

萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究

马春蕾*, 唐建可

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:利用化工流程模拟软件 Aspen Plus, 以 DMSO 为萃取剂, 模拟研究四氢呋喃-水共沸物的分隔壁萃取精馏和单塔侧线采出萃取精馏过程。分隔壁萃取精馏优化后工艺参数为: 主塔 22 块理论板, 萃取剂 3 块理论板处进料, 原料 17 块理论板处进料, 回流比 0.5, 溶剂比 0.45; 副塔 10 块理论板, 回流比 2.4。可得到摩尔分数为 99.90% 的四氢呋喃和 99.19% 的水, 回收萃取剂的摩尔分数为 99.72%。和常规双塔萃取精馏相比, 冷凝器热负荷降低 18.63%, 再沸器热负荷降低 15.58%, 实现了有效节能。而单塔侧线采出萃取精馏不能实现四氢呋喃和水的有效分离。

关键词: Aspen Plus; 分隔壁萃取精馏; 四氢呋喃; 水

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0182-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.045

Simulation study of the separation of tetrahydrofuran-water azeotrope by extractive distillation

MA Chun-lei*, TANG Jian-ke

(Taiyuan Institute of Technology, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The dividing wall extractive distillation and one column with side product extractive distillation for the separation process of tetrahydrofuran and water azeotrope with dimethyl sulfoxide (DMSO) as extractive agent are simulated by using the chemical process simulation software of Aspen Plus. The optimal parameters for dividing wall extractive distillation are as follows: 22 of the number of theory stage of the main column, 3 of the number of extractive agent feed stage, 17 of the number of the mixture feed stage, 0.5 of the reflux ratio and 0.45 of the mole ratio of extractive agent to the mixture, 10 of the number of theory stage of the side column and 2.4 of the reflux ratio. The mole fraction of tetrahydrofuran and water can reach 99.90% and 99.19%, respectively. The mole fraction of DMSO can also reach 99.72%. In comparison with traditional two columns extractive distillation, energy saving based on dividing wall extractive distillation of condenser and reboiler is 18.63% and 15.58%, respectively. Energy saving is effectively realized. However, the extractive distillation based on one column with side product cannot realize the separation of tetrahydrofuran and water effectively.

Key words: Aspen Plus; dividing wall extractive distillation; tetrahydrofuran; water

四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)是一种重要的有机合成原料和化工及制药领域重要的溶剂,用于吡咯烷酮、1,4-二氯乙烷、戊内酯、四氢噻吩等的合成,对于聚偏氯乙烯和丁苯胺的溶解尤为适用^[1-4]。在制药领域,THF用于合成一些激素药、利复霉素、咳必清等。在制药废液中会遇到含水的THF废液,若直接排放会造成环境污染和能源浪费,不符合目前节能减排的发展要求,因此有必要研究THF的纯化工艺。THF和水在常压下会形成最低共沸物,共沸组成THF摩尔分数为81.7%,共沸温度为65℃^[5],采用普通的精馏方法无法实现二者的有效

分离。陈晓春等^[1]通过建立双塔差压精馏系统回收THF,黄动昊等^[2]采用传统双塔萃取精馏提纯THF,赵路阳等^[6]采用三塔模拟THF和水的萃取精馏过程。可以看出,以上工艺存在设备投资多和能耗高的问题。近年研究较热的分隔壁式塔结构通过气液相的互逆流动接触直接进行物料输送和能量传递,可直接实现热耦合,能够提高热力学效率而实现节能,同时等效的分隔壁式结构由于节省了1个再沸器而使设备投资减少^[7-9]。以二甲基亚砜(DMSO)作萃取剂,模拟某制药企业中产生的摩尔分数80%THF废液的分离过程,分隔壁萃取精馏

