

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.01.003

离子液体萃取剂辅助分离乙腈+水共沸物

李进龙¹, 石俸铭¹, 李婷婷², 疏其朋¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.中石化南京工程有限公司,江苏 南京 211100)

摘要:乙腈和水在一定压力下可形成具有最低温度的共沸混合物,普通精馏方法无法将其有效分离,必须采用萃取精馏等特殊分离技术。鉴此,通过实验测定乙腈+水+1-乙基-3-甲基咪唑乙醇酸盐([EMIM][GAC])三元汽液平衡(VLE)数据,证实离子液体[EMIM][GAC]在一定条件下可消除乙腈和水混合物的共沸性。借助 NRTL 模型,获得了二元交互作用参数,关联温度和汽相组成绝对平均偏差分别为 0.67 K 和 0.007 8。基于 Aspen Plus 软件平台,建立了萃取精馏双塔流程,比较了萃取剂[EMIM][GAC]和乙二醇(EG)萃取精馏分离效果,结果表明[EMIM][GAC]作为萃取剂使溶剂物质的量比从 0.94 降至 0.20、萃取精馏塔加热负荷降低 9.4%,同时分离塔的理论级数从 53 降至 20。

关键词:萃取精馏;离子液体;乙腈;水;共沸混合物

中图分类号:TQ 013.1

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)01-0014-08

Separation for Azeotropic Mixture of Acetonitrile and Water with Ionic Liquid Entrainer

LI Jinlong¹, SHI Fengming¹, LI Tingting², SHU Qipeng¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: The azeotropic mixture of acetonitrile and water is always encountered in industrial engineering, and it is difficult to separate them using ordinary separation method, where some special separation technologies like extractive separation must be employed. Therefore, the vapor-liquid equilibrium (VLE) for the ternary mixture of acetonitrile + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium glycolate ([EMIM][GAC]) was firstly determined through experimental measurement and the ionic liquid of [EMIM][GAC] was verified to be effective in eliminating the azeotropy of acetonitrile and water mixture. Based on VLE data, the binary interaction parameters in NRTL model were then obtained with the overall average absolute deviations 0.67 K and 0.007 8 for equilibrium temperature and vapor

收稿日期:2019-05-07。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878025)。

作者简介:李进龙(1976—),男,江苏滨海人,博士,副教授。E-mail:lijinlong@cczu.edu.cn

引用本文:李进龙,石俸铭,李婷婷,等. 离子液体萃取剂辅助分离乙腈+水共沸物[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020,32(1):14-21.

phase composition, respectively. Finally, the separation process with one extractive distillation column (EDC) and one solvent recovery column was built with Aspen Plus software. The simulation results showed that the IL entrainer of [EMIM][GAC] could decrease the molar solvent ratio from 0.94 to 0.20 and 9.4% for the heating duty of EDC, meanwhile the number of theoretical stage for EDC decreases from 53 to 20, comparing to ones of ethylene glycol entrainer.

Key words: extractive distillation; ionic liquid; acetonitrile; water; azeotropic mixture

离子液体(ILs)是由阴、阳离子构成的一种有机熔盐或室温熔盐,与传统的高温熔盐不同,构成 ILs 的阳离子常为结构较大的有机离子,而阴离子结构相对较小,使 ILs 结构极不对称,增强了分子间空间位阻的同时降低了晶格能,因而 ILs 在室温或近室温下为液态^[1]。离子液体作为近年来快速发展的一种新型“绿色”溶剂^[2],具有高沸点、不易燃、电化学窗口宽、溶解性好、可设计性强等特点,在催化合成、电化学、分离、润滑等方面的潜在应用获得了广泛关注^[3],尤其在分离领域,由于其独特的难挥发性和溶解性能,在替代有机溶剂辅助分离复杂混合体系具有较好的应用前景^[4]。借助 ILs 萃取剂,通过汽液平衡实验或理论计算^[5-7]、醇+酯^[8-10]、酮+醇^[11-12]等体系共沸性均可由不同离子液体破除。此外,通过液液平衡实验测量^[13-14]表明共沸混合物可通过 ILs 萃取剂进行液液萃取分离。

