

DOI: 10.11949/0438-1157.

基于多尺度溶剂筛选与多性能评价的共沸物先进分离工艺研究

颜蕾, 徐盼, 李国选, 夏力, 孙晓岩, 王丽丽, 项曙光

(青岛科技大学化工学院, 山东省化工过程模拟与优化工业软件重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 针对传统单一相对挥发度筛选方法难以揭示萃取剂选择性分子机制及潜在共沸风险的问题, 本文采用一种多尺度萃取剂筛选策略, 将宏观相对挥发度分析与微观 σ -profile 表面电荷密度分布及分子间相互作用能计算相结合。该方法不仅能够评价萃取剂对汽液平衡行为的调控能力, 还可从氢键供受体特征和分子间作用强度角度阐明萃取剂的选择性来源, 从而提高萃取剂筛选的可靠性和机理可解释性。研究发现, 由于N-甲基甲酰胺(NMF)与组分间存在强相互作用且表现出优异的分选性能, 其被确定为分离六甲基二硅氧烷(HMDSO)/1, 2-二氯乙烷(DCE)共沸混合物的高效萃取剂。为进一步提高能量利用效率, 本文提出并系统优化了热集成萃取精馏工艺。通过权衡经济与环境目标, 对塔板数、进料位置、回流比及萃取剂流量等关键工艺参数进行了优化。与无热集成的常规萃取精馏工艺相比, 热集成工艺的年度总成本(TAC)降低了1.24%, 运行成本降低了1.67%。优化后的热集成流程其TAC为178万美元/年, 运行成本为132万美元/年, 证明了该工艺在高效、可持续共沸分离方面的潜力。

关键词: 萃取精馏; 热集成技术; 共沸物; 分离机理; 经济性分析; 多尺度溶剂筛选

中图分类号: TQ 028

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Advanced separation processes of azeotropes based on multi-scale solvent screening and multi-performance evaluation

YAN Lei, XU Pan, LI Guoxuan, XIA Li, SUN Xiaoyan, WANG Lili, XIANG Shuguang

(Shandong Key Laboratory of Chemical Process Simulation and Optimization Industrial Software, College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: To address the limitations of conventional screening methods based solely on relative volatility, which are insufficient to reveal the molecular origin of entrainer selectivity and potential azeotrope-formation risks, this study adopts a multiscale entrainer screening strategy that integrates macroscopic relative volatility analysis with microscopic σ -profile surface charge density distributions and intermolecular interaction energy calculations. This approach not only evaluates the ability of an entrainer to regulate vapor-liquid equilibrium behavior, but also elucidates the origin of entrainer selectivity in terms of hydrogen-bond donor/acceptor characteristics and intermolecular interaction strength, thereby improving the reliability and mechanistic interpretability of entrainer

收稿日期: 2026-02-28 修回日期: 2026-07-13

通信作者: 王丽丽(1989—), 女, 博士, 副教授, liliw@qust.edu.cn; 项曙光(1963—), 男, 博士, 教授, xsg@qust.edu.cn

第一作者: 颜蕾(2000—), 女, 硕士研究生, 18865371400@163.com

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2024CXGC010405); 国家自然科学基金项目(22178190); 国家自然科学基金青年科学基金项目(22408195); 山东省化工过程模拟与优化工业软件重点实验室项目(PKL2024F23); 中国博士后科学基金会博士后资助计划项目(GZC20240777)

引用本文: 颜蕾, 徐盼, 李国选, 夏力, 孙晓岩, 王丽丽, 项曙光. 基于多尺度溶剂筛选与多性能评价的共沸物先进分离工艺研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-13

Citation: YAN Lei, XU Pan, LI Guoxuan, XIA Li, SUN Xiaoyan, WANG Lili, XIANG Shuguang. Advanced separation processes of azeotropes based on multi-scale solvent screening and multi-performance evaluation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-13

screening. N-methylformamide (NMF) was identified as a highly effective entrainer for the separation of the Hexamethyldisiloxane (HMDSO)/1,2-dichloroethane (DCE) azeotropic mixture due to its strong interaction with both components and superior separation performance. To further enhance energy efficiency, a heat-integrated extractive distillation process was proposed and systematically optimized. The key process parameters including the number of trays, feed stage locations, reflux ratio, and entrainer flow rate were optimized by balancing economic and environmental objectives. Compared with the conventional extractive distillation process without heat integration, the heat-integrated process reduced the total annual cost (TAC) by 1.24% and the operating cost by 1.67%. The optimized heat-integrated flowsheet resulted in a TAC of \$1.78 million/year and an operating cost of \$1.32 million/year, demonstrating its potential for efficient and sustainable azeotropic separation.

Keywords: extractive distillation; heat integration technology; azeotropes; separation mechanism; economic analysis; multi-scale solvent screening

引 言

近年来,碳中和与可持续发展已成为全球关注的焦点^[1-2]。随着各行业力求降低碳足迹并最大限度减少对环境的影响,各种新技术被广泛探索^[3-4]。六甲基二硅氧烷(HMDSO)是医药中间体合成和有机硅化工过程中的重要溶剂与原料。在相关医药生产过程中,常产生含有 HMDSO 和 DCE 的有机废液。由于 HMDSO/DCE 体系存在共沸行为,常规精馏难以实现两组分的高纯度分离,从而限制了溶剂回收和废液资源化利用。进一步分析表明,该体系共沸

组成随压力变化幅度较小,变压精馏难以获得足够的分离推动力。因此,开发高效萃取精馏工艺并筛选适宜萃取剂,对于实现 HMDSO/DCE 共沸体系的节能分离具有重要意义。萃取精馏和变压精馏是化工行业从复杂混合物中获取目标组分的重要分离技术^[5-6]。图1展示了筛选合适萃取剂的典型方法。这些分离方法不仅能获得高纯度产品,还有助于降低能耗并减少废物的产生^[3]。

近年来,特殊精馏技术受到了广泛关注。Wang 等针对工业生产中产生的四氢呋喃/乙醇/水三元共沸物,开发了一种萃取精馏分离工艺^[7]。Luyben 等

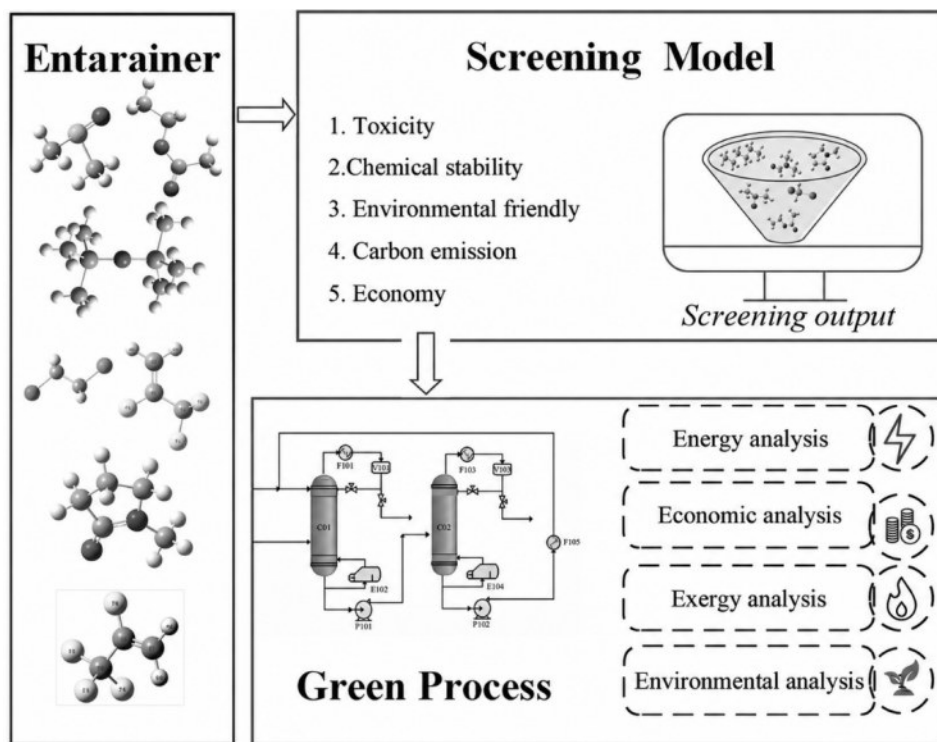


图1 分离混合物萃取剂选择的一般步骤

Fig. 1 General steps for selecting entrainers for separating mixtures

对萃取精馏和变压精馏进行了深入研究,证明了其在分离共沸混合物方面的显著优势^[8]。Li等针对正己烷(NHE)/异丙醇(IPA)/水三元共沸体系,基于计算机辅助萃取剂设计确定甘油为最优萃取剂,并对萃取变压精馏工艺进行了多目标优化和4E(经济、环境、能源和■)分析。研究结果表明,与使用非均相共沸精馏的替代工艺相比,该方法显著降低了TAC和蒸汽消耗^[9]。Li等提出了一种新型萃取精馏工艺,利用离子液体基混合萃取剂结合隔壁塔(DWC)分离低碳甲醇/乙醇/水混合物,并取得了良好的分离效果^[10]。Zhu等研究了通过变压精馏分离乙醇/甲苯共沸体系,并对其经济性能进行了评价^[11]。Wang等利用变压精馏技术开展了丙酸甲酯-甲醇共沸物的分离工艺研究,完成了常规变压精馏与热集成变压精馏流程的设计和关键操作参数优化^[12]。

