 Aspen Plus 在“分子模拟-过程优化-工程放大”跨尺度研究中的桥梁作用,本研究通过 Aspen Plus 模拟模块对[EMIM][DCA]萃取分离环己烷-丙酮共沸体系进行全流程优化。依托 NRTL 模型(已通过三元体系实验数据拟合获得二元交互作用参数及非随机因子),构建了液-液萃取工艺流程。

4.1 萃取流程设计

基于 Aspen Plus 构建了以[EMIM][DCA]为萃取剂的丙酮-环己烷分离工艺流程(图 9)。系统由液-液萃取塔(B1)、两级闪蒸(V1/V2)、冷却单元(H1/2)及混合器组成。原料混合物(FEED)与离子液体分别从塔底、塔顶进料,经多级萃取后,塔顶萃余相进入 V2 闪蒸,塔底萃取相进入 V1 闪蒸。其中 V1 顶部回收丙酮溶液,底部[EMIM][DCA]经 H1 冷却后循环;V2 顶部产出环己烷,底部残余离子液

体经 H2 冷却后与再生离子液体在 Mixer 混合,最终返回萃取塔实现循环利用。

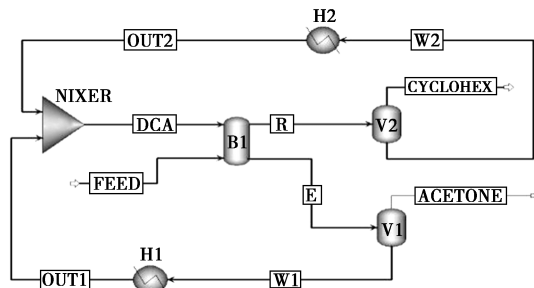


图 9 萃取流程模拟示意图

FEED 的质量流量为 2 000 kg/h,其中环己烷的质量分数为 0.4,丙酮的质量分数为 0.6(丙酮和环己烷的共沸物组成为 67.5%和 32.5%)。离子液体[EMIM][DCA]的进料量为 1 000 kg/h。分离目标环己烷产品的纯度达到 99%。萃取塔初始工艺参数如表 5 所示。将表 5 中这些工艺参数输入至工艺流程中,进行模拟,V2 顶部的环己烷产品纯度达到 98.2%,环己烷产品的纯度较高,说明[EMIM][DCA]分离效果良好,但环己烷产品的纯度未达到分离要求,需进一步对工艺参数进行优化。

表 5 萃取模拟流程参数

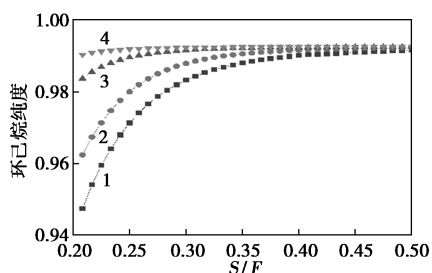
工艺参数	B1	V1/V2	H1/H2
萃取理论级数	3		
温度/°C	30	80	30
压力/kPa	101.325	5.066	101.32
IL 进料温度/°C	30		
FEED 进料温度/°C	30		

4.2 萃取流程参数优化

采用 Aspen Plus 软件中的灵敏度分析模块来确定萃取塔的最佳工艺参数,分析萃取塔萃取级数和溶剂比(S/F)对环己烷产品纯度的影响规律,以环己烷产品纯度 $\geq 99\%$ 为分离目标,系统考察了萃取级数(4~7 级)和溶剂比(0.2~0.5)对分离效率的影响规律。

结果如图 10 所示,当萃取塔的萃取级数不同时,分析环己烷产品的纯度随萃取剂与 S/F 的变化关系。固定萃取级数,增大溶剂比,当溶剂比增大到一定值时,环己烷产品的纯度达到分离要求;环己烷产品质量分数大于 99%。萃取塔萃取级数与 S/F 分析结果:萃取级数为 4、5、6、7 时,对应 S/F 分别达 0.40、0.33、0.26、0.20 可达成目标,结果表明,随着

S/F 的增加或萃取级数的增加,环己烷产品纯度显著提高。



萃取级数:1—4;2—5;3—6;4—7

图 10 不同萃取级数时溶剂比与环己烷产品纯度的关系曲线

5 结论

(1)通过 COSMO-RS 筛选,以选择性与溶解度作为指标,选择[EMIM][DCA]为萃取剂,测定了丙酮-环己烷[EMIM][DCA]在 303.15 K 和 1.013 25 MPa 条件下的 LLE 数据。[EMIM][DCA]的 S 与 β 分别为 607.99 和 11.04,能够实现共沸物的有效分离。

