



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104415665 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201310364715.0

(22)申请日 2013.08.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104415665 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72)发明人 张新妙 彭海珠 杨永强

(74)专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务  
所(普通合伙) 11392

代理人 符彦慈 杨静

(51)Int.Cl.

B01D 61/36(2006.01)

G07C 31/20(2006.01)

G07C 29/80(2006.01)

(56)对比文件

CN 101121639 A,2008.02.13,

CN 103193286 A,2013.07.10,

CN 101564649 A,2009.10.28,

CN 102408140 A,2012.04.11,

CN 102060344 A,2011.05.18,

CN 202569965 U,2012.12.05,

审查员 王蕾

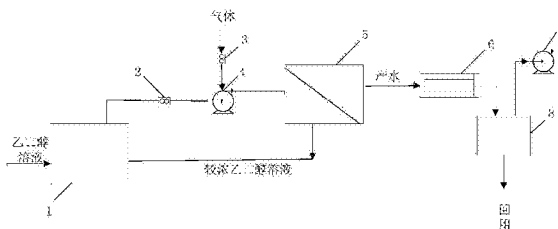
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩  
方法

(57)摘要

本发明公开了一种乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法,主要步骤为:将乙二醇水溶液泵入原水箱;将原水箱中的乙二醇水溶液和空气或氮气等气体通过溶气泵混合泵入中空纤维膜组件;对中空纤维膜组件的渗透侧抽真空,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩。采用本发明所述的方法可以将环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液采用内压式溶气真空膜蒸馏技术深度浓缩脱水后进入精馏单元提纯得到乙二醇。本发明方法和多效蒸发相比,具有设备投资少、处理效率高、操作温度低、操作压力低、能耗低等优点。



1. 一种乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 主要步骤为:

(1) 首先, 将环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇水溶液泵入原水箱;

(2) 其次, 将原水箱中的乙二醇水溶液和氮气或空气, 通过溶气泵泵入中空纤维膜组件的管程;

(3) 最后, 对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空, 可凝汽体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水, 膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩, 得到乙二醇浓缩液;

所述乙二醇水溶液水质特征为: 单乙二醇(MEG)14%(wt), 二乙二醇(DEG)0.5%(wt), 三乙二醇(TEG)0.5%(wt), 其余为水;

所述中空纤维膜组件的操作条件为: 乙二醇溶液温度 $85^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ , 膜面流速 $0.05\sim 0.2\text{m/s}$ , 气液比 $1.5\sim 2.5:1$ , 渗透侧真空度 $-0.082\sim -0.092\text{MPa}$ ;

所述中空纤维膜组件主要采用超强疏水性的PTFE中空纤维疏水膜组件;

所述中空纤维疏水膜组件的干燥方式为在线热风干燥, 所述在线热风干燥的具体实施方式为: 膜组件停止运行 $\rightarrow$ 膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥 $\rightarrow$ 继续从膜孔内鼓入热风的同时, 膜组件壳程即渗透侧抽真空;

所述在线热风干燥的热风温度为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ ;

所述膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥的时间为 $60\sim 300$ 分钟。

2. 根据权利要求1所述的乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 乙二醇溶液循环浓缩到乙二醇质量浓度 $70\%\sim 80\%$ (wt), 得到乙二醇浓缩液。

3. 根据权利要求1所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述中空纤维膜组件采用内压式操作, 即中空纤维膜孔内为进料液, 从膜组件的壳程抽真空形成负压使得水蒸汽等透过膜孔经冷凝器冷凝形成产水。

4. 根据权利要求1所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述PTFE中空纤维疏水膜组件的膜孔径范围为 $0.15\sim 0.2\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述中空纤维疏水膜组件为两组或多组, 可切换运行, 膜组件之间间歇在线操作, 每隔特定时间, 运行中的膜组件在线烘干干燥待用。

6. 根据权利要求1所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述热风的来源为出口带有加热棒的鼓风机鼓风。

7. 根据权利要求1所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述膜组件壳程即渗透侧抽真空的时间为 $30\sim 60$ 分钟。

8. 根据权利要求5所述乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法, 其特征在于, 所述膜组件在线烘干干燥的时间间隔为 $3\sim 5$ 天。

## 乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧乙烷水合制乙二醇工艺中乙二醇溶液的浓缩方法,特别涉及一种利用膜蒸馏技术浓缩处理乙二醇溶液的方法,更具体地说,涉及一种内压式溶气真空膜蒸馏技术浓缩处理乙二醇溶液的方法。