然而,变压精馏也存在局限性。其有效性主要取决于压力敏感性,即共沸组成随压力的变化程度^[13-14]。针对这一问题,Wasylikiewicz等开发了一种利用分叉理论和弧长延拓算法计算压力敏感性并预测宽压力范围内共沸组成的新方法^[15]。Li等根据共沸混合物的汽液平衡(VLE)数据对压力敏感性进行了分类,并确定了对应于最小能耗的最佳操作压力^[16]。对于医药废水中的HMDSO/DCE共沸混合物分离过程,有必要从多个维度进一步分析以确定最佳分离工艺。

量子化学计算为探索共沸物的形成及其行为提供了新途径^[17]。在工业分离过程设计中,分子模拟与分子动力学在体系分析与优化中发挥着关键作用,有助于确保工艺的高效性、准确性和实用性。结合微观(分子尺度)与宏观(过程尺度)分析,为选择最优化学分离方法奠定了坚实基础。例如,Zheng等利用密度泛函理论(DFT)研究了离子液体萃取剂对碳酸二甲酯-乙醇共沸混合物微观结构的影响^[18]。Hu等通过量子化学计算分析了共沸物的分子表面电荷分布,研究了共沸分离机理,并强调了氢键在影响共沸行为中的作用^[19]。Zhang等提出离子液体-水复合萃取剂策略解决纯离子液体黏度大的问题,优化了萃取工艺并验证其良好的循环性能与选择性,还通过DFT计算从分子相互作用角度揭示了其选择性萃取的机制^[20]。综上所述,目前许多研究者倾向于利用量子化学方法来更深入地理解共沸混合物的行为及其有效分离手段^[21-22]。

本研究以医药废液中典型HMDSO/DCE共沸体

系为研究对象,采用集成量子化学计算、汽液平衡分析及过程模拟的多尺度方法开展萃取剂筛选。在此基础上,对萃取精馏及热集成萃取精馏流程进行设计、模拟与关键参数优化,并结合经济性和环境指标对不同工艺构型进行评价。

1 方法

1.1 热力学模型

在本研究中,HMDSO(1)-DCE(2)体系在101.3 kPa下的VLE数据见表S1^[23]。采用三种关联热力学模型(即NRTL、UNIQUAC和WILSON)进行VLE数据回归。通过计算均方根偏差(RMSD)来确定最合适的热力学模型。所得二元相互作用参数列于表S2中。结果表明,UNIQUAC模型的RMSD最低,具有较高的精度,因此被选定为本工作中过程设计与模拟的适用热力学模型。表S3提供了各组分的基础物理性质。

1.2 模拟方法

1.2.1 相对挥发度分析 萃取剂的选择对于萃取精馏的成功至关重要。以往的研究中已提出了多种方法来筛选和确定适宜的萃取剂^[24-25]。理想的萃取剂应具备安全性、环境友好性,并能够改变共沸组分间的相对挥发度。相对挥发度(α)是评价精馏分离效果的关键参数,如式(1)所示。当 α 不等于1时,组分即可实现分离; α 越偏离1,分离就越容易实现。

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1)$$

式中, y_A 和 y_B 分别表示汽相中易挥发组分和难挥发组分的摩尔分数; x_A 和 x_B 分别表示液相中易挥发组分和难挥发组分的摩尔分数。

1.2.2 量子化学计算理论 通过分析分子的表面电荷密度分布(σ -profiles)和分子间相互作用能,对候选萃取剂进行了评价。 σ -profiles是COSMO-SAC/COSMO-RS类模型中描述分子表面电荷密度分布的重要参数,可用于表征分子的极性特征及潜在氢键作用能力。根据Lin和Sandler提出的COSMO-SAC模型,分子表面片段可根据其电荷密度及作用特征进一步区分为氢键和非氢键片段^[26]。表面电荷密度的概率分布可通过式(2)计算^[27-28]:

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (2)$$

其中, $A_i(\sigma)$ 表示表面积; A_i 表示电荷密度为 σ

的片段的比表面积; $n_i(\sigma)$ 表示具有表面积 $A_i(\sigma)$ 的片段数量。需要注意的是, n_i 表示单个分子内的片段总数, A_i 则量化了该分子的总表面积。

随着量子化学(QC)计算的不断进步, QC方法已成为分析分子间相互作用微观机理不可或缺的工具。近期已有研究利用量子化学手段探讨了萃取分离机理, 其有效性已在相关文献中得到证实^[25,29-32]。然而, 目前尚未见关于 HMDSO+DCE 共沸混合物萃取机理的研究报道。本研究采用 Gaussian 09 软件计算并评估了所研究体系的几何构型能量与相互作用能^[33-34]。所有化合物的初步优化均在 B3LYP-D/6-31G (d, p) 理论水平下完成, 随后在 B3LYP-D/6-311++G (d, p) 水平下对不同的分子对进行优化。计算过程结合了 DFT-D3 色散校正, 并对所有优化后的结构进行了频率分析, 以确保获得真实的能量极小值^[35,36]。分子间相互作用能是衡量萃取剂与待分离组分间相互作用强度的直接指标^[37-38]。通过对能量最低的结构进行几何分析和计算, 获得了不同复合物构象的相互作用能(ΔE_{int})^[39-41]。分子间相互作用能通过式(3)和式(4)确定:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B + E_{\text{BSSE}} \quad (3)$$

$$E_{\text{BSSE}} = E_A - E_{(A,AB)} + E_B - E_{(B,AB)} \quad (4)$$

式中, ΔE_{int} : 表示经过基组重叠误差校正后的分子间真实相互作用能; E_{AB} : 表示复合物 AB 在其优化几何构型下, 使用全体基组计算得到的总能量; E_A 和 E_B : 分别表示单体 A 和单体 B 在其各自孤立的优化构型下, 使用自身基组计算得到的能量; E_{BSSE} : 表示基组重叠误差校正能, 用于抵消因复合物形成时基组人为扩大而产生的能量计算误差; $E_{(A,AB)}$ 和 $E_{(B,AB)}$: 分别表示在复合物 AB 的几何构型下, 计算出的单体 A 和单体 B 的能量。

1.2.3 技术经济分析 基于 Douglas 提出的经济优化框架, 年度总成本(TAC)是评价优化后生产工艺经济性能的常用指标^[42-43]。TAC 由设备成本(EC)与运行成本(OC)之和计算得出, 如式(5)-式(7)所示:

$$TAC = \frac{EC}{\text{Payback period}} + OC \quad (5)$$

$$EC = \sum_{i=1}^n C_i \quad (6)$$

$$OC = SC + CC \quad (7)$$

式(6)中, C_i 为第 i 台设备的成本, 萃取精馏过程 EC 包括塔体、塔板、再沸器和冷凝器。设备建造所选材料为碳钢, 投资回收期设定为 5 年^[3,44]。运行成本(OC)由蒸汽成本(SC)与冷却成本(CC)之和计算得

出, 装置年运行时间为 8,000 小时^[45]。

CO₂ 排放量采用 Aspen Plus 公用工程模块的碳跟踪功能计算, 如式(8)所示:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{Fuel}} \times HHV \times EF_{\text{CO}_2} \times \frac{F_{\text{adj}}}{\eta} \quad (8)$$

