

沸石膜用于 BDO 副产丁醇脱水的中试研究

程晋曦^{1*}, 薛明明², 王建平¹, 文婷¹

(1. 合肥江新化工科技有限公司, 安徽 合肥 230601;

2. 三菱化学(中国)管理有限公司, 上海 200030)

摘要:为了解决现有 1,4-丁二醇(BDO)装置副产丁醇回收的问题,设计了一套沸石膜丁醇脱水中试样机,并进行了中试研究。中试采用循环脱水的操作方式,在丁醇水溶液循环流量为 500 kg/h、膜管外侧压力约为 0.5 MPaG(表压)、内侧压力约为 10 kPa(绝对压力)的条件下,考察了温度从 90℃到 130℃时 ZEBREX™ZX0 和 ZEBREX™ZX2 两种型号沸石膜的丁醇脱水性能,结果表明,随着操作温度和含水率的升高,沸石膜通量会升高,最佳操作温度为 130℃,最大膜通量为 12.45 kg/(m²·h);在中试条件下,水与丁醇的分离因子>3 900,ZX0 和 ZX2 膜都对水和丁醇有较好的分离效果。沸石膜脱水技术在 BDO 装置副产丁醇回收上的应用是可行的。

关键词:沸石膜脱水;膜分离;BDO 副产丁醇;丁醇脱水;丁醇回收

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0386-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.068

Pilot study on using zeolite membrane in dehydration of butanol as by-product of BDO

CHENG Jin-xi^{1*}, XUE Ming-ming², WANG Jian-ping¹, WEN Ting¹

(1.Hefei JiangXin Chemical Science & Technology Co., Ltd., Hefei 230601, China;

2.Mitsubishi Chemical (China) Co., Ltd., Shanghai 200030, China)

Abstract:In order to recover by-product butanol in the existing 1,4-butanediol (BDO) production unit, a set of zeolite membrane butanol-dehydration pilot prototype is designed and used to conduct pilot study. The pilot experiment adopts a circulating dehydration operation method. Under the conditions that the recirculation flow rate of aqueous butanol solution is 500 kg·g⁻¹, the pressure on the outer side of the membrane tube is 0.5 MPa(G), and the pressure on the inner side is 10 kPa(absolute), the performances of ZEBREX™ZX0 and ZEBREX™ZX2 zeolite membranes for butanol dehydration are respectively investigated at the temperature ranging from 90℃ to 130℃. It is shown by the results that with the increasing operation temperature and moisture content, the flux of zeolite membrane will increase. The optimal operation temperature is 130℃, delivering a maximum membrane flux of 12.45 kg·m⁻²·h⁻¹. Under pilot conditions, the separation factor between water and butanol exceeds 3 900, both ZX0 and ZX2 membranes have good separation effects on water and butanol. The zeolite membrane dehydration technology is feasible to be applied on the recovery of by-product butanol from BDO unit.

Key words:zeolite membrane dehydration; membrane separation; butanol as BDO byproduct; butanol dewatering; butanol recovery

近年来,随着国内双碳战略的推进,全国各地推出了一系列“禁限塑”政策,使得 PBS、PBAT 等生物可降解塑料的市场需求逐步提高,从而直接推动了其主要原料 BDO 的市场需求^[1]。同时,新能源行业在相关政策的推动下迅速崛起,锂电池市场规模大幅增加,而 GBL-NMP 产业链在锂电池领域有广泛应用^[2],也使得其原料 BDO 需求量增大。基于上述市场需求,BDO 项目在 2021 年底蜂拥而出。

随着 BDO 装置生产规模的越来越大,副产丁醇的回收利用越来越得到重视,不仅可以解决含丁醇废水的处理问题,还可以得到丁醇产品,经济效益明

显。目前国内 BDO 的生产工艺路线主要有炔醛法和顺酐法^[3],这两种 BDO 工艺均会副产丁醇水溶液,一般炔醛法副产丁醇水溶液中丁醇含量为 1 wt%~10 wt%,顺酐法副产丁醇水溶液中丁醇含量≥30 wt%^[4]。由于丁醇水溶液中多种醇类与水共沸的原因,部分炔醛法 BDO 企业设计的丁醇回收系统运行效果并不理想,存在丁醇收率低、无法采出合格的丁醇产品的问题,且废水中丁醇超标,废水处理压力较大^[4]。而顺酐法工艺副产的丁醇水溶液一般不回收,而是直接去焚烧处理,大大浪费了其附加值。