### 背景技术

[0002] 目前乙二醇大都采用环氧乙烷水解法制取,制得的乙二醇稀溶液(质量浓度15%)经顺流式多效蒸发塔蒸发浓缩后,溶液浓度达到约等于85%(质量),送至粗乙二醇储槽。将含有15%(质量)水的粗乙二醇,在脱水塔中脱水、排醛,塔釜液用釜液泵,送到乙二醇精制塔中精馏提纯,生产出优质乙二醇产品。

[0003] 由于水的沸点较乙二醇沸点低,所以必须先把水从乙二醇中蒸发出来,目前的乙二醇溶液浓缩和提纯方式主要以多效蒸发和精馏为主,能耗仍然很高。

[0004] 膜蒸馏是上世纪80年代为海水脱盐而研发的疏水膜技术,它是采用微孔疏水膜,以膜两侧蒸汽压差为驱动力的一种新型膜分离过程。膜蒸馏是膜技术与蒸馏过程相结合的膜分离过程,其所用的膜为不被待处理溶液润湿的疏水微孔膜,即只有蒸汽能够进入膜孔,液体不能透过膜孔。

[0005] 由于环氧乙烷水合反应的入口温度为80~150℃,反应后混合物的出口温度100℃左右,含有较低浓度的乙二醇溶液在常压、80~95℃的条件下水蒸气在疏水膜的两侧蒸汽分压差的作用下,可实现水与乙二醇进行高效分离,较多效蒸发具有更低的操作温度和能耗。

[0006] 现有相关专利和文献尽管涉及的是一种由玉米生产的多元醇水溶液的真空膜蒸馏脱水方法,但是该专利和文献采用的膜材料为聚丙烯(PP),采用的内压式膜蒸馏方式在浓缩后期出现了由于多元醇水溶液浓度升高而导致的膜亲水现象。如中国专利CN101121639A和文献“真空膜蒸馏用于多元醇水溶液分离的研究,水处理技术,2008,34(1),31~33”均涉及一种由玉米生产的多元醇水溶液的真空膜蒸馏脱水方法,所涉及的方法采用膜蒸馏装置,首先将多元醇水溶液加热到温度61~65℃,然后采用原料泵将多元醇水溶液加入到中空纤维膜内,在膜外侧形成-0.085MPa~-0.089MPa的真空环境,从而在膜两侧形成传递蒸汽压,膜内侧多元醇水溶液中的水以蒸汽形式在蒸汽压差的作用下透过膜孔进入中空纤维膜外侧,再经膜组件外侧的冷凝系统的冷却冷凝成水,收集冷凝水,从而实现由玉米生产的多元醇水溶液的脱水浓缩。虽然该专利和文献采用了膜蒸馏技术处理多元醇水溶液,但是该专利和文献采用的是内压式膜蒸馏方式,膜材料为聚丙烯(PP),浓缩后期出现了由于多元醇水溶液浓度升高而导致的膜亲水现象。

### 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明公开了一种乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法,旨在提供一种采用内压式溶气真空膜蒸馏技术进一步浓缩环氧乙烷水合制乙二醇

工艺中的乙二醇溶液,进一步去除回收乙二醇溶液中的水分,并更有效解决乙二醇溶液对疏水膜的润湿影响,实现采用内压式溶气真空膜蒸馏技术耦合精馏技术来进行环氧乙烷水合制乙二醇工艺中乙二醇溶液的浓缩提纯处理。

[0008] 本发明采用的技术方案是:

[0009] 一种乙二醇溶液的内压式溶气真空膜蒸馏浓缩方法,主要步骤为:

[0010] (1)首先,将乙二醇水溶液泵入原水箱;

[0011] (2)其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和氮气或空气等气体,通过溶气泵以特定的气液比和膜面流速,泵入中空纤维膜组件的管程;

[0012] (3)最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽和气体等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0013] 本发明所述乙二醇水溶液水质特征为:单乙二醇(MEG)14%(wt),二乙二醇(DEG)0.5%(wt),三乙二醇(TEG)0.5%(wt),其余为水的乙二醇水溶液。

[0014] 在具体实施时,所述乙二醇溶液循环浓缩到乙二醇质量浓度70%~80%(wt),得到乙二醇浓缩液;

[0015] 在具体实施时,所述中空纤维膜组件的操作条件为:乙二醇溶液温度85℃~100℃;膜面流速0.05~0.2m/s,气液比1.5~2.5:1;渗透侧真空度-0.082~-0.092MPa。

[0016] 在具体实施时,所述中空纤维膜组件采用内压式操作,即中空纤维膜孔内为进料液,从膜组件的壳程抽真空形成负压使得水蒸汽等透过膜孔经冷凝器冷凝形成产水;

