

# 制药废液中四氢呋喃回收系统的 模拟与优化

陈晓春<sup>1</sup>, 张 频<sup>1</sup>, 王焕凤<sup>2</sup>, 贾丽娜<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京紫竹药业有限公司, 北京 100024)

**摘要:**利用四氢呋喃-水体系的共沸物组成随着压力出现较大变化的特性,建立了常压塔-高压塔双塔精馏系统。应用 Aspen Plus 软件对构建的双塔精馏系统进行系统的模拟研究,在此基础上进一步优化了相关的操作,获得了一套优化的操作参数数据。在最优操作参数下,四氢呋喃从制药废液中的回收率达到 99.0% 以上,四氢呋喃产品的纯度达到 99.0%。

**关键词:**四氢呋喃-水;精馏模拟;Aspen Plus 软件;参数优化

中图分类号:TQ460.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)06-0059-04

## Simulation and optimization for the tetrahydrofuran recovery system in pharmaceutical effluent treatment

CHEN Xiao-chun<sup>1</sup>, ZHANG Pin<sup>1</sup>, WANG Huan-feng<sup>2</sup>, JIA Li-na<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Zizhu Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 100024, China)

**Abstract:** With the azeotrope composition of tetrahydrofuran (THF) and water changed largely with the system pressure, based on this characteristic, a distillation system combined with pressurized column and atmospheric column is established. Aspen Plus software is used to simulate this double tower distillation process. Further optimized process is also conducted, and a series of optimized operating parameters are obtained. By using the optimal operating parameters, the recovery rate of THF reaches above 99.0%, the purity of THF products reaches 99.0%.

**Key words:** THF-H<sub>2</sub>O; distillation simulation; Aspen Plus software; parameter optimization

四氢呋喃(THF)是一种重要的有机化工及精细化工原料,又是优良的工业溶剂,在工业生产中,它作为溶剂使用时经常会带入水等杂质<sup>[1]</sup>,使四氢呋喃因含有杂质而不能重复使用,直接废弃,既浪费,又污染环境,不符合节能减排的发展要求。近年来,随着国内外对高纯度 THF 市场需求的日益扩大,THF 进一步地脱水、纯化也越来越被世人所关注<sup>[2]</sup>。Zahoranszky 等先利用干燥剂 CaO 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 干燥,再用精馏法脱除 THF 中的水和过氧化物等,对 CaO 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 的选择根据 THF 中水的含量来确定; Yamaguchi 等提出吸附法,用沸石分子筛脱除 THF 中的甲醇和水,但水的含量不宜过高; Hauthal 等提出萃取精馏法,用 1,4-丁二醇作萃取剂对 THF-H<sub>2</sub>O 体系进行分离<sup>[3]</sup>。从以上研究可以发现,这些方法都需要引入第 3 种物质作为脱水剂,流程复杂且又引入了第 3 种物质的分离与再生的问题。四氢呋

喃-水二元物系存在共沸点,故难以用普通精馏方法获得高纯度的四氢呋喃<sup>[4-5]</sup>。笔者根据 THF-H<sub>2</sub>O 体系随压力变化共沸物组成发生较大变化的特性,以北京紫竹药业有限公司的溶媒回收为背景,采用 Aspen Plus 软件作为模拟工具进行模拟研究,对 THF-H<sub>2</sub>O 的回收提纯工艺进行了设计与模拟计算,可以在不加入第 3 种溶剂的情况下,充分回收废液中的四氢呋喃,减轻环境压力,提高经济效益,为减少对环境的废液排放提供科学依据。

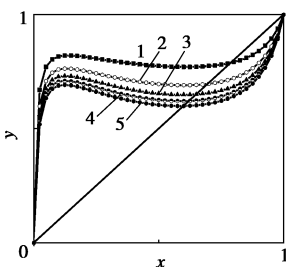
### 1 模拟研究

为建立四氢呋喃的回收工艺系统,必须首先了解 THF-H<sub>2</sub>O 体系的物理性质。本文中采用 Aspen Plus 软件得到 THF-H<sub>2</sub>O 二元物系在不同压力下气液组成关系图,如图 1 所示(图中压力单位为标准大气压 atm, 1 atm = 101.33 kPa,下同)。从图 1 可以看