收稿日期:2024-04-02;修回日期:2024-08-08

作者简介:程晋曦(1996-),男,硕士,助理工程师,研究方向为沸石膜脱水工艺,通讯联系人,cjx@hfjxhg.com

膜分离技术是一种以分离膜为核心,对物质进行分离、浓缩和提纯的技术,由于其具有分离系数高、能耗低、操作简单、无二次污染等诸多优点^[5],越来越广泛的应用于化工生产中。渗透汽化是膜分离技术中的一种,一般使用无机沸石膜,其在有机物脱水尤其是醇类脱水中有较为广泛的研究且获得了部分工业化应用,在近沸、恒沸体系的分离中适用于替换蒸馏等分离有困难或费用高的常规方法。

至今,尚未有文献报道沸石膜渗透汽化技术用于 BDO 装置副产丁醇回收的工业化应用,我们申请了一系列专利。为了验证沸石膜脱水技术在 BDO 装置副产丁醇回收中的分离效果,我们联合日本三菱化学株式会社设计了一套沸石膜丁醇脱水中试样机。通过中试试验考察了在不同温度、不同含水率条件下 ZEBREX™ ZX0 (NaA 膜) 和 ZEBREX™ ZX2 (CHA 膜) 两种型号沸石膜的丁醇脱水性能,为沸石膜丁醇脱水的工业化应用提供了数据支撑。

1 中试实验部分

1.1 中试实验材料与实验设备

正丁醇水溶液,取自新疆天智辰业化工有限公司 BDO 装置脱水塔塔顶物料,主要成分为正丁醇、甲醇和水。

分析型 GC 气相色谱,安捷伦 7890A。

卡尔费休水分仪,METTLER TOLEDO V20。

沸石膜溶剂脱水中试样机由合肥江新化工科技有限公司与日本三菱化学株式会社联合设计,使用日本三菱化学株式会社提供的 ZEBREX™ ZX0 和 ZEBREX™ ZX2 型号沸石膜管,其中 ZX0 膜为 NaA 膜,可在含水率 $\leq 15\%$ 的条件下使用;ZX2 膜为 CHA 膜,可在含水率 0~100% 的范围内使用。

1.2 技术背景

三井造船株式会社(现三井造船控股株式会社)于 1997 年开发出世界上第一套沸石膜脱水系统;三菱化学株式会社于 2015 年实现了 CHA 沸石膜商业化应用(ZEBREX™ ZX1);三井造船 & 机械服务株式会社(现三井 E&S 能源系统株式会社)与三菱化学株式会社于 2016 年达成商业联盟,共同推进沸石膜应用,统一品牌名称为 ZEBREX™(工业级)和 KonKer™(食品级);三菱化学株式会社于 2017 年开发出用于生物乙醇脱水的耐酸性沸石膜(ZEBREX™ ZX2)。自此,三菱化学已拥有多个牌号的沸石膜,可用于高含水率和酸性有机溶剂的脱水。

截止到 2020 年,ZEBREX™膜脱水工艺技术在

全球拥有 100 件以上良好的业绩记录,遍及美国、日本、东南亚和欧洲。2021 年,合肥江新化工科技有限公司与三菱化学达成合作,在中国全面推广沸石膜溶剂脱水技术。

1.3 脱水机理

沸石膜脱水机理示意图如图 1 所示,用于脱水的沸石膜管主要由陶瓷管支撑层和表面的沸石膜层两部分组成,沸石膜是一种具有均匀微孔结构的铝硅酸盐分子筛材料。商业化的三菱化学 ZEBREX™膜管规格:外径 12 mm,长度 1 200 mm,在使用时装入类似于管壳式换热器的膜组件中,膜组件内部结构示意图如图 2 所示。