[0017] 在具体实施时,所述中空纤维膜组件主要采用超强疏水性的PTFE中空纤维疏水膜组件;

[0018] 在具体实施时,所述PTFE中空纤维疏水膜组件的膜孔径范围为0.15~0.2 $\mu$ m;

[0019] 在具体实施时,所述中空纤维疏水膜组件为两组或多组,可切换运行,膜组件之间间歇在线操作,每隔特定时间,运行中的膜组件在线烘干干燥待用;

[0020] 在具体实施时,所述中空纤维疏水膜组件的干燥方式为在线热风干燥;

[0021] 在具体实施时,所述热风的来源为出口带有加热棒的鼓风机鼓风;

[0022] 在具体实施时,所述在线热风干燥的具体实施方式为:膜组件停止运行→膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥→继续从膜孔内鼓入热风的同时,膜组件壳程即渗透侧抽真空;

[0023] 在具体实施时,所述在线热风干燥的热风温度为50~80℃;

[0024] 在具体实施时,所述膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥的时间为60~300分钟;

[0025] 在具体实施时,所述膜组件壳程即渗透侧抽真空的时间为30~60分钟;

[0026] 在具体实施时,所述膜组件在线烘干干燥的时间间隔为3~5天。

[0027] 本发明与现有技术的实质性区别在于,本发明涉及一种环氧乙烷水合制乙二醇工艺中乙二醇溶液的浓缩方法,针对现有的问题,本发明主要采用超强疏水性的聚四氟乙烯(PTFE)膜,采取内压式溶气真空膜蒸馏操作方式,针对环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液进行浓缩处理。为了解决膜组件长期运行过程中较高浓度的乙二醇溶液引起的亲水化问题,一方面在装置运行过程中进行溶气处理,将温度85~100℃左右的乙二醇水溶液

泵入原水箱再以特定气液比气水连续进入膜组件,可以有效减少疏水膜的润湿影响;另一方面,在乙二醇浓缩过程中对膜组件以特定方式进行间歇在线干燥,也有效保持了膜组件的疏水性能,减少了较高浓度的乙二醇溶液对疏水膜的亲水化问题。由此,有效保持了膜组件的疏水性能,减少了较高浓度的乙二醇溶液对疏水膜的亲水化问题。

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 1、环氧乙烷水合反应后的乙二醇溶液自身具有一定温度,环氧乙烷水合反应出口温度100℃左右,而膜蒸馏系统一般在较低温度下就可运行,因此可有效利用乙二醇溶液自身废热进行乙二醇溶液的膜蒸馏浓缩脱水;

[0030] 2、本发明在采用内压式真空膜蒸馏进行乙二醇溶液浓缩脱水的过程中,一方面在装置运行过程中进行溶气处理,以特定气液比气水连续进入膜组件;另一方面,在乙二醇浓缩过程中对膜组件以特定方式进行间歇在线干燥。由此,有效保持了膜组件的疏水性能,减少了较高浓度的乙二醇溶液对疏水膜的亲水化问题;

[0031] 3、本发明采用超强疏水性的PTFE中空纤维膜,更有效降低了膜组件的亲水化问题;

[0032] 4、采用本发明的方法浓缩处理环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液,将有望替代多效蒸发技术,降低多效蒸发技术的能耗,提高处理效率。本发明方法和多效蒸发相比,具有设备投资少、处理效率高、操作温度低、操作压力低、能耗低等优点;

[0033] 5、采用本发明所述方法,可将经过膜蒸馏浓缩脱水后的高浓度乙二醇溶液进行精馏提纯处理,得到乙二醇。

## 附图说明

[0034] 图1是本发明中内压式真空膜蒸馏工艺的工艺流程示意图

[0035] 图中标记分别表示:1—原水箱,2—液体流量计,3—气体流量计,4—溶气泵,5—中空纤维膜组件,6—冷凝器,7真空泵,8—产水箱。

## 具体实施方式

[0036] 下面,结合附图和具体实施例,对发明作进一步的说明。

[0037] 实施例1

[0038] 工艺流程示意图见图1。

[0039] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征为:单乙二醇(MEG):14%(wt),二乙二醇(DEG):0.5%(wt),三乙二醇(TEG):0.5%(wt),其余为水的乙二醇水溶液。

[0040] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为0.2 $\mu$ m。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0041] 首先,将温度90℃左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和空气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、空气等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0042] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为90℃,膜面流速0.15m/s,气液比2:1,渗透侧真空度为-0.082MPa。