乙腈和水在一定条件下可形成具有最低共沸点的共沸混合物,通过普通精馏方法无法获得高纯度的乙腈产品,必须通过如萃取精馏^[15]、变压精馏^[16]、加盐精馏^[17]等特殊分离技术进行分离。在传统的萃取精馏技术中,乙二醇^[15]、乙酸丁酯^[18]、二甲基亚砷^[19]、一氯丙烷^[20]等有机溶剂常被用作萃取剂。然而,有机萃取剂添加量大、易挥发,不利于工业过程的节能和环保。采用 ILs 作为萃取剂,可克服有机溶剂的上述问题,因此借助 ILs 辅助分离乙腈和水共沸混合物得到了高度重视。方静等^[21-23]通过测量汽液平衡评估了多种 ILs 对乙腈+水混合物相平衡的影响,结果显示 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子([BMIM]⁺)与氯离子([Cl]⁻)及磷酸二丁酯根离子([DBP]⁻)形成的 ILs 可有效消除乙腈+水共沸性,但当阴离子为四氟硼酸根([BF₄]⁻)时在较低浓度下无效;尹伟超等^[24]曾测定 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子([EMIM]⁺)与 [BF₄]⁻ 和硝酸根([NO₃]⁻)形成的 ILs 对乙腈+水汽液平衡影响;KURZIN 等^[25-26]对等温汽液平衡的研究也表明季铵盐 ILs(四丁基溴化铵和四丙基溴化铵)可促进乙腈与水的分离。李进龙等^[27-29]曾通过 COSMO 理论预测和实验测量证实 [EMIM]⁺ 与阴离子如醋酸根([OAC]⁻)、脯氨酸根([PRO]⁻)、磷酸二乙酯根([DEP]⁻)等结合形成的 ILs 也可辅助分离乙腈和水。本文进一步测量乙腈+水+1-乙基-3-甲基咪唑乙醇酸盐([EMIM][GAC])三元等压汽液平衡,考察该离子液体对乙腈+水相平衡的影响,并通过实验测量数据拟合获得 NRTL 模型参数,据此基于 Aspen Plus 软件平台,对以[EMIM][GAC]为萃取剂的萃取精馏工艺进行稳态模拟,考察该离子液体对乙腈、水的实际分离效果,为离子液体应用、工艺过程设计和优化提供参考。

1 实验研究

1.1 材 料

乙腈,色谱纯 $\geq 99.8\%$ (质量,下同),上海凌峰化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室反渗透自制(反渗透膜, Hitech-Kflow);离子液体[EMIM][GAC],纯度 $\geq 99.0\%$,默尼化工科技(上海)有限公司;卡尔费休液,分析纯,德国默克公司。实验前,离子液体在 343.15 K 下经 24~48 h 真空(绝压 0~5 kPa)干燥处理,后经卡尔费休仪检测水含量 $\leq 0.05\%$ 。

1.2 实验方法和仪器

含 ILs 的三元等压汽液平衡实验在自制改进的埃利斯平衡蒸馏仪中进行。首先通过分析天平分别称取一定量的离子液体、乙腈和水,配置约 200 mL 的样品,并一次性投入平衡蒸馏仪的平衡室中;打开汽相冷凝管的冷却水后开始加热;待平衡室沸腾并建立汽相循环后,观察平衡温度和汽相温度;两者温度基本恒定后,保持系统稳定运行 30~60 min,并定时记录温度和汽相循环速率;确定平衡后,分别从汽相和液相接液室取样并置于分析瓶中,同时记录大气压力、平衡温度和露茎修正温度;最后,借助卡尔费休仪和气相色谱仪、依据质量守恒原理获得完整的相平衡数据,每个样品至少分析 3 次。采用氢气为色谱分析载气,流速设定 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测器、柱箱、进样室温度分别设为 453.15, 423.15 K 和 453.15 K。

分析仪器包括:卡尔费休仪,精度 $0.1 \mu\text{g}$, C20 KF, METTLER TOLEDO;电子天平,精度 0.1 mg , METTLER TOLEDO;气相色谱仪,TECHCOMP GC7900;色谱柱, TCD 填充柱, TECHCOMP-OV-101,长 \times 内径 \times 外径为 $0.6 \text{ m} \times 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$;水银温度计,精度 0.1 K ,上海泰坦科技股份有限公司。

