

粗萘连续多级逆流分步结晶过程的研究

孙绪峰 李群生* 苏鸣皋 易争明

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 以连续多级逆流分步结晶过程为研究对象,在自行开发设计的长 1350 mm、内径 $\Phi = 50$ mm 的结晶塔内,以萘-硫茛的混合物为实验物系,考察了搅拌速度、晶体床层高度、进料质量分数、回流比等操作参数对操作直线和分离效率的影响。结果表明,在 900 mm 的晶体床层高度和回流比 3.30 的条件下可以将物料中萘的质量分数从 95.36% 提高到 99.99%。

关键词: 连续操作; 多级; 逆流; 结晶; 萘

中图分类号: TQ026.7

引言

随着现代尖端分离提纯技术的发展需要,常常要求分离出高纯度甚至超纯度的产品。在这种情况下,普通的单级结晶不能满足生产要求。应运而生的连续多级逆流分步结晶具有能耗低、产品纯度高、投资少等优点,国外很早就开始了这方面的研究。例如:Arnold 首先提出在塔式结晶器中用过晶体与熔融液逆流接触而实现连续多级逆流结晶过程,用于邻、对二甲苯的分离^[1],他的研究开创了结晶分离技术的新天地。Shildknecht 开发了立式螺旋结晶器^[2],进一步拓展了 Arnold 的研究领域。澳大利亚联合碳化物公司 Brodie 结晶提纯器^[3]与荷兰 TNO 振动式结晶器^[4]的研制成功使连续多级逆流结晶过程日臻完善。日本的 Funakoshi 等则对倾斜塔式结晶器进行了研究^[5],拓宽了结晶器的研究领域。这些研究为固液传质分离的节能降耗提供了依据,但由于装置成本昂贵,产品纯度有待提高而难以大规模应用。

国内在这方面也开展了大量的实验和理论研究。刘范嘉等进行了熔融结晶法回收硝基氯苯精馏废液的研究^[6]。龙秉文等以粒数衡算为基础,对间苯二甲酸精制的多级连续结晶流程进行分析,建立了模型^[7]。本课题组提出了精馏-连续多级逆流

分步结晶联合分离的方法,研究了精馏-结晶联合分离法的传质机理、数学模型、操作线方程。在以对二氯苯-邻二氯苯为物系的实验中,有效地节省了能耗,并使产品纯度提高到 99.9%^[8]。长期以来,由于萘及萘系产品用途广泛,国内生产无法满足内部不断增长的需求,近年来一直通过进口来弥补供求缺口。目前为止国内还没有成型的提取高纯度萘的结晶分离装置。

本文利用实验室自行研制开发的连续多级逆流分步结晶装置^[9],以萘、硫茛的混合物为实验物系成功地进行了全回流和连续操作的各种实验,用气相色谱法测得产品萘的纯度达 99.99% (质量分数)以上,较好地完成了节能降耗,高效提纯的任务。

1 实验部分

1.1 实验原料

萘、硫茛混合物,萘的质量分数为 95.36%,淄博市东发化工有限公司。苯,色谱纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.2 分析仪器

日本岛津 GC-15A 型气相色谱仪(含空气发生器)、GH-300C 氢气发生器、N-3000 双通道色谱数据工作站,北京中兴汇利科技发展有限公司;10 μ L 微量进样器,上海伦升科贸有限公司;PEGS 色谱填充柱,北京京科力仪器设备研究所。

