



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114262257 B

(45) 授权公告日 2023.07.14

(21) 申请号 202010972599.0

(22) 申请日 2020.09.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114262257 A

(43) 申请公布日 2022.04.01

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72) 发明人 王中华 刘英俊 张红涛 李文滨

张永振

(51) Int. Cl.

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

C07C 29/10 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/125 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101260025 A, 2008.09.10

CN 104387235 A, 2015.03.04

CN 109745725 A, 2019.05.14

JP 2011213598 A, 2011.10.27

JP 2000053589 A, 2000.02.22

US 2010041925 A1, 2010.02.18

US 5684215 A, 1997.11.04

张哲然. 填充型沸石分子筛渗透汽化膜的研究进展.《化工新型材料》.2010,第38卷(第12期),第5-7页.

Deblina Maiti et al..Comprehensive review on wastewater discharged from the coal-related industries - characteristics and treatment strategies.《Water Science & Technology》.2019,第79卷(第11期),第2023-2035页.

审查员 苏敬雷

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,具体为:将柠檬醛工艺废液与氢气一起通入装有加氢催化剂的加氢反应器,在反应温度80~120℃、反应压力2.0~5.0MPa下反应,得到包含异戊醇的物流;通过直接精馏法或精馏-渗透耦合法回收物流中的异戊醇。本发明以柠檬醛工艺废液为原料加氢得到异戊醇物流,可直接精馏得到纯度>99%的异戊醇产品。优选地精馏-渗透耦合工艺可以脱除产品中的水分以打破多元共沸,然后通过简单精馏即可以高回收率的得到高品质的异戊醇产品(纯度达99.9%),具有原料及工艺的稳定性好,回收效率高、产品质量稳定的优点,可以满足高端应用需求。

CN 114262257 B

1. 一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,将柠檬醛工艺废液与氢气一起通入装有加氢催化剂的加氢反应器,在反应温度 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $2.0\sim 5.0\text{MPa}$ 下反应,得到包含异戊醇的物流;

通过精馏-渗透耦合法回收物流中的异戊醇;

所述精馏-渗透耦合法的具体过程为:

1) 将柠檬醛工艺废液加氢得到的物流送入第一精馏塔,塔顶温度设置为 $88\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,使物流中的水和轻组分形成多元共沸物向塔顶迁移;

2) 第一精馏塔的塔顶横截面上倾斜设置反渗透膜,多元共沸物中的水分子透过反渗透膜下表面之后在膜管内凝聚为液体,并沿膜管内壁向斜下方流出、排放;

3) 多元共沸物中的轻组分及少量水从反渗透膜膜管之间的缝隙中穿过后,进入塔顶上方的分凝器内,控制分凝温度为 $65\sim 68^{\circ}\text{C}$ ,使高沸点的水和异戊醇凝聚成液体并回流至第一精馏塔中,而低沸点的其他轻组分仍为气态,通过分凝器实现轻重分离;

4) 收集第一精馏塔塔釜中的重组分并转移至第二精馏塔,在 $133\sim 145^{\circ}\text{C}$ 的塔釜温度下继续精馏分离,塔顶收集得到异戊醇产品;

所述反渗透膜为异壬基乙氧基氯硅烷亲水改性的反渗透膜;

所述反渗透膜的制备方法为:

A、先将钛酸四丁酯、戊二醛、异壬基乙氧基氯硅烷、聚乙烯醇、无水乙醇混合均匀,再搅拌、脱泡,配制成膜液;

B、将分子筛膜管组件在成膜液中浸渍后取出, $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下交联化 $1\sim 6\text{h}$ ,制备得到亲水改性反渗透膜。

2. 根据权利要求1所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述柠檬醛工艺废液加氢后的物流中包含以下质量分数的各组分:

水 $4.5\sim 22\%$ 、异戊醇 $75\sim 90\%$ 、甲醇 $0.5\sim 2\%$ 、戊烷 $0.2\sim 1\%$ 、异戊醚 $0.3\sim 2\%$ 、其他杂组分 $0.5\sim 2\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述反渗透膜与第一精馏塔的塔顶横截面的夹角为 $30\sim 45^{\circ}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述多元共沸物中除水以外的轻组分主要包含异戊醇、甲醇、戊烷。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述反渗透膜的上端与氮气吹扫装置相连通,膜管内凝聚的水在氮气送风作用下加速排出,以促进多元共沸物中的水更快穿过反渗透膜,提高共沸破除速率。

