

Separation of ethyl formate and ethanol azeotrope by extractive distillation using phosphate salt ionic liquid as extractant

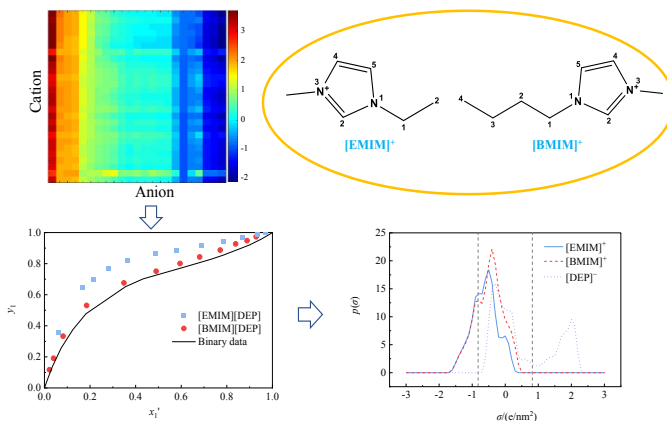
Chaoyue YIN, Fan YANG, Qinqin ZHANG, Zhigang ZHANG*

Liaoning Key Laboratory of Chemical Separation Technology, School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China

Abstract: In the process of producing ethyl formate with formic acid and ethanol as raw materials, the unreacted ethanol and ethyl formate will form an azeotrope, which is difficult to separate. In this work, the method of extractive distillation is used to separate the ethyl formate–ethanol azeotrope system with the ionic liquid as an extractant. The ionic liquid is screened by the COSMO–RS model, and the ionic liquid is determined to be 1–ethyl–3–methylimidazole diethyl phosphate ([EMIM] [DEP]) and 1–butyl–3–methylimidazole diethyl phosphate ([BMIM] [DEP]).

The vapor–liquid equilibrium (VLE) data of the ethyl formate+ethanol binary system and the ethyl formate+ethanol+ionic liquid ternary system are determined, and the experimental data are correlated with the NRTL model. Finally, the separation mechanism is explored by excess enthalpy analysis and σ –profile analysis (probability distribution of surface charge density). The results show that the relative volatility of ethyl formate increases with the increase in the molar fraction of two ionic liquids (ILs). When the ionic liquid concentration is 0.030, the relative volatility of ethyl formate to ethanol is greater than 1, and it can be seen that the separation effect of [EMIM][DEP] is better than that of [BMIM][DEP] ionic liquid. Through excessive enthalpy analysis, it is found that hydrogen bonds and van der Waals forces are more easily formed between ionic liquid and ethanol molecules, and the interaction between molecules is stronger than that between ionic liquid and ethyl formate, which promotes the separation of ethyl formate and ethanol. With the increase in ionic liquid concentration, the interaction between molecules is enhanced. Finally, the σ –profile analysis shows that ionic liquid is more inclined to interact with ethanol to separate ethyl formate, and it can be concluded that the shorter the cationic carbon chain of ionic liquid, the better the separation effect.

Keywords: alcohol ester separation; extractive distillation; ionic liquid; COSMO–RS; NRTL model



收稿: 2023-03-26, 修回: 2023-06-21, 网络发表: 2023-08-08; Received: 2023-03-26, Revised: 2023-06-21 Published online: 2023-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21978173); 辽宁省自然科学基金资助项目(编号: 2021-NLTS-12-05); 沈阳化工大学优秀青年基金项目(编号: 2019YQ002)

作者简介: 尹超跃, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, E-mail: a1776499216@163.com; 通讯联系人, 张志刚, 教授, 研究方向为传质与分离, E-mail: zhzhgang@126.com

引用格式: 尹超跃, 杨帆, 张亲亲, 等. 以磷酸酯盐离子液体作为萃取剂萃取精馏分离甲酸乙酯和乙醇共沸物. 过程工程学报, 2024, 24(2): 238–247.
Yin C Y, Yang F, Zhang Q Q, et al. Separation of ethyl formate and ethanol azeotrope by extractive distillation using phosphate salt ionic liquid as extractant (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2024, 24(2): 238–247, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.223089.

以磷酸酯盐离子液体作为萃取剂萃取精馏分离甲酸乙酯和乙醇共沸物

尹超跃, 杨帆, 张亲亲, 张志刚*

沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁省化工分离技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110142

摘要: 以甲酸和乙醇为原料生产甲酸乙酯的过程中, 未反应的乙醇与甲酸乙酯会形成共沸物, 难以分离, 本工作通过萃取精馏的方法, 以离子液体作为萃取剂分离甲酸乙酯-乙醇共沸体系。通过 COSMO-RS 模型筛选离子液体, 确定离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯([EMIM][DEP])和 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯([BMIM][DEP]), 测定了甲酸乙酯+乙醇二元体系以及甲酸乙酯+乙醇+离子液体三元体系的气液相平衡(VLE)数据, 并将实验数据与非随机双液体(NRTL)模型方程关联。最后, 通过过量焓分析和 σ -profile 分析(表面电荷密度为 σ 的概率分布)探究了分离机理。结果表明, 两种离子液体(ILs)摩尔分数越大, 甲酸乙酯相对挥发度逐渐增强; 在离子液体浓度为 0.030 时, 甲酸乙酯对乙醇的相对挥发度大于 1, 同时可以看出[EMIM][DEP]的分离效果优于[BMIM][DEP]离子液体。通过过量焓分析得出离子液体与乙醇分子之间更易形成氢键与范德华力, 其分子间相互作用强于离子液体与甲酸乙酯, 从而促进甲酸乙酯与乙醇的分离; 随着离子液体浓度的增加, 分子间相互作用随之增强。最后, 通过 σ -profile 分析得出离子液体更倾向于和乙醇相互作用, 从而将甲酸乙酯分离出来, 同时可以得出离子液体的阳离子碳链越短, 分离效果越好。

关键词: 醇酯分离; 萃取精馏; 离子液体; COSMO-RS; NRTL 模型

中图分类号: TQ028.31; TQ225.24

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2024)02-0238-10

1 前言

甲酸乙酯是良好的溶剂, 可作为药物有机合成的中间体, 在工业上用于生产涂料和油漆, 在农业中作为熏蒸剂^[1], 在食品工业中作为食品核心成分和香料等^[2]。工业上通常用甲酸和乙醇酯化法生产甲酸乙酯, 其过程为甲酸和乙醇在硫酸催化条件下发生酯化反应产生甲酸乙酯^[3]。在其生产过程中, 产物甲酸乙酯和未反应完全的乙醇在常压下会形成共沸物, 普通的精馏方法难以对其进行分离^[4,5], 因此寻找一种简单有效的分离方法迫在眉睫。在工业中, 共沸精馏^[6]、变压精馏^[7]和萃取精馏常被用于共沸体系的分离。其中, 萃取精馏具有分离效率高、操作简单等优点, 在工业上应用广泛^[8,9], 其技术关键是萃取剂的选择。

