

丙烯/丙烷分离的离子液体设计与工艺并行优化

罗凯¹, 郭超¹, 侯微¹, 贺革²

(¹ 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; ² 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 丙烯/丙烷作为近沸难分离物系, 现有精馏技术存在高能耗和高设备投资等问题。离子液体可忽略的挥发特性及强作用力属性, 使得其在分离近沸物系方面得到了广泛研究。因此, 本研究通过多尺度模拟, 分析了离子液体强化丙烯/丙烷的微观机制及工艺性能。研究提出了一种基于MATLAB平台的计算机辅助离子液体设计与工艺并行优化的集成策略, 采用基团贡献法和生成测试的求解策略进行离子液体设计。基于多粒子并行的粒子群优化方法对多种进料工况和多种离子液体工艺进行并行优化。结果表明, [MMIM][TFA] 强化丙烯/丙烷分离的机理是离子液体与丙烯间的 π - π 、C-H $\cdots\pi$ 和 π \cdots H \cdots O 相互作用, 离子液体与丙烯的静电作用力强于与丙烷的静电作用力, 从而显著提高了丙烯/丙烷的选择性。与热泵精馏及ACN水溶液萃取精馏相比, [MMIM][TFA] 萃取精馏节能工艺的年总成本分别降低了38.26%~45.45%和24.04%~40.07%。

关键词: 丙烯/丙烷; 离子液体; 萃取精馏; 分离机制; 粒子群优化

中图分类号: TQ 021.8

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Design of ionic liquids and process parallel optimization for separation of propylene/propane

LUO Kai¹, GUO Chao¹, HOU Wei¹, HE Ge²

(¹ College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; ² College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: As a close-boiling and difficult-to-separate system, the separation of propylene/propane via conventional distillation faces challenges such as high energy consumption and significant equipment investment. Ionic liquids have garnered extensive research interest for separating close-boiling mixtures due to their negligible volatility and strong interaction abilities. Therefore, this study employs multi-scale simulations to investigate the microscopic mechanism and process performance of ionic liquids in enhancing propylene/propane separation. An integrated strategy combining computer-aided ionic liquid design and process parallel optimization is proposed based on the MATLAB platform. The ionic liquid design is achieved using a group contribution method combined with a generate-and-test strategy, while a multi-particle parallel swarm optimization method is used to perform parallel optimization for multiple ionic liquids and feedstocks. Results indicate that the mechanism of [MMIM][TFA] in enhancing propylene/propane separation involves π - π , C-H $\cdots\pi$, and π \cdots H \cdots O interactions between the [MMIM][TFA] and propylene. The interaction between the [MMIM][TFA] and propylene is stronger than that with

收稿日期: 2025-11-04 修回日期: 2025-12-17

通信作者: 郭超(1989—),男,博士,副教授, guochao19@cdut.edu.cn。

第一作者: 罗凯(2002—),男,硕士研究生, cekailuo@stu.cdut.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008015);四川省自然科学基金项目(2022NSFSC1246)

引用本文: 罗凯, 郭超, 侯微, 贺革. 丙烯/丙烷分离的离子液体设计与工艺并行优化[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20251221

Citation: LUO Kai, GUO Chao, HOU Wei, HE Ge. Design of ionic liquids and process parallel optimization for separation of propylene/propane[J].

CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251221

propane, significantly improving the selectivity of propylene/propane. Compared with the processes of heat pump distillation and ACN-water extractive distillation, the annual total cost of the energy-efficient [MMIM][TFA]-based extractive distillation process is reduced by 38.26% to 45.45%, and 24.04% to 40.07%, respectively.

Keywords: propylene/propane; ionic liquid; extractive distillation; separation mechanism; particle swarm optimization

引 言

丙烯是石化工业中仅次于乙烯的第二重要原料,其产量和技术水平是衡量一个国家石化工业发展水平的重要标志^[1-2]。聚合级丙烯主要用于聚丙烯的合成。在催化裂化、蒸汽裂解、丙烷脱氢及煤/甲醇制烯烃等工艺中,丙烯/丙烷的分离与纯化是获得聚合级丙烯的主要途径^[3]。然而,丙烯/丙烷作为典型的近沸难分离物系,受热力学极限束缚,现有精馏工艺的高塔板数、高能耗及丙烯品级低问题^[4-5],严重制约了我国丙烯产业的绿色高质量发展。

实现丙烯/丙烷的绿色高效高纯分离是过程工业中最具挑战性的问题之一。相较于精馏单一的能量驱动,萃取精馏方法因其独特的能质共同驱动特性,可降低丙烯/丙烷分离能耗^[6-8]。Yu等人^[9]提出的基于乙腈(acetonitrile, ACN)水溶液的萃取精馏工艺较传统精馏方法相比,年度总成本(total annual cost, TAC)减少了47.8%。Cruz Valdez等人^[10]提出的基于N-甲基吡咯烷酮水溶液萃取精馏工艺较传统工艺的TAC降低了52%。然而,受分子溶剂易挥发及低选择性的限制,萃取精馏分离丙烯/丙烷的能耗仍居高不下,且伴随着高物耗及产品杂质问题,这成为了萃取精馏绿色发展的主要瓶颈。

离子液体作为新一代绿色介质,在替代分子溶剂技术方面凸显卓越潜能,已成为当前国际科学与技术研究前沿^[11]。离子液体可忽略的挥发特性、结构性能可调及强相互作用力属性使得其在萃取精馏方面得到了广泛研究^[12]。离子液体与低碳烯烃间的氢键及 $\pi-\pi$ 相互作用^[13]是突破低碳烯烃/烷烃热力学极限的关键。Lei等人^[14]提出的[EMIM][EtSO₄]萃取精馏方法可降低分离能耗约68.9%,丙烯精馏塔理论板数可从210块降低至34块。因此,离子液体在萃取精馏分离丙烯/丙烷方面具有重要的应用价值。

本研究提出了计算机辅助离子液体设计及工艺并行优化的集成方法框架。基于MATLAB平台

优化设计出[MMIM][TFA]为最佳离子液体,进一步地提出了萃取精馏-闪蒸-压缩-冷凝集成工艺分离出液相丙烯的节能萃取精馏工艺。研究旨在从热力学和分子机理上系统揭示阴离子结构及阳离子烷基链长度对丙烯/丙烷分离性能的影响机理。采用粒子群优化算法对不同丙烯/丙烷进料组成的新工艺进行了并行优化。对热泵精馏和[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺进行了能耗、经济 and 环境的比较。

1 材料与amp;方法

1.1 进料组成及丙烯纯度

丙烯来源主要有4种工艺路线:重油催化裂化、乙烯蒸汽裂解、甲醇制烯烃和丙烷脱氢^[15]。4种工艺路线通常含有70wt%~95wt%丙烯和5%~30wt%丙烷,以及微量的其他低碳烃类。本研究选取四种典型的丙烯进料,即70.0wt%、76.9wt%、85.0wt%和95.0wt%。目标产品丙烯要求满足国标GB/T 7716-2024中聚合级丙烯所规定的最低纯度要求99.6%^[16]。