[0043] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行3天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行3天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为60分钟,热风温度为80℃,干燥60分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空30分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0044] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为22L/m<sup>2</sup>·h左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到224700mg/L时,对应的乙二醇含量为580475mg/L,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为13L/m<sup>2</sup>·h,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为8L/m<sup>2</sup>·h左右。此过程中,产水中的TOC≤5mg/L,折合成乙二醇≤15mg/L,折合成乙二醇溶液的质量分数≤0.0015%。

[0045] 实施例2

[0046] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0047] 工艺流程示意图见图1。

[0048] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为0.2μm。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0049] 首先,将温度85℃左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和氮气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、氮气等透过膜孔,可凝汽体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0050] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为85℃,膜面流速0.2m/s,气液比2:1,渗透侧真空度为-0.092MPa。

[0051] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行4天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行4天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为120分钟,热风温度为75℃,干燥120分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空40分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0052] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为25L/m<sup>2</sup>·h左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到224700mg/L时,对应的乙二醇含量为580475mg/L,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为15L/m<sup>2</sup>·h,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为9L/m<sup>2</sup>·h左右。此过程中,产水中的TOC≤5mg/L,折合成乙二醇≤15mg/L,折合成乙二醇溶液的质量分数≤0.0015%。

[0053] 实施例3

[0054] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0055] 工艺流程示意图见图1。

[0056] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为0.2μm。中空纤维

疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0057] 首先,将温度85℃左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和氮气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、氮气等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0058] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为85℃,膜面流速0.2m/s,气液比2:1,渗透侧真空度为-0.092MPa。

[0059] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行4天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行4天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为120分钟,热风温度为75℃,干燥120分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空40分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0060] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到70%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $25\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到224700mg/L时,对应的乙二醇含量为580475mg/L,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为 $15\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到70%(wt)时,膜蒸馏通量降为 $10\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的TOC $\leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0061] 实施例4

[0062] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0063] 工艺流程示意图见图1。

[0064] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0065] 首先,将温度95℃左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和氮气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、氮气等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0066] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为95℃,膜面流速0.1m/s,气液比2:1,渗透侧真空度为-0.092MPa。

[0067] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行5天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行5天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为300分钟,热风温度为50℃,干燥300分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空60分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0068] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $28\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到224700mg/L时,对应的乙二

醇含量为580475mg/L,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为 $16\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为 $10\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的TOC $\leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0069] 实施例5

[0070] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0071] 工艺流程示意图见图1。

[0072] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0073] 首先,将温度 $100^\circ\text{C}$ 左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和空气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、空气等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0074] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为 $100^\circ\text{C}$ ,膜面流速 $0.1\text{m}/\text{s}$ ,气液比2:1,渗透侧真空度为 $-0.085\text{MPa}$ 。

[0075] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行5天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行5天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为200分钟,热风温度为 $65^\circ\text{C}$ ,干燥200分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空50分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0076] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $29\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到 $224700\text{mg}/\text{L}$ 时,对应的乙二醇含量为580475mg/L,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为 $16\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为 $10\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的TOC $\leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0077] 实施例6

[0078] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0079] 工艺流程示意图见图1。

[0080] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0081] 首先,将温度 $100^\circ\text{C}$ 左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和空气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、空气等透过膜孔,可凝气体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0082] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为 $100^\circ\text{C}$ ,膜面流速 $0.05\text{m}/\text{s}$ ,气液比2:1,渗透侧真空度为 $-0.085\text{MPa}$ 。



[0083] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行4天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行4天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为150分钟,热风温度为70℃,干燥150分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空45分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0084] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $22\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到 $224700\text{mg}/\text{L}$ 时,对应的乙二醇含量为 $580475\text{mg}/\text{L}$ ,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为 $13\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为 $8\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的TOC $\leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0085] 实施例7

[0086] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0087] 工艺流程示意图见图1。

[0088] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0089] 首先,将温度 $100^\circ\text{C}$ 左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇水溶液和空气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、空气等透过膜孔,可凝汽体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0090] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为 $100^\circ\text{C}$ ,膜面流速 $0.05\text{m}/\text{s}$ ,气液比1.5:1,渗透侧真空度为 $-0.085\text{MPa}$ 。

[0091] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行4天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行4天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为150分钟,热风温度为 $70^\circ\text{C}$ ,干燥150分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空45分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0092] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从15%(wt)浓缩到80%(wt),通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $20\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到 $224700\text{mg}/\text{L}$ 时,对应的乙二醇含量为 $580475\text{mg}/\text{L}$ ,折合乙二醇溶液的质量分数为52%左右,此时膜蒸馏通量为 $11\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到80%(wt)时,膜蒸馏通量降为 $7\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的TOC $\leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0093] 实施例8