6. 根据权利要求1所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,步骤A中,各原料按质量份计,其配比为:

钛酸四丁酯 $0.5\sim 2$ 份,戊二醛 $0.2\sim 3$ 份,异壬基乙氧基氯硅烷 $1\sim 5$ 份,聚乙烯醇 $1\sim 10$ 份,无水乙醇 $40\sim 60$ 份。

7. 根据权利要求1所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述加氢催化剂为负载或非负载型镍系催化剂。

8. 根据权利要求1所述的通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,其特征在于,所述柠檬醛工艺废液的原料空速为 $0.5\sim 1.5\text{h}^{-1}$ ,氢气的原料空速为 $1.5\sim 3.0\text{h}^{-1}$ 。

## 一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收异戊醇的方法,尤其涉及一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法。

### 背景技术

[0002] 异戊醇是一种重要的化工原料,主要应用于香精香料、医药中间体、选矿药剂等生产领域,其中香精香料及医药中间体领域对异戊醇纯度要求相对较高,一般要求>99.9%。

[0003] 现有技术多采用乙醇发酵工艺中副产的杂醇油精馏提取得到异戊醇,但实际乙醇发酵厂因采用原料以及技术的差异,副产杂醇油中的异戊醇含量一般在30-60%之间变化,因此杂醇油的组分稳定性对精馏提取异戊醇的生产影响较大,品质容易受到波动,影响下游应用。本申请人经过研究发现,柠檬醛的工艺废液中残存有一定量的C5不饱和化合物(如异戊烯醇、异戊烯醛等),通过加氢处理可得到富含异戊醇的物流,可回收得到异戊醇产品;该原料来源稳定,异戊醇回收量大,是工业制备异戊醇的很好途径。但由于加氢液中含有水等多种杂质,在精馏分离时存在多元共沸,直接回收的效率不高,且产品纯度较难达到99.9%以上,难以满足高端需求。

[0004] 现有生产技术中,未发现由柠檬醛工艺废液制备异戊醇的公开报道。而对于存在多元共沸的体系,一般采用添加第三组分的方式精馏除去水,从塔底收集产品,然后继续精馏产品提高纯度,不仅能耗高、工艺复杂,而且大量使用了有毒有害的有机溶剂,给环境带来污染。专利CN102260140A提出一种精馏渗透法生产无水乙醇的工艺,在精馏塔中通过聚乙烯腈/聚丙烯醇复合膜选择性除去水分子,但该方案中乙醇水混合物需要依次经过10个膜件串联形成的渗透分离组件,可见其对分子量较小的有机物的选择性分离效果较差,而且要求每一个膜件前的温度均保持一致,需要多次换热加热,操作复杂冗长,膜分离效率低。专利CN101372442A提出采用一种全回流间歇精馏与水喷射减压渗透汽化耦合分离的技术,该技术为间歇操作,难以适用于连续化分离操作,生产效率较低;并且减压渗透汽化下游冷凝困难、能耗高,有机溶剂容易扩散至膜的另一侧,造成回收率偏低等。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法。本方法以柠檬醛工艺废液为原料加氢得到异戊醇物流,可直接精馏得到纯度>99%的异戊醇产品。在一项优选地实施方式中,本发明通过精馏-渗透耦合法脱除产品中的水分以打破多元共沸,然后通过简单精馏即可以高回收率的得到高品质的异戊醇产品(纯度达99.9%),具有原料及工艺的稳定性好,回收效率高、产品质量稳定的优点,可以满足高端应用需求。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种通过柠檬醛工艺废液加氢回收异戊醇的方法,将柠檬醛工艺废液与氢气一起通入装有加氢催化剂的加氢反应器,在反应温度80~120℃、反应压力2.0~5.0MPa下反应,得到包含异戊醇的物流;然后通过直接精馏法或精馏-渗透耦合法回收物流中的异戊醇。