流程可以实现 THF-水的有效分离,和传统双塔萃取精馏相比降低了再沸器和冷凝器热负荷,为工业设计 THF-水的分离过程工艺参数提供一定依据。

1 萃取剂的选择

萃取剂的选择是共沸物能否实现有效分离的重要因素,萃取精馏中常用的萃取剂有 DMSO^[10]、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)^[11]、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)^[12-13]、丙三醇 (甘油)^[14-15] 等,4 种萃取剂的物理性质对比列于表 1。利用 ChemCAD 软件应用 NRTL 方程绘制萃取剂摩尔分数为 50% 时 THF-水-萃取剂三元混合物系气液相平衡图,具体如图 1 所示 (无溶剂基)。可以看出,DMF 使相对挥发度的增大程度最低,DMSO 使相对挥发度增大程度最高,且 NMP 和甘油沸点高,萃取精馏过程中所需能量较大,因此确定萃取剂为 DMSO。

表 1 不同萃取剂的物理性质对比

萃取剂	分子式	分子量	沸点/K	密度/(kg·m ⁻³)
DMSO	C ₂ H ₆ OS	78.13	462	1100.4
DMF	C ₃ H ₇ NO	73.09	425	948.0
NMP	C ₅ H ₉ NO	99.13	476	1028.0
甘油	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	563	1263.6

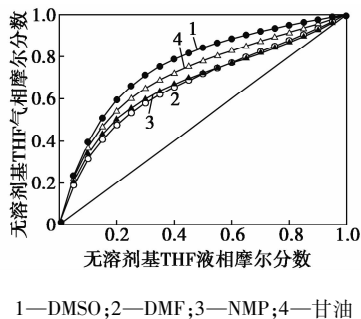


图 1 不同萃取剂下的 THF-水气液平衡相图

2 萃取精馏流程模拟

2.1 分隔壁萃取精馏模拟

2.1.1 流程建立

分隔壁萃取精馏塔本身将传统的双塔萃取精馏流程中的萃取精馏塔和溶剂回收塔集中在一个塔中,塔内设一垂直隔板,其右侧顶部封闭,具体包括由塔内垂直隔板隔成的 5 个区域,分别为隔板左侧从上向下的萃取剂吸收段、萃取精馏段、萃取提馏段,隔板右侧的侧线精馏段和隔板底端向下的公共

提馏段。萃取剂 DMSO 从萃取剂吸收段底部位置进料,原料从萃取精馏段底部位置进料,塔顶得到高纯度的 THF 产品,侧线精馏段顶部得到高纯度水,萃取剂在公共提馏段提浓,可供循环使用。由于 Aspen Plus 软件中无分隔壁萃取精馏模块,因此需要建立热力学等效模拟流程,如图 2 所示。包括主塔 B1 和副塔 B2,原料和萃取剂从主塔进料,在 B1 塔顶 D1 物流得到高浓度 THF,在 B1 塔底 W 物流得到高浓度萃取剂 DMSO,在 B2 塔顶 D2 物流得到高浓度的水。

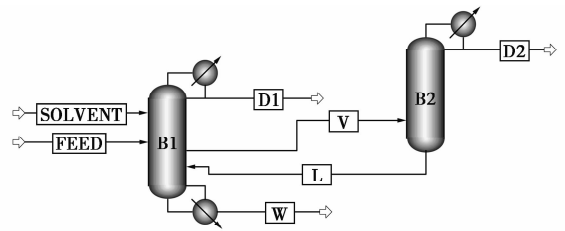


图 2 分隔壁萃取精馏塔热力学等效流程

2.1.2 初始参数的设定

文献[2]报道采用 DMSO 作萃取剂,利用双塔连续萃取精馏模拟 THF-水的分离过程。为了进行对比,研究分隔壁萃取精馏流程的初始参数同上述文献报道中优化后的参数,具体为主塔 22 块理论板,原料进料量 200 kmol/h,THF 摩尔分数 80%,进料温度 320 K,萃取剂 DMSO 流量 90 kmol/h,DMSO 质量分数按 100% 算,萃取剂进料温度 298 K,萃取剂和原料分别在第 4 和 18 块塔板进料,常压操作。采用 NRTL 模型预测的共沸组成为 THF 摩尔分数 82.87%,与 81.7% 非常接近,因此可用 NRTL 模型来进行萃取精馏过程的模拟,组分间二元交互作用参数采用 Aspen Plus 软件自带的参数,具体如表 2 所示。以上述参数为基础,利用灵敏度分析工具,研究萃取剂和原料进料位置、回流比、隔板位置对分离效果的影响,得到最佳操作参数。要求产品摩尔分数均达 99.0% 以上。

