

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004567.0

B01D 61/00 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

B01D 5/00 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月22日

[11] 公开号 CN 1750867A

[22] 申请日 2004.2.20

[21] 申请号 200480004567.0

[30] 优先权

[32] 2003.2.21 [33] JP [31] 044711/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001966 2004.2.20

[87] 国际公布 WO2004/073841 日 2004.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.18

[71] 申请人 株式会社物产纳米技术研究所

地址 日本东京都

[72] 发明人 池田史郎

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

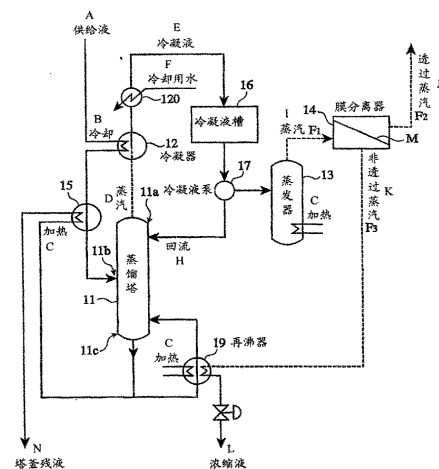
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

水溶性有机物的浓缩方法

[57] 摘要

本发明提供一种水溶性有机物的浓缩方法，该方法是，通过蒸馏塔 11 蒸馏水溶性有机物和水的混合物，通过膜分离器 14 将从蒸馏塔 11 的塔顶 11a 导出的馏分分离为透过蒸汽 F₂ 和非透过蒸汽 F₃ 的水溶性有机物浓缩方法，一次冷凝馏分作为冷凝液，通过在蒸发器 13 内加热冷凝液得到比蒸馏塔 11 的操作压力更高压力的蒸汽 F₁，将蒸汽 F₁ 导入膜分离器 14，从混合物中分离出水。



1 一种方法，该方法是通过蒸馏塔蒸馏水溶性有机物和水的混合物，将从上述蒸馏塔的塔顶或浓缩段导出的馏分导入膜分离器，通过上述膜分离器
5 将水从上述混合物中分离的上述水溶性有机物的浓缩方法，其特征在于，将上述馏分导入设置在上述蒸馏塔和上述分离器之间的蒸发器，通过上述蒸发器内加热上述馏分，生成比上述蒸馏塔的操作压力更高压力的蒸汽，将上述高压力的蒸汽导入上述膜分离器。

2.按照权利要求1所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其特征在于，透
10 过上述膜分离器的蒸汽和未透过的蒸汽的至少一种作为上述蒸馏塔的加热源和/或气提蒸汽。

3.按照权利要求1或2所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其特征在于，将从上述蒸馏塔的塔顶导出的馏分冷凝得到的冷凝液的10~90%回流至上述蒸馏塔，其余部分导入上述蒸发器。

4.按照权利要求1~3中任意一项所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其
15 特征在于，通过上述非透过蒸汽的冷凝热加热上述蒸馏塔的再沸器。

5.按照权利要求1~4中任意一项所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其特征
在于，上述蒸馏塔的操作压力是10~150kPa。

6.按照权利要求1~5中任意一项所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其
20 特征在于，上述膜分离器的分离膜包含无机物。

7.按照权利要求6所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其特征在于，上述
无机物是沸石。

8.按照权利要求1~7中任意一项所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其
特征在于，上述水溶性有机物是醇类。

9.按照权利要求8所记载的水溶性有机物的浓缩方法，其特征在于，上
25 述水溶性有机物是乙醇或异丙醇。

水溶性有机物的浓缩方法

5 技术领域

本发明涉及水溶性有机物的浓缩方法，特别是涉及组合蒸馏和膜分离来浓缩对于水的相对挥发度接近 1.0 的水溶性有机物的水溶液的方法。

背景技术

10 作为浓缩水溶性有机物的水溶液的方法，可以使用组合蒸馏和膜分离的方法、即组合蒸馏塔和渗透汽化膜（渗透汽化膜（pervaporation membranes 膜），以下记作 PV 膜）或蒸汽渗透膜（蒸汽渗透膜（vapor permeation 膜），以下记作 VP 膜）的浓缩方法。使用这些膜的浓缩方法可以称为渗透汽化法（渗透汽化法（pervaporation 法），以下记作 PV 法）或蒸汽渗透法（蒸汽渗透法（vapor permeation 法），以下记作 VP 法）。PV 法将对应于供给液的组成和温度而生成的水的蒸汽压与透过膜的蒸汽的压力之差作为推进力，VP 15 法将供给蒸汽中水的分压与透过膜的蒸汽的压力之差作为推进力，从而使水透过分离膜。因此，任何方法通常都要通过将分离膜的透过侧减压的方法进行。