1.3 实验结果与分析

1.3.1 VLE 实验数据

常压下,实验测定了 ILs 摩尔组成为 0.05 和 0.10 时乙腈(1)+水(2)+[EMIM][GAC](3)三元汽液平衡,结果列于表 1,其中 T 为平衡温度, x 和 y 分别为液相和汽相摩尔组成,上标“exp”和“cal”分别表示实验和计算值。需特别注意的是其中 x'_1 为剔除 ILs 后归一化的液相组成。由表可知,当 ILs 的摩尔分数为 0.05 时即可消除其共沸点。

表 1 乙腈(1)+水(2)+[EMIM][GAC](3)等压汽液平衡实验和 NRTL 结果($p=101.3 \text{ kPa}$)

Table 1 Experimental and correlated VLE results for acetonitrile (1)+water (2)+[EMIM][GAC](3) at $p=101.3 \text{ kPa}$

x_3	T^{exp}/K	x'_1	y_1^{exp}	T^{cal}/K	y_1^{cal}	x_3	T^{exp}/K	x'_1	y_1^{exp}	T^{cal}/K	y_1^{cal}
0.05	357.85	0.094 6	0.553 2	357.47	0.546 2	0.10	368.38	0.075 7	0.472 8	365.56	0.495 8
	354.02	0.147 2	0.622 5	354.14	0.617 5		360.17	0.138 6	0.632 7	359.96	0.618 7
	352.48	0.206 9	0.654 2	352.22	0.659 7		356.36	0.225 4	0.718 6	356.25	0.696 7
	351.56	0.272 4	0.693 2	351.18	0.687 3		354.52	0.329 1	0.756 5	354.25	0.747 7
	351.03	0.344 9	0.698 9	350.64	0.709 0		353.50	0.414 9	0.788 4	353.50	0.778 5
	351.16	0.392 7	0.702 9	350.48	0.721 4		353.50	0.519 9	0.805 0	353.19	0.812 0
	351.44	0.477 5	0.734 3	350.44	0.742 6		353.56	0.604 8	0.840 5	353.28	0.838 7
	351.54	0.545 3	0.756 7	350.57	0.760 6		354.50	0.713 0	0.869 4	353.74	0.874 9
	351.58	0.603 2	0.770 1	350.79	0.777 7		355.23	0.801 6	0.908 1	354.39	0.907 6
	352.29	0.676 4	0.801 4	351.19	0.802 3						
	353.30	0.790 8	0.852 1	352.17	0.850 9						
	354.62	0.901 2	0.919 7	353.63	0.915 8						
	356.63	0.921 4	0.959 8	355.69	0.959 4						

1.3.2 NRTL 模型关联

通过实验测量只能获得离散性质,为便于过程模拟或获得不同条件下的相平衡性质,必须借助模型并基于离散实验数据获得模型参数。NRTL 活度系数模型已被广泛用于含 ILs 汽液平衡、液液平衡数据的关联,具有良好的实用性。在李进龙等先前工作中^[28]已获得了乙腈-水相互作用参数,本文根据实验值进一步获得乙腈-[EMIM][GAC]和水-[EMIM][GAC]相互作用参数,计算结果和二元交互参数分别列于表 1 和表 2,关联的温度和汽相组成绝对平均偏差分别为 0.67 K 和 $0.007 8$ 。

表 2 NRTL 模型二元交互参数

Table 2 Binary interaction parameters in NRTL model

组份 i	组份 j	$(g_{ij}-g_{ji})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(g_{ji}-g_{ii})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	α_{ij}
乙腈	水	2 214.21	5 202.99	0.354 5
乙腈	[EMIM][GAC]	27 293.14	-16 326.17	0.107 7
水	[EMIM][GAC]	16 035.48	-11 042.90	0.402 2

