

# 膜法脱除 1,1-二氟乙烷气体中的水蒸气

杨建, 贺高红, 王跃, 窦红, 李保军, 刘元法

(大连理工大学精细化工国家重点实验室膜科学与技术研发中心, 辽宁大连 116012)

**摘要:**采用聚砜中空纤维膜组件脱除某制冷剂厂 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)中的水蒸气, 实验考察了 HFC-152a 和水蒸气在膜中的传质分离效果, 研究了管程压力和管程气体流速对脱水效果的影响。聚砜中空纤维膜组件在较低操作压力下, 可使 HFC-152a 气体中的含水质量分数由  $(700 \sim 900) \times 10^{-6}$  降低至  $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 。对工厂现有脱水流程进行了优化设计, 降低了能耗, 从而可以取得良好的经济效益。

**关键词:**1,1-二氟乙烷; 水蒸气; 脱水; 中空纤维膜组件

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2008)08-0076-03

## Removal of water vapor from 1,1-difluoroethane by membrane

YANG Jian, HE Gao-hong, WANG Yue, DOU Hong, LI Bao-jun, LIU Yuan-fa

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, R&D Center of Membrane Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The polysulfone hollow fiber membrane modules are used to remove water vapor from 1,1-difluoroethane(HFC-152a) gas through the experimental process in a refrigerant plant. The dehumidification results of this kind of membrane module are measured in the experiments. The effects of the pressure and velocity of feed on the dehydration properties of the membranes are also investigated. The mass fraction of water in HFC-152a feed gas can be decreased from  $(700-900) \times 10^{-6}$  to  $(200-300) \times 10^{-6}$  by the hollow fiber membranes under very low pressure. The dehumidification process of the existing plant has been optimally designed, and the excellent economic benefits could be achieved with very low energy consumption.

**Key words:** 1,1-difluoroethane; water vapor; dehumidification; hollow fiber membrane module

1,1-二氟乙烷( $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ ), 国际通用名为 HFC-152a, 可与多种材料混合作为制冷剂, 其消耗臭氧潜能值为零, 温室效应潜能值为 0.03, 是一种优良的消耗臭氧层物质替代品<sup>[1]</sup>。HFC-152a 作为制冷剂使用时, 其含水量有比较严格的限制, 质量分数一般要求小于  $10 \times 10^{-6}$ 。

在工厂实际生产中, 常采用分子筛吸收塔对 HFC-152a 进行脱水, 将其含水质量分数从  $(700 \sim 900) \times 10^{-6}$  降低至  $10 \times 10^{-6}$  以下, 由于 HFC-152a 中含水量偏高, 分子筛吸收塔负荷大, 在实际生产过程中需要频繁切换吸收塔, 并且分子筛需要在氮气气氛下升温再生, 操作成本较高<sup>[2]</sup>。

气体膜分离技术在天然气脱水和空气脱水等方面有许多成功的应用, 具有突出的技术优势。膜法脱水是利用水蒸气在膜中的渗透速率高于其他组分的原理, 将水蒸气从其他气体中分离出来, 可以显著降低混合气体中水蒸气的含量。采用膜法脱水具有

很多突出优点<sup>[3-4]</sup>, 如脱水过程连续进行、无阀门切换、系统可靠性高、易维护、能耗小等。膜法脱水在处理高含水量的混合气体时优势明显, 但如果要求将气体含水质量分数降低到  $10 \times 10^{-6}$  以下, 能量损耗也比较大。

气体膜分离技术在含氟制冷剂脱水方面鲜有报道。笔者针对国内某制冷剂厂 HFC-152a 脱水的要求, 采用气体膜分离单元和分子筛吸收塔耦合的流程达到脱水的目的。本文主要研究膜脱水单元, 进行了膜法脱除 HFC-152a 中水蒸气的现场实验以及膜脱水单元的设计和优化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