20 图 5 示出了组合蒸馏塔和膜分离器的水溶性有机物的浓缩装置。该浓缩装置具有蒸馏塔 21、和为分离从蒸馏塔 21 中馏出的水和水溶性有机物的混合物中的水用的膜分离器 24、和将透过膜分离器 24 的分离膜的透过蒸汽进行冷却用的冷凝器 22、和将膜分离器 24 的透过侧减压用的真空泵 P。位于蒸馏塔 21 的塔底液体通过再沸器 29 加热。例如，通过该装置分离乙醇水溶 25 液时，如果将乙醇水溶液供给到蒸馏塔 21，乙醇含量高的蒸汽从蒸馏塔 21 的塔顶馏出。馏出的蒸汽输送至膜分离器 24，混合物中的水选择性地透过分离膜，从出口得到浓缩了的乙醇。透过分离膜的液体通过冷凝器 22 凝缩，回流至蒸馏塔 21。

特开昭 63-258602 公开了将挥发性化合物供给至蒸发器，将从上述蒸发器上部流出的混合蒸汽供给至气体分离膜的一侧，上述气体分离膜的另一侧 30 保持减压，从而将上述挥发性混合物分离为膜透过级分和膜不透过级分。在

该方法中的蒸发器也可以设置为带塔盘的蒸发器也就是蒸馏塔，从蒸发器上部流出的混合蒸汽也可以通过过热器升温。另外，作为挥发性混合物可以通过供给水溶性有机物的水溶液，将水溶性有机物水溶液用该方法浓缩。在吐中示出了具有蒸馏塔 21 和过热器 28 的浓缩装置的示意流程图。图 6 所示的
5 分离装置，除了在蒸馏塔 21 和膜分离器 24 之间具有过热器 28 以及阀门之外，和图 5 所示的装置基本相同，因此下面只说明不同点。从蒸馏塔 21 的塔顶馏出的蒸汽通过过热器 28 加热到期望的温度，供给至膜分离器 24。透过膜分离器 24 的透过蒸汽从透过侧的出口导出。

采用该方法时，供给膜分离器 24 的蒸汽的温度可以通过过热器 28 升高，
10 但压力却不能通过过热器 28 升高，因此，供给膜分离器 24 的蒸汽的压力不能变得比蒸馏塔 21 的操作压力更高。因此，为增大水透过膜分离器 24 的膜的推进力，需要增大供给至膜分离器 24 的蒸汽的压力，必须通过调节供给再沸器 29 的热源提高蒸馏塔 21 底部的温度来升高操作压力。如果升高蒸馏塔 21 的操作压力，则 (a) 要求蒸馏塔 21 具有耐压性，因此会增加建设成本，(b) 为蒸发塔底的高沸点成分，要求更高温度的热源，蒸馏的能源成分
15 变高，(c) 由于水溶性有机物对于水的相对挥发度更加接近 1.0，因此存在蒸馏分离的效率降低的问题。

发明的目的

20 因此，本发明的目的是提供在通过蒸馏和膜分离的水溶性有机物的浓缩方法中，可以不提高蒸馏塔的操作压力而增大膜分离器的推进力，由此提高分离膜的蒸汽透过速度，并且抑制能量消费的方法。

发明内容

25 鉴于上述目的，进行了深入研究，其结果，本发明人发现，在利用蒸馏塔和膜分离器浓缩水溶性有机物的方法中，一旦将从蒸馏塔塔顶或浓缩段馏出的馏份冷凝，则将冷凝液导入到蒸发器，在和蒸馏塔的塔底液大致同样的温度下蒸发时，因为馏份为轻质，因此蒸发的蒸汽的压力变得比蒸馏塔的操作压力高，将该蒸汽供给至膜分离器时，蒸汽透过膜分离器的分离膜的速度
30 增大，从而想出本发明。

即，本发明的水溶性有机物的浓缩方法，其特征是，通过蒸馏塔蒸馏水

溶性有机物和水的混合物，将从蒸馏塔的塔顶或浓缩段导出的馏份导入到膜分离器，通过膜分离器从混合物中将水分离出来，由此浓缩水溶性有机物，冷凝上述馏分作为冷凝液，通过在蒸发器内加热该冷凝液得到具有比蒸馏塔的操作压力更高的压力的蒸汽，再将得到的蒸汽导入膜分离器。

- 5 再有，将蒸发从塔顶或浓缩段导出的馏份的温度作成比蒸馏塔的塔底温度高的温度，优选将透过膜分离器的分离膜的透过蒸汽和不能透过的非透过蒸汽中至少一种作为蒸馏塔的加热源和/或气提用蒸汽。优选从将蒸馏塔的塔顶或浓缩段导出的馏份冷凝得到的液体的 10~90%质量%回流至蒸馏塔，对剩余部分进行加热和加压。优选通过从蒸馏塔的塔顶或浓缩部分馏出的馏份的冷凝热加热蒸馏塔的供给液。