1.3.3 分子模拟分析

为了从分子水平分析 ILs 对乙腈+水混合物相平衡的影响规律,并与传统有机溶剂乙二醇(EG)比较,采用量化计算软件对分子结构进行优化,获得了溶剂化效应的分子表面电荷密度分布和分子间相互作用能,如图 1 和表 3 所示。在图 1 中,两条垂直虚线为氢键授(或受)体对应的电荷密度阈值($\pm 0.82\text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$),当电荷密度小于 $-0.82\text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ 时对应的表面链节为氢键授体,大于 $0.82\text{ e}\cdot\text{nm}^{-2}$ 时为氢键受体。由图 1 可知,阴离子[GAC]⁻比 EG 具有更强的氢键受体能力,其可与水形成较强的氢键,此在表 3 中得到了直观体现,[EMIM][GAC]与水的相互作用能更强,且大于乙腈与水的相互作用,从图 2 给出的分子簇结构优化结果也可看出[EMIM][GAC]与水形成的氢键强于其他分子簇,因此 ILs 可促进乙腈与水的分离,进而消除其共沸性。

表 3 不同分子簇的相互作用能

Table 3 Interaction energy among different molecular clusters

组份	乙腈/(kJ·mol ⁻¹)	水/(kJ·mol ⁻¹)
[EMIM][GAC]	-1.39	-30.57
乙二醇	-1.56	-23.03
水	-10.16	-

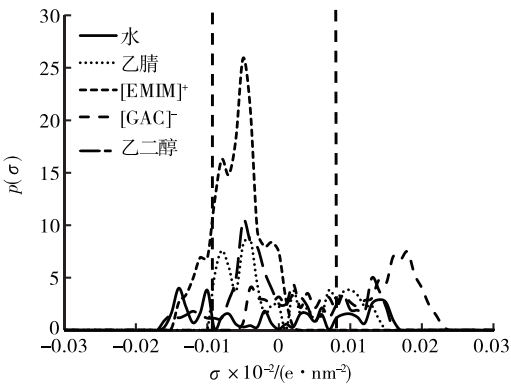


图 1 溶剂化效应的分子表面电荷密度分布

Fig.1 Profile of charge density on surface segment

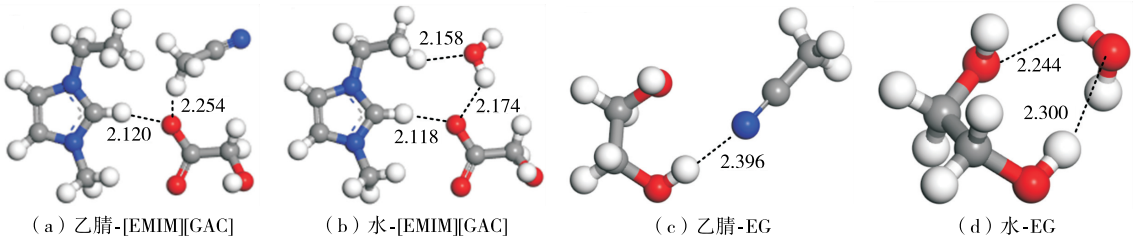


图 2 不同分子簇优化结构

Fig.2 Optimized geometries for different molecular clusters

2 流程设计与模拟

2.1 流程设计

对两组分萃取精馏分离,多采用萃取精馏塔(EDC)和溶剂回收塔(SRC)构成的双塔流程,如图 3 所示,乙腈和水混合物从 EDC 的中部引入,在从上部进入的循环萃取剂作用下进行萃取分离,从塔顶获得高纯度的乙腈产品,溶剂和水混合物从 EDC 塔底经泵送入 SRC,从 SRC 塔顶获得高纯度的水,塔底的萃取剂经中间冷却器后送入 EDC 循环使用。

2.2 过程模拟

在工艺过程模拟中,纯组分物性参数和混合物的交互作用参数必不可少,但由于 ILs 为新型化合物,在 Aspen Plus 软件中缺失纯 ILs 的基础物性。鉴此,采用文献[30]报道的预测方法获得纯[EMIM][GAC]的物性参数,见表 4,据此进一步借助基团贡献法获得饱和蒸气压、定压比热容等物性参数。二元交互作用参数根据三元相平衡数据确定,见表 2。

