

文章编号: 1008-1542(2011)02-0165-04

渗透汽化膜技术回收含水异丙醇的工业研究

王 晴¹, 李玉洲¹, 魏建红¹, 张淑菊², 盖素霞¹

(1. 石药集团河北中润制药有限公司, 河北石家庄 050041; 2. 石药集团河北宏源化工有限公司, 河北石家庄 052165)

摘 要: 采用渗透汽化膜技术对头孢曲松钠生产过程中的异丙醇回收进行了实验, 并与原有的盐萃取回收工艺进行了比较。实验考察了渗透汽化膜的脱水分离性能, 并为工业设计提供基础性数据。结果表明, 含水量为 15% (质量分数, 下同) 的异丙醇经渗透汽化膜脱水后得到含水量 $\leq 1\%$ 的异丙醇, 处理量为 6 000 kg/d。该工艺具有低能耗、低污染的优势, 可完全代替盐萃取工艺。

关键词: 渗透汽化膜技术; 异丙醇; 回收; 工业研究

中图分类号: T Q051; X703 文献标志码: A

Industrial research on isopropanol recovery by pervaporation membrane technology

WANG Qing¹, LI Yuzhou¹, WEI Jianhong¹, ZHANG Shurju², GE Suxia¹

(1. Hebei Zhongrun Pharmaceutical Company Limited, Shijiazhuang Pharmaceutical Group, Shijiazhuang Hebei 050041, China; 2. Hebei Hongyuan Chemical Company Limited, Shijiazhuang Pharmaceutical Group, Shijiazhuang Hebei 052165, China)

Abstract: The pervaporation membrane technology was adopted to recover isopropanol used in the production process of ceftriaxone of CSPC, and it was compared with the original salt extraction process. The dehydration performance of the pervaporation membrane was tested to provide basic data for industrial design. The result showed with isopropanol that water content of no more than 1% could be recovered from isopropanol with water content of 15% by the pervaporation membrane technology, and the handling capacity is 6 000 kg/d. For the superiority of low energy consumption and low pollution, the pervaporation membrane process could be used to replace the salt extraction process.

Key words: pervaporation membrane technology; isopropanol; recovery; industrial research

无水异丙醇是广为应用的优良溶剂、清洗剂和化工合成中间体, 特别是在头孢曲松钠的生产过程中, 需要使用大量含水量在 1% (质量分数, 下同) 以下的异丙醇。但异丙醇与水混合后形成共沸物质, 共沸组成为 $w(\text{异丙醇}) : w(\text{水}) = 88 : 12$ 。普通蒸馏法蒸出的异丙醇中水的质量分数为 12% ~ 20%, 所以需要从异丙醇的水溶液中回收异丙醇, 其脱水深度显著影响着产品的经济效益。因此, 对于微水异丙醇体系的深度脱水研究有重要的工业意义, 目前比较常见的方法有加盐萃取精馏法和渗透汽化膜法。笔者通过对加盐萃取精馏法和渗透汽化膜法进行比较, 最终确定采用渗透汽化膜法对异丙醇进行脱水回收。

收稿日期: 2010-11-26; 修回日期: 2011-01-06; 责任编辑: 张士莹

基金项目: “十一五” 国家科技支撑项目 (2007BAT26B05)

作者简介: 王 晴 (1976), 女, 河北辛集人, 工程师, 主要从事环保治理与管理方面的工作。

1 实验部分

1.1 实验材料

有效膜面积为 0.168 m^2 的 7 芯渗透汽化改性复膜; 水质量分数为 25.26% 的异丙醇/水混合物, 河北中润制药有限公司提供; GC-8A 气相色谱仪, 日本岛津公司提供; Mettler AE200 电子天平, 德国塞多利斯天平公司提供。

1.2 渗透汽化膜法与加盐萃取精馏法的对比

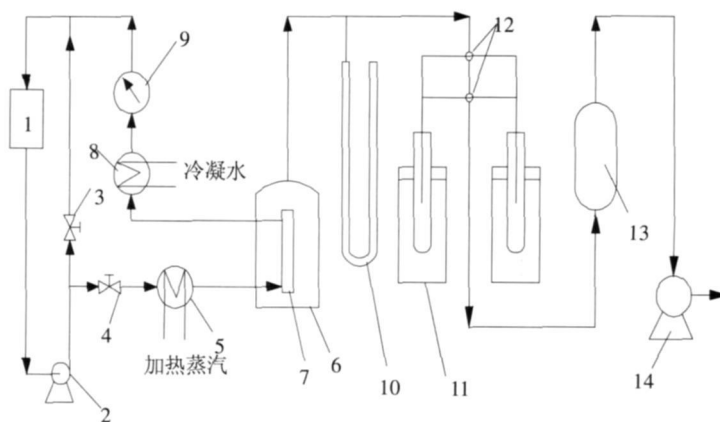
加盐萃取精馏是采用盐溶液而非纯溶剂作为萃取剂的方法, 目前尚未见有工业化的报道。加盐反应萃取精馏法具有易于得到较高纯度的醇溶液、溶剂比低的优点。但其缺点也很明显: 萃取剂回收率偏低, 能耗大, 另外若不对盐进行回收会带来环境污染。渗透汽化膜法本质上是通过进料中各组分在膜中的溶解和扩散速率的不同来实现组分的分离方法。因此, 膜的组成和物理化学结构对渗透汽化过程有决定性的影响。本实验从能耗、物耗将 2 种方法进行对比。