表 2 二元交互作用参数

组分 <i>i</i>	四氢呋喃	四氢呋喃	水
组分 <i>j</i>	水	二甲基亚砷	二甲基亚砷
A_{ij}	1.214	0.000	-1.245
A_{ji}	4.760	0.000	1.752
B_{ij}	157.8	347.5	586.8
B_{ji}	-733.40	74.94	-1130.00
C_{ij}	0.4726	0.3000	0.3000

2.1.3 萃取剂进料位置的影响

利用灵敏度分析工具研究萃取剂进料位置对塔 B1 塔顶 THF 摩尔分数和塔 B2 塔顶水摩尔分数的影响,具体如图 3 所示。随着萃取剂进料位置的下移,THF 和水的摩尔分数均是先增大后减小,即分离效果先增大后减小,在第 3 块塔板数取得最大值。这是因为为使精馏塔内维持一定的萃取剂浓度,萃取剂进料位置应该在塔上部位置进料,与原料进料塔板存在一定的间隔以保证萃取剂和原料之间的逆流接触时间,使共沸物得以分离,但应与塔顶间有若干块塔板以起到回收萃取剂的作用,避免萃取剂从塔顶馏出。

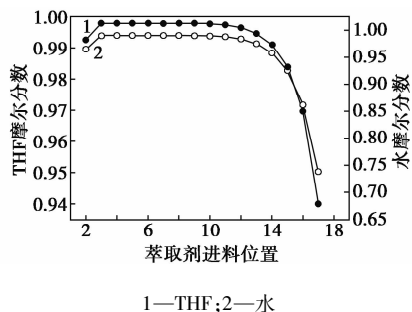


图 3 萃取剂进料位置对产品摩尔分数的影响

2.1.4 原料进料位置的影响

将萃取剂进料位置固定为 3 块理论板,优化原料进料位置对产品摩尔分数的影响。由图 4 可以看出,随着原料进料位置的下移,THF 和水的摩尔分数均是先升高后降低,在第 17 块塔板处取得最大值。当原料进料位置下移,萃取精馏段变长,萃取剂和原料之间的逆流接触时间也就变长,分离效果变好,但当原料进料位置下移到与主塔气相采出位置接近塔板处时,一部分进料从隔板下端直接进入副塔,使分离能力大大降低,曲线结果与分析相一致。取原料进料位置为 17 块板。

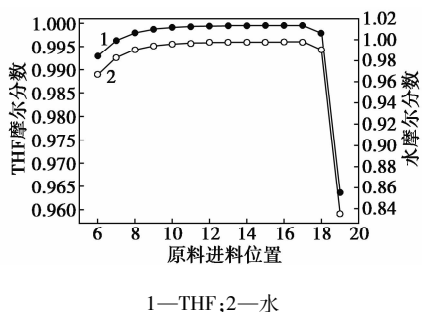


图 4 原料进料位置对产品摩尔分数的影响

2.1.5 回流比的影响

研究回流比在 0.1 ~ 1.5 变化时对产品摩尔分数的影响,如图 5 所示。可以看出,随着回流比的增

大,THF 和水的摩尔分数均呈现快速增大后逐渐平稳的趋势,当回流比超过 0.5 时,再增大回流比对二者摩尔分数影响较小。但回流比越大塔底再沸器热负荷越高。因此优化后的回流比为 0.5。

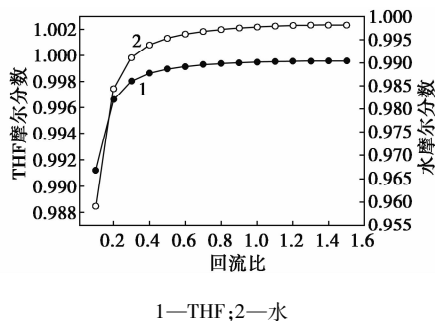


图 5 回流比对产品摩尔分数的影响

2.1.6 隔板位置的影响

隔板位置即塔 B1 的气相出料位置和由塔 B2 底部引出的液相进料位置。可以看出,在原料进料位置第 17 块板及之前理论板处,THF 和水的摩尔分数变化很小,在 17 块理论板之后到接近塔底位置两者摩尔分数上升,隔板位置取接近塔釜的 20 块理论板处。

