

# 从工业废液中回收四氢呋喃及正丁醇的工艺研究

桂绍庸,张光旭\*,杨云峰,邓 军

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院,湖北 武汉 430070)

**摘要:**利用 Aspen Plus 软件对含有四氢呋喃、正丁醇、 $\gamma$ -丁内酯和水的工业废液的分离提纯工艺进行了确定和模拟。确定使用 1,4-丁二醇作为萃取剂,采用四塔流程分离该工业废液,回收四氢呋喃和正丁醇。四氢呋喃的回收使用萃取精馏,溶剂比为 0.9,回流比为 5,所需塔板数为 28 块,废液和萃取剂分别从第 16 块板和第 5 块板以泡点进料;正丁醇的回收使用两塔共沸精馏,所需脱水塔塔板数为 7 块,回收塔塔板数为 5 块。在此操作参数下,模拟所得四氢呋喃回收率可达 99.9%,质量分数为 99.99%,正丁醇回收质量分数达到 99.99%。通过实验结果与模拟结果的比较,验证了本工艺的可行性和模拟结果的可靠性。

**关键词:** Aspen Plus; 萃取精馏; 共沸精馏; 四氢呋喃; 正丁醇; 模拟

**中图分类号:** TQ028.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)11-0163-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.041

## Process of recovering tetrahydrofuran and *n*-butanol from industrial wastewater

GUI Shao-yong, ZHANG Guang-xu\*, YANG Yun-feng, DENG Jun

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The purification process for separation of industrial wastewater containing tetrahydrofuran, *n*-butanol, 1,4-butyrolactone and water have been determined and simulated by Aspen Plus. 1,4-Butanediol is chosen as extractant. The separation process with four towers is designed for the mixture. Tetrahydrofuran is separated from the mixture by method of extractive distillation under the following conditions: feeding waste water and extractant at the 16th plate and 5th plate, respectively, at their boiling point, 0.9 of solvent ratio and 4 of reflux ratio. *n*-Butanol is recovered from the mixture by method of azeotropic distillation; 7 of dehydration column plate number and 5 of recovery column plate number. Under the conditions mentioned above, the recovery rate and purity of tetrahydrofuran can reach 99.9% and 99.99%, respectively. The purity of butanol is 99.99% as well. Finally, the reliability of extractive distillation and azeotropic distillation simulation is verified through the results of experiment and simulation.

**Key words:** Aspen Plus; extractive distillation; azeotropic distillation; tetrahydrofuran; *n*-butanol; simulation

$\gamma$ -丁内酯 (GBL) 是重要的有机合成原料和优良溶剂,其需求不断增长。现阶段利用 1,4-丁二醇 (BDO) 脱氢生成 GBL 的工艺过程中会产生大量含有四氢呋喃 (THF)、正丁醇 (NBA)、水和 GBL 的废水,企业一般会将其低价出售或者作为燃料燃烧,利用率和经济效益低。回收利用废液中的四氢呋喃和正丁醇不仅会为企业带来经济效益,而且可较大减轻其对环境和后续处理造成的压力,在经济和环保方面都有重要意义。

THF、NBA 和水都能部分互溶且形成共沸物,分离难度较大<sup>[1]</sup>。目前,尚没有关于 THF-水-NBA-GBL 四元体系分离的研究。在相关含有 THF、醇类体系的分离提纯研究中,巴斯夫公司采用多个隔壁塔和蒸馏塔系统逐步分离 THF、GBL 和 BDO 的混合物,得到了较高质量分数的 THF 和 NBA<sup>[2]</sup>;其他研究者对含有 THF-醇类-水的三元体系采用盐效应

萃取法、萃取精馏法或双效精馏法精馏<sup>[3-8]</sup>,也达到了分离提纯的目的。上述体系成分没有本体系复杂,且醇类不会与水形成共沸物,分离难度较本体系容易,但其分离的研究思路,为本研究提供了参考。

本文中首先对河南某化工企业生产 GBL 所产生的 THF、NBA、GBL、水混合废液的分离提纯工艺进行了探究,确定了分离流程。采用 Aspen Plus 模拟软件对提纯工艺进行模拟与优化,为 THF、NBA 的回收提供了最佳的操作条件,并通过萃取精馏和共沸精馏实验对模拟的操作条件的可行性进行了验证。