(2)利用 NRTL 模型对实验结果进行分析,实验结果的 RMSD 小于 2%,说明了 NRTL 模型的适用性,得到了体系的二元相互作用参数为工艺设计和优化提供了参考。

(3)量子化学计算解释了[EMIM][DCA]的萃取机理,通过相互作用能计算、ESP 分析和 IGMH 分析从分子角度探讨相互作用的大小、位点与类型。结果表明,[EMIM][DCA]可用于从环己烷中萃取丙酮,[EMIM][DCA]与丙酮之间的吸引力主要由范德华力与弱氢键主导。

(4)通过采用 Aspen Plus 模拟工艺流程并进行优化,模拟结果表明,当萃取级数为 7 时且 S/F 仅为 0.2 时,环己烷纯度可达 99% 以上。该研究为离子液体在酮-烷烃共沸体系工业化分离中的应用提供了关键工艺参数与理论支撑。

参考文献

- [1] Almanzalawy M S, Elkady M F, Mori S, *et al.* The role of acetone for cleaner combustion in diesel engine[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 886-897.
- [2] Hoffmeister S, Gerdorf M, Bengelsdorf F R, *et al.* Acetone production with metabolically engineered strains of *Acetobacterium woodii* [J]. *Metabolic Engineering*, 2016, 36: 37-47.
- [3] Fang X, Yin Z, Wang H, *et al.* Controllable oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone by a nano-MnO_x/Ti electrocatalytic membrane reactor [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 187-194.
- [4] Rahmalia W, Fabre J F, Mouloungui Z. Effects of cyclohexane/acetone ratio on bixin extraction yield by accelerated solvent extraction method [J]. *Procedia Chemistry*, 2015, 14: 455-464.
- [5] Stockbridge R B, Wolfenden R. The hydrolysis of phosphate diesters in cyclohexane and acetone [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(24): 4306-4308.
- [6] 马子川, 李俊淑, 邢胜涛. 环己烷辅助水热法简易合成改性 δ -MnO₂ 及其类 Fenton 催化性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(4): 636-641.
- [7] Zhu L, Hao Q, Zeng X, *et al.* Control of side-stream pressure-swing distillation and extractive distillation for separating azeotropic mixture of cyclohexane and acetone [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2023, 172: 108166.
- [8] Zhang Q, Liu M, Li C, *et al.* Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethyl acetate and ethanol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 310-334.
- [9] Wang X, Xu H, Zou Y, *et al.* Mechanistic insight into separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation using deep eutectic solvent as entrainer [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368: 120780.
- [10] Aranda N M, González B. Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 68: 32-39.
- [11] Domańska U, Wlazło M, Dąbrowski Z, *et al.* Ammonium ionic liquids in separation of water/butan-1-ol using liquid-liquid equilibrium diagrams in ternary systems [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 485: 23-31.
- [12] Castro M C, Arce A, Soto A, *et al.* Liquid-liquid equilibria of mutually immiscible ionic liquids with a common anion of basic character [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 102: 12-21.
- [13] Zhang Z, Wu K, Zhang Q, *et al.* Separation of ethyl acetate and ethanol azeotrope mixture using dialkylphosphates-based ionic liquids as entrainers [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2017, 454: 91-98.
- [14] Cao L, Zhang T, Xu D, *et al.* Influence of imidazolium based ionic liquids with different anions on liquid-liquid phase behavior for separation of azeotropic mixture isopropyl alcohol+diisopropyl ether [J]. *J Mol Liq*, 2023, 383: 122-131.
- [15] Zhu Z, Xu Y, Feng T, *et al.* Measurement and correlation of liquid-Liquid equilibria of three imidazolium ionic liquids with acetone and cyclohexane [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 298: 111947.
- [16] Li L, Li E, Shao Y, *et al.* Liquid-liquid phase equilibrium measurements, thermodynamic modelling and quantum chemical analysis for the separation of pyridine-water azeotropic systems [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 405: 125060.