1.3 改性复膜对微水异丙醇的渗透汽化脱水

实验装置包括 3 个系统: 料液系统、加热系统和真空冷凝系统, 实验装置流程图如图 1 所示。

按照图 1 所示装膜组

件, 使各组件接触平整, 密封良好。用量筒量取 11 L 原料液加入料液罐中, 开料液泵, 循环料液, 调整料液流量到 880 L/h 。开加热系统, 使温度升至 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右并用调压器控制温度。之后开真空泵, 开始计时, 隔一定时间间隔取料液和渗透液样品, 用色谱分析样品质量分数。到料液中水质量分数降至 1% 以下时结束实验。先关真空泵, 再关料液泵及加热器。原料液经加热器加热到工作温度后送入膜



1—料液罐; 2—料液泵; 3—回流阀门; 4—主路阀门; 5—加热器; 6—真空罩; 7—膜组件; 8—冷凝器; 9—浮子流量计; 10—水银真空计; 11—冷阱; 12—取样器; 13—缓冲罐; 14—真空泵

图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental device

器与膜接触, 在膜的下游侧用抽真空的方法维持一定的真空度。渗透物组分在跨膜蒸汽分压差(即化学位梯度)的作用下透过膜, 并在膜的下游侧汽化, 被冷凝成液体而回收。不能透过膜的截留物流出膜器, 即为无水产品。

2 结果与讨论

2.1 渗透汽化膜法与加盐萃取精馏法的对比结果

表 1 和表 2 分别展示了加盐萃取精馏法和渗透汽化膜法具体的能耗与物耗。

表 1 加盐萃取精馏法能耗、物耗预算统计表

Tab. 1 Energy and material consumption budget tables of extractive distillation with salt

项 目	用量	单价	用时/h	日总价/元
蒸汽	1 t	140.35 元/t	24	3 368.40
电(回流泵)	7 kW·h	0.53 元/(kW·h)	24	89.04
电(真空泵)	22 kW·h	0.53 元/(kW·h)	24	279.84
冷却水	35 t	1.20 元/t	24	1 008.00
耗材费(萃取剂选用乙二醇, 损失率按处理量的 1% 计算)				432.00

从表 1 中可以看出, 加盐萃取精馏工艺能耗为 4 7454.28 元/d, 耗材费(乙二醇)为 432 元/d, 新上设备投资 96 万元。该工艺无固体杂质, 溶液 pH 值呈中性, 所脱出的水分能达到工艺的要求。但其蒸汽压力要求 ≥ 0.8 MPa, 能耗偏高。此外, 需要母液分离塔及异丙醇粗蒸塔, 对萃取剂乙二醇的需求量较大, 致使产品引入了第 3 组分。从环保角度出发, 需要处理萃取剂并有大量残渣产生, 对环境造成二次污染。

表 2 渗透汽化膜法能耗、物耗预算统计表

Tab. 2 Energy and material consumption budget tables of pervaporation membrane technology

项目	用量	单价	用时/h	日总价/元
蒸汽	0.35 t	140.35 元/t	15	736.84
电	38 kW·h	0.53 元/(kW·h)	15	302.10
冷盐水	19 t	1.5 元/t	15	427.50
换膜费				1 066.67

从表 2 可知, 渗透汽化膜工艺日能耗为 1 466.44 元, 日耗材费(换膜费)为 1 066.67 元, 渗透汽化膜装置(8 组)需投资 175 万元。该工艺无固体杂质, 溶液 pH 值呈中性; 需要母液分离塔及异丙醇粗蒸塔, 可使用原有设备; 易脱除水, 分离度高, 产品消耗相对较低; 膜寿命一般大于 1 年; 仅有少量物料汽化, 所需变相潜热少; 透过液可以回收处理, 循环利用, 整个流程中产生很少的蒸馏残液; 产品质量稳定, 不引入第 3 组分, 产品不会产生污染; 物耗低, 资源利用率高。