## 1 分离过程模拟研究及优化

### 1.1 工艺流程及萃取剂的选择

工业废液组成分别为 THF 41%、NBA 29%、水 25%、GBL 5% (质量分数,下同),分离该混合物的

收稿日期:2015-05-06;修回日期:2015-09-07

作者简介:桂绍庸(1989-),男,硕士生;张光旭(1964-),博士,教授,研究方向为化工热力学和绿色化工,通讯联系人,027-87598587, zhang-gx2002@163.com。

最终目的是得到质量分数较高的 THF 和 NBA 2 组分, THF 挥发性最大且含量最高, 可采用萃取精馏先分离出 THF, 再分离出 NBA。

GBL 含量较少, 沸点较高, 如果刻意精馏回收, 成本较高。在选择萃取剂时, 考虑到 GBL 的再利用, 选择 BDO 作为萃取剂<sup>[9-10]</sup>。BDO 无毒无害, 分离效果好, 且将 THF、NBA、水分离后, BDO 和 GBL 的混合液可以直接作为生产 GBL 的原料, 既避免了 GBL 的浪费, 又免去萃取剂再回收利用的经济投入。

由此确定废液的分离工艺流程如图 1 所示, 分为萃取精馏<sup>[11]</sup>、萃取剂回收、共沸精馏<sup>[12]</sup> 3 个阶段。废液和萃取剂通入萃取塔, 经萃取精馏从塔顶分离出 THF。塔釜产物为含 NBA、水、GBL 和 BDO 混合物, 之后通入萃取剂回收塔, 由塔顶分离得到 NBA 和水, 塔釜回收萃取剂和 GBL, 继续作为生产

GBL 的原料。脱水塔和回收塔采用两塔共沸精馏, 在两塔塔釜分别得到质量分数较高的 NBA 和达到排放标准的废水。

## 1.2 初步模拟参数

综合考虑实验条件与设备状况, 以及参考其他相关文献的模拟结果, 首先采用 Aspen Plus 软件对图 1 所示流程的塔设备分别进行初步设计模拟, 确定了各个塔相应的操作条件, 为下一步流程优化模拟提供基础数据。本文中选用基于平衡理论的 RADFRAC 严格计算模型进行模拟, 使用 UNIFAC 方程模拟萃取精馏过程<sup>[13]</sup>, 使用 NRTL 方程模拟共沸精馏过程<sup>[14]</sup>。

## 1.3 分离提纯 THF 工艺条件优化

### 1.3.1 溶剂比

溶剂比是萃取精馏中的重要因素, 对确定萃取剂萃取精馏的操作成本和精馏效果有重要影响。为选择适宜的溶剂比, 将回流比设为 3, 塔板数设为 28 块, 萃取剂和废液分别从第 3 块和第 20 块塔板以饱和状态进料, 模拟溶剂比对分离效果的影响见图 2。

图 2 显示, 精馏所得 THF 的质量分数随着溶剂比的增加先上升后趋于平缓。溶剂比在 0.1 ~ 0.8, 分离效果上升明显, 但萃取剂分子数量较少不足与水完全作用, 使产品的质量分数没有达到最佳。当溶剂比大于 0.9 时, 产品保持较高的质量分数, 但溶