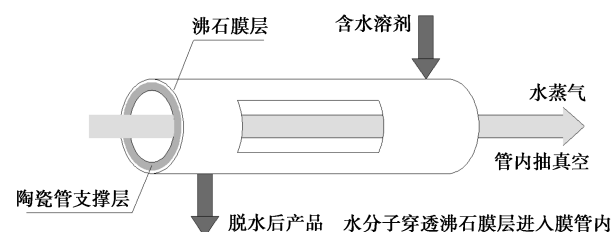


图 1 沸石膜脱水机理示意图

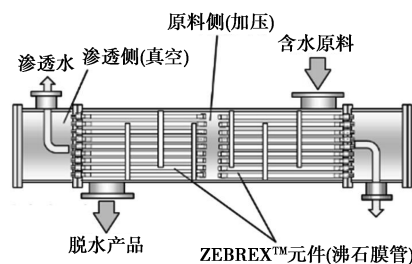


图 2 膜组件内部结构示意图

针对膜内传质过程机理的研究,目前提出了多种数学模型,如溶解—扩散模型^[6]和优先吸附—毛细管流模型^[7]等,目前被认为最贴近实际情况的是溶解—扩散模型,结合该模型可以将本渗透汽化分离过程主要分为 3 个阶段:

(1) 吸附溶解:在脱水时,含水物料在膜管外部(壳程)进料,液体混合物中各组分在膜的表面被选择性吸附溶解。此阶段与混合物组分以及膜材料的热力学性质有关,是热力学过程^[8]。

(2) 扩散:以渗透侧抽真空和原料侧加压在膜两侧形成的蒸汽压差作为推动力,利用溶液中各组分在膜中的溶解扩散速率和分子大小的差异来实现组分分离。此阶段几乎与汽液相平衡无关,是动力学过程^[8]。一般来说,分子的扩散过程比吸附过程慢得多,因此分离速率主要由扩散过程决定。

(3) 分离:最终,渗透物分子在膜内侧解吸,由于膜管内部(管程)的高真空度,渗透组分在通过膜

后会立刻汽化为蒸汽,并通过冷却水被冷凝收集。这一过程的传质阻力远低于前两个阶段,可以忽略不计。

由于本文所使用的 NaA 分子筛膜和 CHA 分子筛膜有效孔径分别为 0.41 nm 和 0.38 nm,且都具有优异的亲水性,因此动力学直径为 0.296 nm 且极性较强的水分子可以与动力学直径为 0.49 nm 且极性较低的正丁醇分子通过本文所使用的沸石膜进行有效分离。

表征渗透汽化的两个基本参数是渗透通量 J 和分离因子 α ,分别定义如下:

$$J = M/(s \times t) \quad (1)$$

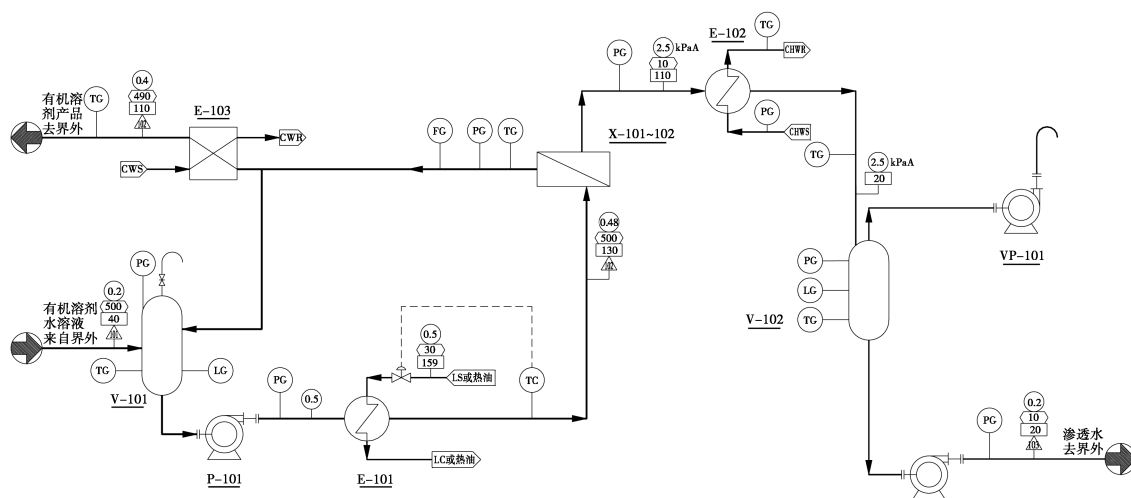
$$\alpha_{ij} = (y_i/y_j) \times (x_j/x_i) \quad (2)$$