近年来, 离子液体(ILs)作为一种新兴的绿色环保型萃取剂^[10], 因其几乎不挥发、可设计性强、良好的热稳定性和化学稳定性等优势, 逐渐成为传统有机溶剂的替代品。目前, 离子液体作为萃取剂分离共沸混合物的研究已较为广泛, 包括醇-水体系^[11]、醇-烷烃共沸体系^[12]和醇-酯共沸体系^[13]等。Ma 等^[11]选择 1-乙基-3-甲基咪唑双氰胺([EMIM][N(CN)₂])作为萃取剂, 采用两种萃取精馏方法分离异丙醇-水共沸物。Sun 等^[14]研究了离子液体分离乙酸乙酯和乙醇的萃取分离机理与液-液平衡实验, 考察了不同的阴阳离子对萃取效率的影响。Chen

等^[15]基于分子动力学模拟, 从微观机理上研究了离子液体萃取精馏正庚烷和乙酸乙酯的相互作用, 并对萃取精馏工艺进行节能分析与强化。由于阴阳离子有大量的组合, 筛选所需的离子液体变得至关重要。COSMOthermX 软件具有快速筛选阴阳离子的功能, 并且具有离子液体物性参数的内置庞大数据库。其中 COSMO-RS 模型是一种预测混合物热力学平衡的方法, 已被应用于离子液体的物性预测。Grabda 等^[16]与 Li 等^[17]计算了物质的溶解度与分离能力大小, 实验结果与预测结果吻合良好。

基于甲酸乙酯-乙醇共沸体系的气液相平衡研究已有报道。张棋茜等^[18]测定了甲酸乙酯-乙醇二元体系的等压气液平衡, 并采用 Aspen Plus 软件对甲酸乙酯-乙醇体系进行了分壁式萃取精馏模拟和优化^[19]。张士旭等^[20]通过理论计算气液相平衡(VLE)的方法预测了共沸组成。Trofimova 等^[21]和 Nagata 等^[22]对甲酸乙酯-乙醇体系在 318.15 K 下的 VLE 数据进行了实验测定, 采用非随机双液体(NRTL)模型对 VLE 数据进行相关分析, 计算值与实验结果的偏差不超过 0.6%。Soto 等^[23]测定了甲酸乙酯-乙醇体系在 327.19~351.46 K、等压(101.3 kPa)下的 VLE 实验数据, 并采用 Wilson, NRTL 和 UNIQUAC (通用化学)模型对 VLE 数据进行相关分析。目前, 尚未发现以离子液体萃取精馏分离甲酸乙酯-乙醇共沸体系的相关研究报道。

本工作基于萃取精馏研究了离子液体分离甲酸乙酯与乙醇共沸物,在常压下测定等压气液平衡数据,并将实验数据与NRTL模型关联。最后,通过机理分析探究阳离子的碳链长度对相对挥发度和分离效果的影响。

2 实验

2.1 离子液体的筛选

在离子液体筛选库中选择阴阳离子,使用COSMOthermX软件进行筛选,计算阴阳离子对甲酸乙酯和乙醇的选择性^[24],并绘制色块图,直观地分辨选择性的优劣顺序。如图1所示,颜色呈现由红色至蓝色的变化,红色代表选择性最高,蓝色代表选择性最低。由

图可知,阳离子中吡啶类、咪唑类的颜色区域呈现深红色,表明对甲酸乙酯(1)-乙醇(2)的选择性高,其中咪唑类离子液体化学稳定性更好^[25],并且广泛应用于合成及分析领域^[26]。因此,本工作将选择[BMIM]⁺和[EMIM]⁺咪唑类阳离子。

阴离子在离子液体的选择性中起主导作用,由图1可以看出,醋酸盐([Ac]⁻)、双氰胺盐([DCA]⁻)和磷酸酯盐([DEP]⁻)对甲酸乙酯(1)-乙醇(2)分离效果较好,但是[Ac]⁻与[DCA]⁻类离子液体受热易分解,[Ac]⁻、[DCA]⁻和[DEP]⁻的热分解温度范围分别为120~180℃,120~200℃^[25]和260~370℃^[27],如[EMIM][Ac]离子液体暴露在100℃以上,随着时间的推移,[EMIM][Ac]的质量损失约为50%^[28]。

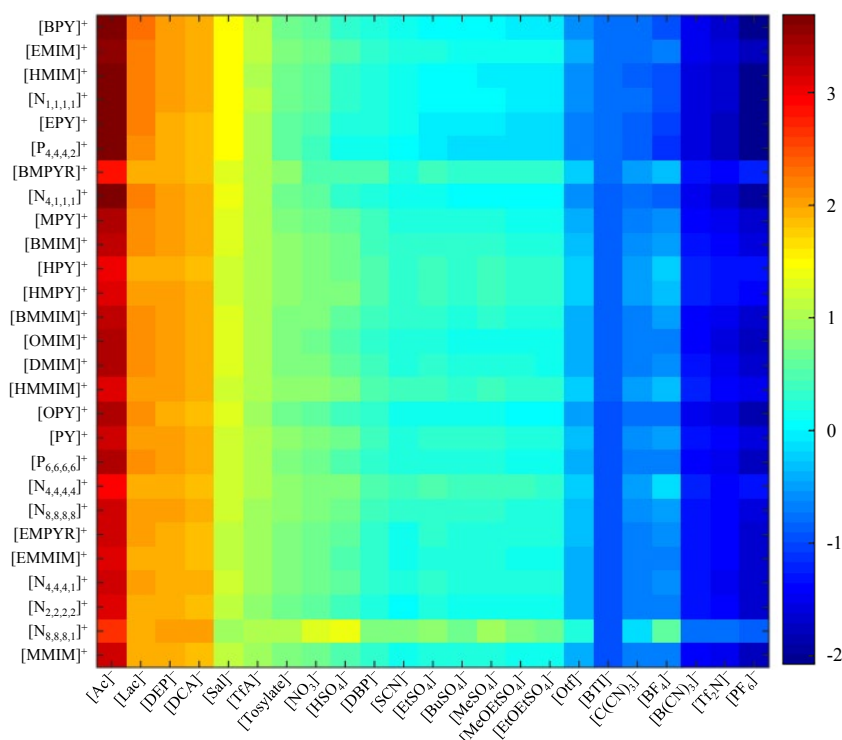


图1 离子液体选择性

Fig.1 Ionic liquid selectivity

磷酸酯盐离子液体在应用领域具有重要意义,表现在分离共沸混合物^[29]、制备固相微萃取纤维^[30]、合成新型含磷酰基的特定离子液体^[31]以及从盐酸水溶液中萃取锂离子的液-液行为^[32]等方面。Zhang等^[29]使用磷酸二烷基酯基离子液体作为夹带剂,用于分离乙酸乙酯和乙醇共沸混合物。Shi等^[30]用1-己基-3-甲基咪唑三氟磷酸盐作为吸附涂层,制备了含离子液体的固相微萃取纤维,用于环境水样中有机磷酸酯的测定。Xie等^[31]研究了含磷酰基的特定离子液体(TSILs)中的磷酰基和桥联部分之间的连接基团对铈酰离子提取的影响,为合成