进料板第 59 块。

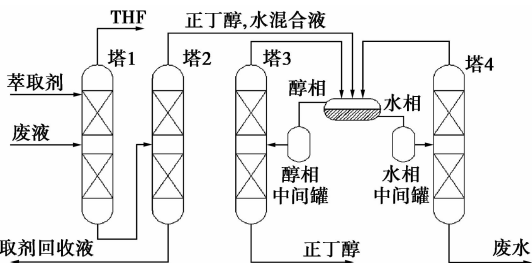
(5) 根据各塔流动参数及碳五分离的特点, 脱重塔、脱轻塔塔内件优选规整填料。

(6) 根据水力学计算结果并圆整塔径, 脱重塔塔径 1.4 m, 脱轻塔塔径 1.2 m。

(7) 根据工况分析结果, 从能耗与投资角度 1-戊烯产品收率 80% 是合理的。

## 参考文献

- [1] 郑伟. 国内 C<sub>5</sub> 组分利用现状及行业发展分析[J]. 化学工业, 2013, 31(4): 14-18.
- [2] 谢家明. 抽余 C<sub>5</sub> 烯烃加氢制戊烷的表观动力学研究[J]. 化学工程, 2006, 34(3): 36-38.
- [3] 孙春水. 25 kt/a C<sub>5</sub> 分离装置模拟计算[J]. 金山油化纤, 1999, (4): 27-30.
- [4] 王抚华. 化学工程实用专题设计手册[M]. 北京: 学苑出版社, 2002: 86-87.
- [5] 王树楹. 现代填料塔技术指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 203-206. ■



塔 1—萃取塔; 塔 2—萃取剂回收塔; 塔 3—脱水塔; 塔 4—回收塔

图 1 分离提纯工艺流程简图

(上接第 162 页)

减小, 即随着总能耗的增加, 收率提高趋缓。因此, 从装置运行的成本经济性考虑, 建议的 1-戊烯收率应控制在 50% ~ 80% 为佳。基础工况所选取的 80% 的 1-戊烯总收率是可行的。

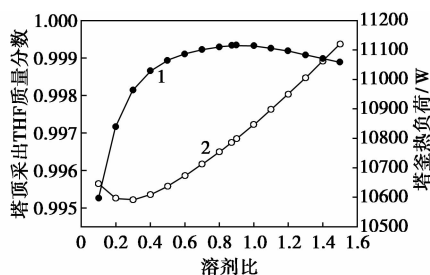
## 7 结论

(1) 根据 DSTWU 模拟结果, 流程设计选取脱重-脱轻组合从装置投资及能耗角度均为最优组合。

(2) 脱重塔、脱轻塔操作压力分别选择 0.05、0.07 MPa。

(3) 采用工况分析, 从优化投资及运行能耗的角度对各塔的 1-戊烯收率进行合理分配。根据分析结果, 脱重塔最佳 1-戊烯收率为 86%, 脱轻塔最佳 1-戊烯收率为 94.2%。

(4) 利用严格精馏模型, 优化各塔参数。根据计算结果, 脱重塔理论板数 145 块, 回流比 23.0, 进料板第 97 块; 脱轻塔理论板数 130 块, 回流比 73.1,



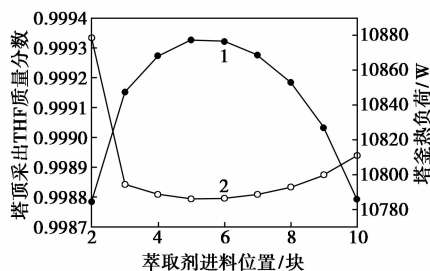
1—THF 质量分数;2—塔釜热负荷

图2 塔顶 THF 质量分数和塔釜热负荷随溶剂比的变化

剂比变大,导致塔釜萃取剂含量变大,从而使塔釜沸点升高,塔釜热负荷明显升高。为使 THF 的质量分数较高,且塔釜热负荷适中,把溶剂比定为 0.9。

### 1.3.2 萃取剂进料参数

废液和萃取剂的进料情况对精馏效果有重要影响,选取合适的参数能得到较佳的分离效果,降低设备及操作成本。保持其他条件不变,把溶剂比定为 0.9,模拟了萃取剂从第 2~10 进料板进料对塔顶 THF 质量分数的影响,以确定合适的萃取剂进料位置,结果见图 3。



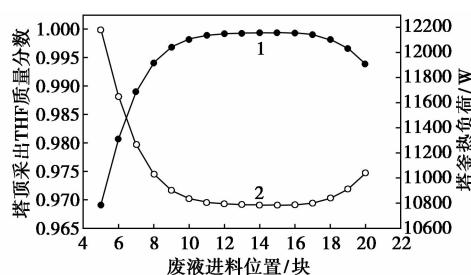
1—THF 质量分数;2—塔釜热负荷

图3 塔顶 THF 质量分数和塔釜热负荷随萃取剂进料位置的变化

图 3 显示,塔顶所得 THF 的质量分数随萃取剂进料位置下移先上升后下降,当萃取剂进料位置靠近塔顶时,萃取剂容易被上升蒸气带出,与塔顶产品混合,使塔顶 THF 质量分数降低。当进料板大于 5 时,随着萃取剂进料位置的下降,萃取剂不会被带出,但导致萃取剂与废液作用不够充分,使 THF 与水的分离不够完全。为使分离效果达到最高且热负荷较低,选取萃取剂进料位置为第 5 块塔板为宜。