蒸馏塔的操作压力优选定为 50~150kPa。膜分离器的分离膜优选含有无机物的，更加优选含有沸石的。

作为水溶性有机物没有特别的限定，但优选醇，更加优选是乙醇或 i-丙醇。

15

附图的简单说明

图 1 是示出本发明的水溶性有机物的浓缩方法的一个例子的示意流程图；

图 2 是示出膜分离器的一个例子的断面图；

20

图 3 是示出膜分离器的管状分离膜元件以及外管的扩大断面图；

图 4 是示出本发明的水溶性有机物的浓缩方法的其他例子的示意流程图；

图 5 是示出以往的水溶性有机物的浓缩装置的一个例子的示意流程图；

图 6 是示出以往的水溶性有机物的浓缩装置的其他例子的示意流程图；

25

实施发明的最佳方案

- 30 使用图 1 所示的装置作为一个例子，说明通过本发明的方法浓缩 10 质量%的乙醇水溶液的方法，但本发明并不限于此。另外，在图 1 以及图 4 中，连结构成浓缩装置的各部件之间的路线中，用实线表示的路线表示液体的流道，用虚线表示的路线表示蒸汽的流道。

图 1 所示的浓缩装置具有，蒸馏塔 11、和冷凝从蒸馏塔 11 的塔顶 11a

导出的蒸汽的冷凝器 12、和蒸发从冷凝器 12 输送的冷凝液的蒸发器 13 和分离来自蒸发器 13 的蒸汽用的膜分离器 14。

蒸馏塔 11 只要是塔盘式、填充塔式等适合蒸馏操作的就可以，没有特别的限定。蒸馏塔 11 的中段有供给乙醇水溶液用的供给部 11b。塔底 11c 的液体的一部分通过再沸器 19 被加热变为蒸汽，与经塔内流下的液体边进行热交换和物质交换边经塔内上升。因此，在塔底 11c，蒸汽的成分几乎都是水，但接近塔顶 11a 的附近蒸汽中的乙醇浓度增大。从塔顶 11a 馏出的蒸汽输送至冷凝器 12。蒸汽也可以从蒸馏塔的浓缩段导出。

从塔底 11c 导出的液体的剩余部分作为供给液加热器 15 的热源被利用后，作为塔釜残液导出。蒸馏塔 11 的操作压力优选定为 50~150kPa。操作压力如果超过 150kPa 会产生 (a) 蒸馏塔 11 的建设成本变高；(b) 由于产生了必须提高塔底 11c 的温度，因此能量成本变高；(c) 乙醇对于水的相对挥发度接近 1.0 等问题。另外，操作压力比 50kPa 小时，从塔顶 11a 馏出的蒸汽的冷凝温度降低，与冷却水的温度差变小，冷凝器 12 的传热面积增大。再沸器 19 除通过由膜分离器分离的非透过蒸汽 F_3 的冷凝热之外，可以通过从外部供给的蒸汽的冷凝热加热蒸馏塔 11 的塔底液。

冷凝器 12 冷却从塔顶 11a 馏出的蒸汽作为冷凝液。冷凝液储存在冷凝液槽 16。储存的冷凝液的一部分通过冷凝液泵 17 回流至塔顶 11a，剩余部分输送至蒸发器 13。冷凝器 12 的冷凝热可以利用于加热供给蒸馏塔 11 的供给液。通过供给液的加热而没有完全冷凝的蒸汽成分在辅助冷凝 120 通过冷却水冷凝。优选通过冷凝器 12 的冷凝热以及供给液加热器 15，将供给液预热至接近沸点。

蒸发器 13 通过蒸汽加热由冷凝液泵 17 输送的冷凝液作为蒸汽 F_1 ，输送至膜分离器 14 的入口。在膜分离器 14 中，由于含有乙醇和水的蒸汽 F_1 中的水选择性地透过分离膜 M，因此透过蒸汽 F_2 中水的比例高（如乙醇 2%），非透过蒸汽 F_3 中乙醇的比例高（如 99.5%）。供给蒸汽 F_1 以及非透过蒸汽 F_3 变为加压状态来控制由于非透过蒸汽 F_3 的冷凝而产生的液体的流动。通过将高压的蒸汽 F_1 供给至膜分离器 14，供给蒸汽中的水的分压变大，透过蒸汽 F_2 的透过速度变大。蒸发器 13 内的蒸发温度变得比蒸馏塔 11 的塔底 11c 的温度高 5~10℃来控制蒸发器 13 内的压力。由此将非透过蒸汽 F_3 利用于再沸器 19 的加热成为可能。

作为膜分离器 14，优选具有将分离膜成膜成形在含有多孔物质的管状支持体上的管状分离膜元件的管壳式组件。图 2 示出可以使用于本发明的浓缩方法的膜分离器 14 的一个例子。该膜分离 14 具有筒状壳 41、和固定在壳 41 两端的支持板 42a、42b、和通过支持板 42a、42b 支持并在壳 41 的长方
5 向延伸的多个外管 43、和在外管 43 内沿长方向设置的管状分离膜元件 44、和覆盖支持板 42a、42b 地安装在壳 41 上的端盖 45a、45b。蒸汽 F_1 的入口从端盖 45a 突出，非透过蒸汽 F_3 的出口 47 从壳 41 向外突出。蒸汽出口 47 设置在接近支持板 42b 的位置。在端盖 45b 上设置的了膜透过蒸汽 F_2 的出口 48。另外，端盖 45a、45b 的法兰 45a'、45b' 气密地接合在支持板 42a、42b
10 上。