收稿日期:2009-02-16;修回日期:2009-04-20

作者简介:陈晓春(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事绿色化学工艺、过程系统模拟与优化等领域的研究,010-64438793,chenxc@mail.buct.edu.cn。

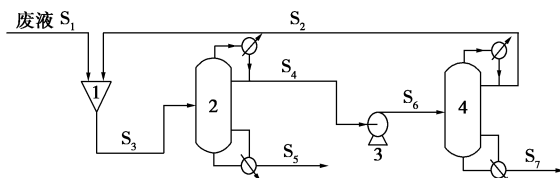
出 THF-H<sub>2</sub>O 二元物系中存在着共沸点,且共沸物组成随着压力的改变而出现较大变化。为此,可以建立常压、高压双塔差压串联精馏系统<sup>[6]</sup>,应该能达到提纯四氢呋喃的目的。



大气压/atm:1—1;2—3;3—5;4—7;5—10

图 1 四氢呋喃-水体系气液( $y-x$ )组成图

采用基本思路是,将含有 THF 摩尔分数约 60% 的废液首先通过常压塔进行提纯,塔顶得到含四氢呋喃摩尔分数约 80% 的共沸混合物,而在常压塔塔底得到几乎不含 THF 的水;常压塔塔顶的共沸混合物作为高压塔的进料,在高压塔内继续进行共沸精馏,在塔顶得到该压力下的共沸混合物(THF 含量小于常压下含量),而在塔底得到几乎不含水的纯 THF,从而达到从废液中回收 THF 的目的。研究采用的模拟流程如图 2 所示。



1—混合器;2—常压塔(T<sub>1</sub>);3—加压机;4—高压塔(T<sub>2</sub>)

图 2 模拟计算流程

### 1.1 模拟方法的选择

本文选用基于平衡理论的 RADFRAC 严格计算模型进行模拟,使用 NRTL 方程计算此体系的气液平衡关系。

### 1.2 工艺参数

废液组成(摩尔分数): THF, 58.97%; H<sub>2</sub>O,

41.03%。模拟条件:进料流量 100 kg/h,进料温度为常温(25℃)。

回收产品要求:回收后的产品(S<sub>7</sub>)中 THF 摩尔分数大于 99.0%,回收后的废水(S<sub>5</sub>)中 THF 摩尔分数在 0.1% 以下。

### 1.3 精馏塔操作参数

从图 1 给出的气液平衡信息可以看出,双塔操作压力差别越大,THF 越容易分离,四氢呋喃废液中的水也越容易脱除。综合考虑工厂现有公用工程资源与设备材质,以及尽可能降低生产成本等因素,首先采用 Aspen Plus 软件对图 2 所示系统进行初步设计估算,确定了双塔的理论板数、进料位置以及相应操作条件,为进一步的严格精馏模拟打下基础。初步设计估算精馏塔操作参数如表 1 所示。

表 1 精馏塔操作参数

名称	项目	数值
高压塔	理论板数/块	12
	进料板位置/块	6
	回流比	4
	塔内操作压力/atm	9
常压塔	理论板数/块	20
	进料板位置/块	13
	回流比	2
	塔内操作压力/atm	1

## 2 模拟结果分析与优化

### 2.1 模拟结果

按照表 1 给出的双塔精馏设计条件,采用 Aspen Plus 软件对上述双塔分离过程进行了模拟。模拟结果如表 2 所示。从模拟数据来看常压塔 T<sub>1</sub> 塔底残液(S<sub>5</sub>)中水的摩尔分数几乎达到 100%,已经满足回收要求,而高压塔塔底馏出液(S<sub>7</sub>)中的 THF 摩尔分数为 98.3%,没有达到分离要求,原因可能是进料位置和相应的操作参数之间的匹配没有达到最优,因此需要进一步研究上述因素对双塔操作系统分离