1.2 计算机辅助离子液体设计

基于UNIFAC-Lei模型和关键物性预测的基团贡献模型,离子液体设计可建模为混合整数非线性规划(mixed-integer nonlinear programming, MINLP)问题,其整体框架如图1所示。采用生成测试的求解策略进行离子液体设计,主要包括:①在MATLAB平台中集成UNIFAC-Lei模型^[17-20]和Lazus开发的基团贡献模型^[21-22],完成基团数据库加载;②采用系统枚举算法生成离子液体候选结构,通过结构约束验证结构可行性;③进一步计算离子液体热力学选择性与关键物性,筛选出满足性能要求的候选离子液体结构。

1.3 工艺并行优化方法

对上述优选的离子液体再进行工艺并行优化及工艺性能评估,最终确定出兼具热力学及工艺经济性能的离子液体结构。离子液体萃取精馏工艺

计算机辅助离子液体设计(CAILD)

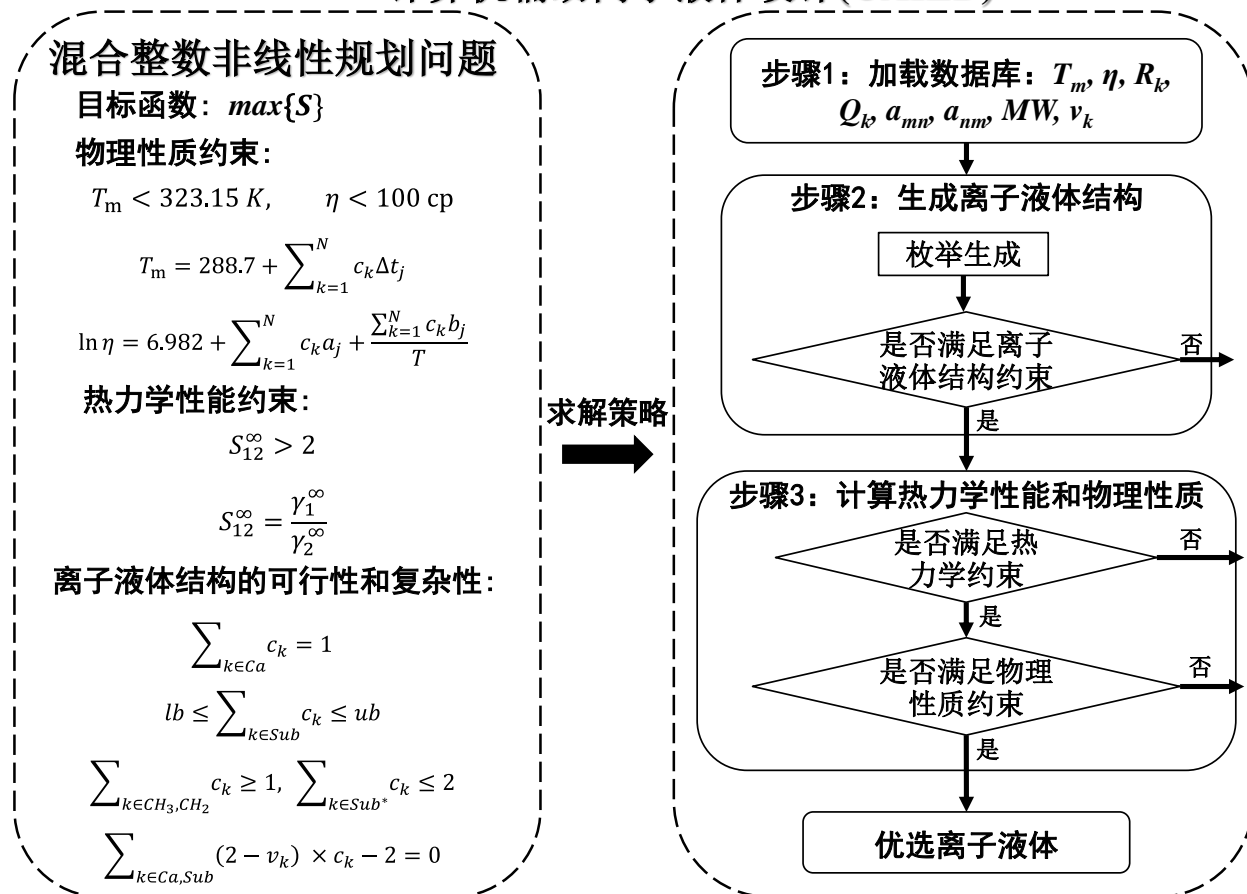


图1 计算机辅助离子液体设计方法

Fig.1 Computer-aided ionic liquid design method

优化过程,可被建模为一个以TAC最小化为目标的MINLP问题^[23-24]。约束条件为:丙烯纯度 $\geq 99.6\%$,丙烷纯度 $\geq 95\%$ 。连续决策变量为:闪蒸压力(P)、闪蒸温度(T)、回流比(RR)、塔顶采出量(D)、萃取剂流量(S)、离子液体纯度(X);离散决策变量为:理论板数(N_T)、丙烯/丙烷混合物进料板位置(N_F)、萃取剂进料板位置(N_E)。

如图2所示,研究采用基于MATLAB平台的粒子群优化(particle swarm optimization, PSO)算法进行工艺参数优化^[25-26]。为提高计算效率,本文提出多粒子并行优化方法,以加速TAC迭代收敛。并行优化进程包括:① 设定粒子群算法参数(粒子数量为10,迭代次数为420),初始化粒子位置与速度;② 在MATLAB中借助ActiveX技术与Aspen平台进行数据交互,实现对Aspen模型的输入与输出操作,并采用并行计算各粒子的目标函数值及群体标准差。若当前粒子的目标函数值优于历史最优值,则更新个体最优值与全局最优值,并同步调整粒子的

位置和速度;③ 当粒子群标准差趋近于0且目标函数值的变化差异小于 10^{-4} 时,判定为收敛,优化过程结束。

1.4 量子化学计算

本研究使用量子化学计算方法表征分子间相互作用,用于揭示离子液体强化分离丙烯/丙烷机理。首先,使用Gaussian 16软件对离子液体的结构进行优化^[27]。随后,通过Molclus 1.9.6平台的genmer模块随机生成100个含离子液体的混合体系的初始构型^[28]。根据PM6-D3H4方法,MOPAC 2016程序对所有配置进行初步的能量优化^[29]。筛选出能量最低的3个同分异构体,利用Gaussian 16软件在 $\omega B97XD/6-311++G^{**}$ 理论水平上完成进一步的高精度结构优化^[30]。最后,通过公式(1)计算出每个混合体系的相互作用能(ΔE)。