式中, $\dot{m}_{\text{CO}_2}$ 为 CO₂ 排放速率, kg·h⁻¹, $\dot{m}_{\text{Fuel}}$ 为 Aspen Plus 根据外部高压蒸汽需求折算的等效天然气消耗速率; HHV 为天然气高位发热量; EF_{CO_2} 为 CO₂ 排放因子; F_{adj} 为 CO₂ 调节因子; η 为能源转换效率因子。

本文将最终燃料源设置为天然气, EF_{CO_2} 数据源选择 US-EPA-Rule-E9-5711。Aspen Plus 数据库给出的天然气 EF_{CO_2} 为 2.10554×10⁻⁷ kg/cal, F_{adj} 取 1, η 取 0.85。年度 CO₂ 排放量按下式换算:

$$M_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{CO}_2} \times t_{\text{op}} \quad (9)$$

根据当前 Aspen Plus 模型设置, 高压蒸汽被视为外购公用工程。计算边界包括 B1 和 B2 塔再沸器外部高压蒸汽需求所对应的间接 CO₂ 排放。对于热集成流程, 流程内部回收的热量不作为外部能源输入, 仅将热集成后仍需由外部高压蒸汽提供的净热负荷计入 CO₂ 排放计算。

1.3 萃取剂筛选模型

本研究采用了一种新颖的萃取剂筛选框架(图 2), 包括三个关键步骤。首先, 通过相对挥发度分析对潜在萃取剂进行初步筛选, 获得满足分离要求的候选萃取剂数据集。在此阶段, 同时确定适用于萃取剂筛选及后续过程建模的热力学模型。其次, 采用 QC 分析方法, 即 σ -profile 分析和分子间相互作用能评估, 以筛选出最具潜力的萃取剂。最后, 通过过程模拟对所选萃取剂的可行性进行验证。该集成筛选方法在分子层面相互作用的基础上识别最优萃取剂, 从微观角度揭示萃取剂性能及分离行为的作用机理。

2 过程设计与优化

2.1 变压精馏过程

研究表明当共沸组成随压力变化的偏移量超过 5% 时, 变压精馏才能实现有效分离。为此, 计算了 HMDSO/DCE 体系在不同压力条件下共沸点的变化情况(图 3)。结果表明, 当压力由 0.5 atm 增加至 11 atm 时, 共沸物中 HMDSO 的含量逐渐降低。然而, 总体组成变化幅度始终低于 5%, 且进一步提高

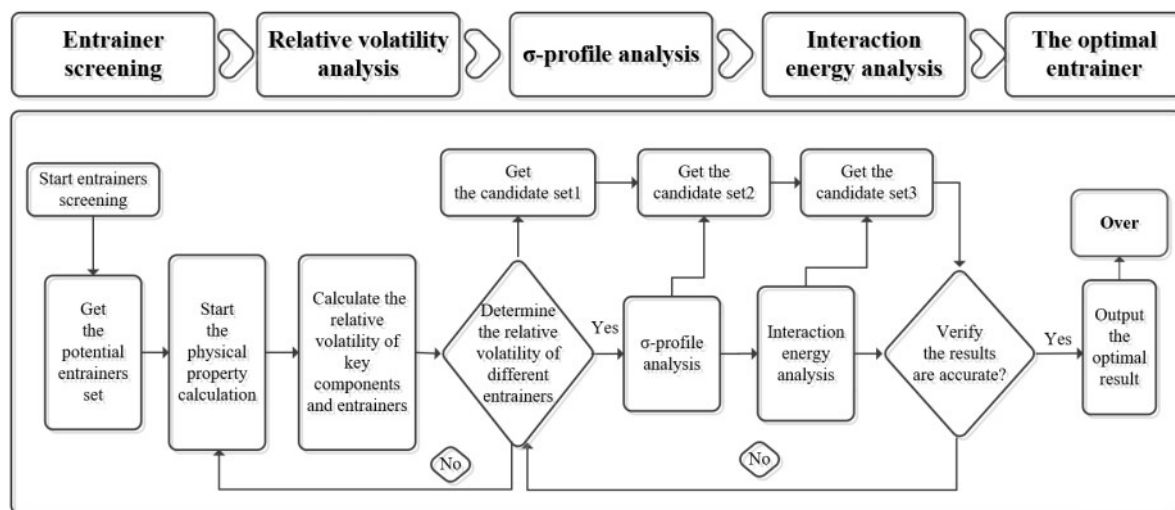


图2 本研究构建的多尺度溶剂筛选模型

Fig. 2 Multi-scale solvent screening model developed in this work

压力所带来的变化可以忽略不计。此外,高压设备所带来的经济负担较为显著。因此,变压精馏并不

适用于分离HMDSO/DCE共沸体系。

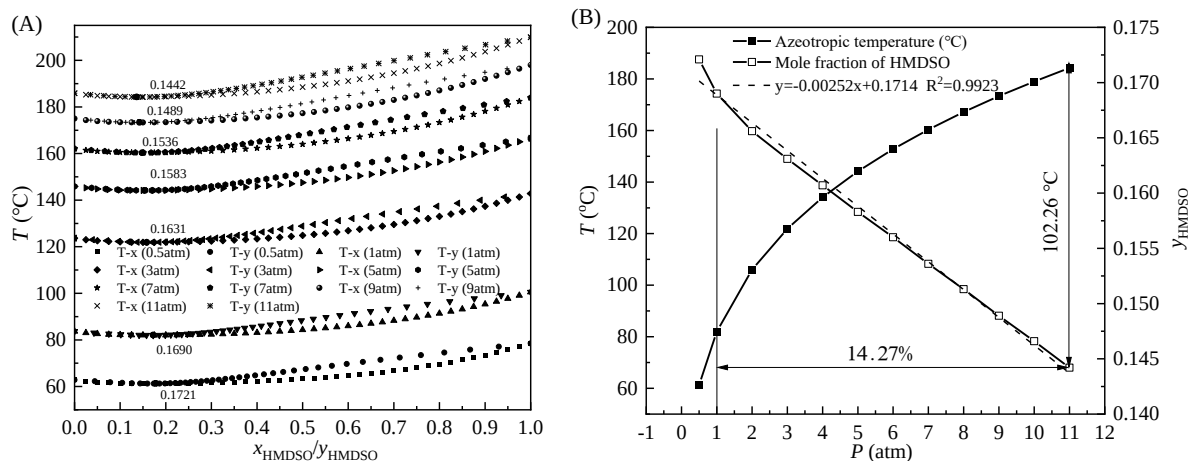


图3 变压精馏可行性分析结果

Fig. 3 Feasibility results of pressure-swing distillation

2.2 萃取精馏过程

上述分析表明,变压精馏无法实现HMDSO/DCE共沸体系的分离,因此萃取精馏成为分离该体系的必要途径。本研究采用Aspen Plus对萃取精馏过程进行建模。以产品纯度和TAC为目标函数进行优化关键工艺参数,优化流程如图4所示。首先,通过灵敏度分析确定各参数的可行操作范围;随后,基于经济性指标(即TAC)选取最优参数值。最终优化得到的过程构型可确定包括NT1、NT2、NF1、NR、RR1、RR2以及 m_c 在内的各项关键操作参数。

3 结果与讨论

3.1 萃取剂筛选结果

本研究选取了八种常规溶剂作为潜在的萃取剂。基于萃取剂筛选策略(图2),通过QC计算与工艺性能评估,筛选出了最佳的萃取剂。

3.1.1 相对挥发度分析 相对挥发度用于衡量组分间挥发性的差异。 $\alpha =$ 对角线的偏离程度越大,表明挥发性差异越显著,从而越容易实现分离。本研究在图5(A)和图5(B)中展示了萃取剂与HMDSO之间、以及萃取剂与DCE之间的相对挥发度分布,如图5(A)所示,当不同萃取剂与HMDSO配

