

工业技术

萃取精馏分离丙酮、甲醇和四氢呋喃

李春利^{1,2*}, 刘亚磊², 段丛²

(1. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130;

2. 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 丙酮、甲醇和四氢呋喃共沸物是制药行业常见的待分离物系, 而萃取精馏是一种分离共沸物的有效方法。通过三元相图分析对氯苯和二甲基亚砜两种萃取剂进行了比较。运用 Aspen Plus 软件进行流程模拟分析, 使用序列优化法, 以年度总费用最小为目标对不同分离流程进行模拟优化。通过对不同分离流程进行比较, 确定了先使用氯苯、后使用二甲基亚砜为萃取剂的流程为最佳分离流程; 相比于先使用二甲基亚砜、后使用氯苯的流程, 此流程能耗降低了 25.08%, 年度总费用降低了 25.38%。

关键词: 萃取精馏; 溶剂筛选; 共沸物; 优化设计; 年度总费用

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0214-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.039

Separation of acetone, methanol and tetrahydrofuran by extractive distillation

LI Chun-li^{1,2*}, LIU Ya-lei², DUAN Cong²

(1. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and

Resources Utilization, Tianjin 300130, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology,

Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Acetone-methanol-tetrahydrofuran azeotrope is a common separation system in the pharmaceutical industry, which can be effectively separated by extractive distillation method. Chlorobenzene and dimethyl sulfoxide are screened as alternative extractants for the separation of acetone-methanol-tetrahydrofuran azeotrope through their ternary phase diagram analysis. Aspen Plus software is employed to carry out process simulation, and different separation processes are optimized by using the sequence optimization method with the objective of minimizing the total annual cost. Through comparing different separation processes, the process that uses chlorobenzene followed by dimethyl sulfoxide as extractant to obtain acetone, methanol and tetrahydrofuran in sequence is determined as the best process. Compared to the process that uses dimethyl sulfoxide followed by chlorobenzene, the best process saves 25.08% of energy consumption and 25.38% of total annual cost.

Key words: extractive distillation; solvent selection; azeotrope; optimal design; total annual cost

在化工生产过程中, 由于不同物质之间分子的相互作用, 会形成各种共沸物^[1], 使用常规的精馏手段很难分离^[2]。丙酮、甲醇和四氢呋喃(THF)都是化学和制药等领域重要的有机溶剂^[3-4], 由于其两两组分都存在共沸现象, 分离过程尤为困难。

对于共沸物的分离, 目前有很多有效的方法, 如萃取精馏、变压精馏、共沸精馏、膜分离、吸附、结晶、萃取等。其中, 减压精馏常用于打破共沸物的共沸点, 同时也会降低各组分的沸点, 适合热敏性物质的分离^[5]。然而, 此三元物系中各组分沸点均较低, 采用减压精馏会导致精馏塔冷凝器的冷源费用增加。因此, 不采用减压精馏分离该物系。萃取精馏具有费用少^[6]、能耗低、流程简单、污染少^[7]等优点, 常被用来处理共/近沸点混合物的分离。

本文中针对来自工业生产所产生的丙酮-甲

醇-THF 待分离物料, 通过分析物料共沸情况以及不同溶剂对此物料的作用情况, 筛选出最适宜的溶剂。通过分析进料特点及溶剂作用特点, 确定了分离丙酮-甲醇-THF 的分离流程。经济节能并环保地分离共沸物是目前精馏分离的紧迫任务^[4]。因此, 在本文中以年度总费用(TAC)最小为目标, 同时计算了不同流程的能耗, 通过对比得到了分离该物系的最佳流程。

1 物性分析及方法选择

丙酮-甲醇-THF 三元体系在常压下的三元相图如图 1 所示, 三者沸点接近, 且两两均可形成二元共沸物。其中, 丙酮-甲醇二元混合物在丙酮摩尔分数为 77.77% 时共沸, 共沸温度为 55.24℃, 丙酮-THF 二元混合物在丙酮摩尔分数为 98.28% 时共

收稿日期: 2022-12-20; 修回日期: 2023-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A20153); 河北省自然科学基金项目(B2022202059)