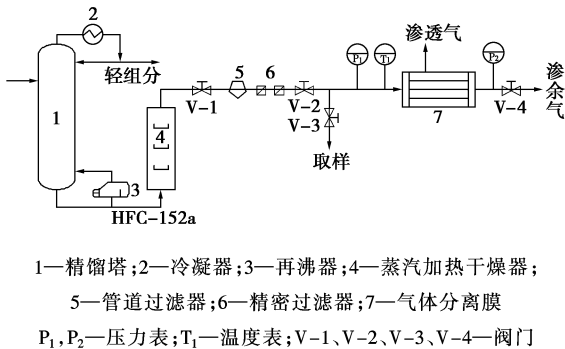
膜法脱除 HFC-152a 中的水蒸气实验装置(图 1)由预处理和气体膜分离 2 部分组成。预处理部分是原料气净化过程, 由蒸汽加热干燥器初步干燥的

收稿日期: 2008-05-04

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助(NCET-06-0272)

作者简介: 杨建(1982-), 男, 硕士生; 贺高红(1966-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为膜科学与技术, 通讯联系人, hgaohong@dlut.edu.cn。

含水蒸气的 HFC-152a 原料气,经过管道过滤器和精密过滤器,除去其中的固体杂质(粒径 > 0.01 μm)和细小水滴,保护气体分离膜不受损坏;气体膜分离单元是实验装置的核心部分,采用聚砜中空纤维脱水膜,逆流操作,原料气走中空纤维膜的管程,渗透气走中空纤维膜壳程,水蒸气较 HFC-152a 更容易透过膜,因此渗余气为 HFC-152a 干气。实验使用排水法测量气体流量。



1—精馏塔;2—冷凝器;3—再沸器;4—蒸汽加热干燥器;  
5—管道过滤器;6—精密过滤器;7—气体分离膜  
P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>—压力表;T<sub>1</sub>—温度表;V-1、V-2、V-3、V-4—阀门

图1 膜法脱除 HFC-152a 中的水蒸气  
实验装置示意图

### 1.2 气体组分测试方法

实验中混合气体中的含水量采用 KF-1 型水分分析仪(上海化工研究院仪表厂)测量,混合气体中的其他组分使用气相色谱(GC-920 上海市计算技术研究所)测量;测量结果显示原料气中 HFC-152a 的质量分数不低于 99.9%。

### 1.3 膜性能参数

$$\text{渗透通量 } J[\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm})]$$

$$J_i = Q_i / (A \cdot \Delta P_i) \quad (1)$$

分离系数  $\alpha$

$$\alpha = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{HFC-152a}}} \quad (2)$$

水蒸气的脱除率  $R$

$$R = F_p x_p / F_f x_f \quad (3)$$

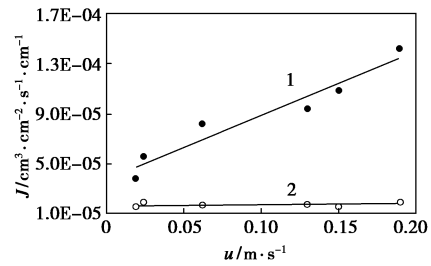
其中  $Q_i$  为  $i$  组分在标准状况下的渗透气体的体积流量( $\text{cm}^3/\text{s}$ ); $\Delta P_i$  为  $i$  组分的分压差(Pa); $A$  为膜面积( $\text{m}^2$ )。  $F_f$  和  $F_p$  分别为原料气和渗透气的质量流量,  $x_f$  和  $x_p$  分别为原料气和渗透气中水蒸气的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 操作参数对脱水效果的影响

#### 2.1.1 管程气体流速对脱水效果的影响

管程气体流速对渗透通量及分离系数的影响见图 2、图 3。



1—水蒸气;2—HFC-152a

图2 管程气体流速对渗透通量的影响

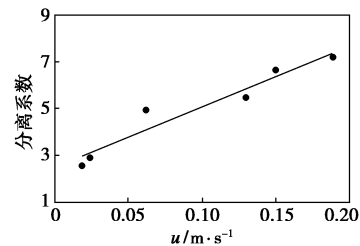
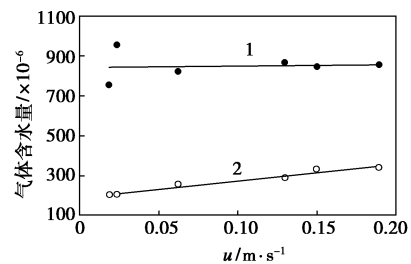