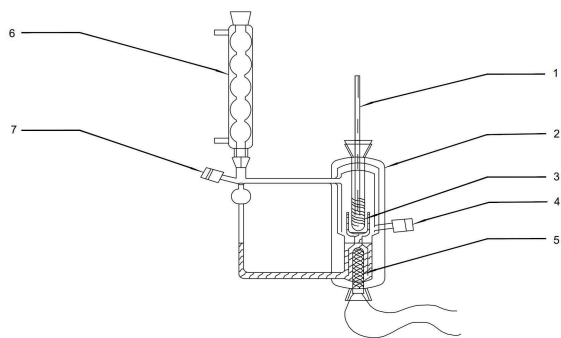
新型TSIL并用于铈酰提取的潜在应用提供了基础。Masmoudia等^[32]使用N-丁基磷酸酯(TBP)离子液体和咪唑类的离子液体萃取含有盐酸的水溶液的锂离子,表明TBP离子液体混合可以在高度疏水性中抗衡离子存在于水相中。综上所述,本工作将选用[BMIM][DEP]和[EMIM][DEP]离子液体对甲酸乙酯(1)-乙醇(2)进行分离。

2.2 试剂及仪器

实验试剂:甲酸乙酯和乙醇购自国药集团化学试剂有限公司,试剂纯度为99.5wt%;[EMIM][DEP]和

[BMIM][DEP]离子液体购自兰州雨陆精细化工有限公司,试剂纯度为98wt%。

实验仪器:DZF-6020型真空干燥箱(上海博讯实业有限公司),压力控制器(美国MKS),GC7890A型气相色谱仪(Agilent公司),CE-2改进的Othmer气液平衡蒸馏器(北洋化学实验设备公司),如图2所示。



1. Precision thermometer 2. Insulating layer 3. Thermometric hole
4. Liquid phase sampling port 5. Heating rod
6. Spherical condensing tube 7. Gas phase sampling port

图2 CE-2改进的Othmer气液平衡蒸馏器

Fig.2 Othmer vapor-liquid equilibrium still improved by CE-2

2.3 实验方法

在甲酸乙酯+乙醇+离子液体实验中,首先根据离子液体的摩尔分数计算甲酸乙酯、乙醇与离子液体的质量,使用天平进行称重,天平精度为0.0001 g,分别配制釜内、釜外试样,釜内为甲酸乙酯与离子液体的混合试样,釜外为乙醇与离子液体的混合试样,先将含有一定摩尔分数离子液体的甲酸乙酯溶液加入到平衡釜中,然后分批加入含有相同摩尔分数离子液体的乙醇混合物,保证每一步操作中离子液体的摩尔分数恒定。同时,该实验方法可以测乙醇在全浓度范围内的气液平衡数据。使用精度为0.006 K的水银温度计记录气液相平衡温度。

实验过程中,首先将气体和液体样品置于顶空进样器(安捷伦科技HS-9)中,然后使用氢火焰检测器(FID)和DB-WAXETR毛细管柱(长30 m、直径0.32 mm、厚1 mm)的气相色谱仪进行分析。色谱柱温度为338.15 K,进样温度为473.15 K,检测器温度为473.15 K。由于离子液体具有不易挥发的物理性质,无法用气相色谱检测其含量,因此采用质量差法,将其在363.15 K的真空干燥箱下干燥48 h,通过干燥前后的质量确定离子液体的摩尔分数。

2.4 气液相平衡数据的计算

萃取精馏的实验原理为:将萃取剂加入共沸体系中,萃取剂的加入会改变体系的相对挥发度,使共沸体

系分离,萃取精馏原理中的相对挥发度 α_{12} 公式计算如下:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 p_1^0}{\gamma_2 p_2^0} \quad (1)$$

式中, y_1, y_2 为组分1,2的气相组成; x_1, x_2 为组分1,2的液相组成; p_1^0, p_2^0 为组分1,2的饱和蒸汽压(在系统压力下); γ_1, γ_2 为组分1,2的活度系数。

在常压下,气液相平衡状态公式如下:

$$\gamma_i = \frac{\phi_i^V p y_i}{p_i^0 x_i \phi_i^S \exp[v_i^L (p - p_i^0)/RT]} \quad (2)$$

式中, ϕ_i^V, ϕ_i^S 分别为混合气相中组分*i*的逸度系数和纯组分*i*的活度系数, v_i^L 为组分*i*在溶液中的体积, R 为理想气体常数, T 为体系温度, $\exp[v_i^L (p - p_i^0)/RT]$ 整体为波印廷因子,由于压力(常压101.3 kPa)较低,因此, $\exp[v_i^L (p - p_i^0)/RT] \approx 1$,式(2)可简化为

$$\gamma_i = \frac{\phi_i^V p y_i}{P_i^0 x_i \phi_i^S} \quad (3)$$

在甲酸乙酯(1)-乙醇(2)-离子液体(3)三元体系中,由于离子液体具有不易挥发性,其蒸气压可忽略不计, p_3^0 和 y_3 约等于0,因此,系统总压(p)可表示为

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^0 + x_2 \gamma_2 p_2^0 \quad (4)$$

在101.3 kPa下,气体近似看作为理想气体,则气相组成为

$$y_i = x_i \gamma_i p_i^0 / (x_1 \gamma_1 p_1^0 + x_2 \gamma_2 p_2^0) \quad (5)$$

式中, x_i 表示组分*i*在液相中的组成, γ_i 表示组分*i*在体系内部的活度系数。

3 结果与讨论

3.1 气液相平衡数据

为证明实验装置和实验方法的可靠性,在常压下测定甲酸乙酯(1)+乙醇(2)体系的二元气液相平衡数据,如表1所示。并绘制了 x - y 相图,如图3所示。由图3可知,实验数据与文献数据^[33]结果基本一致,说明实验装置和实验方法可靠。

在101.3 kPa下测定了甲酸乙酯(1)+乙醇(2)+离子液体(3)三元体系的气液平衡数据,如表2和3所示,离子液体[EMIM][DEP]的初始摩尔分数为0.030, 0.035和0.045, [BMIM][DEP]的初始摩尔分数为0.030, 0.050和0.070。表中的 x_3 为离子液体在液相中的摩尔分数, x_1' 为不含离子液体的甲酸乙酯在液相中的摩尔分数, α_{12} 为甲酸乙酯对乙醇的相对挥发度。