### 1.3.3 废液进料参数

保持萃取剂溶剂比为 0.9,进料位置为第 5 块塔板,保持其他初步设计数据不变,模拟废液进料位置变化对 THF 质量分数的影响,结果见图 4。



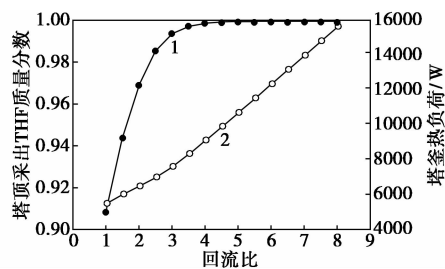
1—THF 质量分数;2—塔釜热负荷

图4 塔顶 THF 质量分数和塔釜热负荷随废液进料位置的变化

图 4 显示,塔顶 THF 质量分数随着废料进料位置的下移先升高,后趋于平缓,再开始下降。进料位置在第 5~12 块板时,萃取剂作用塔板高度较少,THF 与水分离不完全。随着进料位置下移,塔顶产品组成变化不大,其中第 16 块板处塔顶所得 THF 质量分数最高。当进料位置大于第 16 块塔板时,塔顶 THF 质量分数开始降低,且塔釜热负荷升高,这是因为进料位置过低,塔内会产生返混,削弱精馏塔的分离效果,增加操作成本。因此,综合考虑精馏效果、塔釜热负荷以及设备成本,选择第 16 块板为废液进料板。

### 1.3.4 回流比

回流比对精馏效果有较大的影响,为确定适宜的回流比,在保持上述优化所选的最佳设计数据,模拟回流比变化对 THF 质量分数的影响,结果见图 5。



1—THF 质量分数;2—塔釜热负荷

图5 塔顶 THF 质量分数和塔釜热负荷随回流比的变化

图 5 显示,当回流比增大时,塔顶 THF 质量分数先显著升高,再趋于平缓。当回流比为 5 时,THF 质量分数较高,之后对 THF 质量分数影响显著降低。增大回流比,会导致塔釜热负荷的增加,且稀释精馏段萃取剂的作用效果,加大萃取剂的用量。综合考虑分离效果和操作成本,回流比定为 5。

## 1.4 萃取剂回收工艺条件优化

萃取精馏塔釜液中混入了萃取剂 BDO,本阶

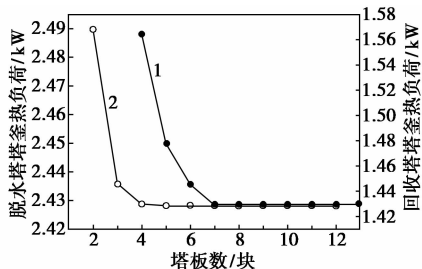
段目的是把 NBA、水与 BDO、GBL 完全分离。由于 BDO 与 GBL 沸点比水和 NBA 的沸点高得多, 较易分离, 普通精馏即可达到目的。精馏后, 塔顶得到 NBA、水混合液继续下一阶段的分离, 塔釜得到 BDO、GBL 的混合液作为生产 GBL 的原料。对最初设计进行进料位置、塔板数、回流比的灵敏度分析并优化结果, 得到了最优参数。

### 1.5 分离提纯正丁醇工艺条件优化

塔 2 塔顶所得的馏出物组成为 NBA 53.3%、水 46.6%。本阶段的目的是分离得到质量分数较高的 NBA 和达到排放标准的废水。如图 1 所示, 塔 2 回收萃取剂时塔顶为 NBA 和水, 之后通入醇水分层罐。分层后, 上层为醇相通入醇相中间罐再通入塔 3, 经精馏后塔釜得到质量分数较高的 NBA, 塔顶轻组分为 NBA、水共沸物重新回到醇水分层罐, 返回塔 3; 下层为水相进入水相中间罐再通入塔 4, 经精馏后塔釜为废水直接排放, 塔顶轻组分重新进入醇水分层罐。