图3 管程气体流速对分离系数的影响

从图 2、图 3 可以看出,在管程压力为 0.29 MPa 的条件下,随着管程气体流速的增加,水蒸气的渗透通量会增加,而 HFC-152a 的渗透通量变化不大,分离系数逐渐增大。原因是随着管程气体流速增加,层流边界层厚度减小,组分在边界层中的有效传质系数增大。此外,湍动程度的加剧可以减少膜上游表面原料气的浓差极化程度,促进水蒸气从原料气主体到膜面的传递,使得分离系数增大。

管程气体流速对渗余气体含水量的影响见图 4。



1—原料气;2—渗余气

图4 管程气体流速对渗余气含水量的影响

从图 4 可以看到,随着原料流量的增加,渗余气体含水量增加缓慢,水的透过量增加,说明了水蒸气的传质得到了增强;可见在适当提高中空纤维管程气体流速,有利于充分利用膜分离器的处理能力,但是,鉴于渗余气体含水量随速度缓慢增加,故管程气体流速要根据渗余气体含水量的目标值来确定。

### 2.1.2 管程压力对脱水效果的影响

在不同管程压力下,水蒸气渗透通量、HFC-152a 渗透通量和分离系数的影响见图 5 至图 7。

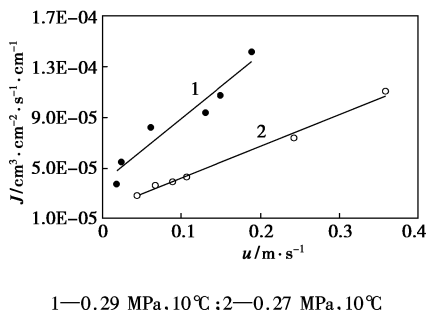


图 5 管程压力对水蒸气渗透通量的影响

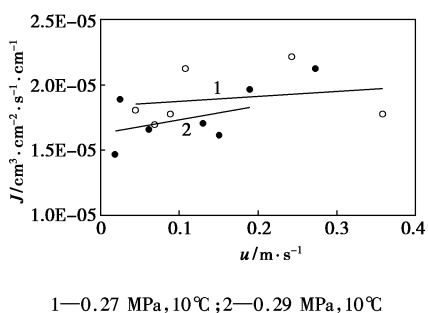


图 6 管程压力对 HFC-152a 渗透通量的影响

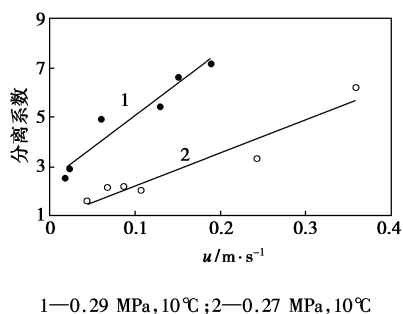
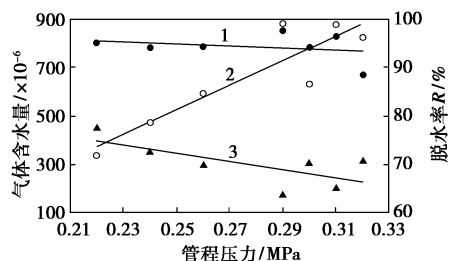