[0008] 所述加氢催化剂为负载或非负载型镍系催化剂。优选雷尼镍催化剂、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂、Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂等；所述负载型催化剂中金属镍的负载量优选为40~45%。

[0009] 所述柠檬醛工艺废液的原料空速为0.5~1.5h<sup>-1</sup>，氢气的原料空速为1.5~3.0h<sup>-1</sup>。

[0010] 进一步地，所述柠檬醛工艺废液加氢后的物流中包含以下质量分数的各组分：

[0011] 水4.5~22%、异戊醇75~90%、甲醇0.5~2%、戊烷0.2~1%、异戊醚0.3~2%、其他杂组分0.5~2%。

[0012] 所述柠檬醛工艺废液可以是异戊烯醇和异戊烯醛缩合重排制备柠檬醛的生产废液，也可以是柠檬醛制备前序工艺中异戊烯醇临氢异构的生产废液等。

[0013] 在另一项优选的具体实施方式中，所述直接精馏法的具体过程为：将柠檬醛工艺废液加氢后的物流送至精馏塔中，控制塔釜温度132~136℃、塔顶温度90~110℃直接精馏，于塔釜获得异戊醇产品。

[0014] 在另一项优选的具体实施方式中，所述精馏-渗透耦合法的具体过程为：

[0015] 1) 将柠檬醛工艺废液加氢得到的物流送入第一精馏塔，塔顶温度设置为88~100℃，塔釜温度设置为110~125℃，使物流中的水和轻组分形成多元共沸物向塔顶迁移；所述多元共沸物中除水以外的轻组分主要包含异戊醇、甲醇、戊烷等；

[0016] 2) 第一精馏塔的塔顶横截面上倾斜设置反渗透膜，多元共沸物中的水分子透过反渗透膜下表面之后在膜管内凝聚为液体，并沿膜管内壁向斜下方流出、排放；进一步地，所述反渗透膜与第一精馏塔的塔顶横截面的夹角为30~45°；该步骤用于脱除共沸物中大部分的水分，打破共沸；

[0017] 3) 多元共沸物中的轻组分及少量水从反渗透膜膜管之间的缝隙中穿过后，进入塔顶上方的分凝器内，控制分凝温度为65~68℃，使高沸点的水和异戊醇凝聚成液体并回流至第一精馏塔中，而低沸点的其他轻组分仍为气态，进一步冷凝下来之后排放至废液桶，实现体系中轻重分离；该步骤用于脱除物流中低沸点的轻组分，并将共沸物中的异戊醇回流至精馏塔中便于提高产品回收率；

[0018] 4) 收集第一精馏塔塔釜中的重组分(包括异戊醇产品和其它重组分杂质)并转移至第二精馏塔，在133~145℃的塔釜温度、130~132℃的塔顶温度下继续精馏分离，塔顶收集得到异戊醇产品，塔釜中重组分排放至废液桶。

[0019] 在一项优选的具体实施方式中，所述反渗透膜的上端与氮气吹扫装置相连通，膜管内凝聚的水在氮气送风作用下加速排出，以促进多元共沸物中的水更快穿过反渗透膜，提高共沸破除速率。进一步地，氮气的通入速率可以为10~30L/min。

[0020] 在一项优选的具体实施方式中，所述反渗透膜为异壬基乙氧基氯硅烷亲水改性的反渗透膜。本发明采用异壬基乙氧基氯硅烷对反渗透膜进行亲水改性，引入的异壬基还可以与膜片中含氧基团在微观环境中协同疏导含有支链的异戊醇，降低异戊醇在膜表面停留并临界成液的几率，而小分子的水则不受影响，水中的氢优先与膜表面的氧通过分子间作用力聚集并凝结成液体、排出，从而打破共沸。

[0021] 所述亲水改性的反渗透膜的具体制备方法为：

[0022] A、先将钛酸四丁酯、戊二醛、异壬基乙氧基氯硅烷、聚乙烯醇、无水乙醇混合均匀，再搅拌、脱泡，配制成膜液；

[0023] B、将分子筛膜管组件在成膜液中浸渍后取出，100~150℃下交联化1~6h，制备得

到亲水改性反渗透膜。

[0024] 优选地,步骤A中,各原料按质量份计,其配比为:

[0025] 钛酸四丁酯0.5~2份,戊二醛0.2~3份,异壬基乙氧基氯硅烷1~5份,聚乙烯醇1~10份,无水乙醇40~60份。

[0026] 本发明以柠檬醛工艺废液为原料加氢制备异戊醇,相对于杂醇油提取精馏制备异戊醇的工艺,原料及工艺的稳定性好,产品质量稳定,同时解决了柠檬醛副产废液处理难的问题,有利于提高经济效益。此外,在一项优选地实施方式中,本发明通过亲水改性反渗透膜与精馏相耦合的工艺,可以使多元共沸物中的水优先渗透吸附在膜管内壁上形成水滴,进而形成液体、排出,并连续推动物流中的水透过膜进行渗透分离,起到破除物流中共沸,连续分离提纯有机产品的作用;而异戊醇由于极性偏差和异戊基的位阻作用,被拦截在膜内,进而破除柠檬醛副产废液加氢得到的富含异戊醇物流在精馏中因多元共沸而导致的异戊醇回收效率低、产品纯度差的问题,产品纯度>99.9%,可以满足香精香料以及医药中间体等高端需求;同时,本发明对反渗透膜亲水改性后,仅通过氮气吹扫膜管内壁即可实现水分的高效分离、排出,克服了现有技术精馏-渗透分离时需要借助负压操作使膜两侧形成压差进行分离的局限,不仅能耗降低、对分离设备及操作的要求也降低,而且解决了精馏-渗透分离技术与水分子量相差不大的有机小分子选择性分离效果差的问题,工业适用性更好。

[0027] 说明书附图

[0028] 图1为本发明中精馏-渗透耦合的整体工艺流程图。

[0029] 图中:1、第一精馏塔;2、第二精馏塔;3、分凝器;4、反渗透膜;5、氮气吹扫。

## 具体实施方式

[0030] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明,本发明所述实施例只是作为对本发明的说明,不限制本发明的范围。

[0031] 本发明实施例中,轻组分、重组分并不特异指代某种或某几种成分,其中轻组分是指在精馏温度下汽化的所有组分的统称,而重组分是指在精馏温度下没有汽化仍留在塔釜中的组分的统称。因此,各步骤中的轻组分、重组分中的成分与其精馏条件相关。

[0032] 产品气相色谱分析条件:安捷伦气相色谱仪,RTX-WAX柱子,50℃保持5min;10℃/min升至80℃,保持5min;10℃/min升至100℃,保持5min;10℃/min升至160℃,保持15min。

[0033] 以下实施例中材料、试剂的来源如下表1:

[0034] 表1、材料、试剂的来源

仪器或试剂	来源	规格
气相色谱仪	安捷伦	7800
元素分析仪	创想	CX9800T
气质联用仪	安捷伦	7980A-5975C
[0035] 第一精馏塔	采用 5*5 西塔环填料, 装填高度 0.6m	
第二精馏塔	采用 5*5 西塔环填料, 装填高度 1.0m	
分子筛膜管组件	定制于湖北中州, 膜管直径 15mm	
雷尼镍催化剂	Grace Ni3110	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂	Ni 负载量 42.7%、庄信万丰(上海)	
Ni/SiO <sub>2</sub> 催化剂	Ni 负载量 43.8%、庄信万丰(上海)	

[0036] 从万华化学集团股份有限公司的柠檬醛生产工序中分批获取以下工艺废液:

[0037] 柠檬醛工艺废液A:水19.7%、异戊醇28.2%、异戊烯醇31.7%、异戊烯醛9.3%、异戊醛8.2%、异戊醚0.8%、戊烷0.3%、异戊烯0.5%、甲醛0.7%、其它0.6%。

[0038] 柠檬醛工艺废液B:水7.8%、异戊醇33.1%、异戊烯醇33.8%、异戊烯醛10.7%、异戊醛9.4%、异戊醚1.7%、戊烷0.2%、异戊烯0.3%、甲醛1.6%、其它1.3%。