对于共沸精馏, 影响分离效果和经济投入的主要因素为塔顶压力、冷凝温度和塔板数等<sup>[11]</sup>。考虑到常压下对设备的强度和热负荷要求不高, 设备成本和操作成本较低, 所以两塔操作压力均设为常压。NBA 对于水的溶解度随着温度升高而加大, 如果分层时温度过高, 会导致醇相中水含量增加, 增大脱水塔的负担。如果分层时温度过低, 会导致醇相在通入脱水塔时重新加热, 增加了热负荷。参考相关文献, 综合考虑经济效益后, 把塔顶出口共沸物温度定为 85℃<sup>[7]</sup>。由此, 把塔顶压力设为常压, 冷凝温度定为 85℃。

在保证 NBA 的质量分数和废水达到标准的情况下, 模拟了 2 个塔的理论塔板数对塔的热负荷的影响。



1—脱水塔塔釜热负荷; 2—回收塔塔釜热负荷

图 6 塔板数对塔的热负荷的影响

图 6 显示, 随着塔板数的增加, 塔釜热负荷先快速降低再趋于平缓。对于脱水塔(塔 3), 当塔板数

大于 7 时, 塔釜热负荷变化不大, 说明塔板数对塔釜热负荷的影响开始减弱, 而且塔板数的增加会导致成本升高, 所以脱水塔理论塔板数确定为 7 块。同理, 回收塔(塔 4)塔板数定为 5 块。

### 1.6 完整工艺流程模拟

萃取精馏、萃取剂回收、共沸精馏 3 个工段分别模拟优化之后, 对完整地工业废液中回收提纯 THF、NBA 的流程进行了模拟验证。Aspen Plus 流程如图 7 所示。

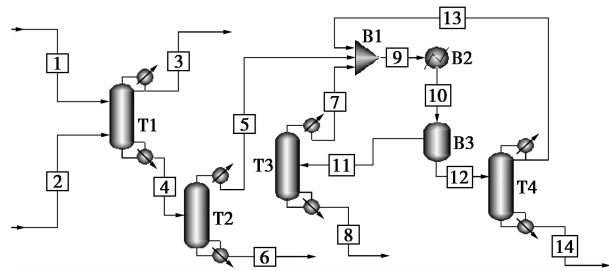


图 7 Aspen 模拟完整工艺流程流程图

表 1 主要物流股参数

成分	流股							
	1	2	3	4	5	6	8	14
THF	—	41.00	99.99	0.04	—	—	—	—
水	1.00	25.00	0.01	26.90	46.60	—	0.01	99.79
BDO	99.00	—	—	36.90	—	87.40	—	—
NBA	—	29.00	—	30.90	53.30	—	99.99	0.20
GBL	—	5.00	—	5.30	—	12.60	—	—

由此条件模拟出的结果, THF 和 NBA 的质量分数与回收率均达到要求, 此工艺在模拟上是可行的。主要流股的成分参数如表 1 所示。

## 2 实验验证

在完成完整工艺流程的模拟优化后, 为检验其可行性, 对萃取精馏和共沸精馏阶段进行了实验。由于在实际工业生产中, 分离过程是在 4 个塔中连续操作, 而实验室不具备此条件, 因此验证试验是以一个玻璃精馏塔分步进行。实验主要设备为天津大学化工基础实验中心制作的玻璃填料精馏塔装置, 塔釜塔体可加热, 塔参数如表 2 所示。

表 2 实验塔参数

塔径/ mm	填料高度/ m	填料规格	填料种类	理论 板数
33	1.4	φ4 mm × 4 mm	不锈钢 0 丝网填料	28

本实验的重点是检验回收 THF 和 NBA 的效果,所以只列出塔 1 和塔 3 的验证试验结果。使用气相色谱仪和 KI-IB 水分测定仪检测各物料组成和水分。

萃取精馏实验条件为: BDO 在距填料顶部约 5 cm 处进料,废液在距填料顶部约 90 cm 处进料,溶剂比定为 0.9,回流比设为 5,加热功率为 0.6 kW,

