

# 离子液体萃取精馏分离乙醇和2-丁酮共沸体系的过程模拟

王克良<sup>1\*</sup>, 李静<sup>1</sup>, 黄禹<sup>1</sup>, 连明磊<sup>1</sup>, 李志<sup>1</sup>, 陈定梅<sup>1</sup>, 吴红<sup>1</sup>, 叶昆<sup>2</sup>  
(1. 六盘水师范学院化学与化学工程系, 贵州六盘水 553004;  
2. 中国石油集团工程设计有限责任公司华北分公司, 河北任丘 062552)

**摘要:**以离子液体1,3-二甲咪唑磷酸二甲酯盐([DMIM]DMP)为萃取剂,分离乙醇和2-丁酮共沸体系。采用Aspen Plus流程模拟软件,对乙醇和2-丁酮体系的萃取精馏过程进行了模拟。考察了溶剂比、全塔理论塔板数、原料进料位置、萃取剂进料位置和回流比等因素对分离效果的影响,获得了萃取精馏分离乙醇和2-丁酮体系的最佳工艺优化条件为:萃取精馏塔的全塔理论板数为22,原料和萃取剂进料位置分别为第11块和第3块理论板,回流比为0.5,溶剂比为0.5。在此条件下,产品2-丁酮的摩尔分数达到99.98%,乙醇的摩尔分数达到99.99%,再生的萃取剂[DMIM]DMP的摩尔分数达到100%。说明以[DMIM]DMP为萃取剂萃取分离乙醇和2-丁酮共沸物具有很好的效果。

**关键词:**1,3-二甲咪唑磷酸二甲酯盐; Aspen Plus; 萃取精馏; 乙醇; 2-丁酮

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0185-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.044

## Process simulation on separation of ethanol and 2-butanone azeotrope by ionic liquid extractive distillation

WANG Ke-liang<sup>1\*</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, HUANG Yu<sup>1</sup>, LIAN Ming-lei<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>1</sup>,  
CHEN Ding-mei<sup>1</sup>, WU Hong<sup>1</sup>, YE Kun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China;  
2. North China Company, ChinaPetroleum Engineering Co., Ltd., Renqiu 062552, China)

**Abstract:** The ethanol and 2-butanone azeotrope is separated by using ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ([DMIM]DMP) as extraction solvent. Through Aspen Plus process simulation software, the extractive distillation process for ethanol and 2-butanone azeotrope is simulated. The influences of the solvent ratio, theoretical plate number in whole tower, feed position of raw materials, feed position of extraction solvent and reflux ratio on the separation effect are studied. The optimum operation parameters have been determined as follows: number of theoretical plates is 22, feed position of raw material is at the 11th plate, feed position of extraction solvent is at the 3th plate, reflux ratio being 0.5 and solvent ratio 0.5. Under these optimal conditions, the mole purity of 2-butanone reaches 99.98%, the mole purity of ethanol reaches 99.99%, and the mole purity of regenerated extraction solvent is 100%. It illustrates that using [DMIM]DMP as the extraction solvent has a good effect on the extractive distillation of ethanol and 2-butanone azeotrope.

**Key words:** 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate; Aspen Plus; extractive distillation; ethanol; 2-butanone

目前传统的有机溶剂依然在化工领域特别是在石油化工中应用广泛,相比于一些新型溶剂,传统的有机溶剂在价格以及对环境的影响方面具有不可替代的优势<sup>[1]</sup>。乙醇和2-丁酮是常用的有机化工原料和溶剂。在工业生产中会产生大量的乙醇和2-

丁酮的混合废液,对其分离回收具有重要的经济价值和环境效益。常压下乙醇和2-丁酮是典型的共沸体系,共沸温度为74.31℃<sup>[2]</sup>,因此采用普通精馏难以分离。