对以 EG 为萃取剂的乙腈和水分离工艺过程模

拟,LIANG 等^[15]曾对结合萃取精馏的预蒸馏工艺进行了模拟,预蒸馏塔塔顶物流(乙腈+水共沸物)被送入 EDC 进行分离以获得高纯度乙腈,李进龙等先前也已对以乙腈+水共沸物为进料、ILs 为萃取剂的工艺流程进行了模拟计算^[28]。因此,为便于比较,本文仍采用文献[28]中相同的进料和操作条件,具体如表 5 所示。设计要求为:EDC 和 SRC 塔顶的乙腈和水摩尔纯度 $\geq 0.999\ 9$,SRC 塔底循环萃取剂摩尔纯度 $\geq 0.999\ 99$ 。另外,EDC 和 SRC 均借助 RadFrac 模块进行模拟。

表 4 纯[EMIM][GAC]基本物性参数

Table 4 Basic thermophysical parameters for [EMIM][GAC]

分子量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	沸点/ K	密度(25 °C)/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	临界温度/ K	临界压力/ MPa	临界体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	临界压缩因子	偏心因子
186.21	671.00	1.141 9	890.43	3.071	596.72	0.244 1	0.951 9

2.2.1 参数优化

在实际分离过程设计和操作中,溶剂比、分离塔的理论级、回流比及进料位置等为重要的控制参数,与装置投资和操作成本息息相关。鉴此,为获得较优的分离工艺参数,采用 Aspen Plus 软件对上述参数进行优化。首先,规定 EDC 塔理论级数为 20,[EMIM][GAC]和乙腈+水混合物进料位置分别为 2 和 11、回流比设定为 0.5,对[EMIM][GAC]流率进行优化,如图 4(a),随着 ILs 流率增加,乙腈产品纯度先迅速升高,当其流率 $\geq 30\text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 后,纯度基本维持不变,由此获得最佳萃取剂流量为 $30\text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。接着固定[EMIM][GAC]流量和其他参数,对 EDC 的理论级数进行优化,结果绘于图 4(b)中,当 EDC 理论级数 ≥ 20 后,乙腈纯度和加热负荷再无明显变化,据此获得 EDC 理论级数为 20。进一步对 EDC 的回流比进行优化(见图 4(c)),随着回流比的增加,加热负荷单调增加,而乙腈纯度先增加、后不变,由此获得最佳摩尔回流比约为 0.60。最后,对乙腈+水混合物进料位置进行了优化,结果如图 4(d)所示,加热负荷随进料位置变化幅度较小,但乙腈产品纯度随进料位置下移先增大后减小,进料位置 15 时纯度达到峰值,因此乙腈+水进料位置取为 15。

2.2.2 稳态模拟

采用上述优化获得的关键参数,可以获得萃取精馏过程的其他工艺参数。根据这些主要参数,对乙腈+水的萃取精馏全流程进行了稳态模拟,参数和模拟结果列于表 5,其中 EG 工况结果取自李进龙等工作^[28]。由表 5 可知,[EMIM][GAC]为萃取剂的 EDC 理论级数较 EG 大福减小,同时萃取剂流量从 EG 的 $145\text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 降低到 $30\text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$,且 EDC 的热负荷下降 9.4%,表明 ILs 促进乙腈与水分离的效率要优于 EG。然而,由于离子液体难挥发特性,导致 SRC 塔釜温度过高,使其加热负荷较高。为了降低 SRC 加热负荷,对该塔进一步进行了低压($p=2\text{ kPa}$)操作模拟,结果见表 5,压力降低有效降低了 SRC 的塔釜温度,使该塔加热负荷和循环溶剂冷却器负荷均下降,因此在较低压力下操作 SRC 塔对