(上接第 58 页)

- [9] Smara A, Delimi R, Chainet E, et al. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57: 103 - 110.
- [10] Bergmann M E H, Iourchouk T, Rittel A, et al. Feasibility studies of discontinuous electro-regeneration processes in environmentally-friendly plating for chromate separation from a binary system [J]. Electrochimica Acta, 2009, 59: 2417 - 2424.
- [11] 管山, 王建友, 王世昌, 等. 电去离子过程脱除低浓度铜离子的

研究 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(1): 7 - 11.

- [12] 王建友. 电去离子过程的传质机理及其集成膜过程的研究 [D]. 天津大学, 2002.
- [13] Ganych V V, Zabolotskii V I, Sheldeshov N V. Electrolytic dissociation of water molecules in systems comprising solutions and MA-40 anion-exchange membranes modified with transition metal ions [J]. Sov Electrochem, 1992, 28: 1138 - 1143.
- [14] Tanaka Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 303: 234 - 243. ■

表2 THF-H<sub>2</sub>O分离系统模拟结果

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>
H <sub>2</sub> O 流量/mol·h <sup>-1</sup>	822.02	473.28	1295.31	493.91	801.39	493.91	20.59
THF 流量/mol·h <sup>-1</sup>	1181.45	728.81	1910.27	1910.27	4.11E-13	1910.27	1181.50
总摩尔流量/mol·h <sup>-1</sup>	2003.48	1202.09	3205.57	2404.18	801.39	2404.18	1202.09
总质量流量/kg·h <sup>-1</sup>	100.00	61.08	161.08	146.64	14.44	146.64	85.57
温度/K	298.15	419.32	342.83	340.87	373.17	338.71	426.60

要求变化的灵敏性,以确定恰当的操作条件和进料口位置。

## 2.2 操作参数最优化研究

为了满足 THF 的回收要求,本文对所建立的双塔分离系统操作参数进行了灵敏度分析。分别考察了回流比、进料位置、操作压力等因素对双塔塔底产物组成的影响。回流比、进料位置对常压塔塔釜液 S<sub>5</sub> 中 THF 组成的影响结果如图 3 所示。

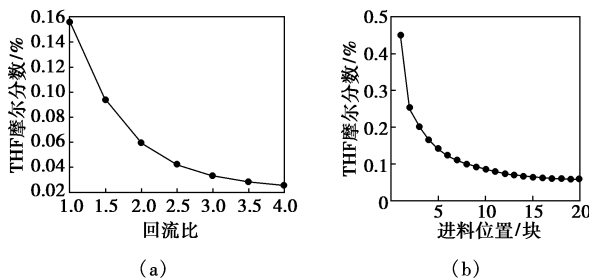


图3 不同回流比、进料板位置对常压塔分离性能的影响

图 3(a) 给出了操作压力为常压、第 13 块板进料、全凝回流条件下,回流比对塔底残液中 THF 含量的影响规律。从图 3(a) 中可以看出,随着回流比的增大,常压塔塔底残液中 THF 的含量迅速减少,当回流比增加到 2 以后,THF 含量降低的速率逐渐减缓。而回流比的变化对冷凝器和再沸器负荷的影响很大,随着回流比的增大,其负荷均在大幅度增加。图 3(b) 给出了操作压力为常压、全凝回流下、回流比为 2 时,进料位置对塔底残液中 THF 含量的影响规律,从图 3(b) 中可以看出,在进料位置的下移过程中,塔底残液中 THF 的含量急剧下降,从第 5 块进料板的位置以后,进料位置的下移对 THF 的含量降低的趋势减缓。因此在保证常压塔塔底出料中 THF 回收率的前提下,为尽量降低常压塔的操作费用,回流比可选择在 2~4,进料位置可选择在 6~15 块板。回流比、进料位置、操作压力对高压塔塔底 THF 纯度的影响如图 4 所示。