$$\Delta E = E_{M-N} - (E_M + E_N) \quad (1)$$

其中 E_{M-N} 表示M-N的能量, E_M 和 E_N 分别是分子M和分子N的能量。

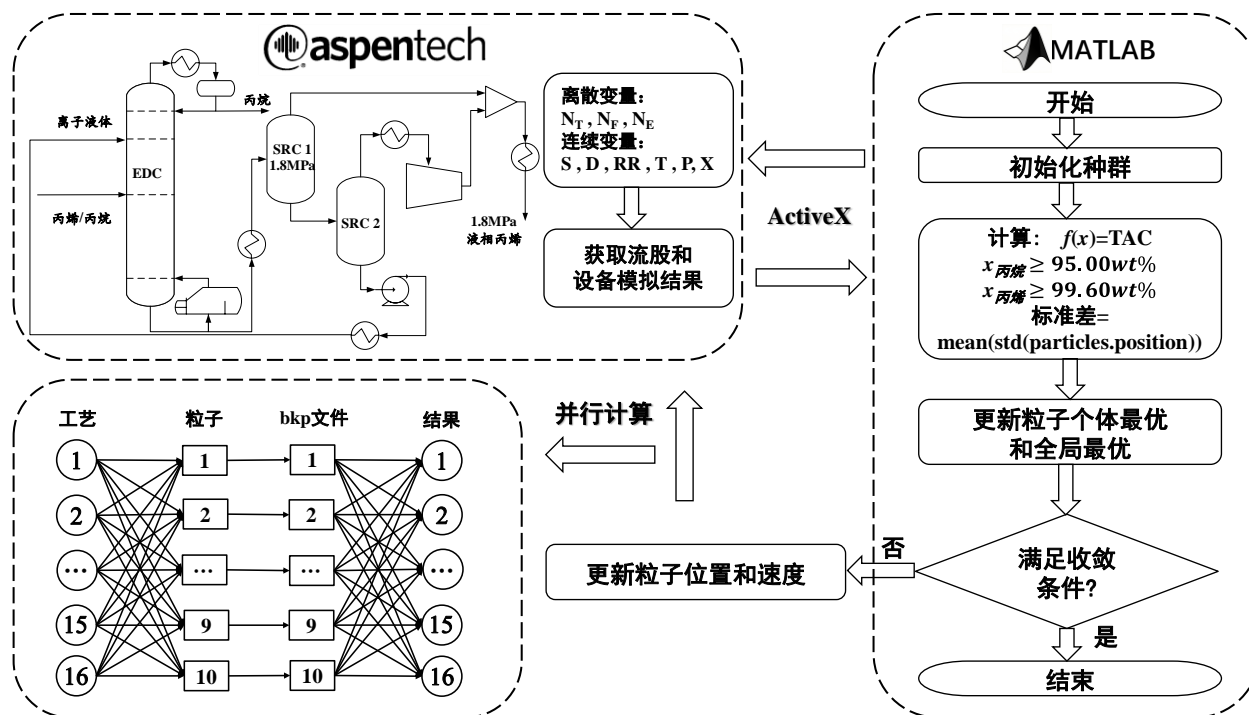


图2 基于PSO算法的工艺并行优化方法

Fig. 2 The process parallel optimization methods using PSO algorithm

对于优化后的单分子和复杂体系,采用 Multiwfn 3.8 程序执行波函数分析,并基于 Hirshfeld 分割的独立梯度模型 (independent gradient model, IGMH)^[31],可视化离子液体与丙烯/丙烷相互作用类型及位点。基于简单的分子力场,将弱相互作用进行拆分,把片段间总相互作用能分解为静电项,交换互斥项和色散项进行分析^[32],继而揭示静电作用、色散作用对总相互作用能的贡献。

1.5 经济与环境分析方法

总公用工程消耗 (total utility consumption, TUC) 用于评估过程能耗,总能量成本 (total energy cost, TEC) 和 TAC 用于评估过程经济性能。 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 排放用于量化环境影响,相关模型如下所示^[33]。

$$\text{TUC} = \sum_{i=1}^m Q_{Ri} + \sum_{j=1}^n Q_{Cj} + 3 \sum_{k=1}^r W_{Ck} \quad (2)$$

$$\text{TEC} = \sum_{i=1}^m P_{Si} Q_{Ri} + \sum_{j=1}^n P_{Cwj} Q_{Cj} + \sum_{k=1}^r P_{Elek} W_{Ck} \quad (3)$$

$$\text{TAC} = \frac{\text{资本成本}}{\text{投资回收期}} + 8000 \times \text{TEC} \quad (4)$$

$$\text{气体排放量} = A_{\text{gas}} M_{\text{coal}} + B_{\text{gas}} W_C \quad (5)$$

$$M_{\text{coal}} = \frac{Q_R H}{Q_{\text{standard}}} \quad (6)$$

其中, Q_R 、 Q_C 和 W_C 分别代表再沸器能耗、冷凝器能耗和压缩机功耗,分别对应蒸汽、冷却水和电的消耗; P_S 、 P_{CW} 和 P_{Ele} 分别为蒸汽、冷却水和电价; i 、 j 和

k 分别表示为第 i 个再沸器,取值范围为 1 到 m (m 为再沸器总数),第 j 个冷凝器,取值范围为 1 到 n (n 为冷凝器总数),第 k 个压缩机,取值范围为 1 到 r (r 为压缩机总数)。资本成本包括设备成本和离子液体成本。公用工程价格及设备成本计算模型参考 Guo 等人^[34]的工作。投资回收期为 3 年。A 和 B 分别是燃料 (标准煤) 和电力的排放系数^[35], H 代表运行时间 (8000 小时), Q_{standard} 是标准煤的热值,为 29307.6 kJ/kg, M_{coal} 是标准煤的质量。

2 结果和讨论

2.1 离子液体设计结果

离子液体的最佳结构通过选择性、熔点、黏度三个约束条件获得。通过施加不同的约束条件,将原 MINLP 问题分解为三个子问题,逐步筛选离子液体结构: ① 在子问题 1 中,从基团数据库中选取离子液体骨架 (此骨架是根据 UNIFAC-Lei 模型拆解),然后枚举烷基取代基的组合 (CH_3 数量 1-3 个, CH_2 数量 0-15 个,总取代基数 1-16 个),形成 1800 种离子液体。对枚举的离子液体施加结构约束,每个候选结构需通过多重约束校验: 1) 恰好一个骨架; 2) 价态平衡; 3) 取代基数量在合理范围内; 4) 至少包含一个烷基基团; 5) 特殊官能团不超过 2 个,最

终得到 640 个可行结构;② 在子问题 2 中进一步施加热力学选择性约束($S>2$),仅 32 种离子液体符合要求;③ 最后在子问题 3 中引入熔点与黏度物性约束($T_m<323.15\text{K}$; $\eta<100\text{cp}$),最终筛选出 6 种离子液体。离子液体设计结果及热力学数据如表 1 所示。由此可知:阳离子烷基链长度的变化对丙烯/丙烷分离能力影响甚微,而阴离子类型对丙烯/丙烷分离能力影响较大。[MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM][TFA]为优选的离子液体。

表 1 离子液体设计结果及热力学和物性数据
Table 1 Design results of ionic liquids and their thermodynamic properties

排名	离子液体	MW(g/mol)	S	T_m (K)	η (cp)
1	1CH ₃ , 1[MIM][TFA]	210.2	3.1	271.7	16.6
2	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1[MIM][TFA]	224.2	3.0	267.9	19.1
3	1CH ₃ , 3CH ₂ , 1[MIM][TFA]	252.2	2.8	264.2	21.9
4	1CH ₃ , 1[MIM][SCN]	155.2	2.5	304.8	14.8
5	1CH ₃ , 3CH ₂ , 1[MIM][TfO]	288.3	2.4	322.4	34.8
6	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1[MIM][SCN]	169.2	2.1	301.0	17.0