3.2 热力学一致性验证

对于气液相平衡实验数据的可靠性,采用Wisniak的L-W法^[33]进行检验。L-W方程具有点对点 and 区域检

表1 甲酸乙酯(1)+乙醇(2)气液相平衡数据

Table 1 The vapor-liquid equilibrium data of ethyl formate (1) +ethanol (2)

x_1	y_1	α_{12}	γ_1	γ_2	T/K
0.015	0.075	5.465	2.379	0.947	351.25
0.035	0.158	5.233	2.310	0.989	348.35
0.073	0.286	5.101	2.208	1.004	344.95
0.125	0.411	4.886	2.064	1.015	341.45
0.182	0.500	4.508	1.878	1.029	338.85
0.356	0.652	3.398	1.470	1.127	333.95
0.433	0.702	3.078	1.365	1.175	332.45
0.600	0.772	2.262	1.166	1.398	330.35
0.730	0.828	1.780	1.078	1.669	328.95
0.785	0.855	1.614	1.057	1.818	328.35
0.898	0.919	1.292	1.015	2.193	327.75
0.953	0.955	1.065	0.998	2.619	327.65
0.969	0.969	0.999	0.998	2.797	327.55
0.972	0.971	0.980	1.001	2.864	327.45
0.990	0.990	0.969	0.994	2.869	327.65

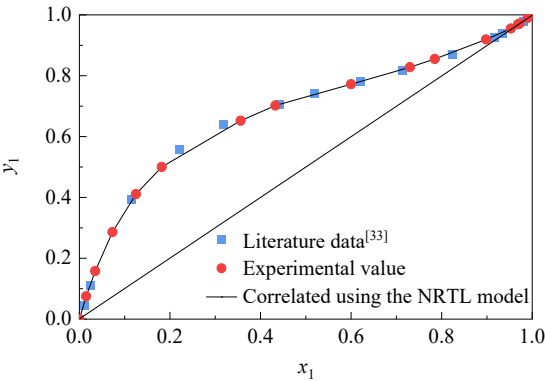


图3 甲酸乙酯(1)+乙醇(2)二元体系在 101.3 kPa 下的气液平衡数据

Fig.3 The vapor-liquid equilibrium data of ethyl formate (1)+ ethanol (2) binary system at 101.3 kPa

验的优点,并且可以应用于多组分系统。对于甲酸乙酯(1)-乙醇(2)二元体系,在整个浓度范围内,对实验数据一致性进行定性分析^[34]。若 F_k 的值小于5,证明第 k 个实验数据点在热力学上是一致的,如果 F 值小于5,证明实验数据均符合热力学一致性。表4为二元数据热力学一致性的测试结果,结果表明, $F=2.74<5$,因此,甲酸乙酯(1)+乙醇(2)二元气液相平衡实验数据符合热力学一致性。并使用 van Ness 一致性检验所得结果, $\Delta\bar{y}=0.21<1$,关联偏差在合理范围内,证明预测较为准确。

3.3 气液相平衡数据的关联

NRTL 模型被称为非随机双液体模型方程,具有拟合精度高、适用范围广等特点,对含有离子液体的三元系统表现出较好的适用性^[35,36],适用于溶液的非理想状

表2 甲酸乙酯(1)-乙醇(2)-[EMIM][DEP] (3)三元体系的气液相平衡数据

Table 2 The vapor-liquid equilibrium data for the ternary system of ethyl formate (1)-ethanol (2)-[EMIM][DEP] (3)

T/K	x_3	x_1'	y_1	α_{12}	γ_1	γ_2
327.55	0.030	0.969	0.998	17.850	1.061	0.166
327.45	0.030	0.936	0.991	7.309	1.094	0.419
327.45	0.030	0.868	0.970	4.988	1.155	0.649
327.55	0.030	0.785	0.943	4.546	1.236	0.761
327.75	0.030	0.689	0.918	5.065	1.362	0.751
328.25	0.030	0.577	0.886	5.674	1.541	0.754
328.85	0.030	0.489	0.863	6.587	1.736	0.727
329.85	0.030	0.364	0.818	7.846	2.133	0.741
332.25	0.031	0.281	0.769	8.527	2.400	0.747
334.75	0.031	0.213	0.698	8.536	2.640	0.799
337.15	0.031	0.169	0.647	9.044	2.854	0.794
346.75	0.031	0.060	0.358	8.705	3.262	0.853
327.45	0.035	0.953	0.996	13.948	1.086	0.218
327.45	0.035	0.920	0.989	8.117	1.116	0.385
327.55	0.035	0.863	0.972	5.510	1.165	0.592
327.45	0.035	0.739	0.941	5.622	1.322	0.659
327.55	0.035	0.651	0.917	5.930	1.458	0.688
327.65	0.035	0.551	0.893	6.835	1.672	0.684
329.45	0.035	0.339	0.822	9.023	2.350	0.714
333.35	0.035	0.234	0.746	9.606	2.697	0.737
336.35	0.035	0.168	0.671	10.126	3.070	0.770
342.05	0.035	0.100	0.517	9.602	3.286	0.818
349.45	0.035	0.039	0.292	10.078	3.765	0.828
327.45	0.045	0.952	0.998	26.869	1.100	0.115
327.45	0.045	0.903	0.990	10.690	1.150	0.301
327.45	0.045	0.822	0.973	7.743	1.241	0.449
327.45	0.046	0.735	0.953	7.295	1.361	0.523
327.55	0.046	0.670	0.939	7.573	1.467	0.542
327.65	0.045	0.582	0.919	8.153	1.645	0.564
328.05	0.045	0.498	0.899	8.973	1.855	0.576
328.15	0.045	0.402	0.868	9.744	2.208	0.630
330.25	0.045	0.312	0.830	10.760	2.534	0.639
331.75	0.045	0.255	0.787	10.817	2.791	0.689
338.15	0.0447	0.183	0.692	10.013	2.758	0.686
341.15	0.045	0.111	0.569	10.573	3.401	0.776
347.95	0.045	0.058	0.395	10.577	3.643	0.775

态,可用于计算体系的相对挥发度、活度系数及溶解度等数据,在拟合过程中,需要大量参数协助完成,拟合后的实验数据具有良好的结果。采用 NRTL 模型对三元体系气液相平衡数据进行预测,并绘制 x - y 相图,如图4所示。NRTL 模型与三元实验数据具有良好的一致性,尤其是当三元体系中的离子液体为[EMIM][DEP]时。对实验数据进行回归后,得到所需的交互作用参数,结果见表5,NRTL 模型中的平均相对偏差(ARD)参数数值 $<4\%$,说明 NRTL 模型所预测的值与实验数据的偏差最