[0039] 柠檬醛工艺废液C:水10.8%、异戊醇33.7%、异戊烯醇28.6%、异戊烯醛11.8%、异戊醛11.6%、异戊醚1.0%、戊烷0.4%、异戊烯0.2%、甲醛0.6%、其它1.3%。

[0040] 柠檬醛工艺废液D:水13.2%、异戊醇26.5%、异戊烯醇34.9%、异戊烯醛12.7%、异戊醛9.3%、异戊醚0.7%、戊烷0.2%、异戊烯0.4%、甲醛1.3%、其它0.8%。

[0041] 如无特别说明,以下实施例中使用的其它试剂均为市售。

[0042] 间歇工艺回收率计算公式为: $M_{\text{异戊醇产品的质量}} * W_{\text{异戊醇含量}} \% * 100 \% / (M_{\text{工艺废液的加氢液质量}} * W_{\text{异戊醇含量}} \% )$ ;

[0043] 连续工艺回收率计算公式为: $M_{\text{异戊醇产品的单位小试采出质量}} * W_{\text{异戊醇含量}} \% * 100 \% / (M_{\text{工艺废液的加氢液质量单位时间进入量}} * W_{\text{异戊醇含量}} \% )$ 。

[0044] 【准备实施例】:制备亲水改性的反渗透膜

[0045] 将108g乙氧基氯硅烷、0.5g氯铂酸、100g异丙醇相混合,氮气置换后,在氮气氛围下升温至80℃,向体系内加入132g异壬烯,搅拌2h。反应结束后,减压蒸馏,分离得到217g异壬基乙氧基氯硅烷产品,收率为92.3%。对产品进行元素分析:C,55.78;H,10.64;Cl,14.97;O,6.75;Si,11.86;对产品进行气质分析:236.14(100%);238.13(35.3%);239.14(4.4%)。

[0046] 将10g钛酸四丁酯、10g戊二醛、20g异壬基乙氧基氯硅烷、20g聚乙烯醇、50g无水乙

醇混合溶解,室温条件下搅拌5h后真空脱泡,得到粘稠液体,即成膜液。随后将分子筛膜管组件浸渍在成膜液中处理3h,取出后再于120℃下处理4h,充分交联化,得到亲水改性的反渗透膜。

[0047] 【实施例1】

[0048] 将柠檬醛工艺废液A与氢气一起通入装有100g雷尼镍催化剂的加氢反应器,控制柠檬醛工艺废液A的空速为 $0.8\text{h}^{-1}$ ,氢气空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ ,在反应温度105℃、反应压力2.5MPa下反应,得到包含异戊醇的加氢液;

[0049] 气相分析可知,加氢液中物质组成为:水19.7%、异戊醇77.4%、异戊醚0.8%、戊烷0.8%、甲醇0.7%,其他杂组分0.6%。

[0050] 将500g加氢后物流通入第一精馏塔中精馏(常压、回流比为5、塔釜温度为133℃、塔顶温度为94℃)。在塔顶收集到203g液体,其中水分48.5%,异戊醇46.7%,且有分层现象;同时在塔釜获得297g异戊醇产品(纯度99.4%),异戊醇回收率为75.7%。

[0051] 【实施例2】

[0052] 将柠檬醛工艺废液B与氢气一起通入装有100g Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂(Ni负载量42.7%)的加氢反应器,控制工艺废液B的空速为 $0.5\text{h}^{-1}$ ,氢气空速为 $1.6\text{h}^{-1}$ ,在反应温度90℃、反应压力3.5MPa下反应,得到包含异戊醇的加氢液;

[0053] 气相分析可知,加氢液中物质组成为:水7.8%、异戊醇87.1%、异戊醚1.7%、戊烷0.5%、甲醇1.6%、其它1.3%。

[0054] 将500g加氢后物流通入第一精馏塔中精馏(常压、回流比为5、精馏温度为134℃、塔顶温度为104℃)。在塔顶收集到107.3g液体,其中水分36.4%,异戊醇含量45.1%,且有分层现象;同时在塔釜获得392.7g异戊醇产品(纯度99.1%),异戊醇回收率为88.0%。