各支持板 42a、42b 具有多个开口部 421a、421b，各个开口部 421a 和开口部 421b 分别按照对置于壳 41 的长方向上正确定位。外管 43 的前端部 431 固定在各开口部 421a 上，与之相对的开口部分 421b 接合同一外管 43 的后端部 432，由此，各个外管 43 通过支持板 42a、42 b 支持，在各个外管 43
15 上，靠近支持板 42b 的位置形成蒸汽通过口 433。

图 3 示出支持板 42a、42 b 所支持的外管 43 以及管状分离膜元件 44 的详细结构。管状分离膜元件 44 的前端（端盖 45a 侧）为密封端 441，后端（端盖 45b 侧）为开放端 442。密封端 441 通过密封部件 49 密封。开放端 442 接合于支持部件 410，支持部件 410 螺合于外管 43 的后端部 432。另外，外
20 管 43 具有在靠近支持板 42a 的位置，从里面突出的多个销钉部分 434，销钉部分 434 的前端通过连接在密封部件料 49 上来支持管状分离膜元件 44。

如图 2 以及图 3 所示，从蒸汽入口 46 向壳 41 供给蒸汽 F_1 ，透过蒸汽 F_2 透过管状 分离膜元件 44，从膜透过蒸气出口 48 流出。没有透过管状分离膜元件 44 的剩余蒸汽 F_3 （非透过蒸汽）通过外管 43 和管状分离膜元件 44
25 的间隙，从通透口 433 流出。接着，非透过蒸汽 F_3 通过外管 43 的外侧，从蒸汽出口 47 流出。

通过蒸发器 13 在比蒸馏塔 11 的塔底 11c 的温度高 5~10℃ 的温度下蒸发冷凝液，将比蒸馏塔 11 的操作压力更高压力的蒸汽 F_1 供给至膜分离器 14，由于透过分离膜 M（管状分离膜元件 44）的推进力增大，透过蒸汽 F_2 的透
30 过速度增大。另外，可以通过未透过膜分离器 14 的分离膜 M 的非透过蒸汽 F_3 加热蒸馏塔 11 的再沸器 19。由于透过分离膜 M 的推进力明显增大，也可

以在透过蒸汽 F_2 一侧设置冷凝器和/或真空泵将透过蒸汽一侧减压。透过蒸汽 F_2 的乙醇浓度为 0.5~5 质量%，非透过蒸汽 F_3 为 99~99.7%。非透过蒸汽 F_3 冷凝作为浓缩液，将该冷凝热作为再沸器 19 的加热源使用。边控制浓缩液流边取出以使蒸汽 F_1 和非透过蒸汽 F_3 为加压状态。

5 图 4 所示的浓缩装置，除将透过蒸汽 F_2 作为蒸馏塔 11 的气提用蒸汽以外，与图 1 所示的装置基本相同，因此以下只说明不同点。而且优选蒸馏塔 11 的操作压力大约是大气压（100kPa）左右。在膜分离器 14 的蒸汽入口的蒸汽 F_1 的压力为 500kPa，蒸汽 F_1 中乙醇摩尔比例为 0.6 时，透过蒸汽 F_2 的出口的压力为 150kPa。透过蒸汽 F_2 的成分基本上是水，乙醇含量很少，因此，可以将透过蒸汽 F_2 作为蒸馏塔 11 的气提用蒸汽。

使蒸馏塔 11 的操作压力成为大气压或大气压以下时，可以将透过蒸汽 F_2 的压力设定为比大气压低，作为蒸馏塔 11 的气提蒸汽。另外，如果不将透过蒸汽 F_2 作为气提蒸汽，作为再沸器的加热源也可以。

15 膜分离器 14 具有的分膜 M 没有特别的限制，可以包含高分子量聚乙烯醇（PVA）、聚酰亚胺等，但优选含有沸石、氧化锆等无机物的。特别优选含有沸石的。特别优选使用例如在含有多孔质氧化铝的管状支持体上形成沸石薄膜的。作为沸石没有特别的限定，可以使用通过从 ZSM-5 型、A 型、Y 型等中浓缩的水溶性有机物适当选择。

20 通过本发明的浓缩方法浓缩的水溶性有机物可以是乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、二噁烷等没有特别的限制，优选醇类，更加优选乙醇或异丙醇。另外，优选水溶性有机物/水混合物是水溶液的，但不限于于此。

本发明通过以下的实施例进行更为详细地说明，但本发明并不限于这些。

25 实施例 1

使用图 1 所示的浓缩装置，浓缩 10 质量%的乙醇水溶液。将乙醇水溶液预热至 90℃，在 100kg/h 下供给蒸馏塔 11。在供给液的预热中，利用从塔顶 11a 导出的蒸汽的冷凝热以及从塔底液回收的热量的一部分。乙醇含量 80 质量%的蒸汽从塔顶 11a 馏出，该蒸汽通过冷凝器 12 冷凝，将得到的冷凝液以 12.4kg/h 输送至蒸发器 13，剩余部分回流至蒸馏塔 11 的塔顶 11a。塔底液含有乙醇的比例为 100ppm。