表3 甲酸乙酯(1)-乙醇(2)-[BMIM][DEP](3)三元物系的气液相平衡数据

Table 3 The vapor-liquid equilibrium data for the ternary system of ethyl formate (1)-ethanol (2)-[BMIM][DEP] (3)						
T/K	x_3	x_1'	y_1	α	γ_1	γ_2
327.55	0.030	0.929	0.983	2.532	1.056	1.168
327.55	0.030	0.889	0.958	2.083	1.076	1.446
327.85	0.030	0.839	0.927	2.001	1.092	1.523
328.75	0.030	0.771	0.887	2.026	1.101	1.501
329.85	0.030	0.681	0.843	2.277	1.141	1.366
330.75	0.030	0.595	0.801	2.547	1.204	1.276
331.95	0.030	0.490	0.751	2.958	1.314	1.184
333.85	0.030	0.349	0.676	3.711	1.557	1.095
338.45	0.030	0.185	0.531	4.825	1.988	1.023
344.95	0.030	0.082	0.333	5.374	2.270	0.979
347.65	0.030	0.040	0.191	5.436	2.445	1.014
349.45	0.030	0.022	0.117	5.587	2.548	1.010
327.55	0.050	0.924	0.994	4.616	1.074	0.652
327.55	0.050	0.901	0.985	3.608	1.091	0.847
327.45	0.049	0.877	0.972	2.977	1.111	1.046
327.45	0.049	0.834	0.949	2.620	1.140	1.219
328.95	0.049	0.767	0.911	2.446	1.129	1.271
329.45	0.049	0.707	0.872	2.349	1.152	1.344
329.95	0.049	0.631	0.836	2.587	1.217	1.281
330.35	0.050	0.572	0.813	2.871	1.287	1.216
331.85	0.050	0.487	0.766	3.108	1.353	1.161
333.05	0.050	0.402	0.720	3.508	1.480	1.110
334.75	0.051	0.324	0.678	4.054	1.631	1.039
336.85	0.051	0.249	0.616	4.527	1.805	1.007
338.85	0.051	0.199	0.562	4.840	1.927	0.984
342.64	0.050	0.116	0.427	5.355	2.222	0.985
327.55	0.069	0.979	0.995	4.030	1.078	0.747
327.55	0.070	0.976	0.994	4.024	1.086	0.754
327.45	0.070	0.968	0.991	3.836	1.096	0.799
327.45	0.070	0.954	0.987	3.675	1.115	0.850
327.65	0.070	0.923	0.975	3.254	1.126	0.966
327.85	0.070	0.870	0.955	3.148	1.166	1.033
328.25	0.070	0.802	0.923	2.964	1.206	1.130
329.05	0.070	0.720	0.880	2.850	1.258	1.218
329.55	0.070	0.661	0.858	3.105	1.287	1.130
330.75	0.070	0.582	0.822	3.315	1.342	1.090
331.35	0.070	0.551	0.808	3.434	1.380	1.078
332.05	0.070	0.479	0.768	3.599	1.425	1.042
333.65	0.070	0.359	0.690	3.981	1.566	1.006
337.55	0.070	0.228	0.564	4.379	1.772	0.993
342.65	0.070	0.134	0.418	4.636	1.985	1.010
349.45	0.070	0.059	0.232	3.109	1.340	1.164

小,对实验数据有极好的适用性。

3.4 离子液体对甲酸乙酯-乙醇体系相平衡的影响

根据甲酸乙酯(1)-乙醇(2)-离子液体(3)的气液相平衡数据,绘制离子液体对甲酸乙酯相对于乙醇的相对挥

表4 甲酸乙酯(1)+乙醇(2)二元体系热力学一致性测试结果

Table 4 Thermodynamic consistency test results of the binary system of ethyl formate (1)+ethanol (2)									
Method	Wisniak point test			Wisniak area test			van Ness test		
	F	$F_{k(max)}$	Result	L	W	F	Result	Δy	Result
Value	2.74	4.55	Pass	3.95	4.16	2.62	Pass	0.21	Pass

Note: F : average value; $F_{k(max)}$: maximum value.

发度的关系图,如图5所示。由图可知,[EMIM][DEP]和[BMIM][DEP]离子液体的加入可以提高气相中甲酸乙酯的摩尔分数,使甲酸乙酯与乙醇的气相摩尔分数之比增加,相对挥发度逐渐增大,促进甲酸乙酯与乙醇的分离。由图5可知,离子液体的加入明显促进了甲酸乙酯与乙醇的分离,从而增加了气相甲酸乙酯的含量。当[BMIM][DEP]与[EMIM][DEP]的摩尔分数为0.030时,甲酸乙酯对乙醇的相对挥发度大于1,由图可见在相同浓度的离子液体下,[EMIM][DEP]对VLE曲线的影响比[BMIM][DEP]更大,因此[EMIM][DEP]对共沸体系气液平衡行为的影响更为明显。

3.5 过量焓分析

基于COSMO-RS模型计算的过量焓用于反映液体混合物偏离理想溶液程度的主要热力学性质^[37]。在一定条件下,不同溶液进行混合溶解后会产生放热或吸热,形成焓变,该过程被称为过量焓^[38],采用COSMOthermX软件在298.15 K分别计算甲酸乙酯和乙醇与不同摩尔分数离子液体的过量焓^[39],结果如表6所示。当离子液体摩尔分数为0.030时,离子液体与甲酸乙酯或乙醇的过量焓如图6所示。

混合物之间的相互作用主要为三种,包括静电错配(MF)、氢键(HB)和范德华力(vdW),其表现形式为静电错配吸热、分子间形成氢键及范德华力产生放热^[24]。若过量焓为正,则说明溶液混合是吸热过程,反之,是一个放热过程。

由表6可以看出,[EMIM][DEP]和[BMIM][DEP]与甲酸乙酯之间的过量焓均为正值,则溶液混合过程为吸热过程,是由于溶液混合后氢键断裂与静电错配占主导产生的吸热过程,因此,离子液体并没有与甲酸乙酯形成较强的相互作用。然而,[EMIM][DEP]和[BMIM][DEP]与乙醇之间的过量焓均为负值,则溶液混合过程为放热过程,是由于离子液体与乙醇分子之间氢键与范德华力的形成所产生的放热,氢键与范德华力的形成占主导,离子液体与乙醇形成较强的相互作用。

综上所述,[EMIM][DEP]和[BMIM][DEP]与乙醇分子之间形成氢键与范德华力,其相互作用较强,甲酸乙酯会被分离出来。另外,随着离子液体浓度的增加,离

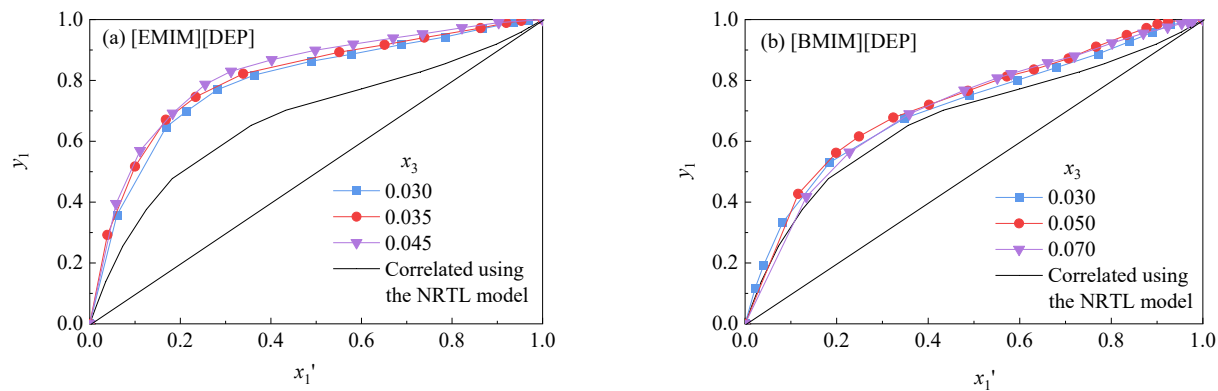


图4 甲酸乙酯(1)+乙醇(2)+离子液体(3)在 101.3 kPa 下的 x_1' - y_1 曲线
Fig.4 x_1' - y_1 curves of ethyl formate (1)+ethanol (2)+ILs (3) at 101.3 kPa