(下转第 232 页)

率,预测结果如表 8 所示。

表 8 组合工艺产品分布及芳烃产率

项目	重油催化裂化工艺	组合工艺
重油提升管	重油	重油
第二提升管	—	HLCO、LCO 轻馏分、催化重汽油
重油提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	100	100
第二提升管加工量/(万 t·a ⁻¹)	—	68.89
产品分布(质量分数)/%		
干气	2.57	6.37
液化气	10.50	21.71
汽油	48.16	50.91
其中轻质芳烃	13.59	30.14
柴油	25.46	0.00
重油	7.79	8.71
焦炭	5.52	12.30
合计	100.00	100.00
芳烃收率/%	—	30.14
BTX 收率/%	—	21.94

从表 8 可以看出,劣质重油最大化生产芳烃组合工艺中 LCO 不出装置,直接或间接作为第二提升管生产芳烃的原料,汽油产品的 60%左右为轻质芳烃产品。采用该工艺能够显著压减汽、柴油产品收率,深度挖潜了催化汽、柴油中的芳烃资源,组合工艺轻质芳烃收率可达 30.14%, BTX 收率可达 21.94%。此外,通过优化第二提升管原料进料位置,使第二提升管的原料分别匹配最大化生产芳烃

(上接第 227 页)

- [17] Zhu Z, Xu Y, Li H, *et al.* Separation of isopropyl alcohol and isopropyl ether with ionic liquids as extractant based on quantum chemical calculation and liquid-liquid equilibrium experiment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116937.
- [18] Wang S, Liu J, Hembre R, *et al.* Liquid-liquid equilibria of ionic liquids-water-acetic acid mixtures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(2): 653-664.
- [19] Zhang Y Q, Zhang Q Q, Xin H, *et al.* COSMO-RS prediction, liquid-liquid equilibrium experiment and quantum chemistry calculation for the separation of n-butanol and n-heptane system using ionic liquids [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2022, 167: 106719.
- [20] Wen G, Geng X, Bai W, *et al.* Ternary liquid-liquid equilibria for systems containing (dimethyl carbonate or methyl acetate+methanol+1-methylimidazole hydrogen sulfate) at 298.15 K and 318.15 K

的工艺条件,还可进一步提高该工艺的芳烃收率。

4 结论

开发劣质重油最大化生产芳烃组合工艺,通过优化的切割分离方案和工艺路线,将双提升管催化裂化与加氢处理等重油轻质化装置转变为“油产化”装置,实现劣质重油原料低成本生产高附加值化工产品,是对传统炼油装置的重新赋能和对重质原料直接生产芳烃技术路线的有效开拓,在目前炼油产业结构由“炼油型”向“化工型”转变调整的背景下,具有广阔的市场应用前景。

参考文献

- [1] 张超然. 炼化企业压减柴油措施的应用及展望 [J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(8): 16-20.
- [2] 孔劲媛, 高鲁营, 张虹雨, 等. 中国成品油市场 2024 年回顾与 2025 年展望 [J]. *国际石油经济*, 2025, 33(3): 67-74, 93.
- [3] 孙仁金, 孙悦, 于楠, 等. 2022 年中国成品油行业运行特点分析与 2023 年展望 [J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 1-7.
- [4] 李鹏, 任晔, 陈雪峰. 中国石化催化裂化装置运行状况分析 [J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(1): 53-59.
- [5] 余立公. 催化裂化装置采用 LTAG 工艺回炼不同物料的效果 [J]. *石油炼制与化工*, 2023, 54(6): 18-25.
- [6] 李经球, 孔德金. 汽油重组分制芳烃的生产策略与技术进展 [J]. *石油化工*, 2023, 52(3): 281-287.
- [7] 许双辰, 任亮, 杨平, 等. 催化裂化柴油选择性加氢裂化生产高辛烷值汽油或轻质芳烃原料的 RLG 技术开发和应用 [J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(5): 1-7.
- [8] 史君, 李振忠, 娄阳. “减油增化”背景下, 芳烃产业链技术路径发展探析 [J]. *当代石油石化*, 2023, 31(5): 1-5.
- [9] 孟凡东, 常剑, 王龙延, 等. 催化裂化低温接触大剂/油比理论与工艺开发 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(S1): 41-50. ■
- [10] The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018, 121: 49-54.
- [21] Gao J, Ma Y, Zhang L, *et al.* Measurement and correlation of phase equilibria for ternary systems of water+(ethanol/1-propanol)+1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide at 298.15 K [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 427: 340-344.
- [22] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [23] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 161(8): 2503.
- [24] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [25] Lu T, Chen Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2022, 43(8): 539-555. ■