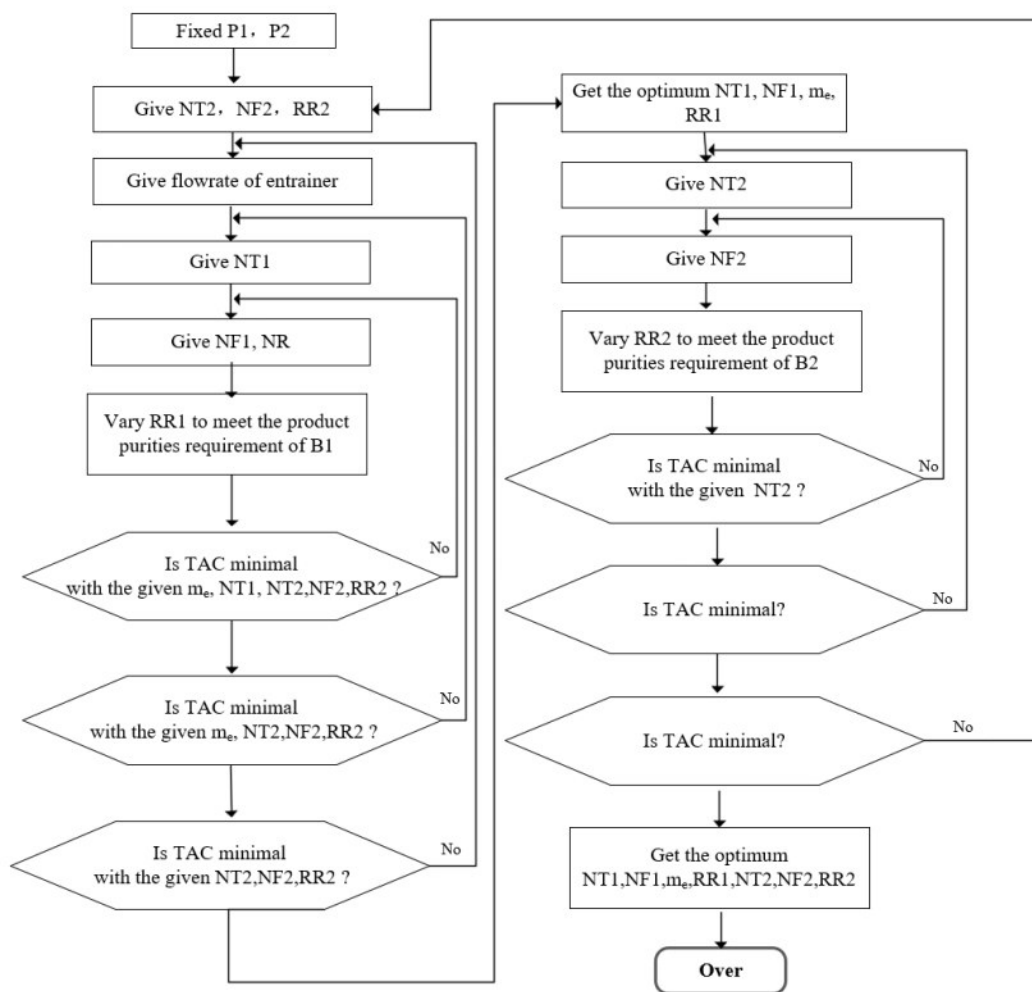


图4 基于序贯迭代优化的优化流程图

Fig. 4 Optimization flowchart based on sequential iterative optimization

对时,乙酸乙酯(EA)和甲基丁酮(MB)会与HMDSO形成新的共沸物。需要注意的是,虽然二氯甲烷(DCM)在部分组成范围内能够改变体系的相对挥发度,但其在低浓度下与HMDSO也会形成新的共沸物。因此EA、MB、DCM会增加后续分离和萃取剂回收的复杂性。DMF(N, N-二甲基甲酰胺)(或DMSO(二甲基亚砷))与HMDSO之间的相对挥发度接近 = 对角线,暗示其分离难度较大。相比之下,NMF和己烷等萃取剂与HMDSO表现出较高的相对挥发度。表明它们具有更好的萃取潜力。

3.1.2 σ -profiles 分析 为进一步从分子表面电荷密度分布角度比较各候选萃取剂与HMDSO/DCE组分之间的潜在相互作用,本节对全部所选溶剂开展 σ -profile分析。萃取剂与关键组分之间的分子间相互作用决定了其萃取能力。表面电荷分布分析可以通过分子表面的静电势分布来确定氢键分布情

况。在本研究中,利用COSMOtherm V2022软件计算了不同萃取剂与关键组分(HMDSO/DCE)之间的表面电荷分布,结果如图5(C)和5(D)所示。根据电荷强度,表面电荷分布被划分为三个部分: σ -profile曲线被横坐标为 $\pm 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 的两条垂直虚线切分,左侧 $\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 为氢键供体(HBD)区,右侧 $\sigma > +0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 为氢键受体(HBA)区,两条虚线之间的区域则为非极性区。对于HMDSO/DCE体系,HMDSO在HBA区显示出一个弱峰,表明其可作为氢键受体;而DCE的弱峰位于HBD区,表明其可作为氢键供体。萃取剂DMSO、NMP(N-甲基吡咯烷酮)、DMF、EA和NMF在HBA区均表现出不同强度的峰,其中DMSO和NMP的分布范围为 $0.014\text{--}0.018 \text{ e}/\text{\AA}^2$,DMF为 $0.013\text{--}0.017 \text{ e}/\text{\AA}^2$,EA和NMF均为 $0.011\text{--}0.016 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 。这表明这些萃取剂的氢键作用能力较弱。此外,萃取剂DCM的分布位于HBD区,说