针对共沸体系,目前多采用特殊精馏的方法,如

收稿日期:2017-01-08;修回日期:2017-03-09

基金项目:贵州省科技厅联合基金项目(黔科合J字LKLS[2013]27号);贵州省教育厅教学内容与课程体系改革项目(GZSJG10977201604);贵州省教育厅重点科研项目(黔教合KY字[2014]282);贵州省普通高等学校煤系固体废弃物资源化技术创新团队(黔教合人才团队字[2014]46号);贵州省教育厅特色重点实验室项目([2011]278);贵州省煤炭资源清洁高效利用科研实验平台(黔科平台[2011]4003)

作者简介:王克良(1984-),男,硕士,讲师,研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,0858-8600172, wangkeliang84@163.com。

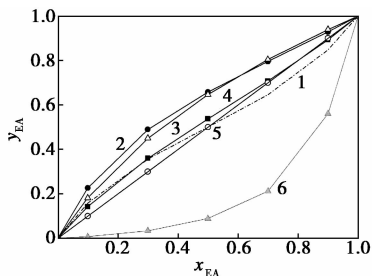
变压精馏法<sup>[3-4]</sup>、萃取精馏法<sup>[5-6]</sup>等。离子液体作为一种新型绿色溶剂,具有性质稳定、饱和蒸汽压几乎为零、易回收等优良性能,很适合用作萃取剂,因此引起了人们的广泛关注<sup>[7-9]</sup>。目前针对乙醇和2-丁酮共沸物,已有不少学者进行了研究。Lladosa 等<sup>[10]</sup>测定了 101.3 kPa 下丙酸丁酯-乙醇-2-丁酮三元体系的气液相平衡数据,发现丙酸丁酯作为萃取剂可以打破乙醇和 2-丁酮的共沸现象。蒋子龙<sup>[11]</sup>选择了 2 种离子液体 1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐([DMIM]DMP)和 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([OMIM]BF<sub>4</sub>)分别作为乙醇和 2-丁酮共沸物的萃取剂,测定了 2 个体系的气液相平衡数据,并比较了 2 种离子液体的分离效果,发现 [DMIM]DMP 打破共沸现象的能力强于 [OMIM]BF<sub>4</sub>。

萃取精馏为分离乙醇和 2-丁酮共沸物提供了可能。因此,本文中采用 Aspen Plus 流程模拟软件,对 [DMIM]DMP 作为乙醇-2-丁酮共沸物的萃取剂的连续萃取精馏过程进行模拟,进一步考察离子液体应用于乙醇-2-丁酮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理论依据。

## 1 模拟部分

### 1.1 萃取剂选择

由 Aspen Plus 软件的 Property Analysis 工具比较了离子液体 [DMIM]DMP、糠醛(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)、环丁砜(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)这 5 种溶剂作为萃取剂分离乙醇和 2-丁酮共沸物的效果,采用 NRTL 方程<sup>[10]</sup>,考察了溶剂比 S/F(萃取剂对共沸物原料的摩尔流量比)皆为 1 的条件下,乙醇和 2-丁酮共沸体系的气液相平衡关系,见图 1。



1—无萃取剂;2—C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>;3—C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S;  
4—NMP;5—DMF;6—[DMIM]DMP

图 1 不同萃取剂下乙醇和 2-丁酮体系的二元气液平衡相图

由图 1 可以看出,离子液体对共沸体系产生了

盐效应,这是由于 [DMIM]DMP 与呈现极性的乙醇溶剂化作用较强,进而降低了乙醇的挥发度,改变了 2 组分间的相对挥发度,因此呈现出了和其他萃取剂相反的趋势,但是可以看出,加入离子液体后,偏离平衡线程度是最大的,说明离子液体选择性最强,其次是糠醛和环丁砜,3 种萃取剂均可以有效打破体系的共沸现象,而 NMP 和 DMF 的选择性则较差。几种萃取剂的分离能力为:离子液体 > 糠醛 > 环丁砜 > NMP > DMF。本文中选取离子液体 [DMIM]DMP 作为萃取剂。

