



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106146255 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201610576330.4

(22)申请日 2016.07.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106146255 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(73)专利权人 青岛科技大学
地址 266000 山东省青岛市市北区郑州路
53号青岛科技大学

(72)发明人 朱兆友 王永坤 王勇 张霞
王英龙

(74)专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理
有限公司 37241
代理人 郝团代

(51)Int.Cl.
C07C 29/80(2006.01)
C07C 29/76(2006.01)
C07C 31/04(2006.01)
C07D 307/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 202336224 U,2012.07.18,

CN 103012332 A,2013.04.03,

许文友等.“甲醇-四氢呋喃-水体系分离新
方法的研究”.《烟台大学学报(自然科学与工程
版)》.2001,第14卷(第3期),

郑纯智等.“精馏回收制药废液中四氢呋喃
和甲醇工艺的模拟与实验”.《化工进展》.2010,
第29卷(第12期),

Samlr I. Abu-Elshah and Willlam L.
Luyben.“Design and Control of a Two-
Column Azeotropic Distillation System”.
《Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev》.1985,
第24卷(第1期),

郑纯智等.“萃取精馏法回收制药废液中四
氢呋喃和甲醇”.《化学世界》.2010,(第12期),

刘保柱.“四氢呋喃双效精馏提纯工艺及其
模拟”.《浙江工业大学学报》.2005,第33卷(第5
期),

审查员 富佳玉

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢
呋喃物系方法

(57)摘要

本发明涉及一种双塔变压萃取耦合精馏分
离水、甲醇、四氢呋喃物系方法,该方法利用原混
合物中已有的水作为萃取剂,甲醇与四氢呋喃、
水与四氢呋喃的共沸组成随压力改变而出现较
大变化这一特性,先采用减压精馏塔,再采用常
压精馏塔,分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物系。本
发明的体系中没有引入其他组分,节约成本的同
时又保证了产品的质量;工艺简单,装置合理;可
同时得到高纯度的甲醇、四氢呋喃产品。

1. 双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法,其特征在于该方法使用具有如下组成的装置:

该装置包括减压阀(V1)、减压塔(LT)、再沸器(R1)、冷凝器(C1)、回流罐(A1)、常压塔(HT)、再沸器(R2)、冷凝器(C2)、回流罐(A2)、减压阀(V2)、加压泵(P1);其中加压泵(P1)连接常压塔(HT)进料口,再沸器(R1)连接于减压塔(LT)塔底,减压塔(LT)塔底、再沸器(R1)、加压泵(P1)、常压塔(HT)进料口依次以管路连接,再沸器(R2)连接于常压塔(HT)塔底,常压塔(HT)塔底、再沸器(R2)、减压阀(V2)、换热器(HE)、减压塔(LT)循环液进料口依次以管路连接;

该精馏分离水、甲醇和四氢呋喃物系的方法包括如下步骤:

(1) 甲醇、水和四氢呋喃原料混合液经减压阀(V1)输送至减压塔(LT)一次精馏,减压塔(LT)塔顶物料进入塔顶冷凝器(C1),冷凝后部分进入减压塔(LT),部分物料则作为四氢呋喃产品采出;

(2) 部分减压塔(LT)塔底液体物流再沸器(R1)再沸,蒸汽回流入减压塔(LT),部分物料则输送至常压塔(HT)进行二次精馏;

(3) 常压塔(HT)塔顶蒸汽物流经冷凝器(C2)冷凝、回流罐(A2)收集后,部分物料回流入常压塔(HT),部分物料则以甲醇产品采出;

(4) 部分常压塔(HT)塔底物料进入塔底再沸器(R2),再沸后进入常压塔(HT),部分塔底产物水则作为萃取剂经减压阀(V2)回流入减压塔(LT);

其中减压塔(LT)塔顶温度 $6.7\sim 12^{\circ}\text{C}$,塔底温度 $38.2\sim 45^{\circ}\text{C}$;常压塔(HT)塔顶温度 $60\sim 67^{\circ}\text{C}$,塔底温度 $90\sim 102^{\circ}\text{C}$;

使用该方法分离得到的甲醇产品的纯度为 $99.82\%\sim 99.92\%$,收率为 $99.82\%\sim 99.92\%$;四氢呋喃产品的纯度范围为 $99.60\%\sim 99.80\%$,收率为 $99.60\%\sim 99.80\%$;

其中该水、甲醇、四氢呋喃物系为四氢呋喃组成占75%以上的甲醇、水和四氢呋喃共沸物物系;减压塔(LT)操作压力为 0.1atm ,回流比为 $1\sim 1.5$ 。