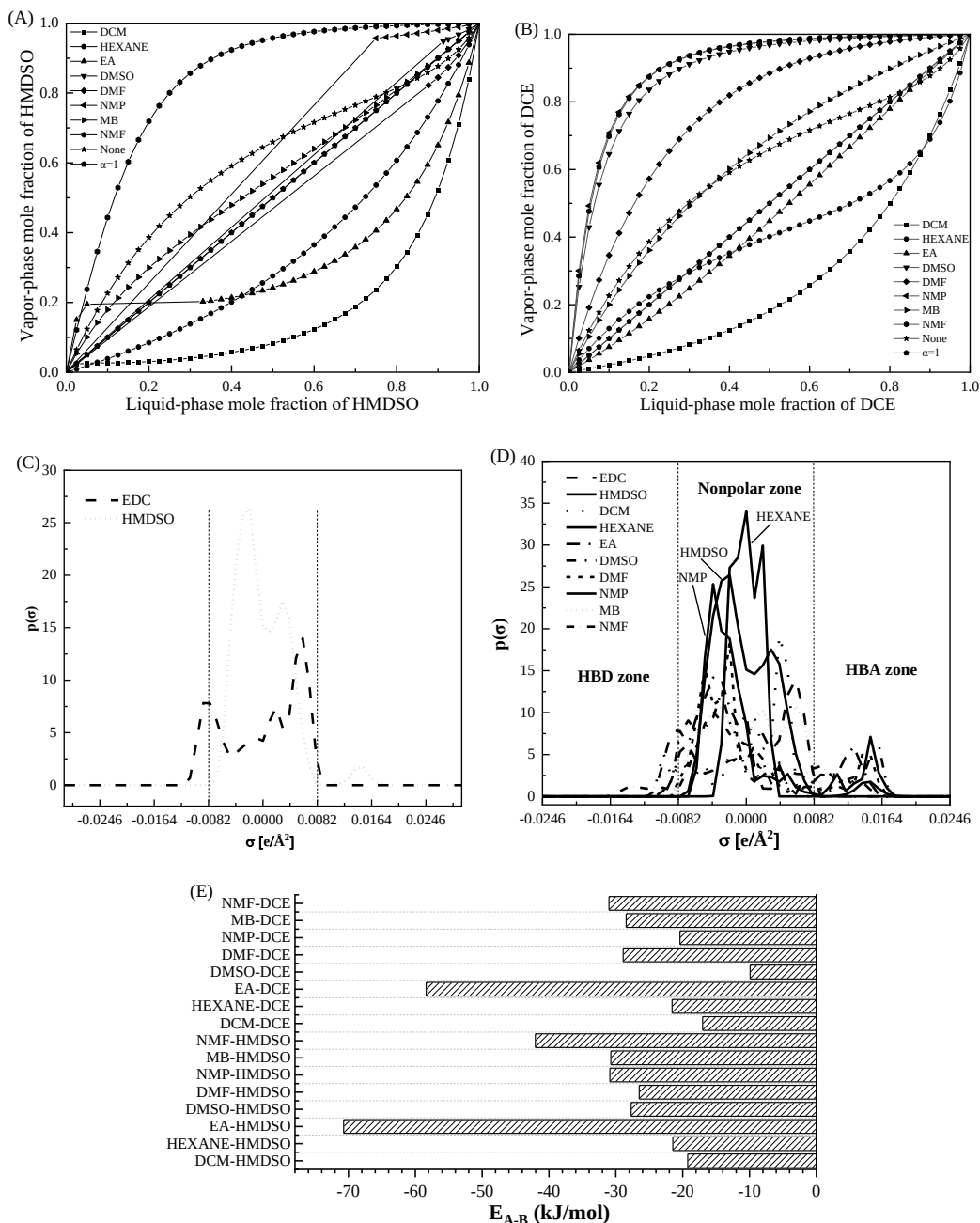


图5 基于模拟与QC计算的萃取剂筛选结果。萃取剂与HMDSO之间的相对挥发度分布(A);萃取剂与DCE之间的相对挥发度分布(B);DCE与HMDSO的 σ -profiles分布图(C);萃取剂与DCE/HMDSO之间 σ -profile分布图(D);萃取剂与DCE/HMDSO之间的相互作用能分析(E)

Fig. 5 Results of entrainer screening based on simulation and QC calculation. The relative volatility distribution between the entrainer and HMDSO (A); the relative volatility distribution between the entrainer and DCE (B; σ -profiles for DCE and HMDSO (C); σ -profiles between the entrainer and DCE/HMDSO (D); Interaction energy analysis between the entrainer and DCE/HMDSO (E)

注:(The dashed line $\alpha=1$ ($y=x$) indicates that the vapor- and liquid-phase compositions are identical, corresponding to a relative volatility of unity. In the $y-x$ vapor-liquid equilibrium calculations, the mass ratio of entrainer to feed was fixed at $S/F=3$.)

(虚线 $\alpha=1$ ($y=x$)表示汽相组成与液相组成相等,对应相对挥发度为1, $y-x$ 汽液相平衡计算中萃取剂与原料的质量比固定为 $S/F=3$)

明其同样具有氢键结合能力。

关键组分HMDSO的分布范围为0.012–0.017 $e/\text{\AA}^2$,而DCE的分布范围为–0.011–0.0082 $e/\text{\AA}^2$ 。这表

明,为了实现与DCE的有效结合,萃取剂需要具备氢键受体(HBA)能力,其中DMSO和NMP表现出最大的潜力。然而,由于HMDSO同样分布在HBA区,

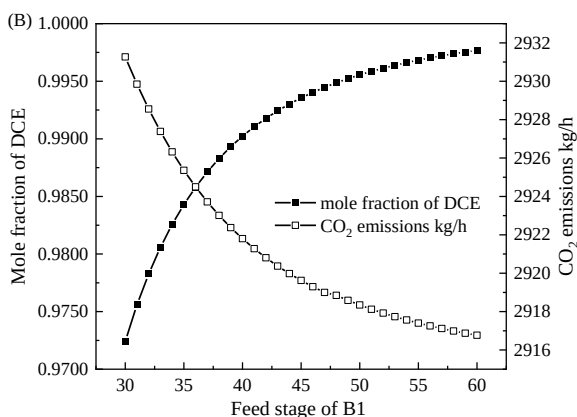
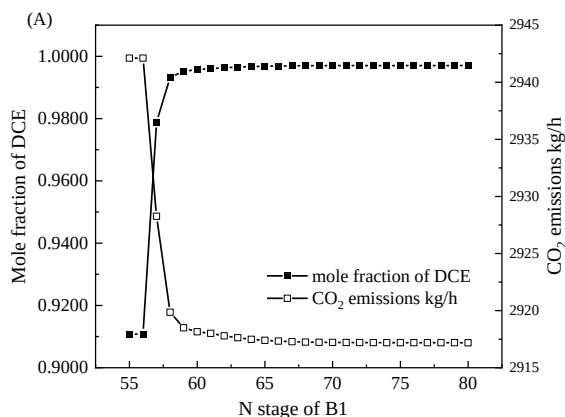
必须避免萃取剂与两个关键组分同时产生强烈的相互作用,否则会增加分离难度。因此,NMF和EA等弱氢键能力的萃取剂也应在考虑之列。基于以上分析,最具前景的候选萃取剂为DMSO、NMP、NMF和EA。

3.1.3 相互作用能分析 相互作用能反映了萃取过程中关键组分之间的分子亲和力。理论总相互作用能(E_{total})由静电能(E_{elec})和范德华能(E_{vaw})组成。为进一步探究HMDSO/DCE共沸体系萃取剂筛选的内在原因,利用Gaussian 09程序分析了分子对之间的相互作用能。不同分子对相互作用能的计算结果见表S5,其能量大小如图5(E)所示。结果表明,EA、NMF和NMP与HMDSO的相互作用更为显著,预示着这些萃取剂具有更好的萃取性能。同时,EA、NMF和DMF与DCE表现出较强的相互作用,其中NMF的潜力尤为突出。尽管EA与HMDSO和DCE均有较强的相互作用,但它倾向于与HMDSO形成新的共沸物,从而增加了分离难度。综上所述,相互作用能分析表明,与其他萃取剂相比,NMF对HMDSO/DCE体系具有更显著且有效的分离作用。基于上述发现,NMF脱颖而出,是实现HMDSO/DCE混合物高效分离的优选候选萃取剂。

3.2 过程模拟与优化

3.2.1 灵敏度分析 本研究利用Aspen Plus v12软

件对萃取精馏工艺进行了设计与模拟。通过灵敏度分析,以产品纯度、 CO_2 排放量为目标函数,考察了各项工艺参数的影响。随着B1塔板数的增加,DCE产品的纯度逐渐提高(图6(A))。当塔板数达到60时,产品纯度达到峰值0.999,满足设计要求,同时 CO_2 排放量降至最低。图6(B)显示了B1进料位置具有类似的演变趋势。图6(C)表明,DCE产品的纯度随进料位置序号的增加呈现先升高后降低的趋势。萃取剂的最佳进料位置为第5块塔板,此时DCE纯度达到最大值,且 CO_2 排放量最小。对于B1塔的回流比,增加回流比初期可提高DCE纯度,随后纯度出现下降;而由于再沸器蒸汽消耗量增加, CO_2 排放量持续上升(图6(D))。图6(E)结果显示,随着萃取剂流量的增加,DCE纯度升至最大值后趋于平缓,同时伴随着 CO_2 排放量的逐渐增加。确定的最佳萃取剂流量为750 kmol/h。对于B2塔,增加塔板数可提高HMDSO产品纯度并降低 CO_2 排放量(图6(F))。在塔板数为29时,HMDSO纯度达到0.999, CO_2 排放量降至最低,为3063.5 kg/h。图6(G)显示,HMDSO纯度随进料位置序号的增加先升后降,而 CO_2 排放量则呈现相反的变化趋势。确定的最佳进料位置为第8块塔板。最后,图6(H)表明,在回流比为16时,HMDSO纯度达到0.999,对应的 CO_2 排放量为3063.5 kg/h。



