

四氢呋喃-水共沸物体系分离方法

刘鑫洋¹, 尚大军², 刘智勇^{3*}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 中国石油大庆石化分公司, 黑龙江 大庆 163711; 3. 河北工业大学海洋学院, 天津 300130)

摘要:从工业化分离方法与新型分离方法 2 个层面分别介绍近年来四氢呋喃-水共沸物分离的研究进展。工业化分离方法主要包括萃取精馏和变压共沸精馏, 新型分离方法中主要讨论了吸附法与渗透蒸发方法。对于工业化分离方法, 以后的发展方向将是在保证分离要求的前提下, 进一步减少能耗, 满足绿色环保的要求。

关键词:四氢呋喃-水; 共沸物; 工业化分离方法; 萃取精馏; 变压精馏

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0168-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.040

Separation methods for tetrahydrofuran-water azeotropic system

LIU Xin-yang¹, SHANG Da-jun², LIU Zhi-yong^{3*}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163711, China;

3. School of Marine Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The research progress on separation of tetrahydrofuran-water azeotrope in recent years is reviewed from the aspects of industrialized separation methods and novel separation approaches. The industrialized separation methods reviewed mainly include the extractive distillation method and the pressure swing azeotropic distillation method. Novel separation approaches discussed mainly include the adsorption and pervaporation methods. As for the industrialized separation methods, the future direction will develop towards reducing energy consumption and meeting the requirement of environmental protection regulations in the premise of ensuring requirements of separation.

Key words: tetrahydrofuran-water; azeotrope; industrialized separation methods; extractive distillation; pressure-swing distillation

四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)又名氧杂环戊烷,有着极强的极性,并可以在水中形成氢键,从而可以与水形成共沸物,常压下共沸点为 64℃,共沸物中四氢呋喃的质量分数约为 93.3%^[1]。四氢呋喃具有低毒、低沸点和流动性好等特点,并且对许多有机物均有良好的溶解性,所以是一种重要的有机溶剂。另外,四氢呋喃也是合成聚四氢呋喃(PTMEG)的必备原料。目前工业上四氢呋喃的生产方法有糠醛法、Reppé 法、1,4-丁二醇脱水环化法、二氯丁烯法、丁二烯乙酰氧基化法、马来酸酐加氢法^[2]。截至到 2010 年世界上 THF 的总生产能力已达 500 kt/a。工业生产出的四氢呋喃大都含有水,因此四氢呋喃与水的分离是四氢呋喃精制提纯的关键^[3]。由前所述,四氢呋喃与水形成共沸物,所以常规精馏无法分离出纯四氢呋喃,需使用特殊精馏方法对其进行分离。目前分离四氢呋喃-水共沸物的主要方法有萃取精馏、变压精馏、吸附法以及

渗透气化膜分离法。就目前来讲,萃取精馏法与共沸精馏法在工业上已广泛应用,分离技术纯熟。而吸附以及膜分离法尚未有工业化实例,但因其具有分离效果好、能耗低、绿色环保等特点,有望发展成为工业化方法。本文中着重介绍近年来四氢呋喃与水体系分离的工业化方法,并对新型分离方法给出分析与展望。首先讨论工业化分离方法,然后对其他分离方法做简要讨论。

1 工业化分离方法

1.1 萃取精馏法

萃取精馏作为一种常用的特殊精馏手段,已经广泛应用于相对挥发度接近于 1 或者等于 1 的物系。萃取剂对产品的质量影响很大,所以对于萃取精馏来说,选取一个好的萃取剂就显得尤为重要。萃取剂筛选的主要方法^[4]有 2 类:一是性质约束方法,包括试验法、经验筛选法和活度系数法等;二是