2. 如权利要求1所述的一种双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法,其特征在于,减压塔(LT)理论板数 $20\sim 25$ 块,进料板位置 $9\sim 11$,循环物流进料板位置 $5\sim 7$;常压塔(HT)理论板数 $15\sim 19$ 块,进料板位置 $8\sim 12$ 。

3. 如权利要求1所述的一种双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法,其特征在于,常压塔(HT)操作压力为 1atm ,回流比为 $2.4\sim 2.8$ 。

双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于化工分离纯化领域,涉及一种甲醇、水和四氢呋喃共沸物体系的分离,特别是一种双塔变压萃取耦合分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法。

【背景技术】

[0002] 四氢呋喃为重要的化工产品。在化工行业有突出的应用,是一种重要的有机合成原料且是性能优良的溶剂,广泛用作表面涂料、防腐涂料、印刷油墨、磁带和薄膜涂料的溶剂,并用作反应溶剂。在工业生产中回收四氢呋喃,这对于企业有十分重要的经济意义。

[0003] 由于甲醇、四氢呋喃和水、四氢呋喃二元物系均存在共沸,故难以用普通精馏方法获得较高纯度的甲醇、四氢呋喃。目前常用的分离方法主要是萃取精馏。

[0004] 专利(CN102911139A)涉及一种萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇共沸物的装置和方法。其应用实施的结果:四氢呋喃产品回收率仅有90%。

[0005] 专利(CN103012332A)涉及一种萃取精馏分离甲醇-水-四氢呋喃共沸体系的方法,该方法采用以多元醇为萃取剂的萃取精馏方式对甲醇-水-四氢呋喃体系进行分离,但是未将甲醇与水进行分离,造成资源的浪费,萃取剂投资量大。

[0006] 专利(CN202336224U)涉及一种共沸精馏分离甲醇-水-四氢呋喃的方法,是以加入共沸剂来分离甲醇-四氢呋喃的方法,该方法中间加入了共沸剂物质,增加费用的投入,并引入共沸剂杂质。

[0007] 本发明采用双塔变压萃取耦合精馏提纯的方法,具体地讲,本发明利用甲醇与四氢呋喃、水与四氢呋喃的共沸组成随压力改变而出现较大变化这一特性,先采用减压精馏塔,再采用常压精馏塔,以原物系中的水作为萃取剂分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物系,本发明的方法尤其适合四氢呋喃组成占75%以上的甲醇、水和四氢呋喃共沸物系。本发明的体系中没有引入其他组分,节约成本的同时又保证了产品的质量;工艺简单,装置合理;可同时得到高纯度的甲醇、四氢呋喃产品。

【发明内容】

[0008] [要解决的技术问题]

[0009] 本发明的目的是提供一种将水、甲醇和四氢呋喃共沸物体系分离的减常压双塔萃取耦合精馏分离装置。

[0010] 本发明的另一个目的是提供使用所述装置分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物体系的方法。

[0011] 本发明的另一个目的是提供所述装置在分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物体系中的用途。

[0012] [技术方案]

[0013] 本发明是通过下述技术方案实现的。

[0014] 一种双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法,其特征在于该方法

使用具有如下组成的装置：

[0015] 该装置包括减压阀 (V1)、减压塔 (LT)、再沸器 (R1)、冷凝器 (C1)、回流罐 (A1)、常压塔 (HT)、再沸器 (R2)、冷凝器 (C2)、回流罐 (A2)、减压阀 (V2)、加压泵 (P1)；其中 (V1) 与减压塔进料口连接，加压泵 (P1) 连接常压塔 (HT) 进料口，再沸器 (R1) 连接于减压塔 (LT) 塔底，减压塔 (LT) 塔底、再沸器 (R1)、加压泵 (P1)、常压塔 (HT) 进料口依次以管路连接，再沸器 (R2) 连接于常压塔 (HT) 塔底，常压塔 (HT) 塔底、再沸器 (R2)、减压阀 (V2)、换热器 (HE)、减压塔 (LT) 循环液进料口依次以管路连接；

[0016] 该精馏分离水、甲醇和四氢呋喃物系的方法包括如下步骤：

[0017] (1) 水、甲醇和四氢呋喃原料混合液经减压阀 (V1) 输送至减压塔 (LT) 一次精馏，减压塔 (LT) 塔顶物料进入塔顶冷凝器 (C1)，冷凝后部分进入减压塔 (LT)，部分物料则作为四氢呋喃产品采出；