通过以上分析可知, 分离高浓度异丙醇时, 渗透汽化膜法优于加盐萃取精馏法脱水法, 故采用渗透汽化膜脱水回收异丙醇的方案。使用渗透汽化膜技术分离出高浓度异丙醇, 考察膜的脱水分离性能, 可以为工业设计提供基础性数据。

2.2 改性复膜对微水异丙醇的渗透汽化脱水

由异丙醇渗透汽化膜对石药集团河北中润制药有限公司提供的异丙醇原料进行脱水实验。图 2 为料液质量分数随时间的变化曲线。

从图 2 中可以看出, 随着处理时间的进行, 水被逐渐脱除, 料液质量分数逐步递增。图 3 为料液中水的质量分数随时间的变化曲线。从图 3 中可以得出, 在 1 610 min 后, 料液中水的质量分数降到 1% 以下。

图 4 为异丙醇渗透汽化膜水通量随时间变化情况。从图 4 可知, 随着时间的增加, 水通量下降。在起始阶段, 由于

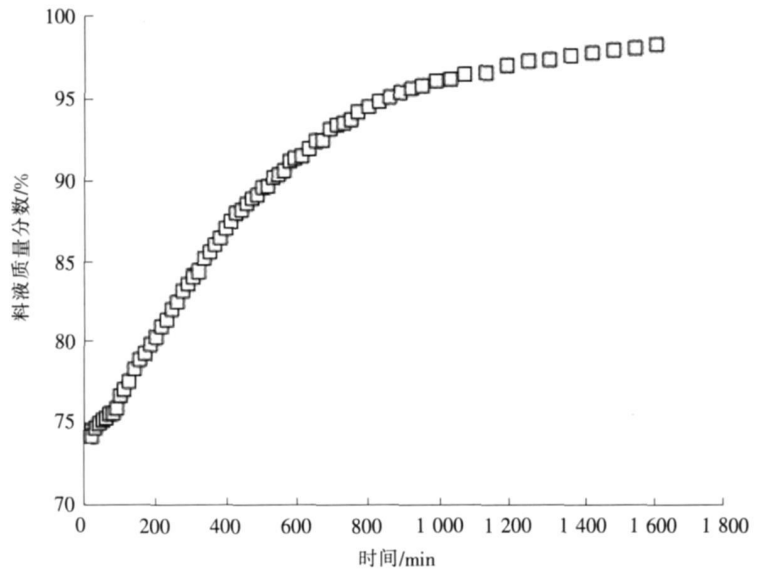


图 2 料液质量分数随时间的变化

Fig. 2 Changes of feed concentration with time

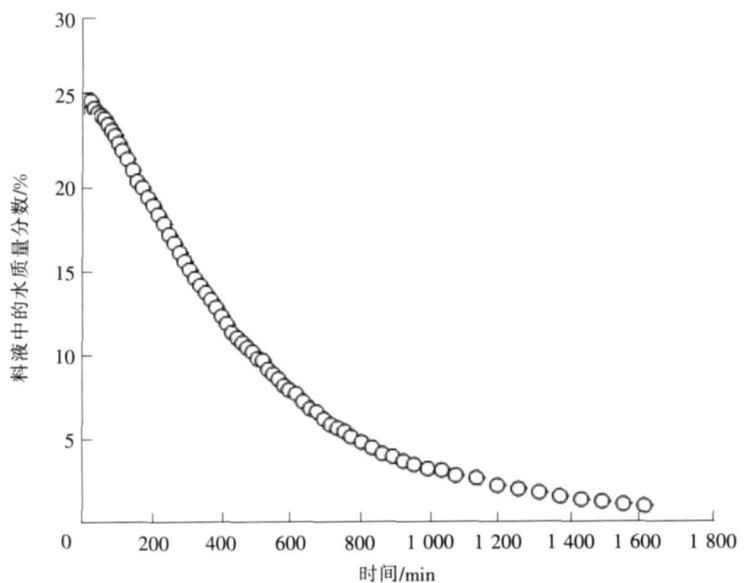


图 3 料液中水质量分数随时间的变化

Fig. 3 Changes of water content with time in feed

料液中水的质量分数较高,水通量亦较大。随着料液中的水分逐步被脱除,料液中水的质量分数逐步降低,水通量也随之下降。综合分析图2—图4,可以看出异丙醇水的质量分数对渗透汽化膜的表现影响较大。

图5为异丙醇渗透汽化膜水通量随料液质量分数的变化情况图。由图5可以看出,随着料液质量分数的增加,水通量逐渐降低。这是因为,随着时间的进行,料液中的水分不断被移出,水质量分数逐渐减小,从而导致水通量下降明显。这表明该型号的渗透汽化膜对异丙醇/水体系的脱水性能稳定,分离性能优异。