计算机优化方法,包括计算机辅助分子设计法以及人工神经网络法。

目前工业常用萃取剂有糠醛、乙腈、丙酮、苯酚、苯胺、二甲基甲酰胺(DMF)等^[5]。2006年 Xu 等^[6]采用 UNIFAC 基团贡献法对 1,2-丙二醇作为 THF-水体系分离的萃取剂做了研究,并使用 HYSYS 软件进行模拟,结果表明,THF 质量分数可达 99.9%。2014年 Zhang 等^[7]指出对于因氢键而形成共沸物的体系,若想破除共沸,需从打破分子间氢键入手,故萃取剂的选择一般从醇类、酰胺、含硫化合物中筛选。在上述物质中选取了 1,2-丙二醇、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DSMO)4种物质作为备选萃取剂。同时,通过实验法对备选萃取剂的性能做了比较,结果表明,DSMO 的效果最好,1,2-丙二醇次之,DMAC 与 DMF 的效果较差。2015年黄动昊等^[8]采用 NRTL、Wilson、UNIFAC 等热力学模型对二甲基亚砜(DMSO)进行了研究。结果表明,NRTL 模型的计算结果与实验结果较吻合,最终利用 Aspen Plus 进行模拟优化,产品中 THF 的质量分数可达 99.85%。

萃取精馏过程通常是由 1 个萃取塔和 1 个溶剂回收塔组成,图 1 是以 DSMO 为萃取剂的 THF-水体系的萃取精馏流程。流程简介如下:经过预热的原料与萃取剂从不同位置分别进入萃取塔,经过萃取分离后塔顶分离出高纯度的 THF,塔底馏出物进入溶剂回收塔。塔顶馏出物为水,塔釜为 DSMO,经回收的萃取剂与原料液换热后回萃取塔继续使用^[9]。萃取精馏过程工业应用广泛,并且具有节约能耗、分离高效等特点。

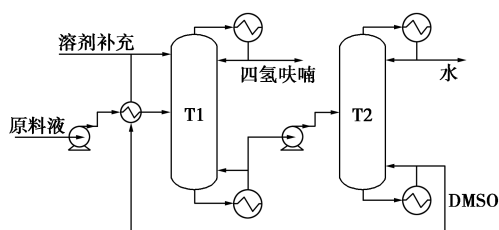


图 1 四氢呋喃-水萃取精馏过程示意图

近年来关于四氢呋喃-水体系分离的模拟计算屡见不鲜,2004年张光旭等^[10]以生产单位质量的四氢呋喃能耗最低作为目标函数,采用复合型优化方法对 THF-水体系萃取精馏过程进行了优化计算,并选用 1,4-丁二醇作为萃取剂。计算结果表明,在满足能耗最低的前提下,THF 质量分数可达

99%。

2006年 Xu 等^[11]针对 2 种不同的萃取剂 1,2-丙二醇与 1,4-丁二醇分别进行了模拟研究。结果表明,在达到较高 THF 纯度的条件下,使用 1,2-丙二醇时总能量消耗比使用 1,4-丁二醇为萃取剂时减少 43%,并且 THF 质量分数可达 99.9%。由此可见,1,2-丙二醇作为萃取剂时的萃取效果优于 1,4-丁二醇。此外 Xu 等使用 1,2-丙二醇进行实验验证,证实了模拟结果的可靠性。

2007年 Gómez 等^[12]利用 Aspen Plus 软件对 THF-水体系进行萃取精馏模拟,提出使用丙三醇作为萃取剂,并与 Xu 等^[11]结果进行对比,结果表明,当使用丙三醇作为萃取剂时,THF 质量分数可达 99.98%,萃取塔塔顶冷凝器热负荷为 628.79 J/g,约是 1,2-丙二醇和 1,4-丁二醇作萃取剂时萃取塔塔顶冷凝器热负荷的 1/3 和 1/6。可见使用丙三醇作为萃取剂节约了能量消耗,更加环保可行。

2013年 Fan 等^[13]提出了将萃取精馏与一般精馏过程进行耦合,原料首先进入萃取塔在萃取剂乙二醇的作用下先进行一次脱水,之后再进入一般精馏塔进行二次脱水。经过实验验证,在馏出比为 1:3、回流比为 8 时,通过对原料的 2 次脱水,产品中水质量分数可以低至 200×10^{-6} 。