[0018] (2) 部分减压塔 (LT) 塔底液体物流再沸器 (R1) 再沸，蒸汽回流入减压塔 (LT)，部分物料则输送至常压塔 (HT) 进行二次精馏；

[0019] (3) 常压塔 (HT) 塔顶蒸汽物流经冷凝器 (C2) 冷凝、回流罐 (A2) 收集后，部分物料回流入常压塔 (HT)，部分物料则以甲醇产品采出；

[0020] (4) 部分常压塔 (HT) 塔底物料进入塔底再沸器 (R2)，再沸后进入常压塔 (HT)，部分塔底产物水则作为萃取剂经减压阀 (V2) 回流入减压塔 (LT)。

[0021] 根据本发明的另一优选实施方式，其特征在于，减压塔 (LT) 理论板数 20—25 块，进料板位置 9~11，循环物流进料板位置 5~7；常压塔 (HT) 理论板数 15—19 块，进料板位置 8~12。

[0022] 根据本发明的另一优选实施方式，其特征在于，减压塔 (LT) 塔顶温度 6.7~12℃，塔底温度 38.2~45℃；常压塔 (HT) 塔顶温度 60—67℃，塔底温度 90—102℃。

[0023] 根据本发明的另一优选实施方式，其特征在于，减压塔 (LT) 操作压力为 0.1atm，回流比为 1~1.5；常压塔 (HT) 操作压力为 1atm，回流比为 2.4~2.8。

[0024] 根据本发明的另一优选实施方式，其特征在于，使用该方法分离得到的甲醇产品的纯度为 99.82%~99.92%，收率为 99.82%~99.92%；四氢呋喃产品的纯度范围为 99.60%~99.80%，收率为 99.60%~99.80%。

[0025] 所述的先减压塔精馏、再常压塔，以水作为萃取剂的精馏方法分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物系的装置在精馏分离四氢呋喃组成占 75% 以上的甲、水醇和四氢呋喃共沸物体系中的应用。

[0026] 在本发明所涉及的水、甲醇和四氢呋喃共沸物系情形下，由于四氢呋喃分别与甲醇、水形成了共沸物，使得三元物系中包含了两个共沸组成，这一特点使得其与简单的二元共沸物大不相同，分离难度也明显加大，所以使用单纯变压方法无法实现有效分离，本申请克服现有技术中缺点，将萃取和变压相结合，利用双塔分离，其中体系中的水不仅作为分离体系中的一部分，同时又发挥萃取剂的作用，提出了一种先减压塔精馏、再常压塔精馏分离甲醇、水和四氢呋喃共沸物系的方法。

[0027] 本发明利用甲醇和四氢呋喃、水和四氢呋喃的共沸组成随压力的改变而出现较大变化这一特性，采用两塔差压萃取精馏的方法，实现二者的有效分离。该方法解决了目前采用萃取精馏分离甲醇和四氢呋喃存在的诸多问题，避免引入杂质，降低了分离成本，提高了

产品纯度。

[0028] 本发明提供一种工艺简单、易于实现的双塔变压萃取耦合精馏分离装置,以及使用该装置分离四氢呋喃组成占75%以上的水、甲醇和四氢呋喃共沸物系的方法。

[0029] 其中减压塔(LT)理论板数23块,进料板位置9~11,循环物流进料板位置5~7;常压塔(HT)理论板数19块,进料板位置8~12。减压塔(LT)塔顶温度6.7~9℃,塔底温度38.2~42℃;常压塔(HT)塔顶温度64.8℃,塔底温度98.9℃。

[0030] 减压塔(LT)操作压力为0.1atm,常压塔(HT)操作压力为1atm,减压塔(LT)理论板数23块,在第10块板进料,循环物流进料板位置7;常压塔(HT)理论板数19块,在第12块板进料。

[0031] 减压塔(LT)操作压力为0.1atm,常压塔(HT)操作压力为1atm,减压塔理论板数23块,在第11块板进料,循环物流进料板位置5;常压塔(HT)理论板数19块,在第9块板进料。

[0032] 减压塔(LT)操作压力为0.1atm,常压塔(HT)操作压力为1atm,减压塔理论板数23块,在第9块板进料,循环物流进料板位置6;常压塔理论板数19块,在第8块板进料

[0033] 本发明的双塔变压萃取耦合精馏分离水、甲醇、四氢呋喃物系方法具体描述如下:

[0034] 常温下,水、甲醇和四氢呋喃混合液经管路1先经由减压阀(V1)输送至减压塔(LT),进行一次精馏分离水、甲醇和四氢呋喃混合物。塔内液体流至塔底,部分物料经管路3作为塔底物流经加压泵(P1)进入常压塔(HT),部分物料则进入塔底再沸器(R1),加热后产生上升蒸汽经管路2进入减压塔(LT)内。塔顶蒸汽在塔顶冷凝器(C1)中与冷却水换热,全部冷凝,冷凝下来的液体收集在回流罐(A1)中,部分冷凝液经管路4回流返回减压塔(LT)内,部分冷凝液(D1)则作为四氢呋喃产品采出。