表5 NRTL模型的相互作用参数
Table 5 Interaction parameters of NRTL model

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	NRTL model			ARD/%
		α_{ij}	$\Delta g_{ij}/(\text{J/mol})$	$\Delta g_{ji}/(\text{J/mol})$	
Ethyl formate	Ethanol	0.30	2578.64	699.71	1.64
Ethyl formate	[EMIM][DEP]	0.38	-13977.16	-12869.46	3.71
Ethanol	[EMIM][DEP]	0.53	-4402.80	7355.98	—
Ethyl formate	[BMIM][DEP]	0.30	3533.42	-4487.50	1.72
Ethanol	[BMIM][DEP]	0.30	11557.53	9831.64	—

Note: α_{ij} : relative volatility; Δg_{ij} , Δg_{ji} : interaction parameters.

子液体与乙醇的放热现象更加明显,说明其分子之间相互作用随之增强,并促进甲酸乙酯与乙醇的分离。此外,如图6所示,在相同摩尔分数的离子液体下,[EMIM][DEP]与乙醇之间的 H^E 负值更大,分子之间相互作用力更强,说明[EMIM][DEP]的分离效果优于[BMIM][DEP]离子液体。上述结论与实验结果一致。

3.6 σ -profile分析

分离作用机理可以通过基于COSMO-RS理论的表面电荷密度分布(σ -profile)进行解释,其描述了分子表面的极化作用。甲酸乙酯、乙醇、[EMIM]⁺、[BMIM]⁺和[DEP]⁻的 σ -profile如图7所示。图7中两条虚线是氢键截至值,将图分成三个区域。氢键供体区域: $\sigma < -0.82 \text{ e/}$

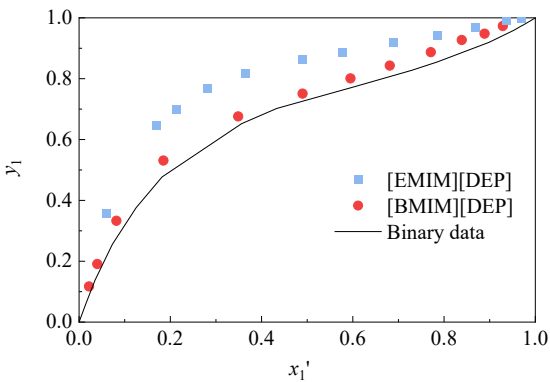


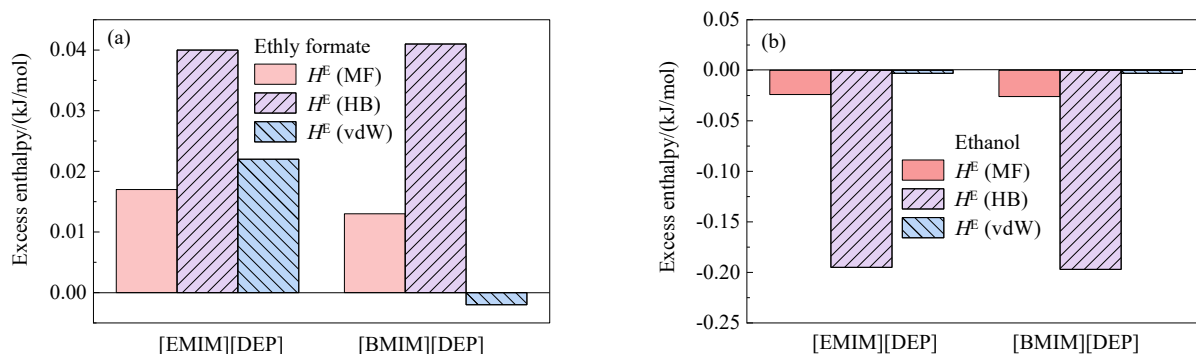
图5 [EMIM][DEP]和[BMIM][DEP]对甲酸乙酯相对于乙醇的相对挥发度的影响
Fig.5 Effects of [EMIM][DEP] and [BMIM][DEP] on the relative volatility of ethyl formate relative to ethanol

nm^2 ,氢键受体区域: $\sigma > 0.82 \text{ e/nm}^2$,非极性区域: $-0.82 \text{ e/nm}^2 < \sigma < 0.82 \text{ e/nm}^2$ ^[40],在极性区域的峰面积越大或峰值距离非极性区域越远,则形成氢键的能力越强。

由图7(a)可以看出,甲酸乙酯和乙醇在氢键供体区域和氢键受体区域均有峰值,说明甲酸乙酯和乙醇都具有氢键供体能力和氢键受体能力。在氢键供体区域和氢键受体区域中,乙醇峰值比甲酸乙酯峰值离非极性区

表6 298.15 K下不同离子液体与甲酸乙酯和乙醇的过量焓
Table 6 The excess enthalpy of different ILs with ethyl formate and ethanol at 298.15 K

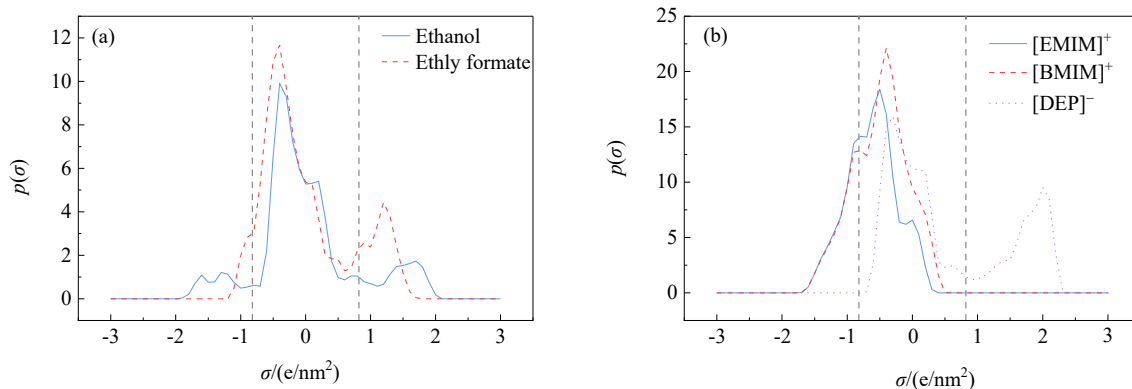
ILs	Mole fraction	H^E (MF)/(kJ/mol)		H^E (HB)/(kJ/mol)		H^E (vdW)/(kJ/mol)	
		Ethly formate	Ethanol	Ethly formate	Ethanol	Ethly formate	Ethanol
[BMIM][DEP]	0.030	0.017	-0.024	0.040	-0.195	0.022	-0.001
	0.050	0.025	-0.039	0.057	-0.311	0.003	-0.001
	0.070	0.030	-0.052	0.070	-0.415	0.008	-0.002
[EMIM][DEP]	0.030	0.013	-0.026	0.041	-0.197	-0.002	-0.001
	0.035	0.015	-0.030	0.045	-0.224	-0.002	-0.001
	0.045	0.017	-0.038	0.054	-0.282	-0.002	-0.001