式中: J 为渗透通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; M 为渗透液的质量, kg ; s 为有效膜面积, m^2 ; t 为操作时间, h ; x_i 和 x_j 分别表示渗余液中水和丁醇的质量分数; y_i 和 y_j 分别表示渗透水中水和丁醇的质量分数。

1.4 工艺流程

本沸石膜溶剂脱水样机的运行方式按 PV(渗透汽化)进行设计,稍加改造也可以满足 VP(蒸汽渗透)试验需求。

图 3 为沸石膜溶剂脱水样机工艺流程示意图。



E-103—产品冷却器;V-101—进料罐;P-101—进料泵;E-101—进料预热器;X-101~102—1#、2#膜组件;
E-102—渗透汽冷凝器;V-102—渗透水罐;P-102—渗透水泵;VP-101—真空泵

图 3 沸石膜溶剂脱水样机工艺流程示意图

采用两种膜组件串联或并联使用,本样机设备可以连续或间歇运行,中试采用循环脱水的操作方式,循环流量为 500 kg/h,单批次处理原料量为 0.5~1 m³。其中 1#膜组件 X-101 安装 ZEBREXTM ZX2 沸石膜管,2#膜组件 X-102 安装 ZEBREXTM ZX0 沸石膜管。

取自新疆天智辰业脱水塔塔顶的丁醇水溶液一次性加入到进料罐 V-101 中,通过进料泵 P-101 加压至约 0.5 MPaG(表压,下同),再送进料预热器 E-101 预热,预热后的物料送至 X-101 或 X-102 膜组件进行分离。沸石膜组件由 2 个膜组件组成,丁醇水溶液通过 X-101 或 X-102 脱水后循环返回进料罐 V-101 继续脱水,使其含水率逐步降低。由于 ZX0 沸石膜管只适合在丁醇含水率 ≤ 15% 的条件下使用,故在使用 X-102 对丁醇水溶液进行脱水前需使用 X-101 进行脱水,使 V-101 中丁醇含水率 ≤ 15%。

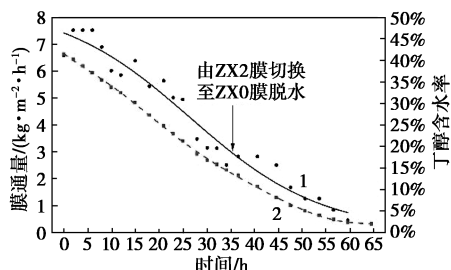
膜组件 X-101~102 的脱水方式为 PV 蒸汽渗透,操作条件为 90~130℃、0.49 MPaG,渗透侧压力控制在 2.5~10 kPaA(绝对压力,下同),渗透水通过渗透汽冷凝器 E-102 冷凝。渗透汽冷凝器 E-102 的冷却介质为 30℃ 循环水或冷冻水,将渗透汽冷凝冷却至 20~40℃。冷凝后的渗透水送至渗透水罐 V-102 收集,渗透水通过 P-102 渗透水泵间歇送至界外。渗透水罐 V-102 顶部气相接至真空泵 VP-101,通过真空泵给膜组件渗透侧以及渗透水系统制造真空,膜组件 X-101~102 的真空度通过 VP-101 进口手阀进行调节,将渗透侧的压力控制在 2.5~10 kPaA。

2 中试实验结果与讨论

本次中试采用分批次操作的方式对丁醇循环脱水,在循环流量为 500 kg/h、膜管外侧压力约为 0.5 MPaG、膜管内侧压力约为 10 kPaA 的条件下,

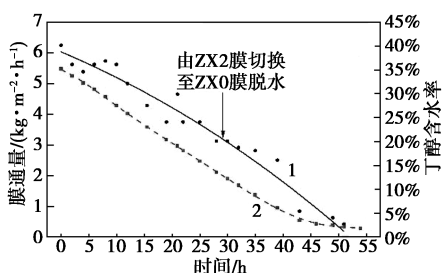
考察了 90℃、100℃、110℃、120℃ 和 130℃ 这 5 个操作温度下,ZEBREX™ ZX0 膜和 ZEBREX™ ZX2 膜的丁醇脱水性能。图 4~图 8 为不同温度下膜通量和含水率随脱水时间的变化曲线。