[0035] 物流输送至加压塔(HT)进行二次精馏。一部分塔底产物水作为萃取剂经管路7作为循环物料循环回减压塔(LT),另一部分则进入塔底再沸器(R2),加热后产生上升蒸汽经管路5进入(HT)内。塔顶蒸汽在塔顶冷凝器(C2)中与冷却水换热,全部冷凝,冷凝下来的液体收集在回流罐(A2)中,部分冷凝液经管路6回流返回塔(HT)内,部分冷凝液(D2)则作为甲醇产品采出。

[0036] 本发明中,减压塔(LT)操作压力为0.1atm,塔顶温度6.7~9℃,塔底温度38.2~42℃,理论板数23块,进料板位置9~11,循环物流进料板位置5~7,回流比1~1.5;常压塔(HT)塔操作压力为1atm,塔顶温度64.8℃,塔底温度98.9℃,理论板数19块,进料板位置8~12,回流比2.4~2.8。以上压力数值均表示绝对压力。

[0037] 使用该方法分离后的甲醇产品的纯度范围为99.82%~99.92%;四氢呋喃产品的纯度范围为99.60%~99.80%。

[0038] 使用该方法能同时获得甲醇及四氢呋喃产品,甲醇的收率达到的范围99.82%~99.92%;四氢呋喃的收率达到的范围99.60%~99.80%。

[0039] [有益效果]

[0040] 本发明与现有的技术相比,主要有以下有益效果:

[0041] (1)降低了分离过程的成本。

[0042] (2)产品未引入杂质,纯度得以提高。

[0043] (3)萃取剂的回收简单,萃取剂简单易得,工艺简单,装置合理。

[0044] (4)甲醇、四氢呋喃产品收率提高。

【附图说明】

[0045] 图1是分离水、甲醇和四氢呋喃共沸物系的高低压双塔萃取精馏示意图,其中LT-减压塔;HT-常压塔;A1,A2-回流罐;C1,C2-塔顶冷凝器;R1,R2-塔底再沸器;P1,P3,P4-加压泵;V1,V2-减压阀;HE-换热器;数字表示管路。

【具体实施方式】

[0046] 实施例1

[0047] 进料流量为700kg/h,温度30℃,压力1atm(绝压),质量组成:甲醇6%,水16%,四氢呋喃78%。减压塔(LT)塔径610mm,理论板数23块,在第9块进料,循环物流在减压塔(LT)第6块板进料。常压塔(HT)塔径200mm,理论板数19块,在第12块进料。

[0048] 分离后:甲醇产品质量纯度达99.82%;四氢呋喃产品质量纯度达99.65%;甲醇的收率达99.90%;四氢呋喃的收率达99.80%。

[0049] 实施例2:

[0050] 进料流量为700kg/h,温度30℃,压力1atm(绝压),质量组成:甲醇5%,水20%,四氢呋喃75%。减压塔(LT)塔径620mm,理论板数23块,在第10块进料,循环流在减压塔(LT)第5块板进料。常压塔(HT)塔径190mm,理论板数19块,在第8块进料。

[0051] 分离后:甲醇产品质量纯度达99.92%;四氢呋喃产品质量纯度达99.80%;甲醇的收率达99.92%;四氢呋喃的收率达99.65%。

[0052] 实施例3:

[0053] 进料流量为700kg/h,温度30℃,压力1atm(绝压),质量组成:甲醇10%,水5%,四氢呋喃85%。减压塔(LT)塔径630mm,理论板数23块,在第11块进料,循环流在减压塔(LT)第7块板进料。常压塔(HT)塔径205mm,理论板数19块,在第10块进料。

[0054] 分离后:甲醇产品质量纯度达99.91%;四氢呋喃产品质量纯度达99.70%;甲醇的收率达99.82%;四氢呋喃的收率达99.76%。

[0055] 实施例4:

[0056] 进料流量为700kg/h,温度30℃,压力1atm(绝压),质量组成:甲醇6%,水8%,四氢呋喃86%。减压塔(LT)塔径622mm,理论板数23块,在第11块进料,循环流在减压塔(LT)第6块板进料。常压塔(HT)塔径210mm,理论板数19块,在第11块进料。

[0057] 分离后:甲醇产品质量纯度达99.88%;四氢呋喃产品质量纯度达99.60%;甲醇的收率达99.91%;四氢呋喃的收率达99.60%。