### 1.2 工艺流程

由于离子液体 [DMIM]DMP 沸点远高于乙醇和 2-丁酮,因此文献 [11] 中将萃取剂回收塔替换为闪蒸罐分离离子液体和乙醇。但是该文献并未交代最终获得的离子液体和乙醇产品的纯度。本文中按照文献中的流程模拟得到最终离子液体和乙醇产品的摩尔分数分别为 96.4% 和 95.2%,分离效果并不理想,这有可能是因为乙醇和 [DMIM]DMP 亲和性较强,因此尽管沸点相差较大,但是采用闪蒸罐一次分离效果并不理想。为了获得高纯度的 [DMIM]DMP 和乙醇,采用双塔连续萃取精馏分离乙醇和 2-丁酮体系,流程见图 2。

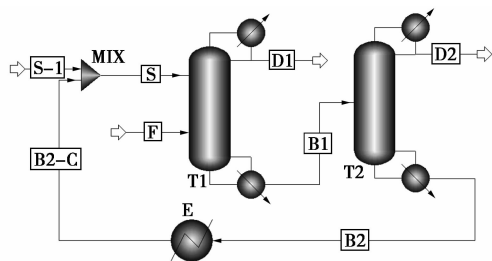


图 2 乙醇和 2-丁酮体系萃取精馏工艺流程

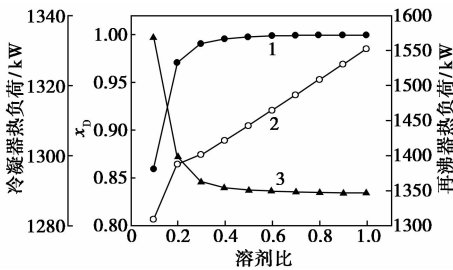
乙醇和 2-丁酮的混合物从萃取精馏塔 T1 的中部进料,萃取剂 [DMIM]DMP 从塔顶进料,经过萃取分离后,T1 顶部得到高纯度的 2-丁酮,塔底为 [DMIM]DMP 和乙醇的混合物,接着进入萃取剂回收塔 T2 进行分离,T2 顶部得到高纯度的乙醇产品,塔底得到高纯度的 [DMIM]DMP,经过冷却器降温后返回 T1 循环利用。

初始模拟条件为:乙醇和 2-丁酮混合物进料流量为 100 kmol/h,其中乙醇摩尔分数为 51%,2-丁酮为 49%。萃取精馏塔全塔理论塔板数 20 块,原料进料位置为第 16 块,萃取剂进料位置为第 3 块,回流比为 2,全塔常压操作,塔顶采出量 49 kmol/h,溶剂比为 0.5(摩尔)。最终得到塔顶产品 2-丁酮摩尔分数为 99.74%。

## 2 工艺参数优化

### 2.1 确定溶剂比

利用灵敏度分析工具,分析了溶剂比对萃取精馏塔塔顶产品2-丁酮的摩尔分数 $x_D$ 、再沸器和冷凝器热负荷的影响,见图3。随着溶剂比 $S/F$ 增大, $x_D$ 先是急剧增大,当 $S/F$ 大于0.4之后, $x_D$ 的变化趋势趋于平缓;冷凝器负荷的趋势则刚好相反,随着溶剂比增大而逐渐下降,当 $S/F$ 大于0.4之后,冷凝器负荷的变化趋势趋于平缓;再沸器的热负荷则一直在增大。综合考虑塔顶产品纯度要求和能耗,选定溶剂比为0.5。

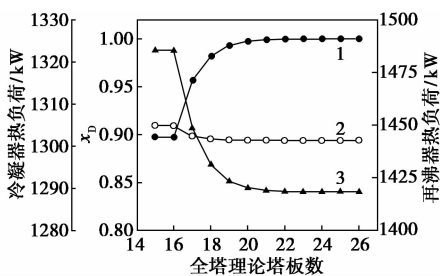


1—2-丁酮的摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图3 溶剂比的影响

### 2.2 确定全塔理论塔板数

考察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。可以看出,全塔理论塔板数在第15~21块板范围内增加时,塔顶产品摩尔分数也在逐渐增加,当超过第21块塔板后,变化趋于平缓;塔顶冷凝器的负荷变化趋势刚好相反,塔底再沸器的热负荷基本不受塔板数的影响,因此综合考虑,选择全塔理论板数为22。