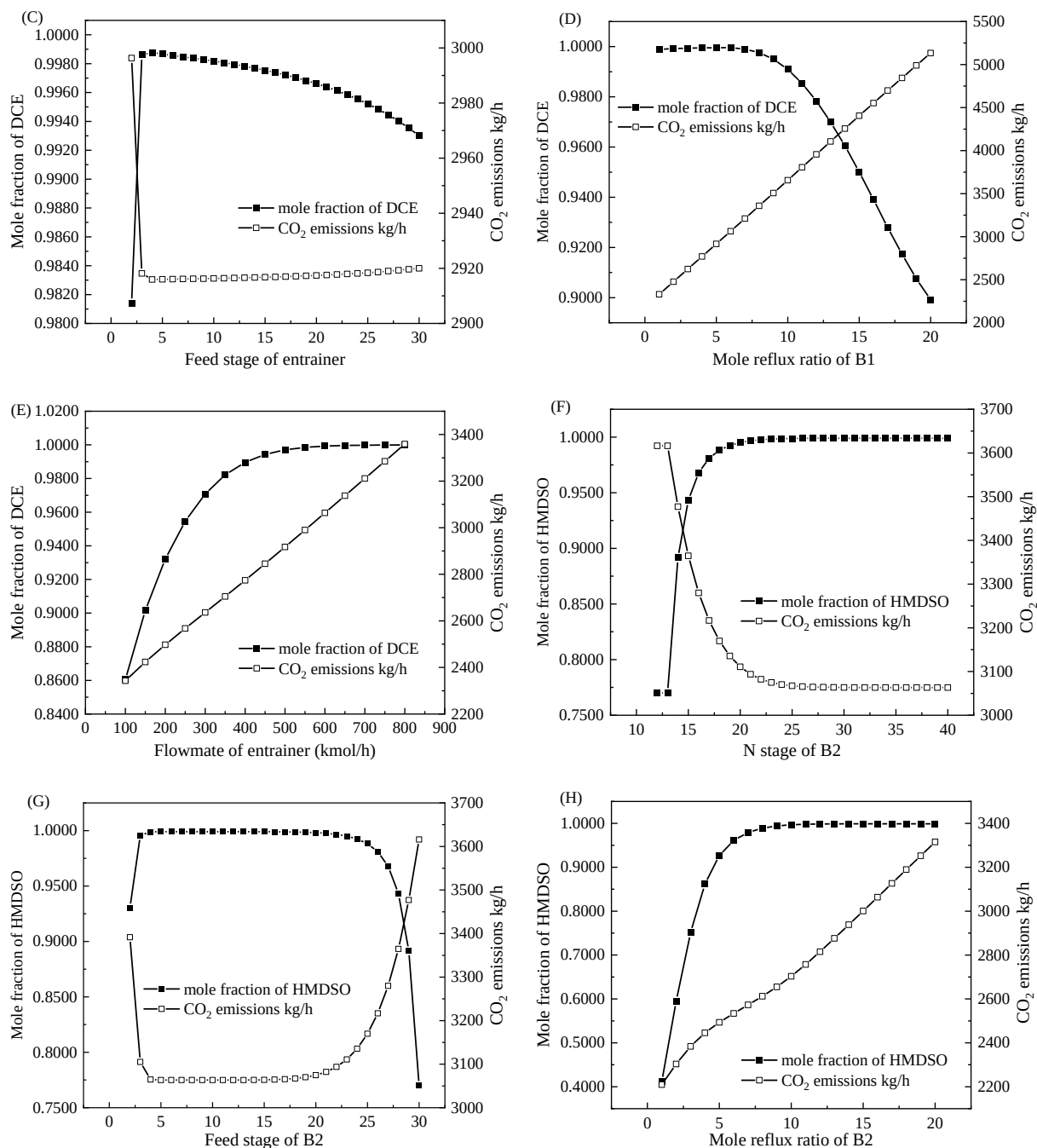


图6 萃取精馏过程灵敏度分析

Fig. 6 Results of sensitivity analysis for the extractive distillation process

3.2.2 经济性能优化 为了进一步确定最优工艺参数,在灵敏度分析的基础上,开展了以TAC为目标函数的优化研究。图7(A)展示了B1塔塔板数在62~70范围内对TAC的影响,当塔板数为63时,TAC达到最小值。图7(B)表明,随着进料位置的下移,TAC呈现先减小后增大的趋势,并在进料位置为第58块塔板时取得最小值。图7(C)确定了萃取剂的最佳进料位置为6。图7(D)描述了B1塔回流比的变化

趋势,TAC随回流比的增加而逐渐增大;综合考虑产品DCE和HMDSO的纯度要求,B1塔的最佳回流比定为6。图7(E)反应了B2塔操作回流比对TAC的影响,确定其最佳回流比为15。图7(F)展示了萃取剂用量与TAC的关系:随着萃取剂用量的增加,TAC先降后升;这是由于增加萃取剂用量提升了对DCE的萃取效率,降低了萃取精馏系统的能耗,但当用量达到特定值后,分离产品已满足要求,继续增加

用量反而会增大系统的操作负荷。图7(G)给出了B2塔塔板数与TAC的关系,结果显示当塔板数为30时TAC最低。图7(H)表明,TAC随B2塔进料位置

的下移先减小后增大,并在进料位置为8时达到最小值。

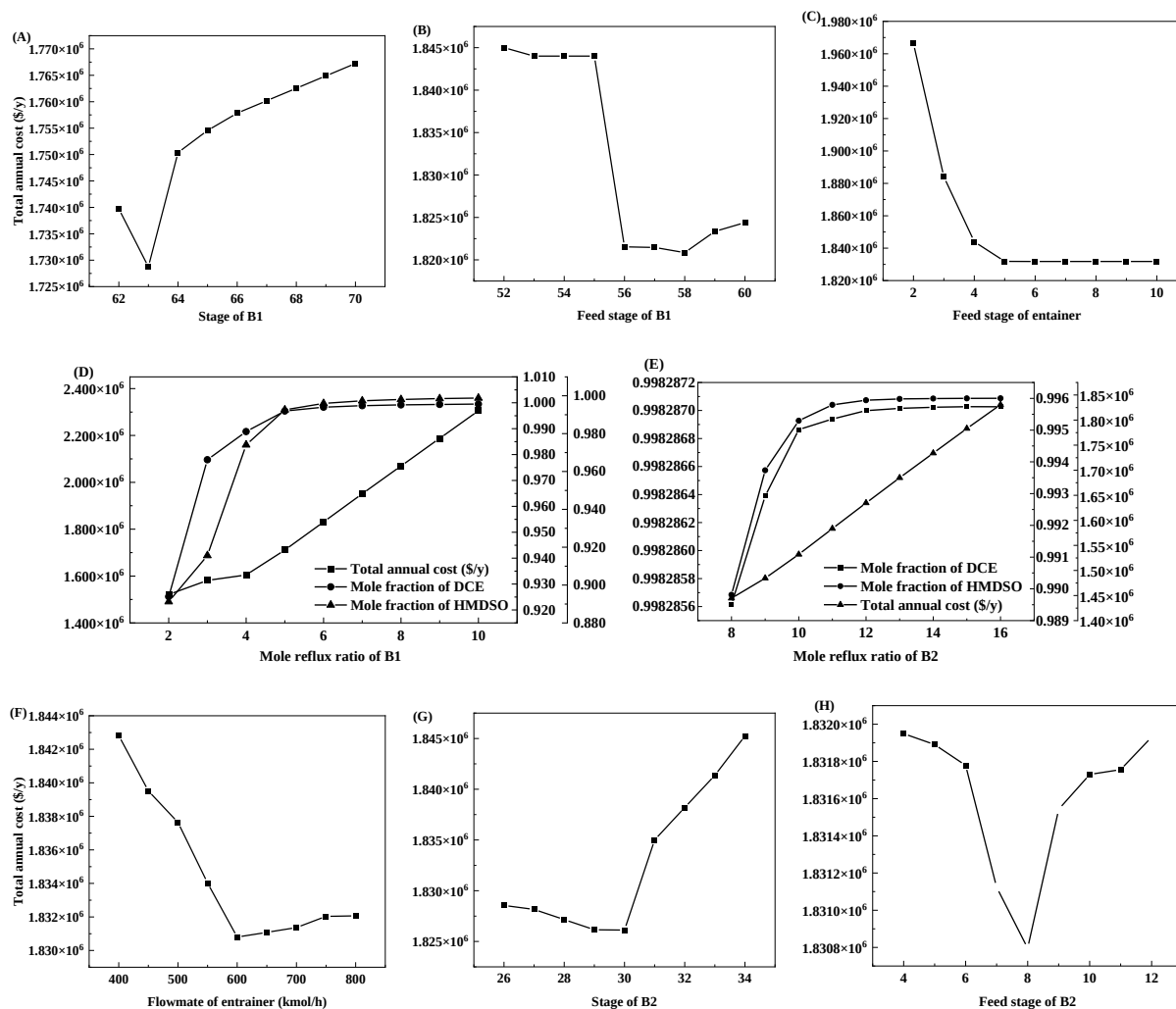


图7 萃取精馏过程经济性能优化结果

Fig. 7 Optimization results for the economic performance of the extractive distillation process