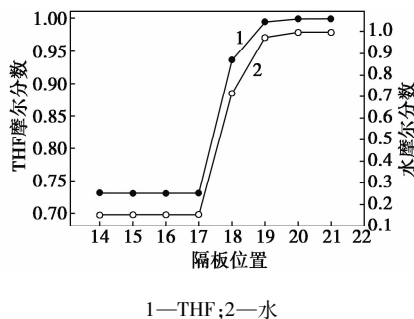


图 6 隔板位置对产品摩尔分数的影响

2.1.7 分隔壁萃取精馏塔优化结果

同样对副塔回流比进行优化,优化后回流比为 2.4。具体优化后的各个参数如表 3 所示。在以上优化后的参数基础上,得到 THF 和水的摩尔分数分别为 99.90% 和 99.19%,塔 B1 塔底 DMSO 摩尔分数为 99.72%,达到了分离要求。为进一步节省设备投资费用,研究单塔带侧线采出萃取精馏流程是否能达到分离要求。

表 3 分隔壁萃取精馏优化参数

塔参数	塔 B1	塔 B2
理论板数/块	22	10
萃取剂进料位置/块	3	—
待分离组分进料位置/块	17	10
回流比	0.5	2.4
萃取剂进料量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	90	—

2.2 单塔带侧线采出萃取精馏流程模拟

单塔带侧线采出萃取精馏流程萃取剂和原料进料位置分别在塔的上部和中下部位,塔顶采出轻组分,萃取剂从塔釜馏出,难挥发组分从塔侧线位置以气相形式采出并经换热器冷凝后进行收集,具体如图7所示。与双塔萃取精馏和分隔壁萃取精馏不同的是,单塔萃取精馏直接从侧线采出重组分,因此能耗和设备投资都将更低^[16-17]。该模拟流程进料参数同分隔壁萃取精馏流程,塔板数22,萃取剂和原料进料位置分别为3和17,侧线采出位置20,侧线采出量40 kmol/h,回流比1.0。以THF和水的摩尔分数为优化目标,利用灵敏度分析工具优化各参数。

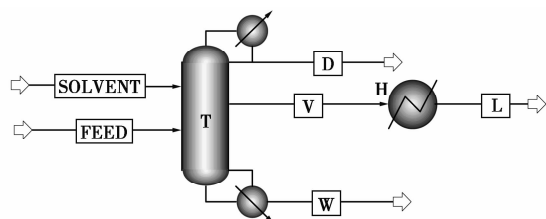


图7 单塔带侧线采出连续萃取精馏

优化过程同分隔壁萃取精馏,不再赘述。优化后的萃取剂进料位置为3,原料进料位置为17,侧线采出位置19,回流比2.0,THF和水的摩尔分数分别为99.91%和97.06%,塔釜采出DMSO摩尔分数98.80%,未达到分离要求。

3 结果与讨论

在黄动昊等^[2]双塔连续萃取精馏的基础上研究了分隔壁萃取精馏和单塔带侧线采出萃取精馏分离THF和水的工艺流程,为了进行对比,3种工艺流程参数列于表4,其中双塔萃取精馏参数来自文献[2]。单塔带侧线采出萃取精馏虽然和其他2种流程相比设备投资减少了,但水和DMSO摩尔分数均未达到99.0%,未达到分离要求。分隔壁萃取精馏流程在优化后的参数下,可得到摩尔分数为99.90%的THF和99.19%的水,回收萃取剂的摩尔分数为99.72%,说明分隔壁萃取精馏分离THF和水在技术上是可行的。分隔壁萃取精馏冷凝器热负荷共计3576.78 kW,再沸器热负荷共计4390.88 kW,常规双塔萃取精馏冷凝器热负荷共计4395.57 kW,再沸器热负荷共计5201.25 kW。和双塔萃取精馏相比,分隔壁萃取精馏冷凝器热负荷降低18.63%,再沸器热负荷降低15.58%。