[0055] 【实施例3】

[0056] 将柠檬醛工艺废液C与氢气一起通入装有100g Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂(Ni负载量43.8%)的加氢反应器,控制工艺废液C的空速为 $0.9\text{h}^{-1}$ ,氢气空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ ,在反应温度110℃、反应压力4.5MPa下反应,得到包含异戊醇的加氢液;

[0057] 气相分析可知,加氢液中物质组成为:水10.8%、异戊醇85.7%、异戊醚1.0%、戊烷0.6%、甲醇0.6%,其它1.3%。

[0058] 按照图1中工艺路线,通过精馏-渗透耦合法脱除加氢液中的水分,具体操作如下:

[0059] 1) 将500g加氢后物流送入第一精馏塔1,控制塔釜温度124℃,塔顶温度98℃,使物流中的水和轻组分形成多元共沸物向塔顶迁移;

[0060] 2) 第一精馏塔的塔顶横截面上倾斜设置有与水平面呈30°夹角的反渗透膜4,多元共沸物中的水分子透过反渗透膜下表面之后在膜管内凝聚为液体,并在氮气吹扫5下沿膜管内壁向斜下方流出、排放;

[0061] 3) 多元共沸物中的轻组分及少量水从反渗透膜膜管之间的缝隙中穿过后,进入塔顶上方的分凝器3内,控制分凝温度为65℃,使高沸点的水和异戊醇凝聚成液体并回流至第一精馏塔中,而低沸点的其他轻组分经进一步25℃冷凝之后回收至废液桶;

[0062] 4) 收集第一精馏塔塔釜中的重组分(包括异戊醇产品和其它重组分杂质)并转移至第二精馏塔2,在138.6℃的塔釜温度、131.4℃塔顶温度、常压、回流比为2的条件下继续精馏分离,塔顶收集得到异戊醇产品,塔釜中重组分排放至废液桶。

[0063] 精馏结束后,从反渗透膜中收集到54g液体;分凝器25℃下冷凝收集到的有机废液6.2g;第二精馏塔塔顶收集到异戊醇产品420.4g(纯度99.9%),塔釜获得重组分废液19.4g,异戊醇回收率为98.1%。

[0064] 【实施例4】

[0065] 将柠檬醛工艺废液D与氢气一起通入装有100g雷尼镍催化剂的加氢反应器,控制柠檬醛工艺废液D的空速为 $1.0\text{h}^{-1}$ ,氢气空速为 $2.5\text{h}^{-1}$ ,在反应温度120℃、反应压力3.0MPa下反应,得到包含异戊醇的加氢液;

[0066] 气相分析可知,加氢液中物质组成为:水13.2%、异戊醇83.4%、异戊醚0.7%、戊烷0.6%、甲醇1.3%,其它0.8%。

[0067] 按照实施例1中方法对加氢液进行精馏-渗透耦合分离,不同之处仅在于:1) 反渗透膜与水平面夹角为 $45^\circ$ ;2) 第一精馏塔中塔顶温度为94℃,塔釜温度为123.6℃;3) 第二精馏塔中塔顶温度为131.2℃,塔釜温度为137.5℃。

[0068] 精馏结束后,从反渗透膜中收集到66.3g液体;分凝器25℃下冷凝收集到的有机废液9.9g;第二精馏塔塔顶收集到异戊醇产品406.8g(纯度99.7%),塔釜获得重组分废液17g,异戊醇回收率为97.3%。

[0069] 【实施例5】

[0070] 将柠檬醛工艺废液A与氢气一起通入装有100g雷尼镍催化剂的加氢反应器,控制柠檬醛工艺废液A的空速为 $1.2\text{h}^{-1}$ ,氢气空速为 $2.0\text{h}^{-1}$ ,在反应温度100℃、反应压力3.0MPa下反应,得到包含异戊醇的加氢液;

[0071] 气相分析可知,加氢液中物质组成为:水19.7%、异戊醇77.4%、异戊醚0.8%、戊烷0.8%、甲醇0.7%,其它0.6%。

[0072] 在连续工艺中通过精馏-渗透耦合法脱除加氢液中的水分,具体过程如下:

[0073] 1) 将加氢后物流在距第一精馏塔塔釜 $2/3$ 的位置以 $2\text{Kg/h}$ 的进料速度连续加入至第一精馏塔,控制塔釜温度116℃,塔顶温度91.6℃,使物流中的水和轻组分形成多元共沸物向塔顶迁移;

[0074] 2) 第一精馏塔的塔顶横截面上倾斜设置有与水平面呈 $35^\circ$ 夹角的反渗透膜,多元共沸物中的水分子透过反渗透膜下表面之后在膜管内凝聚为液体,并在氮气吹扫下沿膜管内壁向斜下方流出、排放;

[0075] 3) 多元共沸物中的轻组分及少量水从反渗透膜膜管之间的缝隙中穿过后,进入塔顶上方的分凝器内,控制分凝温度为65℃,使高沸点的水和异戊醇凝聚成液体并回流至第一精馏塔中,而低沸点的其他轻组分经进一步25℃冷凝之后回收至废液桶;

[0076] 4) 同时,使第一精馏塔塔釜中的重组分(包括异戊醇产品和其它重组分杂质)以 $1573\text{g/h}$ 的速度在距第二精馏塔塔釜 $1/2$ 的位置进入第二精馏塔,在137.8℃的塔釜温度、131.6℃塔顶温度、常压、回流比为2的条件下继续精馏分离,塔顶连续收集得到异戊醇产品 $1508.4\text{g/h}$ (纯度99.9%),塔釜中重组分以 $64.6\text{g/h}$ 的速度连续排放至废液桶,异戊醇回收率为97.3%。

[0077] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域技术的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。



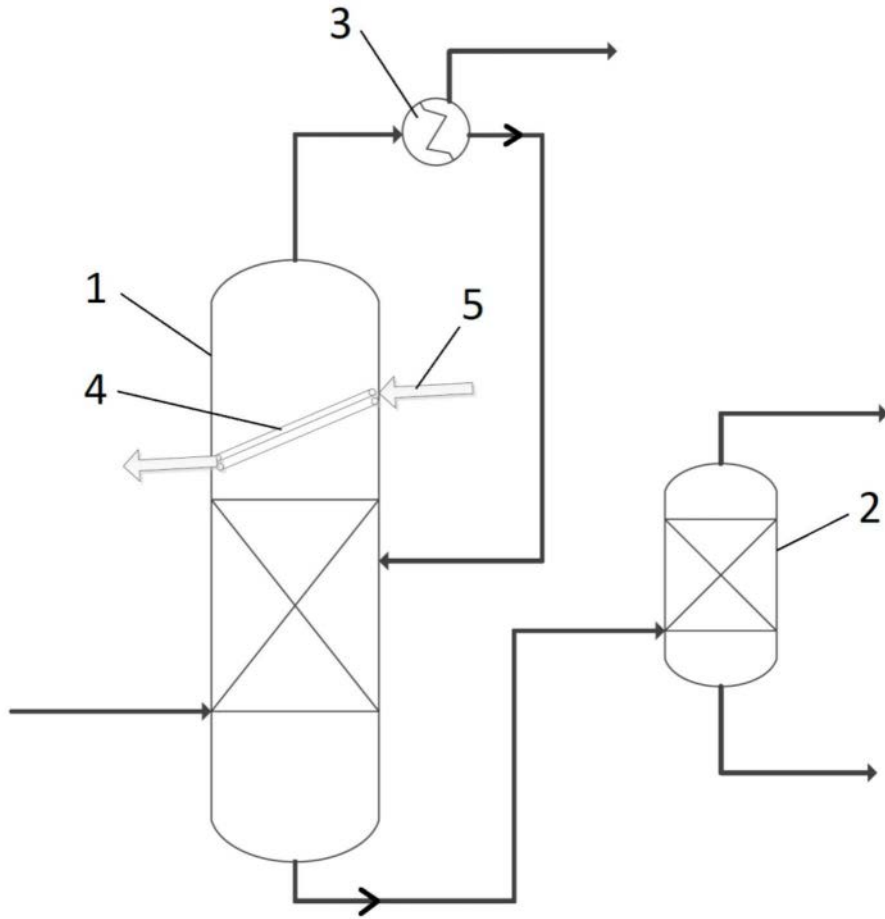


图1