使蒸发器 13 内成为 300kPa，通过蒸发器 13 将乙醇含量 80 质量%的蒸汽以 12.4kg/h 蒸发，供给膜分离器 14。膜分离器 14 的分离膜 M 是将 A 型沸石成膜在含有多孔质氧化铝的管状支持体上。乙醇 0.25 质量%的透过蒸汽 F₂ 透过分离膜 M，乙醇含量 99.5 质量%的蒸汽作为非透过蒸汽 F₃ 流出。蒸馏塔 11 的塔底 11c 的温度为 101℃，蒸发器 13 的蒸发温度为 108℃。

非透过蒸汽 F₃ 冷凝，将冷凝热中的 2000kcal/h 作为再沸器的加热源利用。通过非透过蒸汽 F₃ 的冷凝热加热再沸器 19 之外，用 7000kcal/h 对塔底液进行蒸汽加热。蒸发器 13 通过蒸汽以 4000kcal/h 进行加热。

10 工业实用性

如上详述可知，通过将蒸馏塔的塔顶或浓缩段导出的蒸汽冷凝得到的冷凝液进行蒸发，得到的蒸汽供给至膜分离器的本发明的水溶性有机物的浓缩方法，供给膜分离器的蒸汽的压力提高，透过分离膜的推进力变大，透过蒸汽的膜透过速度增大。由此，可以高效地浓缩水溶性有机物的水溶液，另外，不需要提高蒸馏塔的操作压力，而能将透过蒸汽作为蒸馏塔的塔底液的热源使用，因此抑制了能源消耗。