2015年赵路阳等^[14]选用成本较低的乙二醇作为萃取剂,并在传统双塔萃取模型的基础上加入 THF 二次脱水塔,过程使用 Aspen Plus 进行模拟优化,优化后该工艺流程分离出的 THF 质量分数为 99.95%,优于传统双塔萃取精馏工艺。

2016年 Deorukhkar 等^[15]通过中试规模的蒸馏柱分别对以二甲基亚砜(DSMO)和 1,2-丙二醇为萃取剂的 THF-水体系的萃取精馏进行对比实验。结果证明 DSMO 的萃取效果要优于 1,2-丙二醇,所得 THF 产品的质量分数在 99% 以上,并且产品中不存在夹带剂。

2016年马春蕾等^[16]选择 DSMO 作为萃取剂,利用 Aspen Plus 软件模拟研究了采用隔壁塔分离 THF-水体系的情况,并与黄动昊等^[8]分离结果进行比较。结果表明,采用隔壁塔模型的效果优于常规萃取精馏塔。冷凝器热负荷可降低 18.63%,再沸器热负荷可降低 15.58%。

1.2 共沸精馏法

变压精馏是共沸精馏法的一种,对于四氢呋喃-水体系的分离,工业上更多地应用变压精馏的

方法,故本文中主要讨论变压精馏过程。变压精馏过程是由 1 个常压塔与 1 个高压塔串联而成,变压精馏流程如图 2。原料进入常压塔,塔底脱出部分水分,塔顶产物为 THF-水共沸物,经加压进入高压塔。此时因为压力的改变使得共沸点发生了变化,故可在高压塔中进行分离得到纯的 THF。变压精馏以其工艺流程简单,不引入其他杂质以及能耗较低等优势广泛应用于工业生产中。随着环境问题的日益突出,人们对于变压精馏不仅仅只追求高分离效率,而且还关注于能耗对环境的影响^[17-18]。

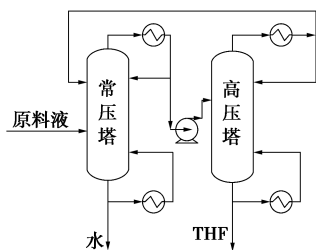


图 2 THF-水体系变压精馏流程

陈晓春等^[19]以北京紫竹药业有限公司的溶媒回收为背景,采用 Aspen Plus 对含有四氢呋喃质量分数 85.19% 的废液进行变压精馏过程模拟。经过模拟优化回收的 THF 质量分数可达 99%。紫竹药业有限公司使用优化后的参数进行压差精馏实验,实验结果与模拟结果基本吻合。

李仕超等^[20]采用变压精馏过程对国宏化工有限公司 THF 回收项目进行工艺流程设计,通过实际生产验证该流程最大处理能力可达 0.5 t/h, THF 质量分数为 99.95%。

Lee 等^[21]采用变压精馏的方法对 THF-水体系行分离,采用 PRO/II 对工艺流程进行模拟。通过对比不同方案,确定了使再沸器热负荷最小的参数条件,并在此参数条件下流程模拟结果 THF 质量分数为 99.9%。

沈体峰等^[22]利用 Aspen Plus 对 THF-水体系进行变压精馏过程模拟,流程使用 1 个常压塔与 1 个高压塔串联,经过优化 THF 产品质量分数可达 99.99%。此外沈体峰等还利用夹点技术对全网络进行热集成设计,不仅提高了分离效果,且降低了产品能耗,对工业实践具有指导意义。

Li 等^[23]利用 Aspen Plus 软件在传统变压精馏分离 THF-水体系流程的基础上,提出了利用双效精馏对该体系进行分离。并对工艺流程进行了热集成设计,相比传统的变压精馏该设计能量损耗减少