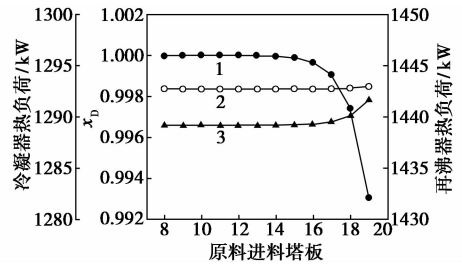
1—2-丁酮的摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图4 全塔理论塔板数的影响

### 2.3 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5所示。当进料位置在第9~13块板自上至下变化过程中,塔顶2-丁酮的摩尔分数和冷凝器热负荷变化不大,当超过

第14块板后,产品摩尔分数先是逐渐减小后急剧变化,冷凝器热负荷逐渐增大后急剧变化,塔底再沸器的热负荷基本不受原料进料位置的影响。因此选择第11块塔板为原料进料位置。

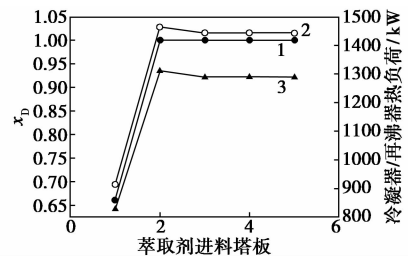


1—2-丁酮的摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图5 原料进料位置的影响

### 2.4 确定萃取剂进料位置

利用灵敏度分析工具,分析了萃取剂进料位置对精馏塔分离效果的影响,结果如图6所示。当萃取剂进料位置在第1~5块板时,塔顶2-丁酮的摩尔分数呈现先急剧增大后趋于平缓的变化趋势,冷凝器和再沸器的热负荷则是在第3~5块板时最小,因此选择第3块塔板为萃取剂进料位置。

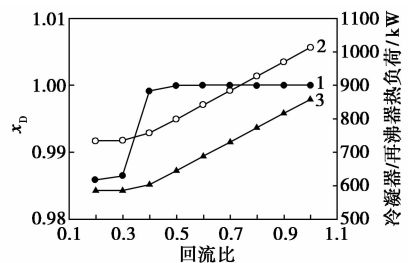


1—2-丁酮的摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图6 萃取剂进料位置的影响

### 2.5 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7所示。随着回流比的增加,塔顶产品摩尔分数急剧增大,当回流比大于0.5后,塔顶2-丁酮的摩尔分数基本不再变化。回流量过多或过少都会影响分离效果,这是因为如果



1—2-丁酮的摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图7 回流比的影响

回流量过多,会稀释塔内的萃取剂浓度,降低分离效果,如果回流量过少,萃取剂进入塔顶会降低馏出物 2-丁酮的摩尔分数。塔底再沸器和塔顶冷凝器的热负荷随着回流比的增大呈现线性增大的趋势。因此综合考虑产品纯度和能耗,选择回流比为 0.5,可以保证塔顶 2-丁酮的摩尔分数达到 99.98%。

## 2.6 萃取剂回收塔

萃取剂回收塔也采用 RADFRAC 模块,利用灵敏度分析工具,确定最优条件:全塔理论板数 8 块、原料进料位置第 5 块、回流比 0.4。最终塔顶产品乙醇摩尔分数为 99.99%,塔底产品 [DMIM]DMP 摩尔分数为 100%。

## 2.7 补充萃取剂用量

随着萃取精馏过程的进行,会有少量的萃取剂从萃取精馏塔和萃取剂回收塔的塔顶流出。因此为了达到分离指标,需要补充添加新鲜萃取剂,和循环萃取剂混合后一同进入萃取精馏塔。为满足物料平衡,补充萃取剂的量应该等于萃取精馏塔塔顶产品和萃取剂回收塔塔顶馏出物中 [DMIM]DMP 的流率之和,这可以利用 Aspen Plus 的 Calculator 工具,计算得到需要补充新鲜萃取剂流量为 0.0014 kmol/h。