图6 离子液体($x_3=0.030$)与(a)甲酸乙酯和(b)乙醇的过量焓Fig.6 Excess enthalpy of ionic liquids ($x_3=0.030$) with (a) ethyl formate and (b) ethanol

域更远,说明乙醇具有更强的氢键供体能力和氢键受体能力,与离子液体结合的能力更强。

由图7(b)可以看出, $[\text{DEP}]^-$ 仅在氢键受体区域有峰,说明 $[\text{DEP}]^-$ 只具有氢键受体能力。 $[\text{EMIM}]^+$ 和 $[\text{BMIM}]^+$ 仅在氢键供体区域有峰,说明 $[\text{EMIM}]^+$ 和 $[\text{BMIM}]^+$ 只具有氢键供体能力,而 $[\text{EMIM}]^+$ 比 $[\text{BMIM}]^+$ 在氢键供体区具有更大的峰面积,说明 $[\text{EMIM}]^+$ 具有更强的氢键供体

能力,与乙醇的结合能力更强。比较 $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ 与 $[\text{BMIM}][\text{DEP}]$ 离子液体时,在结构上,差异来自于咪唑环上烷基链的长度, $[\text{BMIM}]^+$ 比 $[\text{EMIM}]^+$ 的烷基链长,从图7(b)可以看出,两种阳离子在负极性区有相似的峰,但 $[\text{BMIM}]^+$ 在非极性区比 $[\text{EMIM}]^+$ 有更大的尺度峰,这是导致 $[\text{BMIM}][\text{DEP}]$ 的体系中甲酸乙酯对乙醇的相对挥发性略有降低的原因。

图7 甲酸乙酯、乙醇、 $[\text{EMIM}]^+$ 、 $[\text{BMIM}]^+$ 和 $[\text{DEP}]^-$ 的 σ -profile分布Fig.7 σ -profile distributions of ethyl formate, ethanol, $[\text{EMIM}]^+$, $[\text{BMIM}]^+$, and $[\text{DEP}]^-$

基于以上分析可以得出结论,离子液体和乙醇之间的氢键强于离子液体和甲酸乙酯之间的氢键,因此,离子液体更倾向于与乙醇相互作用,从而将甲酸乙酯分离出来。由于 $[\text{EMIM}]^+$ 具有更强的氢键供体能力,所以两种离子液体的分离性能的顺序为 $[\text{EMIM}][\text{DEP}] > [\text{BMIM}][\text{DEP}]$,与气液平衡实验结果吻合较好。

4 结论

采用磷酸酯盐离子液体作为萃取剂,分离甲酸乙酯与乙醇共沸物,进行离子液体的筛选、气液相平衡实验、

NRTL模型关联以及机理分析的研究,得到以下结论:

(1) 使用COSMOthermX软件,筛选出 $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ 和 $[\text{BMIM}][\text{DEP}]$ 两种离子液体作为分离甲酸乙酯(1)+乙醇(2)体系的萃取剂。

(2) 在101.3 kPa下测定了气液相平衡数据,并与NRTL模型进行了关联,结果均与实验结果一致。

(3) $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ 和 $[\text{BMIM}][\text{DEP}]$ 的加入均可提高甲酸乙酯对乙醇的相对挥发度, $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ 对气液相平衡曲线的影响比 $[\text{BMIM}][\text{DEP}]$ 更大,因此, $[\text{EMIM}][\text{DEP}]$ 对共沸体系气液平衡行为的影响更为明显。