作者简介: 李春利(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程节能与优化, 通讯联系人, lichunli-hebut@126.com。

沸,共沸温度为 56.12℃,甲醇-THF 二元混合物在甲醇摩尔分数为 49.21%时共沸,共沸温度为 59.79℃。

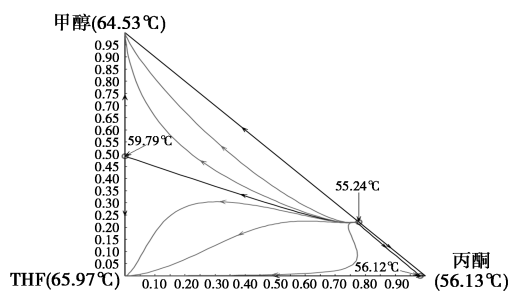


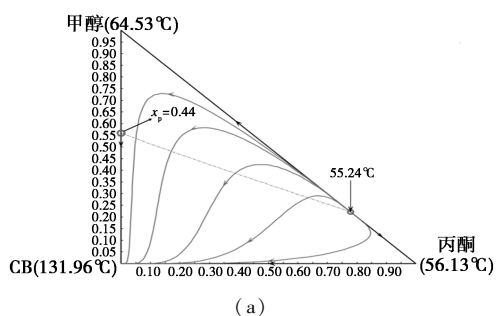
图 1 丙酮-甲醇-THF 三元相图

对于非理想物系,常用 NRTL、UNIFAC、Wilson 等模型^[8]。使用水、氯苯(CB)、二甲基亚砜(DMSO) 3 种溶剂通过萃取精馏的方法分离丙酮和甲醇的过程,Luyben^[9]选择了 UNIQUAC 模型。而对于使用 DMSO 分离甲醇和 THF 的萃取精馏过程,Gu 等^[10]选择了 NRTL 模型。综合考虑,此三元非理想物系,本文中使用的 NRTL 模型。

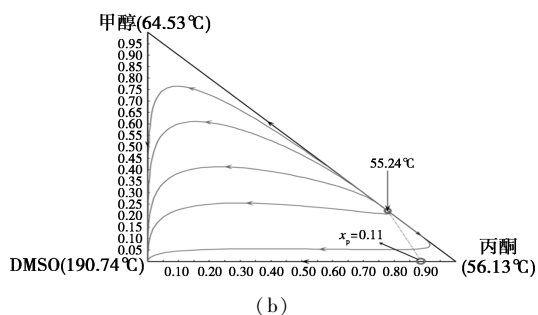
2 萃取剂的选择

萃取精馏是通过引入溶剂,改变原共沸体系的相对挥发度,以达到分离原组分的目的。根据 Serafimov 的分类,使用高沸点溶剂萃取精馏分离具有最低共沸物的混合物的过程属于 Class1.0-1a 类^[11]。对于丙酮-甲醇共沸物,通常使用的溶剂有水、DMSO 和氯苯^[9]。对于丙酮-THF 共沸物,通常使用丁醚和正辛烷作为萃取剂^[3,12]。对于甲醇-THF 共沸物,通常使用 DMSO^[10]。目前还没有文献报道分离丙酮-甲醇-THF 三元共沸物的情况,初步筛选出氯苯和 DMSO 2 种溶剂来分离此三元共沸物。

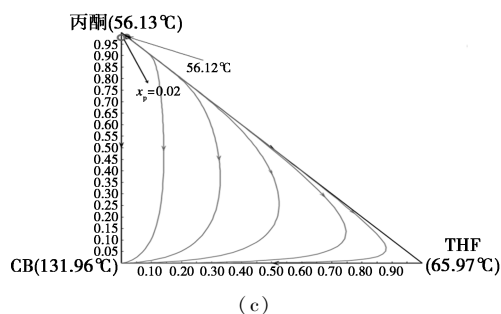
溶剂与三组二元共沸物间的三元相图如图 2 所示,其中虚线为等相对挥发度曲线,这条曲线所切割的三元相图的边上非溶剂的一端为萃取精馏塔的产品。而 x_p 为曲线切割点与产品点的相对距离,代表溶剂最小用量,其值越小代表萃取剂使用量越