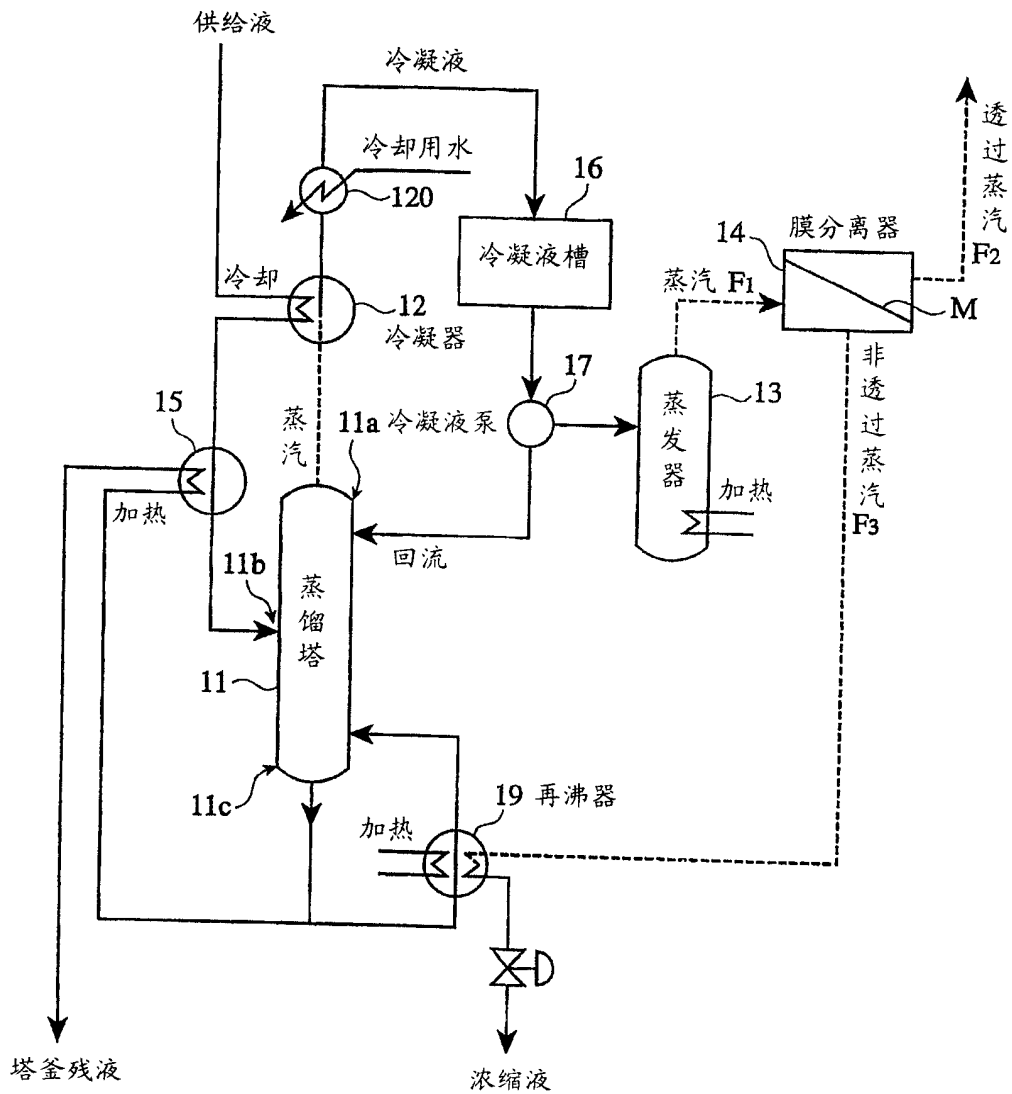


图 1

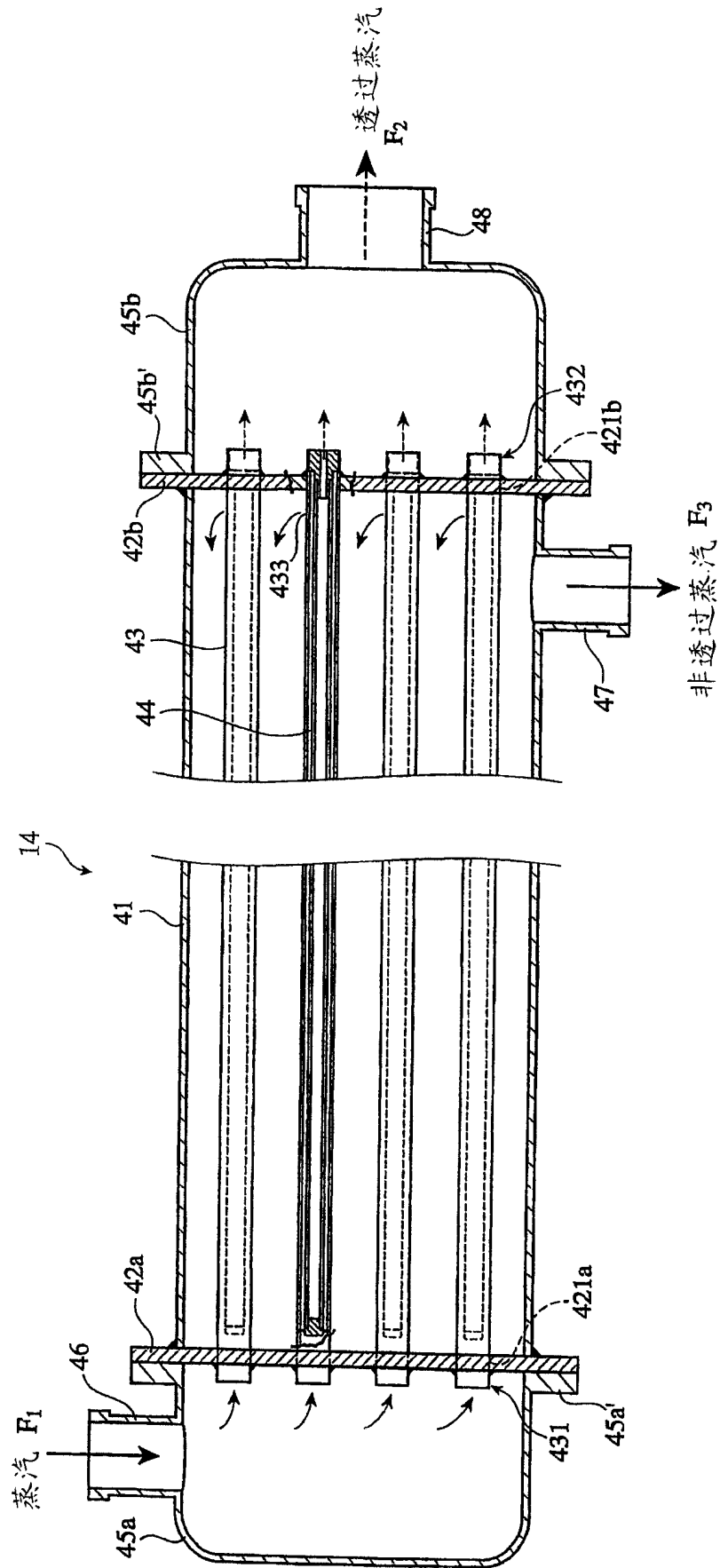


图 2