了 33.31%,并且 THF 质量分数可达 99.99%。

2 新型分离方法

2.1 吸附法

对含有微量水的系统常采用吸附方法将水分离出去,吸附过程是指多孔固体吸附剂与流动相接触,流动相中的一种或多种溶质向多孔固体颗粒表面选择性传递,被吸附和积累于多孔固体吸附剂微孔表面的过程。因为吸附是一种在固体表面发生的过程,所以吸附剂的选择就显得尤为重要。工业中常用作吸附剂的有分子筛(沸石)、活性炭、活性氧化铝、硅胶,吸附树脂。其中分子筛对于极性分子有很强的亲和力,并且具有筛分功能,故多用来脱除气体或者液体中的微量水分^[24]。目前吸附法分离 THF 中的水还未见有过工业化的报道,在此仅举出一个实验室对 THF 吸附脱水的实例。居沈贵等^[25]提出了利用 4A 分子筛吸附四氢呋喃中的微量水,用 Langmuir 及 Freundlich 模型描述该过程的吸附平衡,并测定了在温度为 300 K,填充高度 32 cm,停留时间 60 min 条件下,初始浓度分别为 3 884、1 639 $\mu\text{g/g}$ 的原料液经吸附含水量 $\leq 100 \mu\text{g/g}$,由此结果可以看出,利用 4A 分子筛对 THF 与水体系分离效果显著。

2.2 膜分离法——渗透气化法

渗透气化(pervaporation, PV)是用于液(气)混合物分离的一种新型膜技术,是在液体混合物中组分蒸汽分压差的推动下,利用组分通过聚合物致密膜的溶解和扩散速度不同实现分离的过程。作为一种新兴膜分离技术,同时也是一种近年来发展较快的方法,这种方法有着能耗低、高效、选择性高等优点,主要的工业应用是有机溶剂的脱水和液态混合物的分离。尤其适用于共沸物的分离、酯化、醚化最佳化、氧化剂生产、母液中溶剂或清洗剂回收和脱水,以及废水中有机物的提取等,在石油化工、医药、食品、环保等工业领域中具有广阔的应用前景和市场^[26]。近年来利用渗透气化法分离 THF-水共沸物的成果显著。渗透气化膜材质多采用高分子聚合膜,对于含有少量水的四氢呋喃-水混合物,经过处理 THF 质量分数可达到 99% 以上,并且处理温度也较低^[27-28]。渗透气化法虽然可以有效地对体系内的水进行脱除,但存在膜成本较高、膜寿命较短等问题,解决这些问题也是将来膜分离法的发展方向之一。

3 结语与展望

四氢呋喃-水体系因存在最低共沸点,常规精馏方法难以对其进行分离。对于 THF-水体系,采用萃取精馏时,目前文献报道效果最好的萃取剂是 DMSO, THF 质量分数可以达 99% 以上,并且能耗较低。采用变压共沸精馏方法对 THF-水体系进行分离, THF 质量分数可达 99.9% 以上,但不少工厂没有考虑过程热集成,所以能耗偏高。采用带有热集成的变压精馏法可有效降低上述分离过程的能耗,以达到低能耗生产的目的。新型分离方法对 THF-水体系进行分离有着能耗低、分离效果好等优点,虽未有工业化的实例,但前景可期。对于工业分离方法今后发展的主要方向,应当是进一步提升分离效果,降低生产单位产品的能耗,真正满足安全、高效、经济、绿色环保可持续发展的要求。