注:MW—相对分子质量;S—选择性; T_m —熔点; η —黏度。

2.2 IGMH和能量分解分析

对设计出的候选离子液体分离丙烯/丙烷机理进行分析。分析了不同烷基链([BMIM]⁺、[EMIM]⁺、[MMIM]⁺)和三种阴离子([TFA]⁻、[TfO]⁻、[SCN]⁻)组成的离子液体的热力学性能差异性机制。通过 IGMH 分析和能量分解分析,可直观呈现丙烯/丙烷与离子液体之间的相互作用位点与作用类型,并对静电作用与色散作用在总相互作用能中的贡献进行量化。如图 3(a)、(c)、(e)所示,丙烷与[BMIM]⁺、[EMIM]⁺、[MMIM]⁺的咪唑环之间存在较厚的绿色圆形等值面,同时在烷基侧链附近可见薄层绿色等值面,分别对应于 C-H $\cdots\pi$ 相互作用和范德华(vdW)相互作用。能量分解结果显示,色散作用占比依次为 54%、60.4% 和 59.8%,静电作用几乎没有占比。表明在阳离子和丙烷的相互作用中,色散作用起主导作用。

对于[BMIM]⁺、[EMIM]⁺和[MMIM]⁺-丙烯体系,如图 3(b)、(d)、(f)所示,碳-碳双键平面与咪唑环平面之间存在明显的绿色等值面,表明 π - π 堆积作用显著。此外,由于丙烯碳碳双键平面上富含 π 电子,其与[BMIM]⁺和[EMIM]⁺的烷基侧链之间还存在 C-H $\cdots\pi$ 相互作用;而在[MMIM]⁺体系中,未发现烷基链与丙烯之间存在此类作用。 π - π 堆积在阳离子

与丙烯分子的相互作用中起主导作用。能量分解表明:[BMIM]⁺、[EMIM]⁺和[MMIM]⁺-丙烯体系的静电作用分别为 8.2%、10.3%、12.3%,而色散作用的占比分别为 54%、55.6%、54.5%。总体而言,阳离子与丙烯之间的结合能(分别为 -31.8 kJ/mol、-32.5 kJ/mol 和 -31 kJ/mol)明显低于其与丙烷的结合能(分别为 -25.6 kJ/mol、-27.8 kJ/mol 和 -25 kJ/mol)。这主要归因于阳离子与丙烯之间存在静电作用,而与丙烷之间则几乎不存在此作用。

在图 3(g)-(l)中,通过等值面分析可以观察到不同阴离子与丙烷/丙烯之间的相互作用差异。[TFA]⁻与丙烯之间出现两个明显的蓝色等值面,对应 $\pi\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 作用与 vdw 作用;而[TFA]⁻与丙烷、以及[TfO]⁻和[SCN]⁻与丙烯/丙烷之间,均主要以绿色等值面为主,表明其作用以 vdw 相互作用为主导。[TFA]⁻、[TfO]⁻和[SCN]⁻与丙烷的结合能分别为 -25.0、-24.1 和 -21.9 kJ/mol,与丙烯的结合能则分别为 -29.2、-26.3 和 -25.2 kJ/mol,结合能进一步验证了上述结论。所有体系中,阴离子与丙烯的结合能均低于与丙烷的结合能,说明丙烯与阴离子间的相互作用更强。此外,静电作用占比分析显示,在丙烯体系中[TFA]⁻的静电作用占比最大(19.3%),远高于[TfO]⁻(11.9%)和[SCN]⁻(7.7%),说明其静电作用贡献最为显著。尽管色散作用在所有体系的结合能中占比最大,但静电作用才是导致离子液体与丙烯、丙烷之间作用力差异的关键原因。另外,阳离子与丙烯的结合能均低于阴离子与丙烯结合能(分别为 -29.2 kJ/mol、-26.3 kJ/mol、-25.2 kJ/mol),说明阳离子是丙烯/丙烷分离的主要贡献者。

2.3 离子液体萃取精馏工艺并行优化及节能设计

为量化离子液体萃取精馏工艺对丙烯/丙烷分离性能的改善,本文以 ACN 水溶液萃取精馏工艺及热泵精馏工艺^[34]作为基准进行比较。对上述优选的离子液体([MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM][TFA])进行萃取精馏工艺并行优化。离子液体萃取精馏工艺(以[MMIM][TFA]为基准)如图 4 所示,其包括萃取精馏塔(EDC)和溶剂回收两部分。丙烷从 EDC 顶部采出,而丙烯则与离子液体一起从 EDC 底部排出。离子液体和丙烯混合物加热后送至溶剂回收塔 1(SRC 1),进行第一级闪蒸,回收部分丙烯,剩余丙烯在溶剂回收塔 2(SRC 2)中,进行二级减压闪蒸。SRC 1 顶部的 1.8MPa 丙烯与 SRC 2 顶部冷凝压缩后的 1.8MPa 丙烯,全凝成液相丙烯,丙烯纯度