保温功率为 0.3 kW,待实验状态稳定后开始取样检测。

共沸精馏实验条件为: NBA-水混合液先通入分层罐,待分层后,把醇相加热到 85℃,在距填料顶部约 10 cm 处进料,回流比设为 1,加热功率为 0.5 kW,保温功率为 0.3 kW,待实验状态稳定后开始取样检测,实验结果见表 3。

表 3 验证实验结果

项目	萃取精馏部分						共沸精馏部分				
	塔顶		塔釜				塔顶		塔釜		
	THF	水	THF	BDO	水	NBA	GBL	NBA	水	NBA	水
模拟值	99.99	0.001	0.004	36.9	26.9	30.9	5.3	65.6	35.5	99.99	0.01
实验值	99.36	0.5	0.21	38.83	25.53	30.13	5.01	65.2	35.5	99.84	—

表 3 显示, Aspen Plus 软件的模拟值与实验值十分接近,且验证试验达到了所要求的质量分数,说明模拟结果可靠,因此使用 UNIFAC 方程计算萃取精馏过程,使用 NRTL 方程计算共沸精馏过程是合理的。由此该工艺流程的可行性得到证明,模拟数据能为工艺流程的工业化提供指导。

### 3 结论

(1) 提出一种工艺流程,利用萃取精馏和共沸精馏成功地从工业废液中回收提出高质量分数的 THF、NBA,产生的 BDO 和 GBL 的混合液可以直接作为生产 GBL 的原料,唯一的废料只有水。高效率地利用了废料,创造了经济效益,符合绿色化工的原则。

(2) 用 Aspen Plus 软件成功模拟出从工业废液中回收提纯 THF、NBA,达到了令人满意的效果。实验结果为萃取精馏塔(塔 1)塔板数为 28 块,溶剂比为 0.9,萃取剂进料板为第 5 块,废料进料板为 16,回流比为 5;脱水塔(塔 3)塔板数 7,进料板 2,回流比 1。

(3) Aspen Plus 软件对本工艺流程的模拟结果可靠,与验证试验结果较为一致,为本流程的工业化提供指导。

### 参考文献

[1] 程能林. 溶剂手册[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社,

2008:407.

- [2] 巴斯夫股份公司. 包含四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯和/或 1,4-丁二醇的混合物的蒸馏分离方法: CN,1427832A[P]. 2003-07-02.
- [3] 许金全,段五华,汪承藩,等. 应用特殊精馏技术从制药废液中回收四氢呋喃[J]. 化工环保,1999,19(1):12-16.
- [4] 曹亚光,周荣琪. 加盐萃取精馏制取无水乙醇的过程模拟[J]. 计算机与应用化学,2003,20(1):153-155.
- [5] 何志成,姜涛,林善良,等. 从四氢呋喃、乙醇、甲醇、水四元混合物系中分离四氢呋喃的研究[J]. 沈阳化工学院学报,1998,12(2):113-116.
- [6] 刘伟明,程庆来,刘丽波,等. 萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇共沸物系[J]. 天津化工,2009,23(5):18-21.
- [7] 胡鸿宾,宋红荣,叶庆国. 共沸精馏回收正丁醇的模拟与优化[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2011,6(12):614-616.
- [8] 刘保柱. 四氢呋喃双效精馏提纯工艺及其模拟[J]. 浙江工业大学学报,2005,33(5):560-562.
- [9] 郑纯智,李锋,文颖频,等. 精馏回收制药废液中四氢呋喃和甲醇工艺的模拟与实验[J]. 化工进展,2010,29(12):2260-2264.
- [10] 宋海华,张学岗,冯国红. 萃取精馏溶剂的选择(II)模糊综合评判方法[J]. 化工学报,2007,58(8):2016-2020.
- [11] 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]. 武汉化工学院学报,2004,26(4):27-30.
- [12] 贾绍义,李锡源. 二元非均相共沸物分离过程模拟计算[J]. 化学工程,1994,22(5):12-20.
- [13] 张光旭. 四氢呋喃-1,4-丁二醇等二元体系模型参数的确定[J]. 武汉化工学院学报,1999,21(1):6-9.
- [14] 张建华. 1,4-丁二醇副产正丁醇废液的回收[D]. 重庆:重庆大学,2008. ■