(4) 过量焓分析结果表明,相同摩尔分数的离子液

体,[EMIM][DEP]与乙醇之间的过量焓为负值且较大,说明[EMIM][DEP]的分离效果优于[BMIM][DEP]。

(5) σ -profiles 分析结果表明,烷基链越短,分离效果越好,两种离子液体的分离性能的顺序为[EMIM][DEP]>[BMIM][DEP]。

参考文献

- [1] Kwon T H, Park C G, Lee G H, et al. Ethyl formate fumigation and ethyl formate plus cold treatment combination as potential phytosanitary quarantine treatments of *Drosophila suzukii* in blueberries [J]. Journal of Asia-Pacific Entomology, 2021, 24: 129-135.
- [2] Ren Y L, Mahon D. Fumigation trials on the application of ethyl formate to wheat, split faba beans and sorghum in small metal bins [J]. Journal of Stored Products Research, 2006, 42: 277-289.
- [3] Samarov A, Trofimova M, Toikka M. Experimental data on chemical equilibrium in the system with ethyl formate synthesis reaction at 298.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(5): 2578-2582.
- [4] 刘建军, 李成科, 马鹏飞, 等. 碳酸二甲酯与甲醇共沸物分离研究进展 [J]. 化工管理, 2021, (30): 58-62.
Liu J J, Li C K, Ma P F, et al. Research progress in the separation of dimethyl carbonate and methanol azeotrope [J]. Chemical Engineering Management, 2021, (30): 58-62.
- [5] 陆睿哲. 离子液体分离乙酸异丙酯-异丙醇共沸物系的研究 [D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2020: 7-9.
Lu R Z. Study on separation of isopropyl acetate-isopropyl alcohol azeotrope system by ionic liquid [D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2020: 7-9.
- [6] Cui Y, Shi X J, Guang C, et al. Comparison of pressure-swing distillation and heterogeneous azeotropic distillation for recovering benzene and isopropanol from wastewater [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 122: 1-12.
- [7] Liang S S, Cao Y J, Liu X Z, et al. Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 117: 318-335.
- [8] 李顺民, 张亲亲, 辛华, 等. 不同阳离子醋酸类离子液体作萃取剂分离丙酸甲酯-甲醇共沸体系 [J]. 石油化工, 2022, 51(3): 302-309.
Li S M, Zhang Q Q, Xin H, et al. Separation of methyl propionate and methanol azeotrope with different cationic acetic acid ionic liquids as extractants [J]. Petrochemical Industry, 2022, 51(3): 302-309.
- [9] Su Y, Yang A, Jin S M, et al. Investigation on ternary system tetrahydrofuran/ethanol/water with three azeotropes separation via the combination of reactive and extractive distillation [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273: 124-145.
- [10] Zhao Y T, Ma K, Bai W T, et al. Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process using ionic liquids as entrainer for separating ethyl acetate-ethanol-water ternary mixture [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 337-349.
- [11] Ma S T, Shang X Y, Zhu M Y, et al. Design, optimization and control of extractive distillation for the separation of isopropanol-water using ionic liquids [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 209(31): 833-850.
- [12] 王孝科, 田牧. 离子液体萃取精馏分离乙醇-环己烷共沸物 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 269-273.
Wang X K, Tian M. Separation of ethanol-cyclohexane azeotrope via ionic liquid extractive distillation [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2): 269-273.
- [13] 耿雪丽. 咪唑类离子液体组合设计及其萃取精馏分离醇酯工艺 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019: 35-42.
Geng X L. Combination design of imidazoles ionic liquids and its extractive distillation process for the separation of alcohols [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019: 35-42.
- [14] Sun C, Zhang Y L, Da Y S, et al. Separation of ethyl acetate and ethanol by imidazole ionic liquids based on mechanism analysis and liquid-liquid equilibrium experiment [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 371: 121108.
- [15] Chen Z G, Dai Y, Chi S X, et al. Analysis and intensification of energy saving process for separation of azeotrope by ionic liquid extractive distillation based on molecular dynamics simulation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119254.
- [16] Grabda M, Panigrahi M, Oleszek S, et al. COSMO-RS screening for efficient ionic liquid extraction solvents for NdCl₃ and DyCl₃ [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 383: 134-143.
- [17] Li W X, Yin H Y, Guo H F, et al. Separation abilities of three acetate-based ionic liquids for benzene-methanol mixture through vapor-liquid equilibrium experiment at 101.3 kPa [J]. Fluid Phase Equilib, 2019, 49: 80-87.
- [18] 张棋茜, 蒋文伟, 罗岑, 等. 甲酸乙酯-乙醇二元体系等压气液相平衡研究 [J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2018, 32(6): 58-62.
Zhang Q Q, Jiang W W, Luo Q, et al. Isobaric gas-liquid equilibrium of ethyl formate-ethanol binary system [J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 32(6): 58-62.
- [19] 张棋茜, 蒋文伟, 张巧云, 等. 分壁式萃取精馏分离甲酸乙酯-乙醇体系模拟及优化 [J]. 现代化工, 2018, 38(11): 235-238.
Zhang Q Q, Jiang W W, Zhang Q Y, et al. Simulation and optimization of separation of ethyl formate-ethanol by wall extractive distillation [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(11): 235-238.
- [20] 张士旭, 胡丹云, 房颖. 甲酸乙酯和乙醇气液相平衡的估算 [J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2006, 20(1): 88-91.
Zhang S S, Hu D Y, Fang Y. Estimation of gas-liquid equilibrium between ethyl formate and ethanol [J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 20(1): 88-91.
- [21] Trofimova M, Sadaev A, Samarov A, et al. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid-ethanol-ethyl formate-water at 298.15 K and 308.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 485(15): 111-119.
- [22] Nagata I, Ohta T, Ogura M, et al. Excess Gibbs free energies and heats of mixing for binary systems: ethyl formate with methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1976, 21: 310-313.
- [23] Soto A, Hernández P, Ortega J. Experimental VLE at 101.32 kPa in binary systems composed of ethyl methanoate and alkan-1-ols or alkan-2-ols and treatment of data using a correlation with temperature-dependent parameters [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 146: 351-370.
- [24] 何鑫. 离子液体萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇共沸物系的研究 [D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2022: 53-55.

- He X. Study on separation of ethyl acetate-ethanol azeotrope system by ionic liquid extractive distillation [D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2022: 53-55.
- [25] Cao Y Y, Mu T C. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 8651-8664.
- [26] 段衍鹏. 咪唑类离子液体的合成、溶解性及其应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009: 12-18.
- Duan Y P. Synthesis, solubility and application of imidazole ionic liquids [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009: 12-18.
- [27] Cho L, Klaus E E. Oxidative degradation of phosphate esters [J]. *Imperial College London Library*, 2008, 24(1): 119-124.
- [28] Williams M L, Holahan S P, McCorkill M E. et al. Thermal and spectral characterization and stability of mixtures of ionic liquids [EMIM]Ac and [BMIM]Ac with ethanol, methanol, and water at ambient conditions and at elevated temperatures and pressures [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 669(10): 126-139.
- [29] Zhang Z G, Wu K F, Zhang Q Q, et al. Separation of ethyl acetate and ethanol azeotrope mixture using dialkylphosphates-based ionic liquids as entrainers [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 454: 91-98.
- [30] Shi F Q, Liu J F, Liang K, et al. Tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate-based ionic liquids as advantageous solid-phase micro-extraction coatings for the extraction of organophosphate esters in environmental waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1447: 9-16.
- [31] Xie X, Qin Z, He Y, et al. Significant enhanced uranyl ions extraction efficiency with phosphoramidate-functionalized ionic liquids via synergistic effect of coordination and hydrogen bond [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15735.
- [32] Masmoudia A, Zante G, Tréboueta D, et al. Understanding the mechanism of lithium ion extraction using tributyl phosphate in room temperature ionic liquid [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2020, 38(7): 777-799.
- [33] Jaime W, Alexander A, Hugo S. An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data [J]. *Physics and Chemistry of Liquids*, 1997, 35(1): 1-58.
- [34] Jaime W, Juan O, Luis F. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 105: 385-395.
- [35] Reddy P, Ral J D, Ramjugernath D. A novel dynamic recirculating apparatus for vapour-liquid equilibrium measurements at moderate pressures and temperatures [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 358(47): 121-130.
- [36] Li X B, Cheng C, Cong Y, et al. Solubility measurement and thermodynamic functions of 3-nitrobenzaldehyde in different solvents at elevated temperatures [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 105: 362-374.
- [37] Navas A, Ortega J, Vreekamp R, et al. Experimental thermodynamic properties of 1-butyl-2-methylpyridinium tetrafluoroborate [B₂MPY][BF₄] with water and with alkanol and their interpretation with the COSMO-RS methodology [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(5): 2678-2690.
- [38] García-Miñaja G, Troncoso J, Romani L. Excess properties for binary systems ionic liquid+ethanol: experimental results and theoretical description using the ERAS model [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 274(1/2): 59-67.
- [39] Ruiz E, Ferro V R, Palomar J, et al. Interactions of ionic liquids and acetone: thermodynamic properties, quantum-chemical calculations, and NMR analysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(24): 7388-7398.
- [40] Li L J, Yang X Q, Chen K X, et al. Sifting ionic liquids as additives for separation of acetonitrile and water azeotropic mixture using the COSMO-RS method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 9376-9385.