如图 4~图 8 所示,随着脱水的进行,丁醇含水



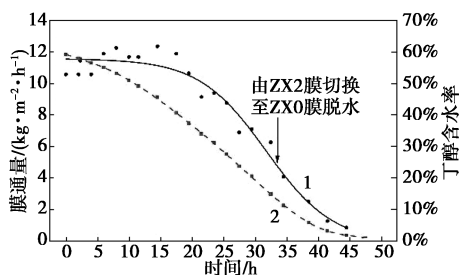
1—膜通量;2—丁醇含水率

图 4 90℃ 时丁醇含水率和膜通量随时间变化曲线



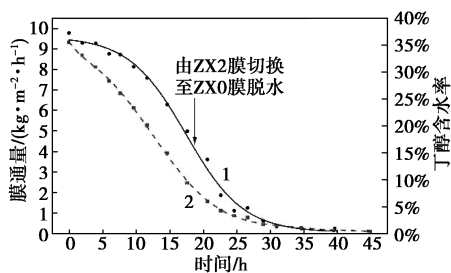
1—膜通量;2—丁醇含水率

图 5 100℃ 时丁醇含水率和膜通量随时间变化曲线

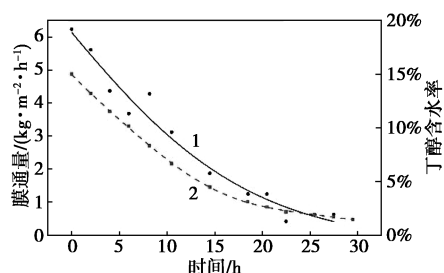


1—膜通量;2—丁醇含水率

图 6 110℃ 时丁醇含水率和膜通量随时间变化曲线



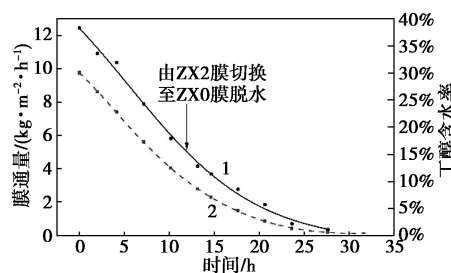
(a) 先后使用 ZX2 和 ZX0 膜脱水



(b) 使用 ZX2 膜脱水

1—膜通量;2—丁醇含水率

图 7 120℃ 时丁醇含水率和膜通量随时间变化曲线

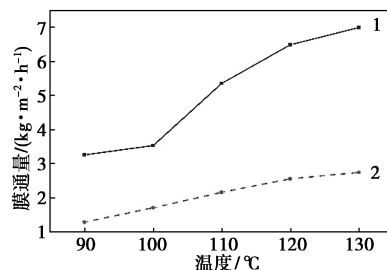


1—膜通量;2—丁醇含水率

图 8 130℃ 时丁醇含水率和膜通量随时间变化曲线

率和膜通量在逐步下降,且膜的通量与丁醇含水率呈正相关。当操作温度为 130℃、丁醇含水率约为 30%时,得到了本次中试实验的最大膜通量为 12.45 kg/(m²·h)。

图 9 为丁醇含水率为 5% 时 ZX0 膜在不同温度下的通量,以及丁醇含水率为 15% 时 ZX2 膜在不同温度下的通量,从中可以看出在 90~130℃ 范围内,膜的通量与脱水时操作温度呈正相关,考虑到膜的耐受温度以及经济性,确定沸石膜脱水的最佳操作温度为 130℃。