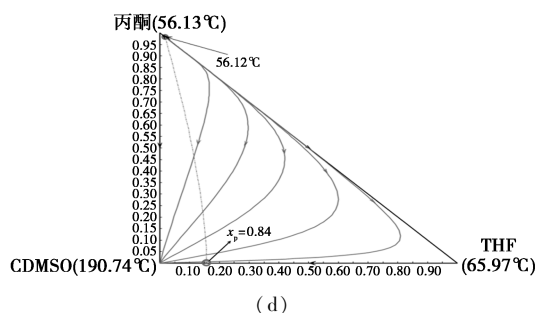
(a)



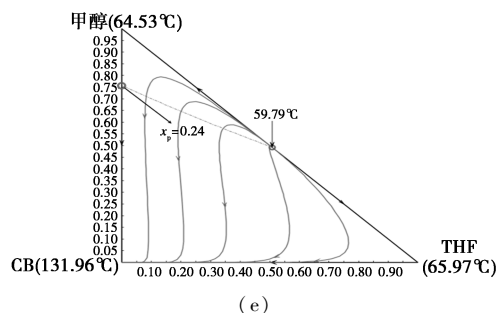
(b)



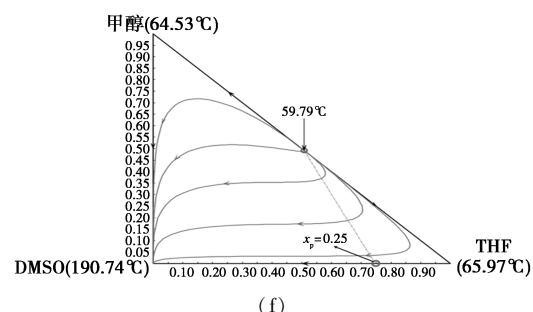
(c)



(d)



(e)



(f)

图 2 溶剂与二元共沸物的三元相图

少^[11]。对于甲醇和丙酮,使用氯苯作为溶剂时,甲醇为塔顶产品,而使用 DMSO 时,丙酮为塔顶产品。氯苯作为溶剂时 $x_p = 0.44$,DMSO 作为溶剂时 $x_p = 0.11$,因此,分离丙酮-甲醇二元共沸物体系,使用

DMSO 作为溶剂更为合适。对于丙酮和 THF, 使用氯苯作为溶剂时塔顶得到丙酮, 而使用 DMSO 作为溶剂时塔顶得到 THF, 且氯苯作为溶剂分离丙酮-THF 二元共沸物体系较 DMSO 作为溶剂时使用的量少。因此, 分离丙酮-THF 二元共沸物体系, 使用氯苯作为溶剂更为合适。对于甲醇和 THF, 氯苯作为溶剂时塔顶得到甲醇, 而 DMSO 作为溶剂时塔顶会得到 THF, 氯苯和 DMSO 的用量相差不大。由于 2 种溶剂各有利弊, 且使用不同的溶剂的流程也各不相同, 因此对这 2 种溶剂分别进行了讨论, 考虑了在这 2 个萃取精馏塔中使用 2 种不同溶剂的各种情况。

3 流程的模拟与优化

本文中以 TAC 最小为目标对所有流程进行了优化, 优化方法为序列优化法^[13]。所有流程均在 Aspen Plus V11 中模拟, 流程中的精馏塔模型为 RADFRAC 模型。在设计阶段, 回流罐、进料泵、阀门等较小的设备成本均忽略不计^[14], 精馏塔、换热器的设备费用及能耗费用的计算方法见表 1。

其中, 原料和萃取剂的进料温度均为 50℃, 待分离物料流量为 112.3 kmol/h, 其中丙酮占比 30.66% (摩尔组成)、甲醇占比 15.01%、THF 占比 54.33%, 分离目标为 3 种产品的摩尔组成均为 0.995。在每个精馏塔中, 都是变化塔顶采出及回流