基于灵敏度分析与经济性能优化结果,在综合考虑经济与环境因素的前提下,确定了最优操作a参数(表S4)。对于B1塔,塔板数、进料位置、萃取剂进料位置、摩尔回流比以及萃取剂流量分别为63、58、6、6和600 kmol/h。对于B2塔,塔板数、进料位置及摩尔回流比分别为30、8和15。此外,B1和B2塔对应的塔径分别为2.06 m和2.51 m。

3.2.3 节能工艺探索 图8给出了分离HMDSO/DCE混合物的萃取精馏工艺流程图。首先,流量为100 kmol/h的HMDSO/DCE新鲜原料进入B1塔。同时,萃取剂NMF也被引入B1塔,通过对HMDSO的选择性萃取,塔顶得到纯度为99.9%的DCE产品。

含有NMF和HMDSO的塔底物流被送入B2塔进行进一步分离。HMDSO作为B2塔的塔顶产物被回收,而NMF则从塔底采出,并通过循环泵P6A/B回流至B1塔。

为了进一步提升节能效果,本文对热集成方案进行了探索,工艺流程如图9所示。在热集成萃取精馏工艺中,通过利用原料物流的废热来降低整体能耗(图10)。采用该热回收策略后,优化后的TAC和操作成本分别为178万美元/年和132万美元/年。与未采用热集成的常规萃取精馏工艺相比,热集成方案使TAC降低了1.24%,操作成本降低了1.67%。

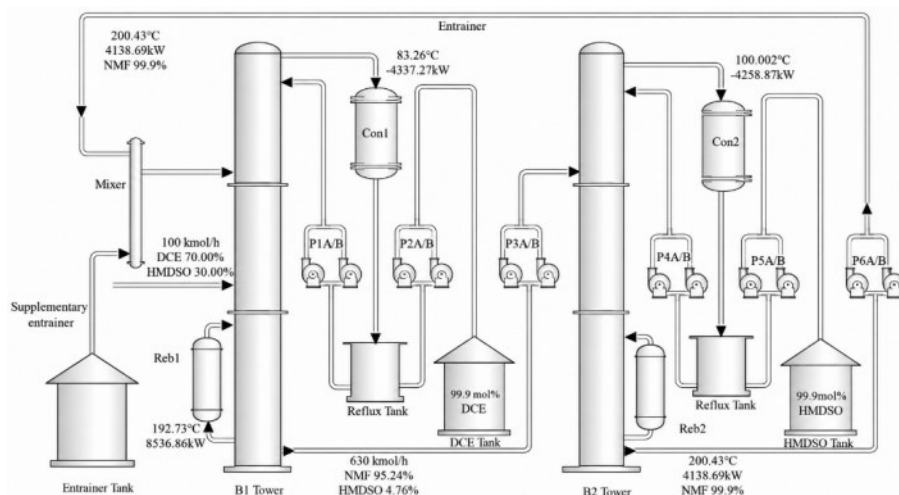


图8 无热集成的萃取精馏工艺流程图

Fig. 8 Process flow diagram of extractive distillation without heat integration

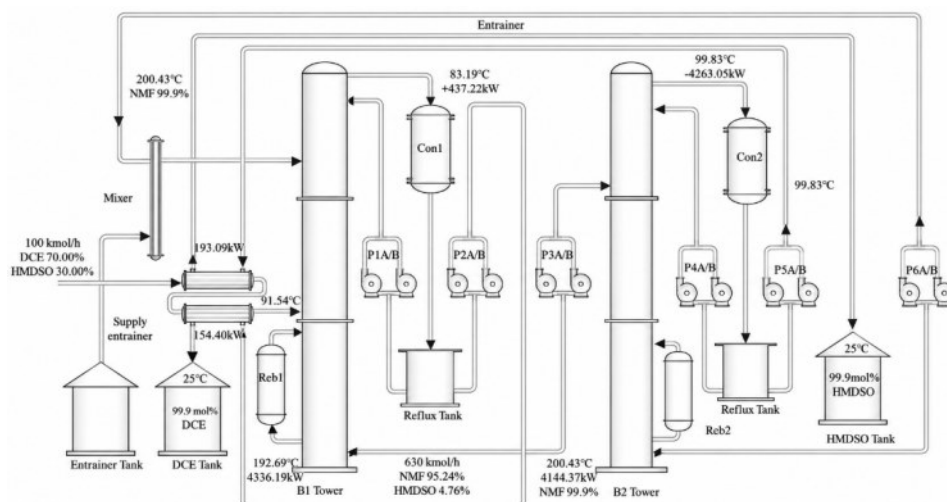


图9 热集成萃取精馏工艺流程图

Fig. 9 Process flow diagram of extractive distillation with heat integration

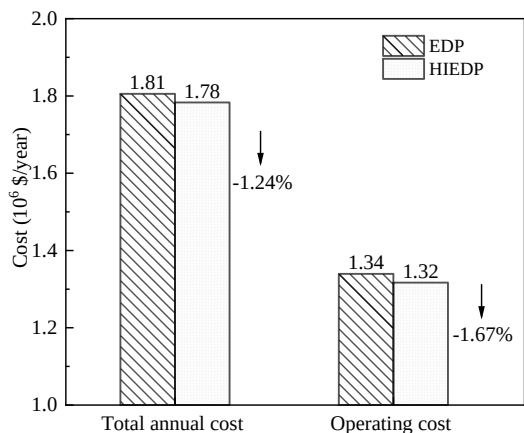


图10 有无热集成萃取精馏工艺的经济性能对比

Fig. 10 Economic performance comparison of extractive distillation processes with and without heat integration

4 结论

HMDSO/DCE体系汽液平衡数据的回归结果表明,UNIQUAC模型的均方根偏差最低,能够较好地描述该体系的相平衡行为。在0.5–11 atm范围内,共沸组成随压力的变化幅度较小,难以为变压精馏提供足够的分离推动力,因此萃取精馏更适合用于该共沸体系的分离。

相对挥发度、 σ -profile和分子间相互作用能的综合分析表明,NMF能够有效调节HMDSO/DCE体系的汽液平衡行为,并具有较好的分子作用选择性;同时,与部分候选溶剂相比,NMF不存在明显的新共沸形成风险。因此,NMF被确定为分离HMDSO/DCE共沸混合物的适宜萃取剂。该结果表明,综合考虑宏观相平衡行为和微观分子间作用,

可提高萃取剂筛选结果的可靠性和机理可解释性。

采用热集成后, TAC 和 OC 分别为 178 万美元/年和 132 万美元/年, 较常规萃取精馏流程分别降低 1.24% 和 1.67%, 说明热集成能够在满足产品纯度要求的前提下进一步改善流程经济性。

符号说明

A —— 表面积, Å^2
 ΔE —— 能量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 n —— 片段数量
 p —— σ -profile 概率分布
 x —— 液相摩尔分数
 y —— 汽相摩尔分数

希腊字母

α —— 相对挥发度
 σ —— 表面电荷密度 $\text{e} \cdot \text{Å}^{-2}$

下标

A —— 易挥发组分
 B —— 难挥发组分
 eff —— 有效片段
 elec —— 静电作用
 i —— 组分
 int —— 分子间作用
 total —— 理论总相互作用
 vaw —— 范德华力