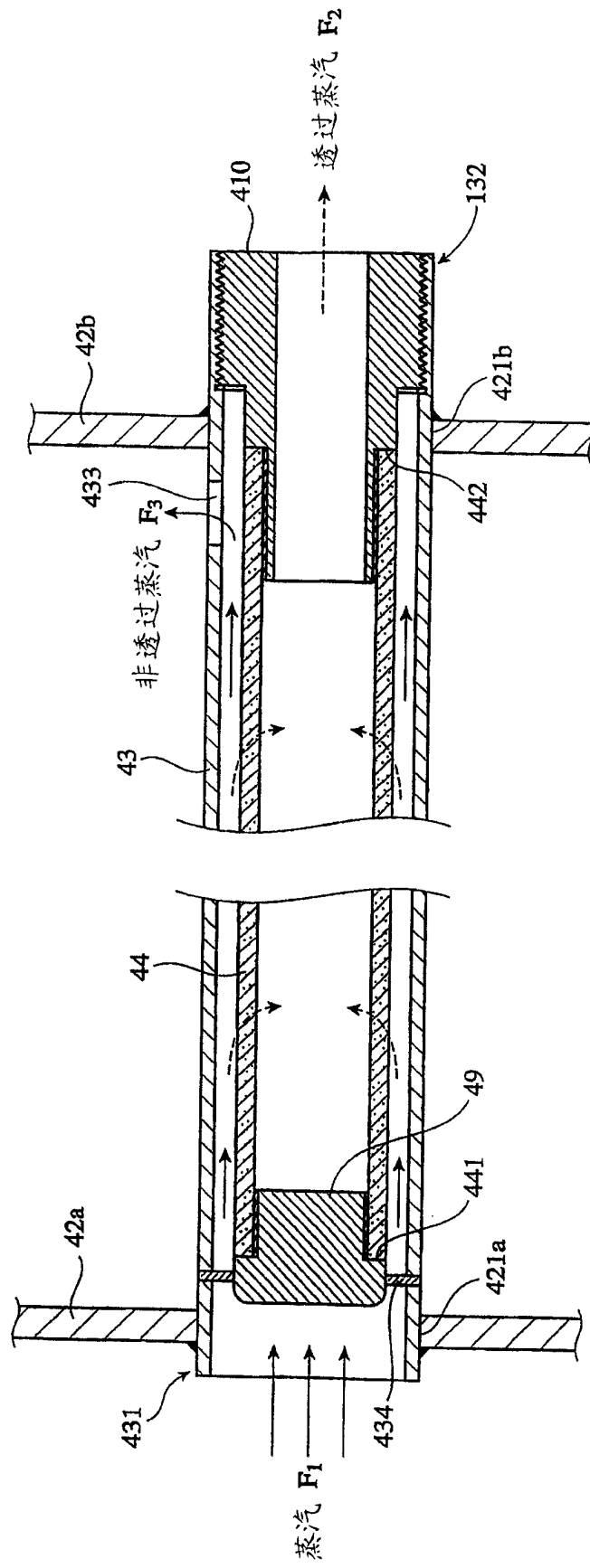


图 3

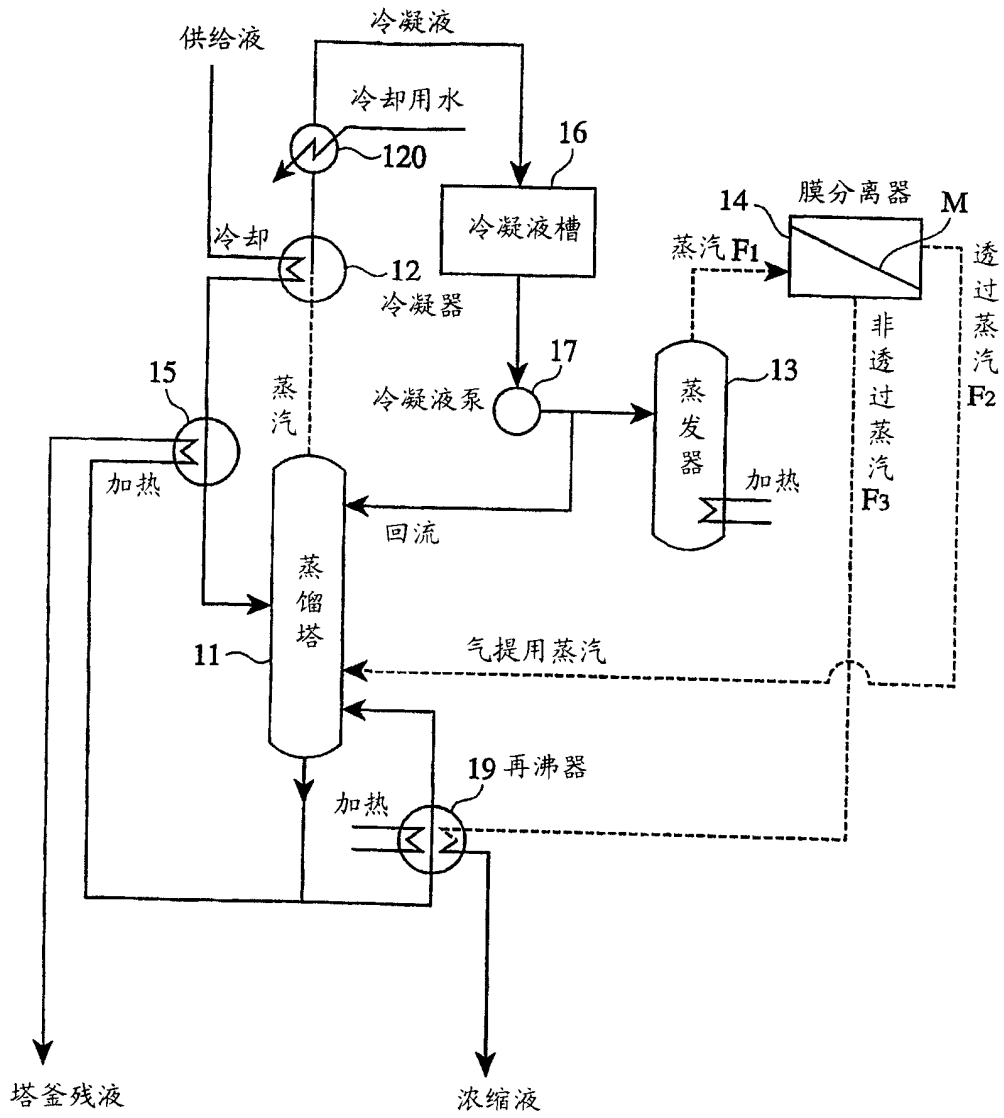


图 4