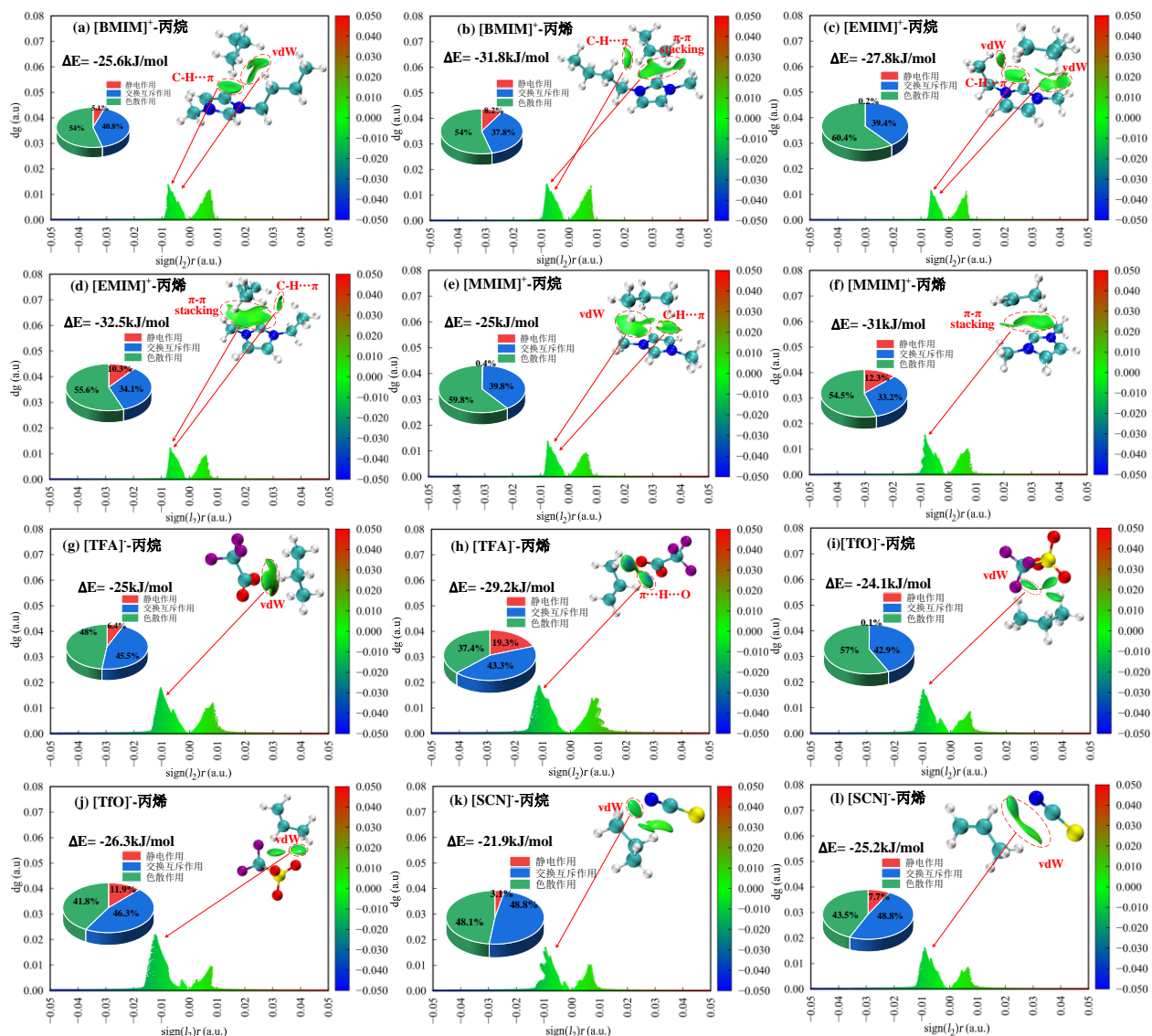


图3 12种混合体系的IGMH可视化及作用力占比分析

Fig.3 IGMH visualization and analysis of the proportion of interactions for 12 complexes

达到99.6%。同时,从SRC 2中再生的离子液体循环至EDC。

对包含4种萃取剂([MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM][TFA]、ACN水溶液)和4种丙烯酸进料(70.0wt%、76.9wt%、85.0wt%、95.0wt%)的16种萃取精馏工艺进行了并行优化。16种工艺的参数优化的动态收敛特性如图5所示。本文对比了[MMIM][TFA]萃取精馏工艺(70wt%丙烯酸进料)串行优化和并行优化的差异性。结果表明,采用并行优化可极大提高计算效率:其迭代收敛仅需0.89小时,而串行优化则需3.12小时,且两者优化结果一致。因此,后续对15种工艺均采用并行方法进行优化。12种离子液体萃取精馏工艺的参数优化结果如表2所示。4种ACN水溶液萃取精馏工艺参数如表3

所示。

由表2可知,12个离子液体工艺优化出的离子液体纯度并非为文献报道的99.9%^[36],且在不同工况及不同离子液体之间,最优纯度存在显著差异。为了进一步分析离子液体纯度对年总成本的影响,将12个离子液体工艺优化的各组解中的离子液体纯度与TAC绘制成散点图(图6)。由此可知,离子液体的纯度并非越高越好,而是对应不同工艺均存在一个最佳纯度值,使工艺的TAC最低。这主要是由于纯度选择需要在萃取精馏与再生系统的成本之间取得平衡。

为了提高[MMIM][TFA]萃取精馏工艺的能量利用效率,采用热泵技术对原始萃取精馏工艺进行节能设计,如图4(b)所示。将EDC顶部蒸汽进行压缩,

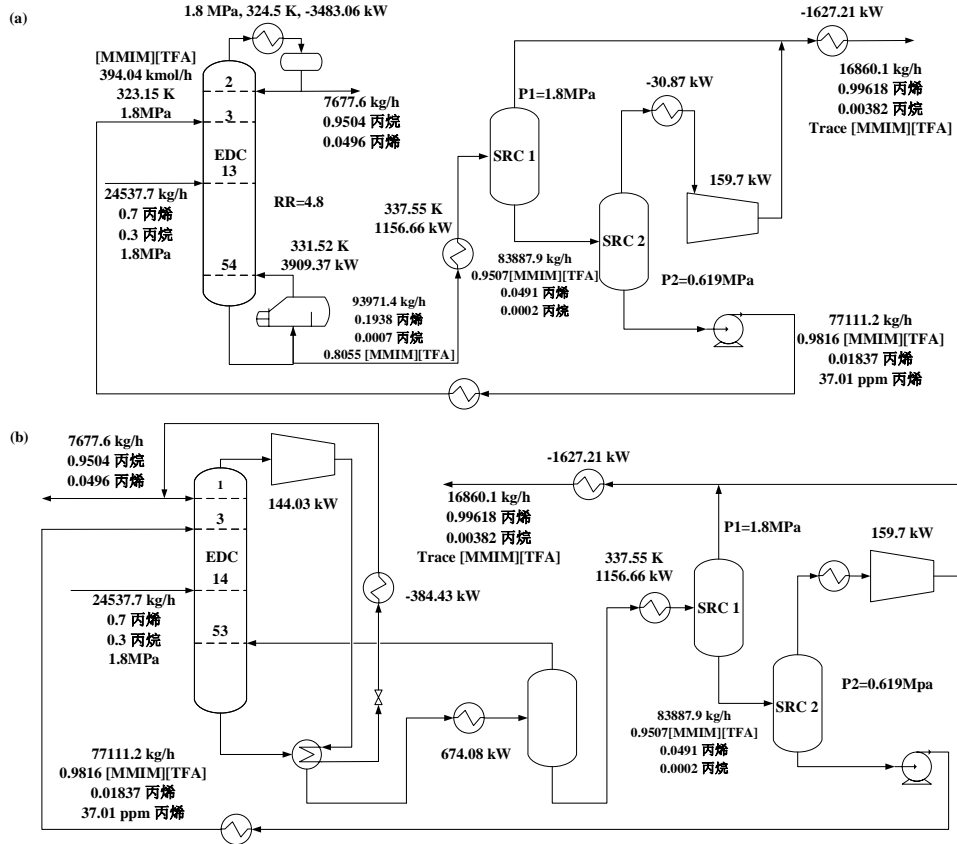


图4 [MMIM][TFA]萃取精馏工艺(a)和节能工艺(b)流程图

Fig.4 Flowsheet of the [MMIM][TFA] extractive distillation process (a) and energy-saving process (b)

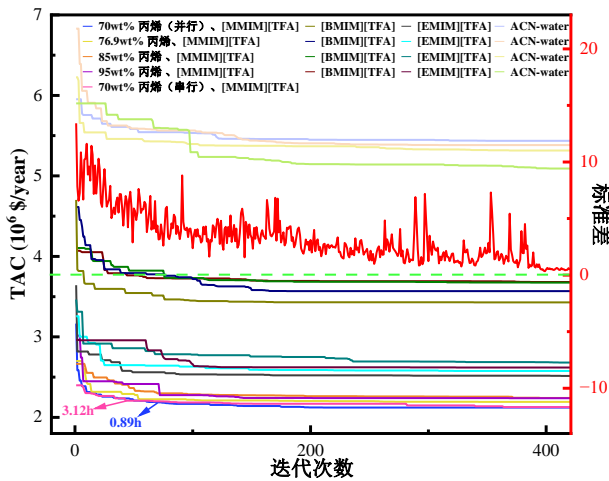


图5 不同丙烯进料的[MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM]

[TFA]和ACN水溶液萃取精馏工艺的动态收敛特性

Fig.5 Dynamic convergence characteristics of the [MMIM][TFA], [EMIM][TFA], [BMIM][TFA] and ACN-water-based extractive distillation process at different propylene feedstock