表 1 经济基础和选型

参数	计算公式
塔	塔径 D 由 Aspen 塔盘尺寸计算得出 资金成本 = $121655 \times D^{1.066} \times H^{0.802}$ 塔高 $H = 1.2 \times 0.61 \times (N_T - 2)$ 其中 D 和 H 的单位均为 m
换热器	传热面积 $A = Q / (k \times \Delta t)$ 其中 Q 是换热器的热负荷 (kW), Δt 是温差 (°C), k 是传热系数 资金成本 = $50317 \times A^{0.65}$ 传热系数 [kW/(m ² ·°C)] = 0.568 (再沸器) 传热系数 [kW/(m ² ·°C)] = 0.852 (冷凝器)
公用工程费用	低压蒸汽 (0.8 MPa) : 200 元/t 中压蒸汽 (4.0 MPa) : 240 元/t 冷却水 (30°C) : 1 元/t TAC = (投资成本/投资回收期) + 年度运行成本 投资回收期 = 3 a

比以达到设计规定的目标值。

3.1 使用氯苯作为溶剂的三塔流程 1

使用氯苯作为溶剂时, 3 种组成的挥发度大小顺序为甲醇 > 丙酮 > THF。因此可以在第一个塔 (萃取精馏塔 C1) 塔顶采出甲醇, 第二个塔 (萃取精馏塔 C2) 塔顶采出丙酮, 第三个塔 (溶剂回收塔 C3) 塔顶采出 THF。对于三塔流程, 序列优化法的具体步骤如图 3 所示, 优化的最终目标是使其 TAC 最小。