图 7 管程压力对分离系数的影响

从图 5 ~ 图 7 可以看出,在同样的流速条件下,随着管程压力的升高,水蒸气的渗透通量呈上升趋势,而 HFC-152a 的渗透速率略有下降,分离系数稍有增大。通常认为原料气压力是影响气体分离的重要因素,随原料气压力的增加,膜表面气体的浓差极化现象会加剧,从而快组分渗透通量降低,而慢组分渗透通量提高,分离系数减小。但是,从 HFC-152a 脱出水蒸气的过程中,由于可凝性气体水蒸气易凝聚,且其分子与聚合物之间存在相互作用,因此,水蒸气在膜中会出现毛细管凝聚这种非常规气体渗透行为。提高压力则水蒸气凝结趋势增强,堵塞多组

分气体 HFC-152a 的渗透通道,分离效果增加。

如图 8 所示,在管程气体流速为 0.15 m/s 条件下,随着管程压力的提高,渗余气体含水量逐渐降低,而脱水率逐渐升高,说明操作压力是影响水蒸气脱除的非常重要的因素。

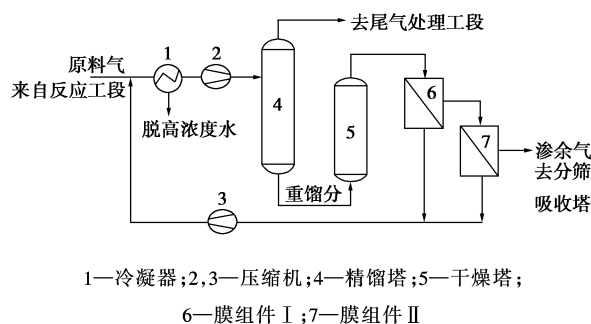


1—原料气含水量;2—脱水率;3—渗余气含水量

图 8 管程压力对渗余气含水量及脱水率的影响

### 2.2 膜法脱水流程的优化设计

工厂现有的流程是将精馏塔塔底的重馏分(HFC-152a)经过蒸汽加热干燥器进行初步干燥,然后经过分子筛吸收塔除去余下的水分。目前蒸汽加热干燥器干燥效果较差,分子筛吸收塔承担主要脱水任务,负荷较大,需要频繁再生和更换。根据上述现场实验所得到的膜的性能参数,根据工厂现有流程情况,设计了膜分离和分子筛吸收耦合的脱水流程(见图 9),根据渗余气体(分子筛吸收塔入口气体)含水量指标的不同,流程所需的膜面积和能耗由表 1 给出,分子筛吸附塔入口含水量越低,就需要越大的膜面积和能耗,故需要根据实际情况来确定选择哪种方案。采取膜分离和分子筛吸附耦合流程,可以不改动原有操作单元,只增加膜分离装置,简单易行,将分子筛吸收塔的进气含水量降低至原来的 10% ~ 20%,使分子筛再生周期延长至原来的 4.5 ~ 9.0 倍,不必频繁更换分子筛,从而增加了操作的稳定性,可以显著降低生产成本。



1—冷凝器;2,3—压缩机;4—精馏塔;5—干燥塔;6—膜组件 I;7—膜组件 II

图 9 膜法脱除水蒸气的流程示意图

(下转第 80 页)

所示。

表 1 反应产物组成

名称	简称	分子式	质量分数/%	沸点/℃
氨	AMMON	NH <sub>3</sub>	80.0	-33.5
水	WATER	H <sub>2</sub> O	0.8	100.0
乙醇胺	MEA	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	9.2	171.0
乙二胺	EDA	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	6.4	116.9
哌嗪	PIP	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	1.6	148.5
N-胺乙基哌嗪	AEP	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	1.0	222.0
2-乙基吡嗪	PYRAZ	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	1.0	152.0~153.0

由表 1 可以看出,反应产物中含有大量的未反应的氨和乙醇胺,需要分离后循环反应;而反应产物中除主产物乙二胺外,还有哌嗪、N-胺乙基哌嗪、2-乙基吡嗪等副产物生成。要得到一定纯度的产品,需要进一步分馏精制。

## 2 分离流程设计

因为从反应器出来的物料中氨的质量分数约为 80%,所以最好先通过第 1 步闪蒸分离大量的氨,氨进行循环反应,第 2 步是脱除其余氨,然后脱水,接下来逐一分离其他各组分。分离后的乙醇胺同样进