并与底部物流进行换热,后续再进行工艺热集成回收部分能量。与原始萃取精馏工艺比,节能方案的能耗、年总成本分别下降了38.2~54.4%、12.2~

17.9%。

2.4 能耗-经济-环境分析

离子液体萃取精馏、ACN水溶液萃取精馏与热泵精馏工艺(HPD)^[37]的TUC、TEC、TAC和气体排放量结果,分别如图7(a)、(b)、(c)和(d)所示。TAC计算考虑了离子液体成本,12种工艺的离子液体用量分别为:14.6吨、16吨、17.7吨、16.6吨、15.4吨、17吨、18.4吨、17.5吨、28吨、26.4吨、25.6吨和25.4吨。根据默尼化工科技上海有限公司的离子液体报价,[MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM][TFA]单价分别为:21万\$/吨、18.2万\$/吨和14万\$/吨,最终TAC为3.14~4.87×10⁶ \$/年,其中离子液体成本占TAC的24.3%~35.6%。[MMIM][TFA]工艺在TUC、TEC、TAC及气体排放量四个指标上,均显著低于[EMIM][TFA]和[BMIM][TFA]工艺,具体降低幅度对比如下:相较于[EMIM][TFA]工艺,上述四个指标分别降低了9.44%~13.31%、9.6%~13.49%、7.65%~8.86%和11.13%~15.37%;相较于[BMIM][TFA]工艺,四个指标则分别降低了33.19%~35.13%、33.27%~36.17%、23.62%~28.23%和34.43%~38.23%。

表2 离子液体萃取精馏工艺参数优化结果

Table 2 Optimization results of ionic liquids extractive distillation process parameters

变量	单位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N_T	-	54	65	56	56	52	58	60	57	61	60	48	52
N_E	-	3	4	3	3	3	3	4	3	3	4	3	4
N_F	-	13	19	18	22	17	17	19	23	17	18	16	21
S	kmol/h	394.04	432.12	476.93	478.73	427.93	434.36	446.12	453.57	386.01	376.58	457.18	410.56
D	kg/h	7677.6	5885.73	3788.39	1194.12	7678.27	5884.01	3786.01	1194.31	7677.95	5886.28	3787.47	1193.81
RR	-	4.8	6.27	9.59	27.99	4.86	4.66	11	33.28	5.05	6.37	10.27	29.74
T	°C	64.4	64.32	66.46	69.78	74.6	78.32	74.33	74.5	102.15	103.33	101.45	103.18
P	MPa	0.619	0.661	0.539	0.476	0.532	0.466	0.526	0.535	0.495	0.337	0.394	0.297
X	-	0.9816	0.9799	0.9860	0.9894	0.9748	0.9815	0.9748	0.9745	0.9718	0.9818	0.9782	0.9841

注:1~4分别为70wt%、76.9wt%、85wt%和95wt%丙烯进料的[MMIM][TFA]工艺;5~8分别为70wt%、76.9wt%、85wt%和95wt%丙烯进料的[EMIM][TFA]工艺;9~12分别为70wt%、76.9wt%、85wt%和95wt%丙烯进料的[BMIM][TFA]工艺。

表3 ACN水溶液萃取精馏工艺参数优化结果

Table 3 Optimization results of ACN-water-based extractive distillation process parameters

变量	单位	13	14	15	16
N_T	-	97	96	87	76
N_E	-	5	4	4	5
N_F	-	40	37	32	31
S	kmol/h	1742.55	1721.84	1857.96	2030.24
D	kg/h	7664.23	5880.04	3783.23	1187.13
RR	-	7.07	9.45	13.09	30.44
N_{T1}	-	23	22	22	22
N_{F1}	-	8	9	9	9
D_1	kg/h	17030.01	18776.05	20832.12	23375.33
RR_1	-	0.79	0.64	0.59	0.56

注: N_{T1} —溶剂回收塔板数; N_{F1} —溶剂回收塔进料板位置; D_1 —溶剂回收塔馏出物流量; RR_1 —溶剂回收塔回流比;13~16分别为70wt%、76.9wt%、85wt%、95wt%丙烯进料的ACN水溶液萃取精馏工艺。

[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺([MMIM][TFA]HPD)的TUC和TEC均低于热泵精馏工艺和ACN水溶液萃取精馏工艺。相较于热泵精馏工艺,[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺的TUC和TEC分别下降了2.24%~22.82%和4.24%~23.97%;相较于ACN水溶液萃取精馏工艺,则分别降低了52.57%~72.37%和61.46%~76.01%。[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺的TAC均远低于热泵精馏工艺和ACN水溶液萃取精馏工艺,[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺的TAC分别下降了38.26%~45.45%和24.04%~40.07%。与热泵精馏工艺相比,[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺废气排放更少,其中萃取精馏节能工艺的废气排放量减少了19.40%~34.05%;与ACN水溶液萃取精

馏工艺相比,则减少了45.23%~67.07%。这表明离子液体萃取精馏节能工艺具有更佳的环境效益。无论丙烯进料含量如何变化,[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺比热泵精馏工艺和ACN水溶液萃取精馏工艺在能耗、经济和环境效益方面均展现出更显著的优势。

3 结论

本研究提出了一种计算机辅助离子液体设计与工艺并行优化的集成方法框架,构建了[MMIM][TFA]萃取精馏节能新工艺,并基于量子化学计算揭示了离子液体强化丙烯/丙烷分离机理。研究表明:阳离子烷基链长度的变化对丙烯/丙烷分离能力影响甚微,而阴离子类型对丙烯/丙烷分离能力影响较大。[MMIM][TFA]强化丙烯/丙烷分离的机理是离子液体与丙烯间存在着 π - π 、C-H $\cdots\pi$ 和 π \cdots H \cdots O相互作用。能量分解表明尽管色散作用在所有体系的结合能中占比最大,但静电作用才是导致离子液体与丙烯、丙烷之间作用力差异的关键原因。离子液体与丙烯的作用力强于与丙烷的作用力,从而显著提高了丙烯/丙烷的选择性。相较于热泵精馏工艺,[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺的能耗、能量成本、年总成本和废气排放量可分别下降约2.24%~22.82%、4.24%~23.97%、38.26%~45.45%、19.40%~34.05%;相较于ACN水溶液萃取精馏工艺,[MMIM][TFA]萃取精馏则分别降低了52.57%~72.37%、61.46%~76.01%、24.04%~40.07%和45.23%~67.07%。[MMIM][TFA]在强化丙烯/丙烷分离方面具有很好的工业应用前景。