1—丁醇含水率为 15%;2—丁醇含水率为 5%

图 9 膜通量随温度变化曲线

此外,对各条件下丁醇脱水结束时渗余液的组分以及脱水过程中渗透水的组分进行了分析,结果如表 1 所示。

表 1 中试实验组分分析数据表

实验 编号	中试实验条件		实验结束时 V-101 渗余液组成			V-102 渗透水组成			分离因子
	温度/℃	膜管型号	甲醇/wt%	H ₂ O/wt%	正丁醇/wt%	甲醇/wt%	H ₂ O/wt%	正丁醇/wt%	$\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH})$
1	130	ZX2	—	—	—	0.19	99.58	0.23	—
		ZX0	4.00	0.24	95.76	0.44	94.86	4.70	8053
2	120	ZX2	—	—	—	0.42	98.73	0.85	—
		ZX0	4.00	0.39	95.61	0.52	94.07	5.41	4263
3	120	ZX2	3.20	1.46	95.34	1.43	97.39	1.08	5889
4	110	ZX2	—	—	—	0.42	99.38	0.19	—
		ZX0	4.01	0.81	95.18	0.24	97.39	2.37	4829
5	100	ZX2	—	—	—	0.07	99.68	0.25	—
		ZX0	4.10	1.81	94.09	0.07	99.51	0.42	12316
6	90	ZX2	—	—	—	0.16	99.39	0.44	—
		ZX0	3.03	2.05	94.91	0.11	98.74	1.16	3941

在操作温度为 130℃ 条件下,脱水结束时的渗余液含水率较低,数值为 0.24 wt%,在各操作温度下所得渗透水中正丁醇平均含量 ≤ 3 wt%,两种膜的分离因子 $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH})$ 均 $> 3\ 900$,证明 ZEBREX™ 沸石膜对水和丁醇分离效果较好。需要说明的是:沸石膜脱水所能得到的物料最低含水率受装置规模和脱水时间限制,在实际的工业化应用中,需综合投资、运行成本等各方面因素来确定脱水后的物料含水率和设计膜脱水系统,还可以与精馏等工艺进行耦合,使效益最大化。

3 结论

为验证 ZEBREX™ 沸石膜脱水技术在 BDO 装置副产丁醇回收中应用的可行性,使用沸石膜溶剂脱水中试样机进行了中试实验,在循环流量为 500 kg/h、膜管外侧压力约为 0.5 MPaG、膜管内侧压力约为 10 kPaA 的条件下,从多个方面对 ZEBREX™ ZX0 和 ZEBREX™ ZX2 两种型号沸石膜的丁醇脱水性能进行了考察,并得出以下结论:

(1)在一定范围内,随着操作温度和含水率的升高,沸石膜通量会升高,沸石膜脱水的最佳操作温度为 130℃。在 130℃ 操作温度下,在丁醇水溶液含水率约为 30% 时,得到本次中试的最大膜通量为 12.45 kg/(m²·h),膜通量较大,达到预期效果。

(2)在操作温度为 130℃ 条件下,脱水结束时丁醇水溶液的含水率较低,数值为 0.24 wt%;不同操作温度下所得渗透水中的丁醇平均含量 ≤ 3 wt%,两种膜的分离因子 $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH})$ 均 $> 3\ 900$,对水和丁醇有较好的分离效果。

综上,ZEBREX™ 沸石膜脱水技术用于 BDO 装置副产丁醇回收是可行的,可推广应用。

参考文献

- [1] 张宏博,刘焦萍,赵苏杭,等.生物可降解塑料发展现状及展望[J].现代化工,2023,43(4):9-12,17.
- [2] 王绪,崔燕军.1,4-丁二醇技术发展现状及市场应用前景分析[J].聚氨酯工业,2023,38(3):1-4.
- [3] 姚珏.1,4-丁二醇生产技术现状及发展前景分析[J].当代化工研究,2023,(13):11-13.
- [4] 王建平,文婷.一种 BDO 副产丁醇回收系统:CN202220160343.4 [P].2022-01-20.
- [5] 陆超,张薇,陶能焯.渗透汽化膜分离法制备含水 0.1% 的无水乙醇[J].石油和化工设备,2009,12(8):23-25.
- [6] Lonsdale H,Podall H.Reverse osmosis membrane research[M].New York:Plenum Press,1972.
- [7] Sourirajan S.Reverse osmosis and synthetic membranes:Theory,technology,engineering[J].National Research Council Canada,1977,15(10):629-630.
- [8] 宋明宇.有机物渗透汽化脱水用共混复合膜的制备与研究[D].杭州:浙江大学,2004.■