[0094] 环氧乙烷水合制乙二醇工艺中的乙二醇溶液主要水质特征同实施例1。

[0095] 工艺流程示意图见图1。

[0096] 所用膜组件为聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维疏水膜组件,膜孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 。中空纤维疏水膜组件一共两组,交替切换使用。流程如下:

[0097] 首先,将温度 $100^\circ\text{C}$ 左右的乙二醇水溶液泵入原水箱;其次,将原水箱中的乙二醇

水溶液和空气通过溶气泵以特定的膜面流速和气液比泵入中空纤维膜组件的管程;最后,对中空纤维膜组件的渗透侧即壳程抽真空,在抽真空作用下,乙二醇水溶液中的水蒸汽、空气等透过膜孔,可凝汽体在渗透侧经过冷凝器冷凝形成产水,膜组件管程中的较浓乙二醇溶液则返回到原水箱循环浓缩,得到乙二醇的浓缩液,这样就实现了乙二醇水溶液的浓缩和分离目的。

[0098] 具体操作条件为:乙二醇水溶液温度为 $100^{\circ}\text{C}$ ,膜面流速 $0.05\text{m/s}$ ,气液比 $2.5:1$ ,渗透侧真空度为 $-0.085\text{MPa}$ 。

[0099] 膜组件在线烘干干燥方式为:当其中一组中空纤维膜组件连续运行4天后,自动切换到另外一组继续运行,并采用出口带有加热棒的鼓风机对连续运行4天的膜组件管程即膜孔内鼓入热风干燥,干燥时间为150分钟,热风温度为 $70^{\circ}\text{C}$ ,干燥150分钟后,在继续从膜孔内鼓入热风的同时,对膜组件壳程即渗透侧抽真空45分钟,之后停止鼓风,膜组件待用。

[0100] 此操作条件下,将乙二醇水溶液从 $15\%(\text{wt})$ 浓缩到 $75\%(\text{wt})$ ,通过检测溶液中的TOC含量计算溶液中的乙二醇含量,并折合成质量分数考察浓缩效果,试验初始时膜蒸馏通量为 $23\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右,当截留侧乙二醇浓溶液中的TOC含量浓缩到 $224700\text{mg}/\text{L}$ 时,对应的乙二醇含量为 $580475\text{mg}/\text{L}$ ,折合乙二醇溶液的质量分数为 $52\%$ 左右,此时膜蒸馏通量为 $14\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ,将乙二醇溶液继续浓缩到 $75\%(\text{wt})$ 时,膜蒸馏通量降为 $9.6\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。此过程中,产水中的 $\text{TOC} \leq 5\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇 $\leq 15\text{mg}/\text{L}$ ,折合成乙二醇溶液的质量分数 $\leq 0.0015\%$ 。

[0101] 以上所述仅为本发明的较佳可行实施例,并非因此局限本发明的专利范围,故凡是运用本发明说明书及附图内容所作的等效变化,均包含于本发明的保护范围。

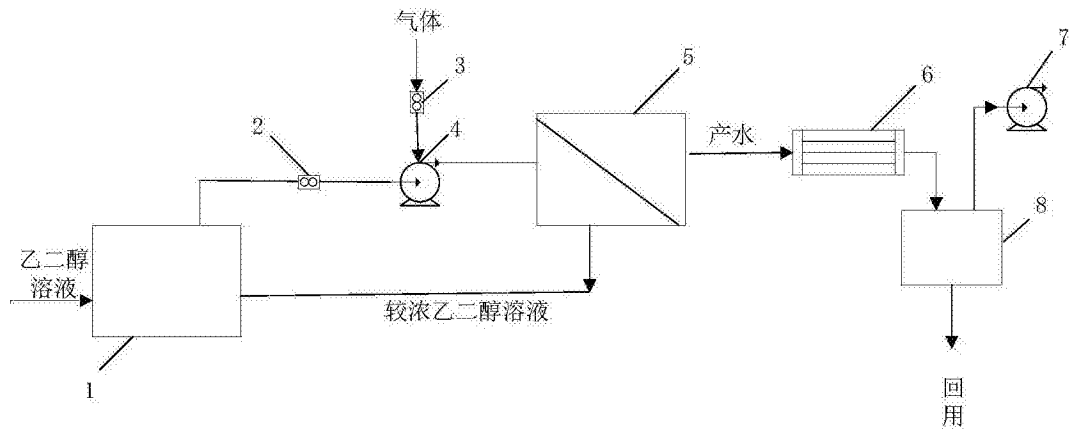


图1