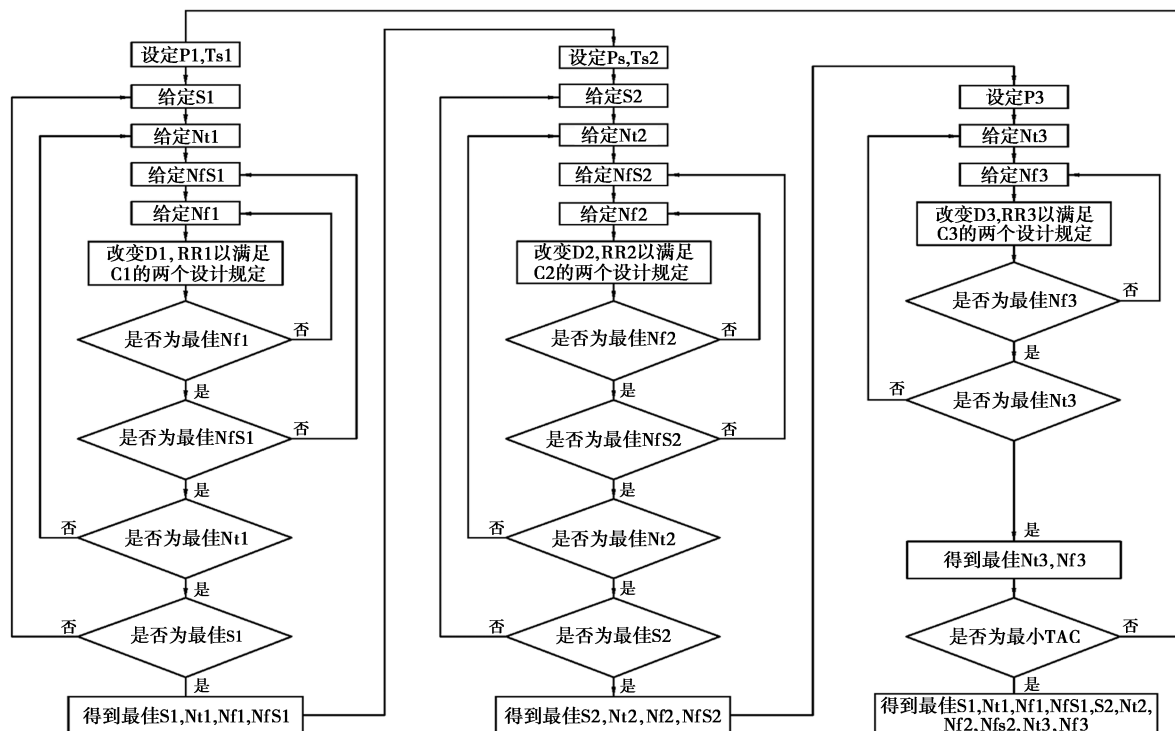


图 3 三塔优化流程

经优化后,流程 1 的具体参数如图 4 所示,C1 塔需要 60 块塔板,萃取剂和原料分别于第 14 块板和 36 块板进料,塔顶回流比为 2.36。C2 塔采用 77 块理论板,萃取剂于第 5 块板进入 C2,C1 塔釜产品于第 42 块板

进入 C2,塔顶回流比为 3.70。C3 塔为溶剂回收塔,共需要 24 块理论板,萃取剂夹带着摩尔分数 27.09% 的 THF 于第 8 块板进入 C3,塔顶回流比为 1.09。流程 1 中三塔塔釜再沸器的总能耗为 3 658.1 kW。

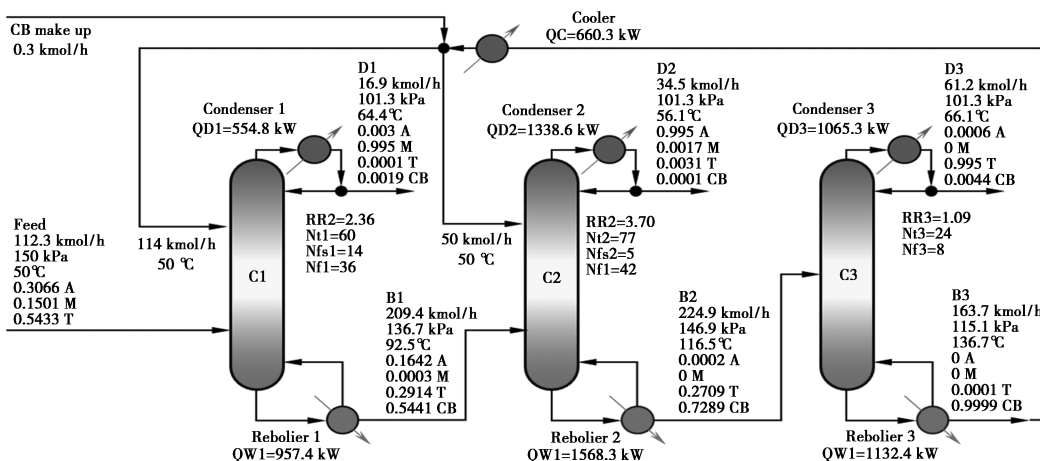


图 4 使用氯苯作为溶剂的三塔流程 1

3.2 先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2

先使用氯苯作溶剂,在 C1 塔塔顶得到高含量的丙酮和甲醇,然后流入以 DMSO 作溶剂的 C2 塔内,在 C2 塔塔顶得到满足分离要求的丙酮产品。由于此流程使用了 2 种溶剂,则需要 2 个溶剂回收塔。C2 塔底的 DMSO 和甲醇混合物在 C3 塔分离,并在 C3 塔塔顶得到合格的甲醇产品。同样,C1 塔

塔底采出氯苯溶剂和 THF 混合物,在 C4 塔分离,并在 C4 塔塔顶得到 THF 产品。

相比于三塔流程 1,四塔流程 2 多了 1 个溶剂回收塔。因此,在优化四塔流程 2 时,较三塔流程 1 的优化多了 1 个溶剂回收塔优化单元。经序列优化法优化后,先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2 及具体参数如图 5 所示,塔釜再沸器总能耗为 3621.3 kW。