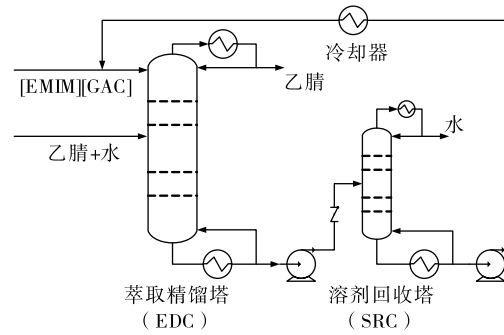


图 3 萃取精馏工艺流程图

Fig.3 Process flowsheet for extractive distillation

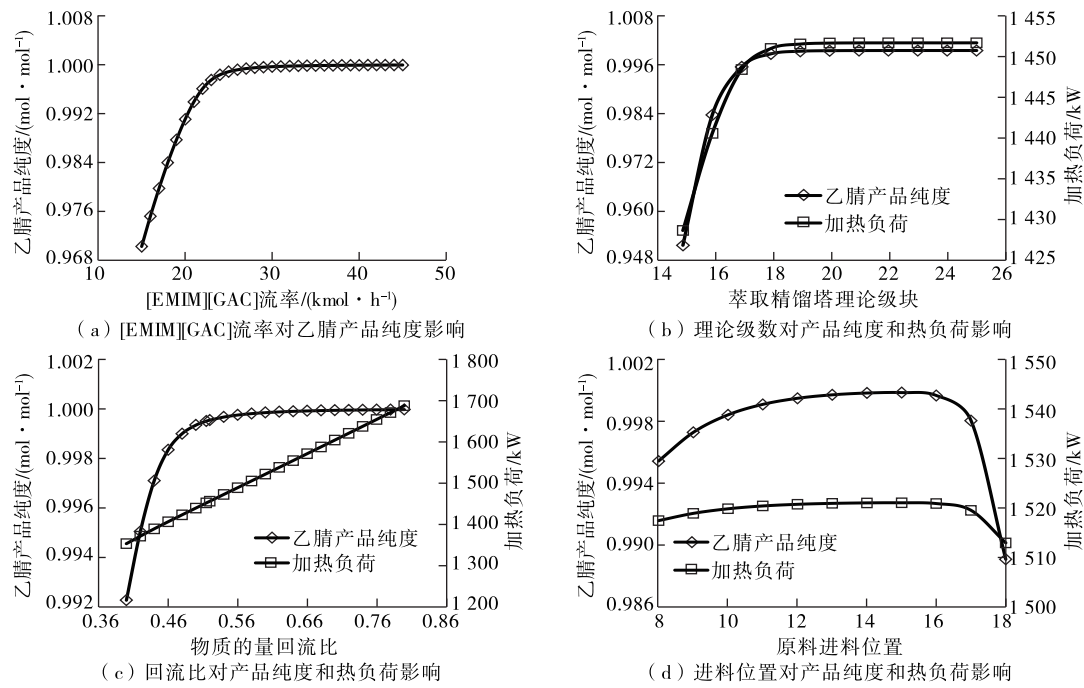


图 4 工艺参数优化

Fig.4 Parameter optimization for process simulation

表 5 过程模拟关键参数和结果

Table 5 Key parameters and results in process simulation

设备	参数	[EMIM][GAC]	EG
EDC	乙腈+水进料流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	153.8	153.8
	乙腈摩尔分数/($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.65	0.65
	水摩尔分数/($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.35	0.35
	理论级数/块	20	53
	回流比/($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.66	0.48
	操作压力/kPa	101.3	101.3
	塔顶温度/K	354.8	354.8
	塔底温度/K	418.5	411.7
	塔顶产品流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	99.975	99.975
	塔底物流流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	83.8	198.8
	塔顶冷凝负荷/kW	1 474	1 279
	塔底加热负荷/kW	1 597	1 762
SRC	操作压力/kPa	101.3/2.0	101.3
	理论级数/块	6/6	18
	回流比/($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.01/0.01	0.25
	塔顶温度/K	373.1/17.4	373.1
	塔底温度/K	671.0/536.8	470.2
	塔顶产品流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	53.824/53.824	53.824
	塔底物流流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	30.0/30.0	145.0
	塔顶冷凝负荷/kW	638/696	761
	塔底加热负荷/kW	1 689/1 123	1 155
冷却器	冷却负荷/kW	1 166/638	868

节能有利。图 5 给出了以[EMIM][GAC]为萃取剂的全流程的总体物料平衡,在满足设定的产品纯度要求下,需要补充新鲜[EMIM][GAC]的量极少,且 SRC 在低压条件下操作时,较 EG 萃取剂总体加热负荷和冷凝负荷均较低。