图 4(a) 中给出了操作压力为 9 atm、第 6 块板进料、全凝回流条件下,回流比对高压塔塔底 THF 纯

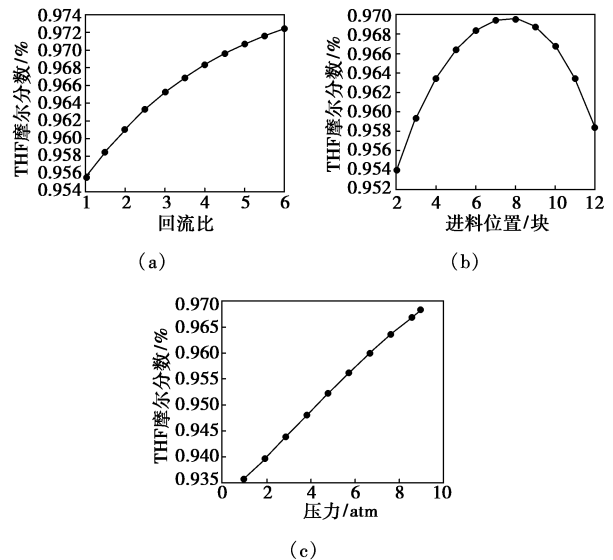


图4 回流比、进料板位置、操作压力对高压塔塔底 THF 含量的影响

度的影响规律。从图 4(a) 中可以看出,回流比越大,塔底 THF 的含量越高。当回流比增加到 3 以后,随着回流比的增大,高压塔塔底 THF 的含量增大的趋势减缓,冷凝器及再沸器的负荷却急剧增大。图 4(b) 中给出了操作压力为 9 atm、全凝回流条件下,回流比为 4 时,进料位置对高压塔塔底 THF 纯度的影响规律。从图 4(b) 中可以看出,随着进料位置下移,高压塔塔底 THF 的含量先增大后减小,冷凝器和再沸器的热负荷也随之先增大后减小,所以高压塔存在最佳的进料位置。图 4(c) 中给出了操作压力为 9 atm、第 6 块板进料、全凝回流下、回流比为 4 时,塔内操作压力对高压塔塔底 THF 纯度的影响规律,从图 4(c) 中可以看出,塔操作压力对高压塔塔底 THF 的纯度的影响非常明显,基本上呈线性递增关系,塔操作压力越大,高压塔塔底 THF 的含量越高。综合节约生产成本和分离要求等各方面因素考虑,高压塔回流比可选择在 3~6,进料位置可选在 6~10 块板。

## 2.3 参数优化

上述分析是精馏塔操作参数的变化对双塔塔底

THF 含量的变化进行的灵敏度分析,从分析中得出了双塔操作参数的最优操作变量范围,且验证了经过初步设计的精馏塔,其操作参数都在最优操作变量的变化范围内。但每个参数的最优操作变量范围对双塔塔底 THF 含量的变化的影响都是独立的,不能得出操作参数相互之间的影响关系及综合情况对分离结果的影响。所以没有从根本上解决模拟结果不能达到分离要求的问题,需要进一步对操作参数开展最优化研究,以确定一套合理的最优操作参数来满足分离回收要求。

在优化设计中,采用的是 Aspen Plus 中的优化工具。设定目标量的优化目标,并给予足够的自变量,或者给予一定的限制条件,Aspen Plus 软件会根据输入的变量达到目标量的优化目标。通过灵敏度分析得知:常压塔和高压塔的进料位置、回流比对常压塔和高压塔塔底 THF 的含量影响较大。所以在 Aspen 模型优化中,自变量分别选取了常压塔和高压塔的进料位置、回流比以及高压塔塔内操作压力,目标变量为常压塔和高压塔塔底 THF 的含量。操作参数优化结果如表 3 所示,优化后双塔精馏各塔板液相中 THF 含量如图 5 所示。