参考文献

- [1] 王惠媛,许松林.含水四氢呋喃萃取精馏塔的动态模拟[J].化工进展,2005,24(S1):36-39.
- [2] 王延吉.化工产品手册—有机化工原料[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 王宏伟.有机化工的基础原料—四氢呋喃[J].化学工程师,2010,(1):29-30.
- [4] 宋海华,孙伟,王秀丽,等.萃取精馏溶剂选择的研究进展[J].化学工业与工程,2002,19(1):83-88.
- [5] 唐晓东,袁娇阳,李晶晶,等.萃取精馏溶剂的研究应用进展[J].现代化工,2013,33(12):31-35.
- [6] Xu S, Wang H. Separation of tetrahydrofuran-water azeotropic mixture by batch extractive distillation process[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2006, 84(6):478-482.
- [7] Zhang Z G, Huang D H, Lv M, et al. Entrainer selection for separating tetrahydrofuran/water azeotropic mixture by extractive distillation[J]. Separation & Purification Technology, 2014, 122(122):73-77.
- [8] 黄动昊,张志刚,郑立娇,等.萃取精馏分离四氢呋喃/水共沸物系的 Aspen 模拟[J].沈阳化工大学学报,2015,29(3):211-215.
- [9] Kossack S, Kraemer K, Gani R, et al. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2008, 86(7):781-792.
- [10] 张光旭,王延儒,卞白桂,等.四氢呋喃-水恒沸物萃取精馏过程的三塔优化计算[J].武汉工程大学学报,2004,26(4):27-30.
- [11] Xu S, Wang H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran-water azeotropic mixture by extractive distillation[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2006, 45(11):954-958.
- [12] Gómez P A, Gil I D. Simulation of the tetrahydrofuran dehydration process by extractive distillation[J]. Latin American Applied Research, 2009, 39(4):275-284.
- [13] Fan Z D, Zhang X B, Zhao L Y, et al. Study on the separation of azeotrope of tetrahydrofuran-water using a combined method of extractive and general distillation[J]. Advanced Materials Research, 2013, 803:149-152.
- [14] 赵路阳,蔡旺锋,张旭斌.联合精馏分离四氢呋喃-水共沸物的实验及优化模拟[J].化学工业与工程,2015,32(1):48-53.
- [15] Deorukhkar O A, Deogharkar B S, Mahajan Y S. Purification of tetrahydrofuran from its aqueous azeotrope by extractive distillation: Pilot plant studies[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2016, 105:79-91.
- [16] 马春蕾,唐建可.萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究[J].现代化工,2016,36(9):182-185.
- [17] 纪智玲,王志恒,廖丽华,等.具有最低共沸点难分离物系变压精馏分离[J].化工进展,2014,33(S1):85-88.
- [18] Luis P, Amelio A, Vreysen S, et al. Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation-pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation[J]. Applied Energy, 2014, 113(1):565-575.
- [19] 陈晓春,张频,王焕凤,等.制药废液中四氢呋喃回收系统的模拟与优化[J].现代化工,2009,29(6):29-62.
- [20] 李仕超,孔艳.四氢呋喃水溶液共沸精馏工艺技术与应用[J].石油化工应用,2011,30(6):81-84.
- [21] Lee J, Cho J, Dong M K, et al. Separation of tetrahydrofuran and water using pressure swing distillation: Modeling and optimization[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(2):591-596.
- [22] 沈体峰,仇汝臣,万京帆,等.四氢呋喃-水高低压双塔共沸精馏设计与热集成[J].当代化工,2015,(10):2418-2421.
- [23] Li Y P, Liu Z Y. Heat integration of a tetrahydrofuran recovery system to save energy[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2014, 9(2):303-308.
- [24] 刘家祺.分离过程与技术[M].天津:天津大学出版社,2001:130-137.
- [25] 居沈贵,刘健,张和平.4A 分子筛脱除四氢呋喃中微量水的研究[J].化学工程师,2006,20(6):1-3.
- [26] 彭跃莲.膜技术前沿及工程应用[M].北京:中国纺织出版社,2009:245-276.
- [27] Huang S H, Liu Y Y, Huang Y H, et al. Study on characterization and pervaporation performance of interfacially polymerized polyamide thin-film composite membranes for dehydrating tetrahydrofuran[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 470(23):411-420.
- [28] Han Y J, Su W C, Lai J Y, et al. Hydrophilically surface-modified and crosslinked polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration on tetrahydrofuran aqueous solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 475(3):496-503. ■