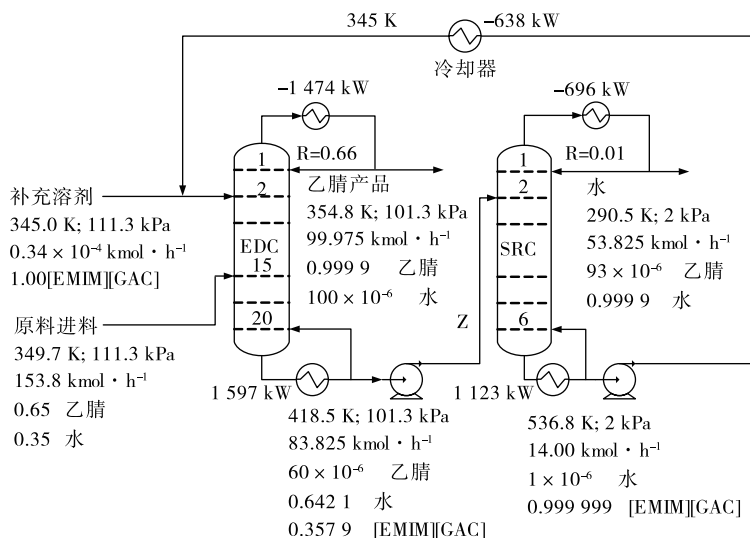


图 5 萃取精馏分离物料平衡图

Fig.5 Balance of molar flow for extractive distillation process

3 结 论

1) 实验测定了不同离子液体浓度下乙腈+水+1-乙基-3-甲基咪唑乙醇酸盐([EMIM][GAC])三元等压汽液相平衡数据,证实所选离子液体在一定浓度条件下可有效消除乙腈+水混合物的共沸性。

2) 采用 NRTL 活度系数模型成功关联了三元汽液平衡数据,为过程模拟提供可靠的二元交互作用参数,且分子簇结构优化显示[EMIM][GAC]与水分子可形成强氢键作用。

3) 设计了典型的萃取精馏过程双塔流程,据此进行的稳态模拟表明[EMIM][GAC]萃取效率总体上优于有机溶剂乙二醇。

参考文献:

- [1] SEDDON K R, BOWLAS C J, BRUCE D W. Liquid-crystalline ionic liquids[J]. J Chem Commun, 1996, 3(14): 1625-1626.
- [2] PETKOVIC M, SEDDON K R, REBELO L P N, et al. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40: 1383-1403.
- [3] DONG K, LIU X M, DONG H F, et al. Multiscale studies on ionic liquids[J]. Chem Rev, 2017, 117: 6636-6695.
- [4] PEREIRO A B, ARAUJO M M, ESPERANCA J M S S, et al. Ionic liquids in separations of azeotropic systems - a review[J]. J Chem Thermodyn, 2012, 46: 2-28.
- [5] 杨小倩, 何昌春, 陈科侠, 等. 基于 COSMO-RS 方法筛选易于乙腈/水分离的离子液体[J]. 化工进展, 2011, 30(S2): 55-61.
- [6] 李婷婷, 杨青, 彭昌军, 等. 基于 COSMO-RS 模型研究基团修饰[EMIM][OAC]的离子液体对乙腈-水汽液平衡的影响[J]. 化工学报, 2016, 67(2): 425-434.
- [7] JANAKEY DEVI V K P, SAI P S T, BALAKRISHNAN A R. Ammonium-based ionic liquid as an entrainer for the separation of n-propanol + water and isopropanol + water mixtures[J]. J Chem Eng Data, 2018, 63(3): 498-507.
- [8] ZHANG Z G, ZHANG A D, WU K F, et al. Separation of ethyl acetate and 2-propanol azeotropic mixture using ionic liquids as entrainers[J]. Fluid Phase Equilib, 2016, 429: 331-338.