图6为异丙醇通量随料液质量分数的变化情况。从图6可以得知,针对异丙醇/水体系,异丙醇通量随料液质量分数的升高而降低,但降低幅度大大小于水通量的降幅,表明随着水质量分数的减少,醇与水间的缔和作用弱化,说明该牌号的膜对于异丙醇中少量水分的脱除有着优异的性能,而且随料液质量分数的变化,膜的分离性能相对稳定。图6中起始阶段异丙醇通量的波动,可能是由于开停车所引起的系统不稳定造成的。

从以上实验结果可以看出,异丙醇渗透汽化膜对异丙醇中水分的脱除表现出很优异的性能,且膜的脱水性能稳定。对膜的要求如下:保证在正常工况条件下膜的使用寿命大于1年,透过异丙醇的量应小于水相总体积的20%。

3 结语

通过以上分析对比可知,渗透汽化膜技术分离异丙醇/水体系,可以有效地将水的质量分数降低到1%以下,pH值呈中性,并且不用带入第3组分,同时能源也有大幅下降。膜渗透通量随异丙醇质量分数的升高而降低。

本实验将渗透汽化膜技术用于制药行业的循环溶剂(溶媒)脱水及回收再利用,具有明显的技术和经济优势。其特点为高效,低能耗,不引入其他试剂,产品和环境不受到污染,结构紧凑,占地面积小。

参考文献:

- [1] 孙国研,吴亚征,裴芳. 渗透汽化膜技术与精馏塔在回收含水异丙醇方面的效果比较[A]. 第5届沈阳科学学术年会论文集[C]. 沈阳: [s. n.], 2008.
- [2] 谢英花,曹德英. 己酮可碱渗透泵控释片的研制[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(2): 142-146.
- [3] 李再兴,黄云龙,杨景亮,等. PSfA 凝胶剂预处理阿维菌素废水试验研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2008, 29(4): 332-335.

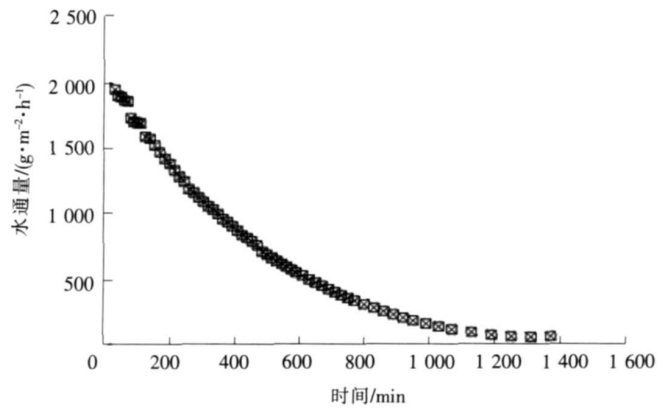


图4 水通量随时间的变化

Fig. 4 Changes of flux of water with time

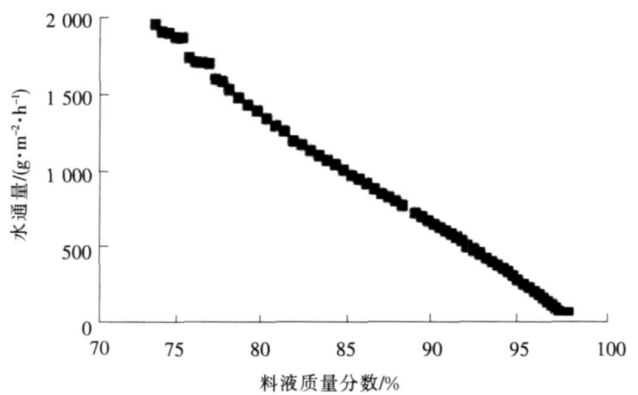


图5 水通量随料液质量分数的变化

Fig. 5 Changes of flux with feed concentration

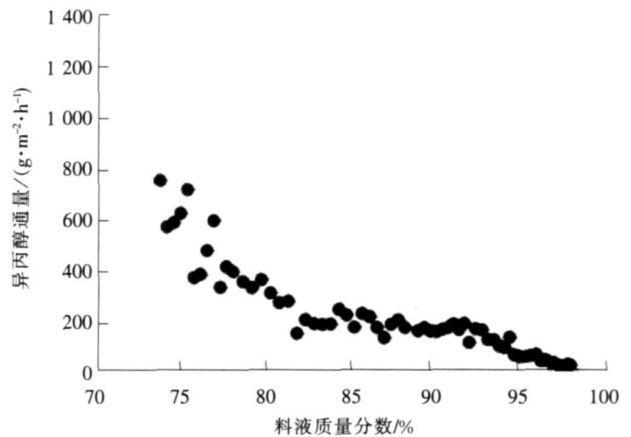


图6 异丙醇通量随料液质量分数的变化

Fig. 6 Changes of flux of isopropanol with feed concentration