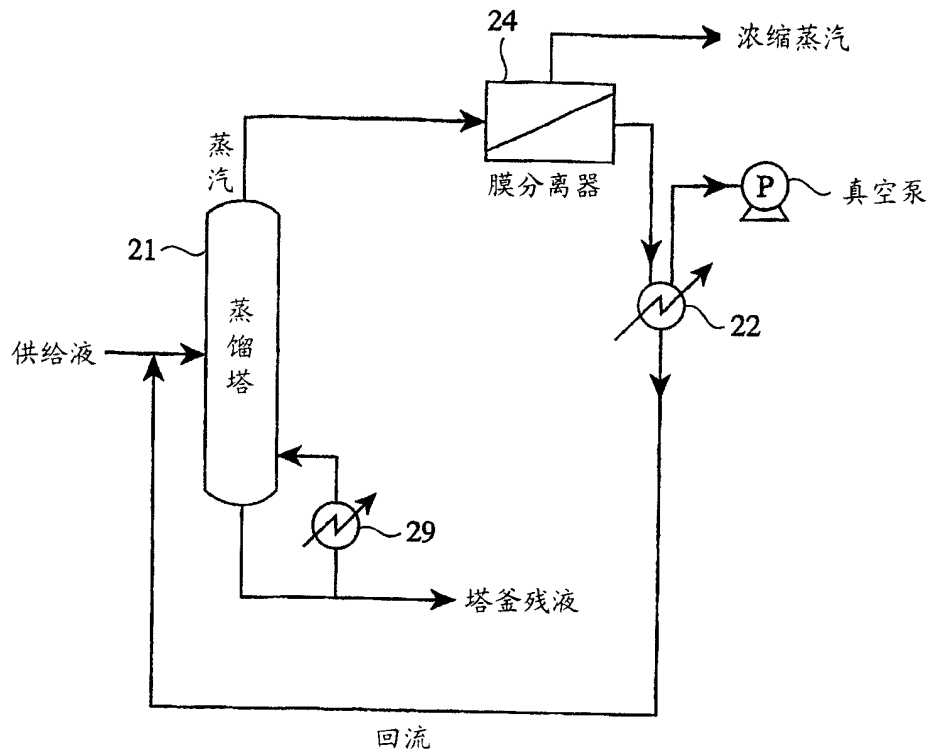


图 5

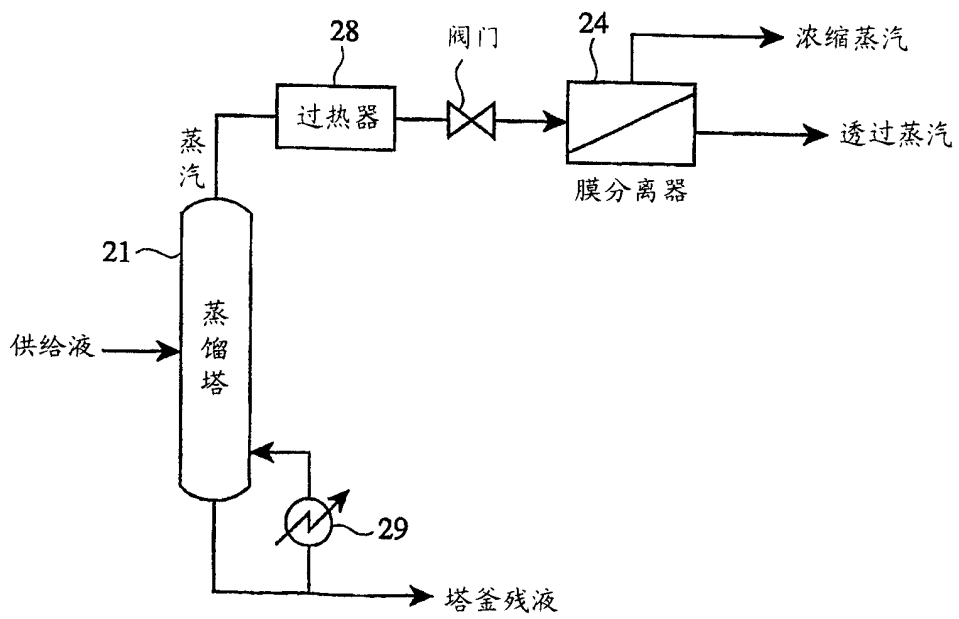


图 6