- [9]SHANG W Y, CUI X B, YU X F, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + methyl acetate with ionic liquids [OMMIM][Tf₂N] and [OMIM][Tf₂N] as entrainers at 101.3 kPa[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2018, 473: 90-97.
- [10]ZHANG Z G, WU K F, ZHANG Q Q, et al. Separation of ethyl acetate and ethanol azeotropemixture using dialkylphosphates-based ionic liquids as entrainers[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2017, 454: 91-98.
- [11]LI W X, CHEN X, YIN H Y, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for 2-butanone + ethanol system containing different ionic liquids at 101.3 kPa[J]. *J Chem Eng Data*, 2018, 63(2): 380-388.
- [12]LI W X, DU Y, LI J P, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for acetone + methanol system containing different ionic liquids at 101.3 kPa[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2018, 459: 10-17.
- [13]WEN G L, BAI W T, ZHENG F B, et al. Ternary liquid-liquid equilibrium of an azeotropic mixture (hexane + methanol) with different imidazolium-based ionic liquids at $T=298.15$ K and 101.325 kPa[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2018, 461: 51-56.
- [14]WEN G L, GENG X L, BAI W T, 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[J]. *J Chem Thermodyn*, 2018, 121: 49-54.
- [15]LIANG K, LI W S, LUO H T, et al. Energy-efficient extractive distillation process by combining preconcentration column and entrainer recovery column[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 7121-7131.
- [16]李忠杰. 高纯乙腈精制工艺技术开发与应用[J]. *石油化工*, 2001, 30(10): 785-788.
- [17]许文友. 乙腈-水-氟化钾及乙腈-水-碳酸钾液液相平衡数据的测定和关联[J]. *化工学报*, 2001, 52(8): 742-745.
- [18]ACOSTA J, ARCE A, RODIL E, et al. A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2002, 203: 83-98.
- [19]ZHANG Z G, LU M, HUANG D H, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the extractive distillation of acetonitrile + water mixtures using dimethyl sulfoxide at 101.3 kPa[J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 3364-3369.
- [20]YU B Y, HUANG R, ZHONG X Y, et al. Energy-efficient extraction-distillation process for separating diluted acetonitrile-water mixture; rigorous design with experimental verification from ternary liquid-liquid equilibrium data[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 15112-15121.
- [21]FANG J, LIU J, LI C L, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the acetonitrile + water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure[J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 1483-1489.
- [22]FANG J, ZHAO R, WANG H, et al. Salting-out effect of ionic liquids on isobaric vapor-liquid equilibrium of acetonitrile-water system[J]. *Chin J Chem Eng*, 2015, 23(8): 1369-1373.
- [23]李春利, 李聚魁, 刘艳稳, 等. 离子液体对乙腈-水共沸物系汽液平衡的影响[J]. *化工进展*, 2011, 30(12): 2611-2614.
- [24]尹伟超, 崔现宝, 吴添, 等. 离子液体对乙腈-水体系汽液平衡的影响[J]. *化工进展*, 2009, 28(增刊): 190-193.
- [25]KURZIN A V, EVDOKIMOV A N, ANTIPINA V B, et al. Measurement and correlation of isothermal vapor-liquid equilibrium data for the system acetonitrile + water + tetrapropylammonium bromide[J]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 1361-1363.
- [26]KURZIN A V, EVDOKIMOV A N, ANTIPINA V B, et al. Vapor pressures for the acetonitrile + tetrabutylammonium bromide, water + tetrabutylammonium bromide, and acetonitrile + water + tetrabutylammonium bromide systems[J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 1049-1051.
- [27]LI T T, YANG Q, DING H R, et al. Amino acid based ionic liquids as additives for separation of acetonitrile and water azeotropic mixture; COSMO-RS prediction and experimental verification[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 12143-12149.
- [28]LI J L, LI T T, PENG C J, et al. Extractive distillation with ionic liquid entrainers for the separation of acetonitrile and water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 5602-5612.
- [29]李进龙, 李佳书, 杨青, 等. 乙腈+水+离子液体等压汽液平衡测定与计算[J]. *化工学报*, 2019, 70(6): 2110-2116.
- [30]VALDERRAMA J O, ROJAS R E. Critical properties of ionic liquids. Revisited[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 6890-6900.

(责任编辑:殷丽莉)