参考文献

- [1] Quilcaille Y, Gudmundsson L, Schumacher D L, et al. Systematic attribution of heatwaves to the emissions of carbon majors[J]. Nature, 2025, **645**(8080): 392–398.
- [2] Li C Y, Wang L L, Chen C, et al. Exergy, economic, and climate performance evaluation of an efficient clean cogeneration system driven by low-temperature waste-heat[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **403**: 136773.
- [3] Wang L L, Niu B W, Xia L, et al. Towards on energy-saving separation of ethylene glycol mixture from production plants based on energy, exergy, economic, environmental, exergoeconomic, and exergoenvironmental analyses[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **377**: 134388.
- [4] 曹健, 钱红亮, 冯新, 等. 热力学视角下的碳中和三问[J]. 化工学报, 2024, **75**(11): 4378–4384.
 Cao J, Qian H L, Feng X, et al. Three questions on carbon neutrality from the perspective of thermodynamics[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(11): 4378–4384.
- [5] 杨林睿, 刘鉴漪, 李玲, 等. 苯/环己烷/环己烯萃取精馏过程的流程设计与节能[J]. 化工学报, 2025, **76**(2): 731–743.
 Yang L R, Liu J Y, Li L, et al. Process design and energy saving for benzene/cyclohexane/cyclohexene extractive distillation process[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(2): 731–743.
- [6] 武庭宇, 王超, 秦余涛, 等. 乙酸乙酯/乙醇/水体系预分离萃取精馏工艺研究[J]. 化工学报, 2023, **74**(11): 4578–4586.
 Wu T Y, Wang C, Qin Y T, et al. Study of extractive distillation processes with preconcentration for separating ethyl acetate/ethanol/water azeotropic mixture[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(11): 4578–4586.
- [7] Wang Z, Wu Q M, Wang Y Y, et al. Process design and energy, exergy, economic, and environmental analysis of mixed entrainer extractive distillation separation of wastewater containing tetrahydrofuran and ethanol[J]. Chemical Engineering Science, 2025, **309**: 121432.
- [8] Luyben W L. Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(33): 10881–10886.
- [9] Li H X, Han Z L, Zheng X Y, et al. Multiobjective optimization and 4E analysis of extractive pressure swing distillation process based on computer-aided extractant design[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, **64**(44): 21167–21182.
- [10] Li G X, Liu S L, Yu G Q, et al. Extractive distillation using ionic liquids-based mixed solvents combined with dividing wall column[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **269**: 118713.
- [11] Zhu Z Y, Wang L L, Ma Y X, et al. Separating an azeotropic mixture of toluene and ethanol via heat integration pressure swing distillation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2015, **76**: 137–149.
- [12] 王俐智, 杭钱程, 郑叶玲, 等. 离子液体萃取剂萃取精馏分离丙酸甲酯+甲醇共沸物[J]. 化工学报, 2023, **74**(9): 3731–3741.
 Wang L Z, Hang Q C, Zheng Y L, et al. Separation of methyl propionate + methanol azeotrope using ionic liquid entrainers[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(9): 3731–3741.
- [13] Cismonti M, Michelsen M. Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, **259**(2): 228–234.
- [14] Modla G, Lang P, Denes F. Feasibility of separation of ternary mixtures by pressure swing batch distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2010, **65**(2): 870–881.
- [15] Wasylikiewicz S K, Kobylka L C, Castillo F J L. Pressure sensitivity analysis of azeotropes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, **42**(1): 207–213.
- [16] Li H W, Andersen T R, Gani R, et al. Operating pressure sensitivity of DistillationControl structure consequences[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(25): 8310–8318.
- [17] Wang L L, Zhang X X, Li C Y, et al. Superefficient separation of HFC-245fa/HF using extractive distillation: From computational thermodynamics to process assessment[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **307**: 122663.
- [18] Zheng Y Z, Jiang Y X, Zhou Y, et al. The molecular nature of the eliminating azeotropy of dimethyl carbonate-ethanol system by ionic liquid entrainer[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **305**: 122420.
- [19] Hu Y J, Li F H, Wei S N, et al. Design and optimization of the efficient extractive distillation process for separating the binary azeotropic mixture methanol-acetone based on the quantum chemistry and conceptual design[J]. Separation and Purification Technology, 2020, **242**: 116829.
- [20] 张缘良, 栾昕奇, 苏伟格, 等. 离子液体复合萃取剂选择性萃取尼古丁的研究及 DFT 计算[J]. 化工学报, 2023, **74**(7): 2947–

- 2956.
- Zhang Y L, Luan X Q, Su W G, et al. Study on selective extraction of nicotine by ionic liquids composite extractant and DFT calculation[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(7): 2947–2956.
- [21] Zhang Y L, Qiu X M, Zhang H R, et al. Quantum chemistry of solvent selectivity and economic, exergy and environment analysis of extractive distillation process for separating binary azeotropic mixture[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, **129**: 180–188.
- [22] Xu P, Shang Z J, Li G X, et al. Biomethane purification with quaternary ammonium salts-based deep eutectic solvents: Experiment and computational thermodynamics[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **318**: 123980.
- [23] 李春利, 张静, 方静. 常压下六甲基二硅醚-1,2-二氯乙烷汽液平衡数据的测定与关联[J]. 河北工业大学学报, 2013, **42**(3): 33–37.
- Li C L, Zhang J, Fang J. Determination and correlation of vapor-liquid equilibrium data for hexamethyl disiloxane-ethylene dichloride system at 101.3 kPa[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2013, **42**(3): 33–37.
- [24] Brouwer T, Schuur B. Biobased entrainer screening for extractive distillation of acetone and diisopropyl ether[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **270**: 118749.
- [25] Zhang H R, Wang S, Tang J X, et al. Multi-objective optimization and control strategy for extractive distillation with dividing-wall column/pervaporation for separation of ternary azeotropes based on mechanism analysis[J]. Energy, 2021, **229**: 120774.
- [26] Lin S T, Sandler S I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(5): 899–913.
- [27] Wang S, Sandler S I, Chen C C. Refinement of COSMO – SAC and the applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(22): 7275–7288.
- [28] Tu W H, Bai L, Zeng S J, et al. An ionic fragments contribution-COSMO method to predict the surface charge density profiles of ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, **282**: 292–302.
- [29] Zhu Z Y, Geng X L, He W, et al. Computer-aided screening of ionic liquids as entrainers for separating methyl acetate and methanol via extractive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, **57**(29): 9656–9664.
- [30] Sun Z, Su L, Yao D D, et al. Selective separation of HNO₃ and HCl by extraction: the investigation on the noncovalent interaction between extractants and acids by density functional theory[J]. The Journal of Physical Chemistry. B, 2021, **125**(4): 1214–1226.
- [31] Li G X, Gui C M, Zhu R S, et al. Deep eutectic solvents for efficient capture of cyclohexane in volatile organic compounds: Thermodynamic and molecular mechanism[J]. AIChE Journal, 2022, **68**(3): e17535.
- [32] Liu Q H, Li G X, Gui C M, et al. Solvents evaluation for extraction of polycyclic aromatics from FCC diesel: Experimental and computational thermodynamics[J]. Chemical Engineering Science, 2022, **264**: 118205.
- [33] Cheng Y Q, Yang B, Li G X, et al. Transesterification reactive extractive distillation process using ionic liquids as entrainers: From molecular insights to process integration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **301**: 122002.
- [34] Yang B, Cheng Y Q, Chen K, et al. Ester hydrolysis to alcohol using a combined reactive and extractive distillation with ionic liquids-based mixed solvents[J]. Fuel, 2022, **327**: 125131.
- [35] Li G X, Liu Q H, Gui C M, et al. Thermodynamic and molecular insights into natural gas dehydration using choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. AIChE Journal, 2022, **68**(7): e17662.
- [36] Yu G Q, Xu R N, Wu B, et al. Molecular thermodynamic and dynamic insights into gas dehydration with imidazolium-based ionic liquids[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **416**: 129168.
- [37] 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, 2002, **100** (1): 65–73.
- [38] Li G X, Chen K, Lei Z G, et al. Condensable gases capture with ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2023, **123**(16): 10258–10301.
- [39] Jiang Y F, Lei Z G, Yu G Q. Unraveling weak interactions between fluorinated gases and ionic liquids[J]. Chemical Engineering Science, 2021, **244**: 116792.
- [40] Li H, Zhou P, Zhang J, et al. A theoretical guide for screening ionic liquid extractants applied in the separation of a binary alcohol-ester azeotrope through a DFT method[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, **251**: 51–60.
- [41] Zhou M J, Zhang Y L, Xue K, et al. Separation of fuel additives based on mechanism analysis and thermodynamic phase behavior [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, **64**: 168–176.
- [42] Doherty M F, Malone M F. Conceptual Design of Distillation Systems[M]. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [43] Smith R. Chemical Process Design[M]. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [44] Xiang S G, Wang L L, Wang Y L, et al. Exploration of gradient energy-saving separation processes for ethylene glycol mixtures based on energy, exergy, environment, and economic analyses[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **279**: 119787.
- [45] Wang L L, Huang X Y, Babaei M, et al. Full-scale utilization of geothermal energy: a high-efficiency CO₂ hybrid cogeneration system with low-temperature waste heat[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **403**: 136866.