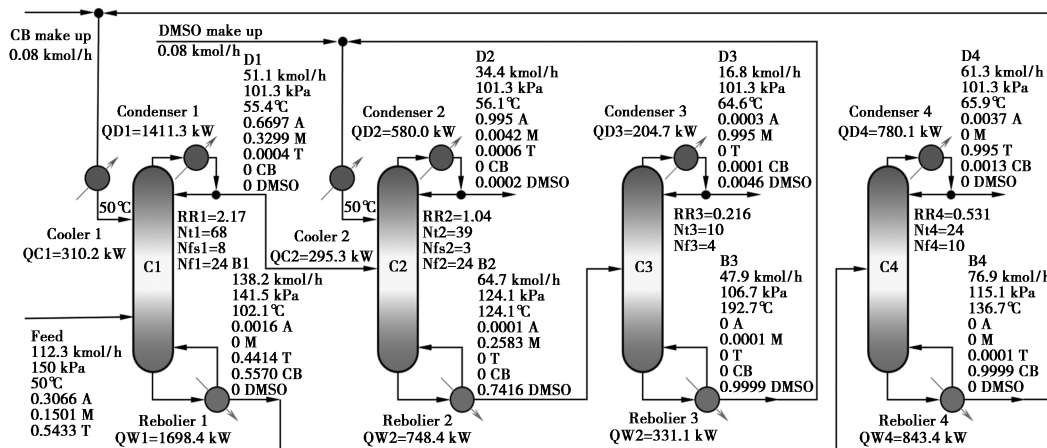


图 5 先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2

3.3 先使用 DMSO 再使用氯苯作为溶剂的四塔流程 3

由于 DMSO 作为溶剂时,丙酮和 THF 的分离仍然困难,所以不考虑使用 DMSO 分离丙酮和 THF,但

是可以将甲醇先从塔底分离出来,再使用氯苯实现丙酮和 THF 的分离。优化步骤与先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2 一致。经优化后,四塔流程 3 具体的分离流程以及流程参数如图 6 所示。

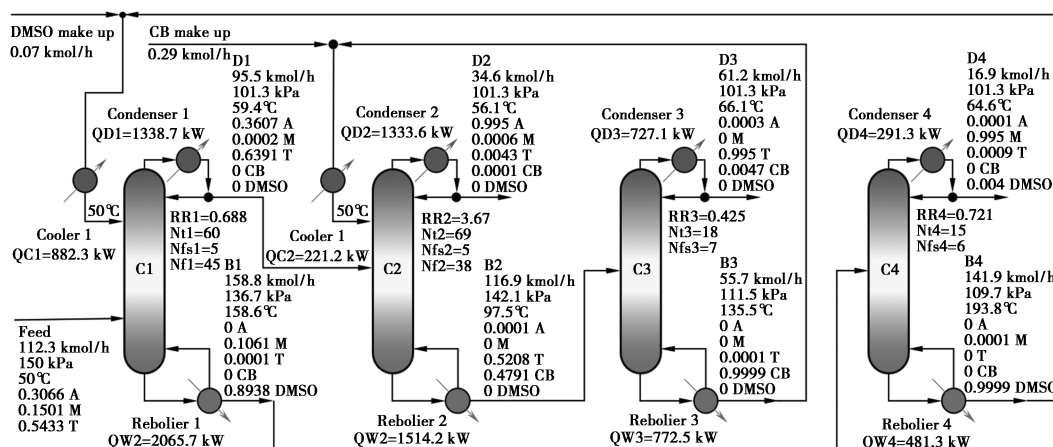


图 6 先使用 DMSO 后使用氯苯作为溶剂的四塔流程 3

3.4 不同工艺流程比较

优化后,各流程的投资成本、年度运行费用、能耗和 TAC 列于表 2。相比于使用氯苯作为溶剂的三塔流程 1,四塔流程 2 能源消耗降低了 1.01%,TAC 降低了 0.74%。相比于先使用 DMSO 后使用氯苯作为溶剂的四塔流程 3,四塔流程 2 能源消耗降低了 25.08%,TAC 降低了 25.38%。因此,先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2 最为节能和经济。

表 2 不同工艺流程的比较

参数	三塔流程 1	四塔流程 2	四塔流程 3
投资成本/万元	1000.6	882.8	1186.6
年度运行成本/万元	1279.0	1306.3	1749.4
能耗/kW	3658.1	3621.3	4833.7
TAC/万元	1612.5	1600.6	2144.9