入循环反应,而除水之外的组分则直接作为产品。因此可按照如图 1 所示的工艺流程图来进行分离。

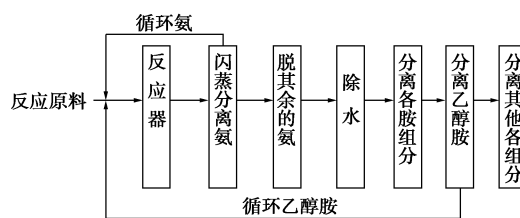


图 1 乙二胺生产工艺流程图

生产要求乙二胺的纯度(质量分数)大于 99.0%,哌嗪大于 98.5%,N-胺乙基哌嗪纯度约 98.0%,2-乙基吡嗪约 98.0%。因为后面的化合物沸点较高,最好在减压条件下进行精馏,各个分离塔的塔顶、塔釜温度不要超过 180℃。

根据要求,先要进行闪蒸分离 95% 以上的氨,然后除去剩余氨和水;由于产品要求乙二胺、哌嗪纯度高,所以最好尽量在塔顶出料;哌嗪和 2-乙基吡嗪含量较低,则可以整体切割分离后再分离,这样分离塔设备尺寸就可以合理设计,可以通过较细而高的塔来进行分离。根据各组分挥发度的不同,以及排定塔序的基本原则,设计如图 2 所示的分离模型。

(上接第 78 页)

表 1 现有流程和设计流程的对比

	分子筛吸收塔入口含水 质量分数/ $\times 10^{-6}$	能耗/kW		膜面积/ m <sup>2</sup>
		压缩机	换热设备	
原流程	900	2.42	16.02	—
设计流程 I	200	4.35	29.53	45.24
设计流程 II	100	5.73	40.68	77.74

## 3 结语

聚砜中空纤维膜组件在管程压力为 0.29 MPa 的条件下,可使原料气的含水质量分数从  $(700 \sim 900) \times 10^{-6}$  降低至  $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ , 获得了较好的脱水效果。

随着管程流速的增大,水蒸气的渗透通量有增大的趋势,管程气体流速为 0.19 m/s 时的水蒸气的渗透通量是管程气体流速为 0.02 m/s 时的 3.8 倍,而 HFC-152a 的渗透通量变化则很小,故分离系数也随速度增加而提高。提高流速可以增加水蒸气的渗透通量,但与此同时渗余气含水量也有缓慢升高,故流速的大小要根据渗余气体含水量的指标来选

择。温度为 10℃ 时,在同样的管程气体流速时,管程压力为 0.29 MPa 时的水蒸气渗透通量要高于管程压力为 0.27 MPa 时的渗透通量,而 HFC-152a 的渗透通量的大小则相反,可能是由于较高操作压力的情况有利于水蒸气的冷凝,堵塞膜孔,强化了水蒸气的传质,提高了膜的分离效果。

设计了分子筛和膜单元耦合流程,只增加膜操作单元,不改变原有装置的连接,设备简单,分子筛吸收塔入口含水质量分数可以由原来的  $900 \times 10^{-6}$  降低至  $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ , 显著降低了其负荷,避免频繁更换分子筛,增加了生产的稳定性。

(致谢:常熟中昊新材料有限公司为本研究提供了原料和相关设备,特此表示感谢!)

## 参考文献

- [1] 陈自兰,张国鑫.1,1-二氟乙烷生产中氯乙烯脱除技术研究进展[J].化工生产与技术,2005(5):3-5.
- [2] 赵素英,王良恩,郑辉东.膜法气体脱湿的工艺及应用研究进展[J].化工进展,2005,24(10):1113-1117.
- [3] 张立志,王洪大.膜在空气除湿中的应用:压力除湿与湿泵[J].制冷空调与电力机械,2002,23(3):7-10.
- [4] 时钧,袁权,高从.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.■