表4 3种流程参数比较

参数	双塔萃取精馏		分隔壁萃取精馏		单塔带侧线采出萃取精馏
	萃取精馏塔	溶剂回收塔	主塔 B1	副塔 B2	
理论板数/块	22	10	22	10	22
萃取剂进料位置/块	4	8	3	—	3
待分离组分进料位置/块	18	—	17	10	17
回流比	1.0	2.7	0.5	2.4	2.0
萃取剂进料量/(kmol·h ⁻¹)	90	—	90	—	90
隔板位置/块	—	—	20	—	—
THF 摩尔分数/%	99.86	—	99.90	—	99.91
水摩尔分数/%	—	98.11	99.19	97.06	—
DMSO 摩尔分数/%	—	99.64	99.72	—	98.80
再沸器热负荷/kW	3276.86	1924.39	4390.88	—	5259.51
冷凝器热负荷/kW	2650.13	1745.44	1997.10	1579.68	3985.60

4 结论

采用分隔壁萃取精馏和单塔带侧线采出萃取精馏模拟研究了THF和水的分离,单塔带侧线采出萃取精馏不能实现二者有效分离。分隔壁萃取精馏分离THF和水在技术上是可行的,优化后的分隔壁萃取精馏的工艺参数为:主塔塔板数22,萃取剂3块板进料,原料17块板进料,隔板低端位置在第20块板,回流比0.5,溶剂比0.45;副塔理论板数10,回流比为2.4。可得到摩尔分数为99.90%的THF和99.19%的水,回收萃取剂的摩尔分数为99.72%。和常规双塔萃取精馏相比,所用塔板数相同,但冷凝器热负荷降低18.63%,再沸器热负荷降低15.58%。因此利用分隔壁萃取精馏既能实现THF和水的有效分离,又能够降低能耗,对分隔壁萃取精馏分离该物系具有一定指导意义。

参考文献

- [1] 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):59-62.
- [2] 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.
- [3] 刘树丽. 分壁式精馏塔萃取精馏的模拟与实验研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.

即乙炔加氢生成乙烯和乙烯加氢生成乙烷, Godinez 等^[9]提出如下动力学:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{H_2} P_{CO}^{-0.5} \quad (1)$$

$$r_{C_2H_6} = k_2 P_{H_2}^3 P_{CO}^{-1} \quad (2)$$

然而在该动力学中,当 CO 浓度很小时反应速率将会快速增加,直至无穷大。很显然该动力学只能在一定 CO 浓度区间下才有效。但是在裂解炉切换过程时 CO 浓度波动较大,这种模型无法有效描述 CO 浓度变化剧烈时对催化剂活性的影响程度。也有部分模型^[10]基于如下假设:①乙炔和乙烯在一类活性中心上通过 Langmuir-Hinselwood 进行加氢;②乙炔加氢的速率限制步骤是吸附的乙炔和 2 个氢原子的表面反应;③乙烯加氢的速率限制步骤是吸附的乙烯和 2 个氢原子的表面反应。基于此假设, Schbib 等^[11]给出了如下动力学形式:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{C_2H_2} P_{H_2} / [1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + K_{CO} P_{CO}]^3 \quad (3)$$

$$r_{C_2H_6} = k_2 P_{C_2H_4} P_{H_2} / [1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + K_{CO} P_{CO}]^3 \quad (4)$$

在前加氢反应器中,氢气浓度变化不大,上述动力学中的分母项可以看作是一个 CO 分压或浓度的函数,因此可以改成如下 2 个方程式:

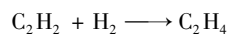
$$r_{C_2H_2} = f(C_{CO}) k_1 P_{C_2H_2} P_{H_2} \quad (5)$$

$$r_{C_2H_6} = f(C_{CO}) k_2 P_{C_2H_4} P_{H_2} \quad (6)$$

在一定 CO 浓度下, $f(C_{CO})$ 是一个常数 α (失活系数)。但 CO 并不真正参与反应,只是通过竞争吸附覆盖了催化剂的活性位点,使得催化剂产生临时中毒效应。因此,首先在 ASPEN 软件中建立基本的反应动力学模型,加氢反应器采用 RPLUG (平推流反应器) 模型,反应动力学采用内置的幂次定律。

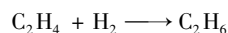
然后假设 CO 对所有反应的影响程度一致,因此在 ASPEN 中对每个反应设定相同的失活系数 α , 该失活系数值可由外部程序传入。前加氢反应入口包含氢气、乙炔、乙烯、乙烷、甲烷、丙炔、丙二烯、丙烯、丙烷和一氧化碳。需要建立如下反应模型。

乙炔加氢 R1:



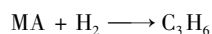
$$r_1 = \alpha A_1 \exp(-E_1/RT) P_{H_2} P_{C_2H_2} \quad (7)$$

乙烯加氢 R2:



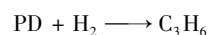
$$r_2 = \alpha A_2 \exp(-E_2/RT) P_{H_2} P_{C_2H_4} \quad (8)$$

丙炔加氢 R3:



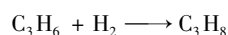
$$r_3 = \alpha A_3 \exp(-E_3/RT) P_{H_2} P_{MA} \quad (9)$$

丙二烯加氢 R4:



$$r_4 = \alpha A_4 \exp(-E_4/RT) P_{H_2} P_{PD} \quad (10)$$

丙烯加氢 R5:



$$r_5 = \alpha A_5 \exp(-E_5/RT) P_{H_2} P_{C_3H_6} \quad (11)$$

反应动力学采用幂律形式,其中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 A_5 是各个反应的指前因子, E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 和 E_5 是各个反应的活化能, α 是活性系数。

3 催化剂活性数学模型

通过对大庆石化 60 万 t/a 乙烯装置 2 400 h 内碳二前加氢反应器入口 CO 变化趋势分析可以看出, CO 在 $700 \times 10^{-6} \sim 1\,100 \times 10^{-6}$ 之间波动,如图 1

(上接第 185 页)

[4] Yamada T, Yamaguchi K. Process for preparing tetrahydrofuran: US, US4665205 [P]. 1987-05-12.

[5] 张光旭, 王延儒, 卞白桂, 等. 四氢呋喃-水恒沸物萃取精馏的模拟计算[J]. 武汉化工学院学报, 2003, 25(1): 36-39.

[6] 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.

[7] 包宗宏, 武文良. 化工计算与软件应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[8] Dejanović I, Matijašević L, Olujić Ž. Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2010, 49(6): 559-580.

[9] Dejanović I, Matijašević L, Jansen H, et al. Designing a packed dividing wall column for an aromatics processing plant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(9): 5680-5692.

[10] 高孜孜, 袁慎峰, 陈志荣, 等. 乙酸乙酯-乙腈萃取精馏的模拟优

化[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(3): 281-284.

[11] 张于弛. DMF 萃取精馏精制高纯度甲缩醛的模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(11): 1343-1346.

[12] 陈雅萍, 梁泽生, 徐伟, 等. N-甲基吡咯烷酮萃取精馏分离 C₄ 馏分中 1,3-丁二烯的模拟[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 253-257.

[13] 张玲玉, 顾正桂, 冯微. 萃取精馏分离正己烷-乙酸乙酯-乙酸的工艺设计及优化[J]. 化学世界, 2015, 56(7): 432-436.

[14] 陈琦, 顾正桂. 基于 Aspen 的正丁醇-异丁醇萃取精馏工艺设计及优化[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 145-148.

[15] 孙加伟, 许松林. 基于甘油萃取剂的正丙醇-水萃取精馏工艺的模拟实验[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 161-164.

[16] 董营, 肖颖, 黄耀东, 等. 萃取精馏分离碳酸二甲酯-乙醇二元共沸物[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 750-756.

[17] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006: 131-134. ■