4 结论

研究了萃取精馏分离丙酮-甲醇-THF 的过程。通过三元相图分析,提出了使用氯苯和 DMSO 作为溶剂的 3 种可行的萃取精馏流程。通过对不同流程的优化,得到了各个流程的最佳参数。经过对 3 个流程的比较,发现先使用氯苯后使用 DMSO 作为溶剂的四塔流程 2 优于只使用氯苯作为溶剂的三塔流程 1 和先使用 DMSO 后使用氯苯作为溶剂的四塔流程 3,能耗为 3621.3 kW,TAC 费用为 1 600.6 万元,是最为经济和节能的流程。

参考文献

[1] Wang Chao, Zhuang Yu, Qin Yutao, *et al.* Design and eco-efficiency analysis of sustainable extractive distillation process combining pre-

concentration and solvent recovery functions for separating the tetrahydrofuran/ethanol/water ternary multi-azeotropic mixture [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 159:795-808.

[2] Yang Ao, Wang Wenhe, Sun Shirui, *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.

[3] Yuan Shenfeng, Yang Wendong, Yin Hong, *et al.* Separation of acetone-tetrahydrofuran azeotropic mixture by continuous extractive distillation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(8):1523-1528.

[4] Gu Jinglian, You Xinqiang, Tao Changyuan, *et al.* Energy-saving reduced-pressure extractive distillation with heat integration for separating the biazotropic ternary mixture tetrahydrofuran-methanol-water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(40):13498-13510.

[5] 李春利,薛明,方静,等.萃取精馏分离邻二甲苯-苯乙烯过程的模拟[J].石油化工,2012,41(10):1143-1147.

[6] Lyu Hao, Li Shihan, Cui Chengtian, *et al.* Superstructure modeling and stochastic optimization of side-stream extractive distillation processes for the industrial separation of benzene/cyclohexane/cyclohexene [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257:117907.

[7] Shan Baoming, Niu Chengqun, Meng Dapeng, *et al.* Dynamic control of heat pump assisted extractive distillation process for separation of ethyl acetate/isopropanol/water mixture [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2021, 96(8):2368-2381.

[8] 李春利,田昕,李浩,等.高沸点热敏体系精馏过程的研究进展[J].化工进展,2022,41(4):1704-1714.

[9] Luyben W L. Effect of solvent on controllability in extractive distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(13):4425-4439.

(下转第 223 页)

温度,可减少丙烯塔塔釜蒸汽的用量,并节省循环水的用量。

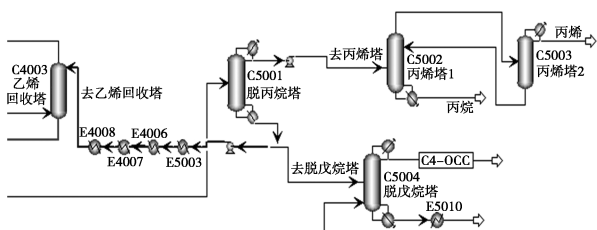


图5 换热优化前的工艺流程

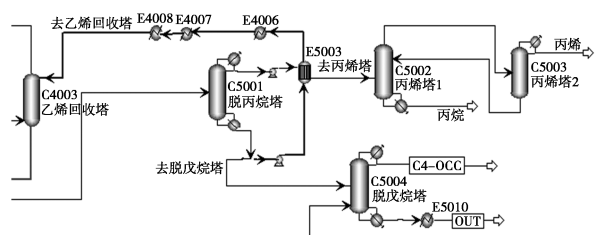


图6 换热优化后的工艺流程

换热器 E5003 的管程设计压力为 0.8 MPa,而丙烯塔进料压力为 2.2 MPa,因此需要使用新的换热器,并计算投资成本。先使用 Aspen Plus 对新增预热器进行简捷计算,再利用 Aspen EDR 进行换热器的在线设计和校核。经校核后新增换热器型号为 BEU,换热器长度 3 000 mm、内径 500 mm,换热管规格为 19×2 mm 的碳钢管,换热面积 60.1 m²,管中心间距 25 mm,换热管数量 326 根,管程数为 2,折流板间距为 200 mm,折流板切割率为 25% 的单弓形折流板。换热面积余量为 19%,流体压力降与流速均符合设计要求。