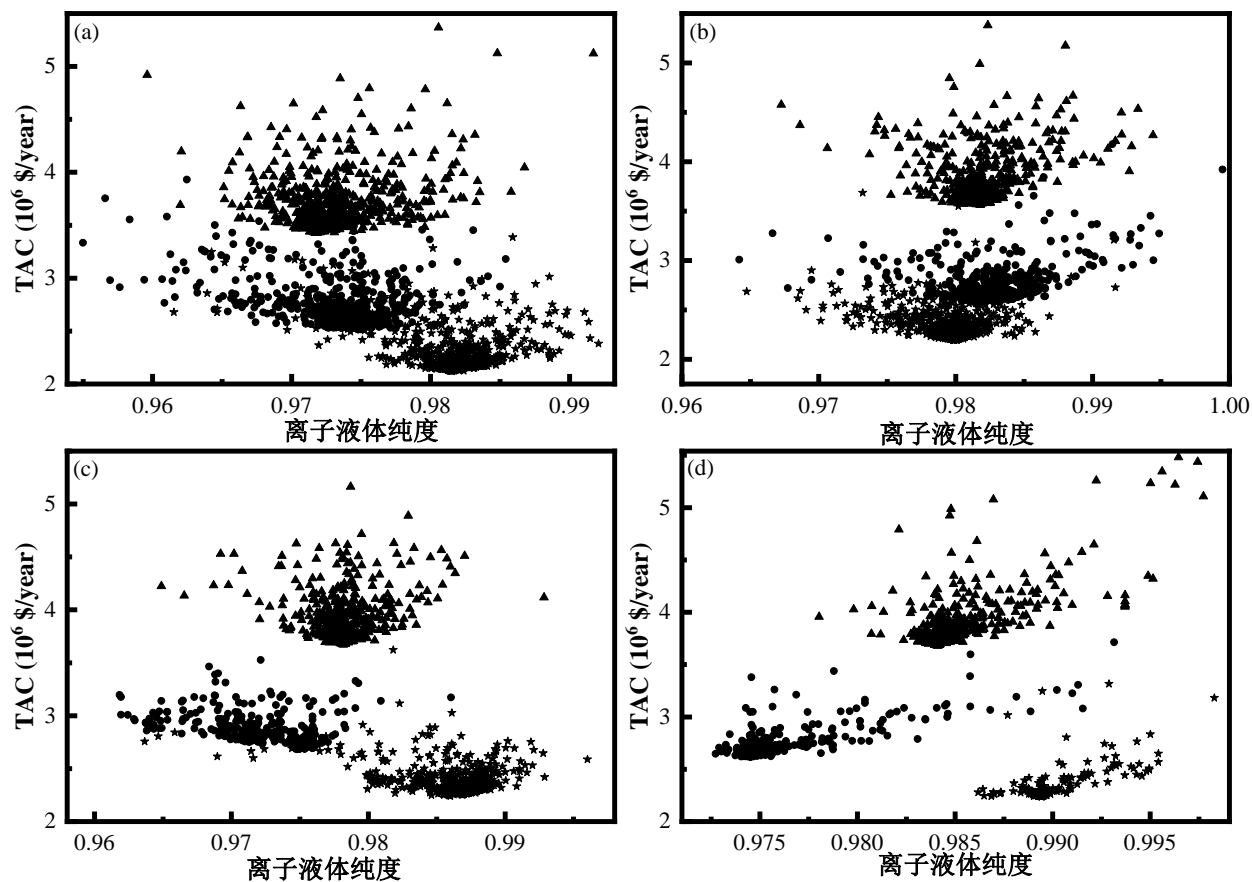


图6 不同丙烯进料的[MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]和[BMIM][TFA]工艺的离子液体纯度对TAC的影响: (a) 70wt%; (b) 76.9wt%; (c) 85wt%; (d) 95wt%

Fig.6 Effect of ionic liquid purity on TAC for [MMIM][TFA], [EMIM][TFA], and [BMIM][TFA] processes at different propylene feedstock: (a) 70wt%; (b) 76.9wt%; (c) 85wt%; (d) 95wt%

注: \triangle —[MMIM][TFA]; \bullet —[EMIM][TFA]; \blacksquare —[BMIM][TFA]

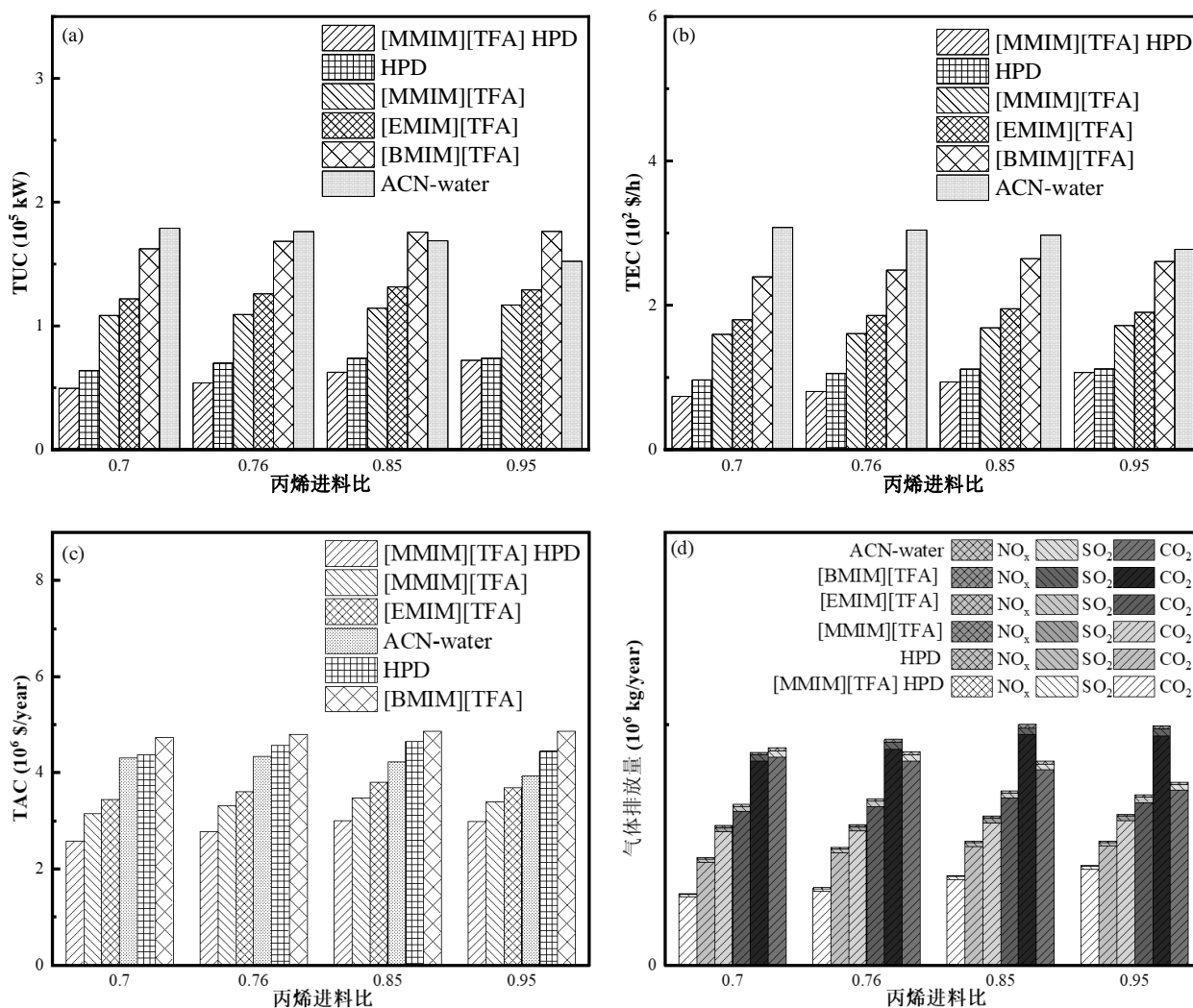


图7 不同丙烯进料下[MMIM][TFA]萃取精馏节能工艺和[MMIM][TFA]、[EMIM][TFA]、[BMIM][TFA]、ACN水溶液萃取精馏和HPD工艺的TUC(a)、TEC(b)、TAC(c)和气体排放(d)的比较

Fig.7 Comparisons of TUC (a), TEC (b), TAC (a) and gas emissions (b) for [MMIM][TFA] extractive distillation energy-saving process, [MMIM][TFA], [EMIM][TFA], [BMIM][TFA], ACN-water-based extractive distillation and HPD processes at different propylene feedstock.