表 3 操作参数优化结果

项目	优化前	优化后
常压塔进料板位置/块	13.00	9.00
高压塔进料板位置/块	6.00	9.00
常压塔塔顶回流比	2.00	1.90
高压塔塔顶回流比	4.00	3.90
常压塔塔底水的纯度/%	99.9	99.9
高压塔塔底 THF 纯度/%	98.3	99.0
高压塔塔内操作压力/atm	9	9

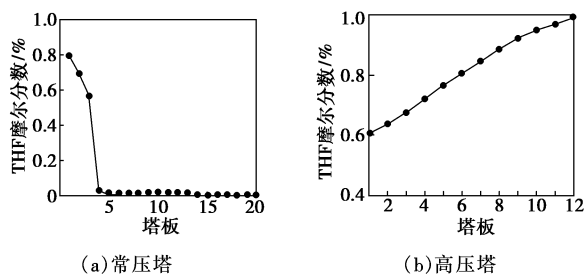


图 5 优化后双塔每层塔板液相中 THF 含量

表 3 给出了操作参数优化结果,从表 3 中可以看出,双塔经过参数优化后,最优进料位置均发生较大的变化。常压塔的进料位置由优化前的第 13 块板变为第 9 块板,高压塔的进料位置由优化前的第 6 块板进料变为第 9 块板;从表 3 中还可以看出,双塔经参数优化后,回流比均无明显变化,这就表明常

压塔和高压塔的热负荷已经达到最优。运用这套双塔优化参数进行模拟,模拟结果达到分离要求,使四氢呋喃与水几乎完全分离。由图 5(a)可以看出,常压塔塔底废液中已经几乎不含有 THF。由图 5(b)可以看出,在优化的操作条件下,高压塔塔底 THF 纯度几乎接近 100%,采用双塔差压流程进行含 THF 的废液分离,能够最大限度地从废液中充分回收 THF。经过优化参数,紫竹药业有限公司在最优条件下进行了差压精馏实验。实验结果表明:回收得到的四氢呋喃纯度为 99.0%,回收率为 99.5%,与模拟结果基本吻合,此工艺能够充分完成四氢呋喃的回收。

### 3 结论

(1) 根据 THF-H<sub>2</sub>O 体系的共沸组成随压力发生较大变化的特性,建立双塔差压精馏系统回收四氢呋喃,采用 Aspen Plus 软件模拟该系统的回收工艺能够充分回收四氢呋喃。

(2) 采用 Aspen Plus 软件中 RADFRAC 模型确定了差压精馏系统中双塔的操作参数。运用 Aspen Plus 中灵敏度分析工具,对双塔进料位置、回流比及高压塔操作压力进行灵敏度分析,得到了操作参数的最优变量范围,同时作为 THF 回收精馏操作的控制变量和调优变量,为 THF 回收精馏系统的优化提供依据。

(3) 运用 Aspen Plus 的优化工具对双塔操作参数进行优化,在保证四氢呋喃纯度的前提下,得出了双塔精馏操作的最优操作参数分别为:常压塔进料位置为第 9 块板,回流比 1.9;高压塔进料位置为第 9 块板,回流比为 3.9,操作压力为 9 atm。运用最优操作参数,双塔差压精馏使回收的四氢呋喃纯度达到 99.0%,通过差压精馏实验得到的结果与模拟结果基本吻合,达到了四氢呋喃的回收目的。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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, 129(6): 1-3.
- [3] 张光旭, 王延儒, 卞白桂, 等. 四氢呋喃的精制[J]. 合成技术及应用, 1995, 10(3): 27-31.
- [4] 许文友, 陈小平. 新型分离法回收制药废液中 THF[J]. 化学工程, 2002, 30(1): 17-19.
- [5] 张光旭, 林红梅, 卞白桂, 等. 四氢呋喃水恒沸物的萃取精馏的模拟计算[J]. 武汉化工学院学报, 2003, 25(1): 36-39.
- [6] 吴嘉, 陈露. 具有热集成和水集成的甲醇精馏新工艺及其模拟[J]. 化工学报, 2005, 56(3): 477-481. ■