将新增的换热器带入工艺流程进行模拟,优化后的结果见表 4,将丙烯塔进料从 12.8℃ 加热到 38.6℃,脱丙烷塔塔釜去乙烯回收塔物流可从 86℃ 冷却至 43.8℃。新增换热器的投资成本约为 4 万元。经过脱丙烷塔塔顶物流换热降温后可节约冷却水用量 100.1 t/h,1 年可节约冷却水 84 万 t(按年操作 8 400 h 计算),1 t 水按照 0.2 元计算,则可节省 16.8 万元/a,经过换热后,丙烯塔再沸器热负荷由 51 641.5 kW 减小到 50 833.8 kW,可节约 807.7 kW

的热负荷,以 1 t 蒸汽等于 720 kW 热量折算,1 年相当于节约 9 423 t 蒸汽,1 t 蒸汽按照 150 元计算,则可节省 141.3 万元/a,合计经济效益 158.1 万元/a。

表 4 优化前后模拟结果对比

项目	丙烯塔进料 温度/℃	丙烯塔热负荷/ kW	循环水用量/ (t·h ⁻¹)
优化前	12.8	51641.5	107.6
优化后	38.6	50833.8	7.5

4 结论

(1) 采用 Aspen Plus 软件,对甲醇制烯烃装置的分选部分进行了流程模拟,流程模拟的计算结果与实际值吻合良好,可进一步用于装置操作条件的优化计算。

(2) 分别对脱丙烷塔、乙烯塔和丙烯塔的操作参数进行了优化,优化后 1 年可节约 3.5×10⁶ kW 的热负荷,增产乙烯产品 554 t 和丙烯产品 487 t。

(3) 用脱丙烷塔塔釜去乙烯回收塔的热流股加热丙烯塔进料物流,工业优化后 1 年可节约 9 423 t 蒸汽和 84 万 t 冷却水,带来经济效益 158.1 万元/a。

参考文献

(上接第 218 页)

[10] Gu Jinglian, You Xinqiang, Tao Changyuan, *et al.* Analysis of heat integration, intermediate reboiler and vapor recompression for the extractive distillation of ternary mixture with two binary azeotropes [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019, 142: 107546.

[11] Gerbaud Vincent, Rodriguez-Donis Ivonne, Hegely Laszlo, *et al.* Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2019, 141: 229-271.

[1] 宋艳萍,陈伟,陈慧敏,等.中国聚烯烃高端化产品发展现状及前景分析[J].*油气与新能源*,2022,34(4):12-20.

[2] 陆浩.我国乙烯工业及下游产业链发展现状及展望[J].*当代石油石化*,2022,30(4):22-27.

[3] 李雪静.新形势下炼油工业发展新动向及新挑战[J].*石化技术与应用*,2019,37(4):225-229,236.

[4] 崔普选.煤基甲醇制烯烃工艺技术发展现状[J].*现代化工*,2020,40(4):5-9.

[5] 陈洪派,高辉,孔志媛.甲醇制烯烃工艺技术发展现状[J].*现代化工*,2022,42(8):80-84,88.

[6] 柳杨华.MTO 装置烯烃分离工艺优化[J].*石油化工*,2016,45(1):102-107.

[7] 刘占卫.LNG 冷能用于 MTO 装置烯烃分离的研究[J].*现代化工*,2018,38(4):189-192.

[8] 李秀梅.精馏塔节能优化综述[J].*价值工程*,2014,33(28):34-35.■

[12] Zhu Zhaoyou, Geng Xueli, Li Guoxuan, *et al.* Control comparison of extractive distillation with two different solvents for separating acetone and tetrahydrofuran [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 125: 16-30.

[13] Qi Jun, Li Yafang, Xue Jiaying, *et al.* Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and energy-saving extractive distillation for separating the acetonitrile-water mixtures [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116487.

[14] Luyben W L. *Distillation design and control using Aspen simulation* [M]. John Wiley & Sons, 2013. ■