## 2.8 工艺参数优化结果

通过 Aspen Plus 的灵敏度分析工具,得到最佳工艺参数为:萃取精馏塔全塔理论板数为 22,原料进料位置为第 11 块理论板,萃取剂进料位置为第 3 块理论板,回流比为 0.5,溶剂比为 0.5,塔顶为全凝器,全塔常压操作。萃取剂回收塔全塔理论板数为 8,进料位置为第 5 块理论板,回流比为 0.4,塔顶为全凝器,全塔常压操作。在此最佳工艺参数下进行模拟,产品 2-丁酮的摩尔分数达到 99.98%,乙醇的摩尔分数达到 99.99%,再生的萃取剂 [DMIM]DMP 的摩尔分数达到 100%;新鲜萃取剂 [DMIM]DMP 的补充量为 0.0014 kmol/h。

## 3 结论

(1) 利用 Aspen Plus 软件,比较了 5 种不同萃取剂存在条件下乙醇和 2-丁酮体系的拟二元气液平衡相图,几种萃取剂的分离能力为:[DMIM]DMP > 糠醛 > 环丁砜 > NMP > DMF。筛选出最佳萃取剂为离子液体 [DMIM]DMP。

(2) 利用 Aspen Plus 软件的 Radfrac 模块,模拟了以 [DMIM]DMP 为萃取剂分离乙醇和 2-丁酮体

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,获得最佳工艺操作参数为:萃取精馏塔的全塔理论板数为 22,原料和萃取剂进料位置分别为第 11 块和第 3 块理论板,回流比为 0.5,溶剂比为 0.5。最终产品 2-丁酮的摩尔分数达到 99.98%,乙醇的摩尔分数达到 99.99%,再生的萃取剂 [DMIM]DMP 的摩尔分数达到 100%。说明以 [DMIM]DMP 为萃取剂萃取分离乙醇和 2-丁酮共沸物具有很好的效果。

(3) 对于双塔连续萃取精馏流程,利用 Aspen Plus 软件中的 Calculator 工具,计算得到整个流程需要补充新鲜萃取剂流量为 0.0014 kmol/h。

## 参考文献

- [1] Brennecke J F, Maginn E. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing[J]. *AIChE J*, 2001, 47: 2384 - 2389.
- [2] Wen C C, Tu C H. Vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-butanone, and 2, 2, 4-trimethylpentane at 101.3 kPa[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 258: 131 - 139.
- [3] Knapp J P, Doherty M F. A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(1): 346 - 357.
- [4] Luyben W L. Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(33): 10881 - 10886.
- [5] 朱晓明, 王小成, 汪文林. 甘油萃取精馏制取无水异丙醇的过程模拟[J]. *现代化工*, 2016, 36(9): 189 - 192.
- [6] 马春蕾, 唐建可. 萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(9): 182 - 185.
- [7] Cai J, Cui X, Zhang Y, et al. Vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid equilibrium of methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 56(2): 282 - 287.
- [8] Seiler M, Jork C, Kavarnou A, et al. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids[J]. *AIChE J*, 2004, 50(10): 2439 - 2454.
- [9] 李雪梅, 李春喜. 单(2-羟乙基)铵甲酸盐离子液体用于乙醇水溶液萃取精馏的过程模拟[J]. *现代化工*, 2012, 32(6): 100 - 103.
- [10] Lladosa E, Monton J B, Burguet M C, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol and 2-propanol with 2-butanone and butyl propionate at 101.3 kPa[J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 798 - 803.
- [11] 蒋子龙. 乙醇-甲乙酮体系离子液体萃取精馏实验及计算机模拟优化[D]. 北京: 北京化工大学, 2015. ■