参考文献

- 王子宗, 刘罡, 王振维. 乙烯丙烯生产过程强化技术进展及思考[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 1669-1676.
Wang Z Z, Liu G, Wang Z W. Progress and reflection on process intensification technology for ethylene/propylene production[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(4): 1669-1676.
- 李文学, 韩东, 杨卫兰. 中国丙烯及下游产品发展回顾及展望[J]. 现代化工, 2024, 44(5): 11-14.
Li W X, Han D, Yang W L. Review and outlook on development of China's propylene and its downstream products[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(5): 11-14.
- Chen S, Chang X, Sun G D, et al. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(5): 3315-3354.
- 谢磊, 安赵成, 崔莉程, 等. 气体分馏装置丙烯精馏塔的模拟与优化[J]. 炼油与化工, 2022, 33(2): 61-64.
Xie L, An Z C, Cui L C, et al. Simulation and optimization of propylene rectification tower in gas fractionation unit[J]. Refining and Chemical Industry, 2022, 33(2): 61-64.
- 叶启亮, 徐超洋, 王丽涛, 等. 隔壁精馏塔分离氯丙烯工艺模拟优化[J]. 化学工程, 2024, 52(10): 52-57.
Ye Q L, Xu C Y, Wang L T, et al. Simulation and optimization of separation of 3-chloropropene in dividing wall column[J]. Chemical Engineering (China), 2024, 52(10): 52-57.
- Woo H C, Kim Y H. Solvent selection for extractive distillation using molecular simulation[J]. AIChE Journal, 2019, 65(9): e16665.
- Gui Y H, Guo C, Liang J C, et al. Thermo-kinetic synergy in separating dimethyl carbonate/methanol/water mixtures using

- ionic liquids-based mixed solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **356**: 129849.
- [8] Guo C, Zheng Y, Wang S, et al. Energy-efficient heat pump-assisted pre-concentration integrated with sequential [EMIM][BF₄] and ethylene glycol-based extractive distillation for enhanced recovery of ethanol and isopropyl alcohol from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **357**: 130073.
- [9] Yu B Y, Chien I L. Design and optimization of the methanol-to-olefin process. part II: comparison of different methods for propylene/propane separation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, **39**(12): 2304–2311.
- [10] Cruz Valdez J A, Avilés Martínez A, Vallejo Montesinos J, et al. Maximizing propylene separation from propane by extractive distillation with aqueous N-methyl-2-pyrrolidone as separating agent[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, **44**(9): 1726–1736.
- [11] 王键吉, 张锁江, 韩布兴. 前言: 离子液体前沿专刊[J]. 中国科学: 化学, 2021, **51**(10): 1311–1312.
Wang J J, Zhang S J, Han B X. Preface: special issue on the frontiers of ionic liquids[J]. Scientia Sinica Chimica, 2021, **51**(10): 1311–1312.
- [12] Palomar J, Lemus J, Navarro P, et al. Process simulation and optimization on ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2024, **124**(4): 1649–1737.
- [13] 容凡丁, 丁泽相, 曹义风, 等. 离子液体强化不饱和和键差异化合物分离的研究进展[J]. 化工进展, 2024, **43**(1): 198–214.
Rong F D, Ding Z X, Cao Y F, et al. Progress in enhanced separation of compounds differing in unsaturated bonds by ionic liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(1): 198–214.
- [14] Lei Y, Yu Z Y, Wei Z Q, et al. Energy-efficient separation of propylene/propane by introducing a tailor-made ionic liquid solvent[J]. Fuel, 2022, **326**: 124930.
- [15] Kim H, Lee B, Lim D, et al. What is the best green propylene production pathway?: technical, economic, and environmental assessment[J]. Green Chemistry, 2021, **23**(19): 7635–7645.
- [16] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 聚合级丙烯: GB/T 7716—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Propylene for polymerization: GB/T 7716—2024[S]. Beijing: Standards Press of China, 2024.
- [17] Lei Z G, Zhang J G, Li Q S, et al. UNIFAC model for ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(5): 2697–2704.
- [18] Lei Z G, Dai C N, Liu X, et al. Extension of the UNIFAC model for ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(37): 12135–12144.
- [19] Dong Y C, Guo Y Y, Zhu R S, et al. UNIFAC model for ionic liquids. 2. revision and extension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(21): 10172–10184.
- [20] Zhu R S, Kang H W, Liu Q H, et al. UNIFAC model for ionic liquids: 3. revision and extension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(3): 1670–1679.
- [21] Lazzús J A, Pulgar-Villaruel G. A group contribution method to estimate the viscosity of ionic liquids at different temperatures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, **209**: 161–168.
- [22] Lazzús J A. A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, **313**: 1–6.
- [23] Yang A, Wang W H, Sun S R, et al. Sustainable design and multi-objective optimization of eco-efficient extractive distillation with single and double entrainer(s) for separating the ternary azeotropic mixture tetrahydrofuran/ethanol/methanol[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **285**: 120413.
- [24] Yang A, Kong Z Y, Sunarso J. Design and optimisation of novel hybrid side-stream reactive-extractive distillation for recovery of isopropyl alcohol and ethyl acetate from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **451**: 138563.
- [25] Yang A, Zou H C, Chien I L, et al. Optimal design and effective control of triple-column extractive distillation for separating ethyl acetate/ethanol/water with multiazeotrope[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, **58**(17): 7265–7283.
- [26] Heris M K. Multi-Objective PSO in MATLAB[EB/OL]. 2015. <https://yarpiz.com/59/yypea121-mopso>.
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian 16, Revision C. 01, Gaussian[EB/OL]. 2019. <http://www.gaussian.com/>.
- [28] Lu T. Molclus Program, 1.8.5 Version. Beijing Kein Research Center for Natural Science[EB/OL]. 2019. <http://www.keinrc.com/research/molclus.html>.
- [29] Stewart J J P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program [J]. Journal of Computer-Aided Molecular Design, 1990, **4**(1): 1–103.
- [30] Chai J D, Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom - atom dispersion corrections[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, **10**(44): 6615–6620.
- [31] Lu T, Chen Q X. 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.
- [32] Lu T, Liu Z Y, Chen Q X. Comment on "18 and 12 - Member carbon rings (cyclo[n]carbons) - A density functional study"[J]. Materials Science and Engineering: B, 2021, **273**: 115425.
- [33] Liang J C, Guo C, Liu X Y, et al. Economic and environmental benefits of novel process of ionic liquids-based toluene absorption from exhaust gas at atmospheric pressure[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, **470**: 143283.
- [34] Guo C, Luo K, Hou W, et al. A novel [MMIM]-based ionic liquid extractive distillation process for achieving liquid-phase propylene at 1.8 MPa with enhanced energy-economic-environmental benefits[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, **525**: 146579.
- [35] Chen H, Li X G, He L, et al. Energy, exergy, economic, and environmental analysis for methyl acetate hydrolysis process with heat integrated technology used[J]. Energy Conversion and Management, 2020, **216**: 112919.
- [36] Luo K, Guo C, Liang J C, et al. Energy and cost-efficient ionic liquids extractive distillation for producing electronic and polymer-grade propylene with emphasis on feedstock variability [J]. Separation and Purification Technology, 2025, **358**: 130258.