1.3 实验设备

实验设备是实验室自行研制开发的连续多级逆流分步结晶塔^[9],如图 1 所示。

收稿日期: 2008-07-14

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

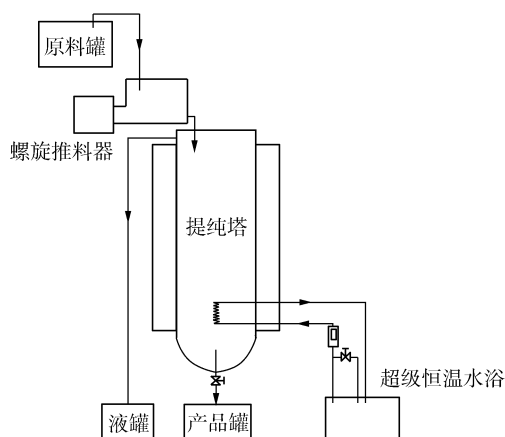


图1 实验设备流程图

Fig.1 Flow chart of the experimental equipment

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对分离效果的影响

图2反映了无搅拌作用时塔内的浓度分布情况。当搅拌转速为0时,得不到高纯产品且塔内浓度分布无规律。主要原因在于结晶塔内没有搅拌时,由于晶体床层悬浮密度不均匀,在其中出现沟流现象,使一部分晶体得不到充分提纯。

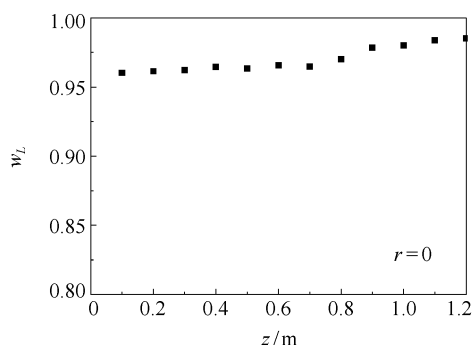


图2 无搅拌时塔内浓度分布

Fig.2 The concentration distribution in the column without stirring

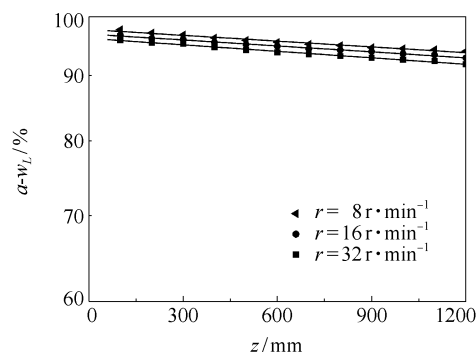
在结晶塔中,需要有搅拌桨对晶体床层做适度的搅拌,以保证晶体床层中悬浮密度均匀,避免出现沟流现象,使晶体得以充分提纯,提高产品纯度。

通过实验分析结晶塔内的主要提纯机理为逆流洗涤和发汗作用,利用在此基础上理论推导得到的

结晶塔数学模型: $\ln \frac{a - w_L}{a - w_{L0}} = -bz^{[10]}$ 进行分析,可知 $\ln(a - w_L)$ 与 z 呈直线关系。该模型即为结晶塔塔内物料的操作线。其中 w_L 为结晶塔塔内各点物料中萘的质量分数, w_{L0} 为进料中萘的质量分数。

z 为各取样点距塔顶的实际距离。实验中利用半对数坐标对操作线进行描述,横坐标为 z , 纵坐标为 $(a - w_L)$, 使得数据点呈线性分布,有利于分析出各个操作变量对结晶塔提纯产生的影响。由于 $(a - w_L)$ 值过小,故扩大 100 倍。作图时纵坐标用 $(a - w_L)/\%$ 来表示,与横坐标组合后也满足数据点呈线性分布。

图3反映了搅拌速度对塔内浓度分布的影响。当有了适度搅拌以后,在本实验范围内改变转速对操作直线的斜率没有什么太大影响,即对分离效果无太大影响,但是会对产品纯度有较小的影响。

图3 $w_{L0} = 95.894\%$ 时搅拌速度对塔内浓度分布的影响Fig.3 The effect of stirring speed on concentration distribution in the column at $w_{L0} = 95.894\%$

2.2 晶体床层高度对分离效果的影响

图4反映了无晶体床层的情况下塔内浓度的分布情况。当塔内不存在晶体床层时,其浓度分布几乎为水平直线,此时该塔无分离效果。因此存在一定高度晶体床层是达到预想分离效果的必要条件。

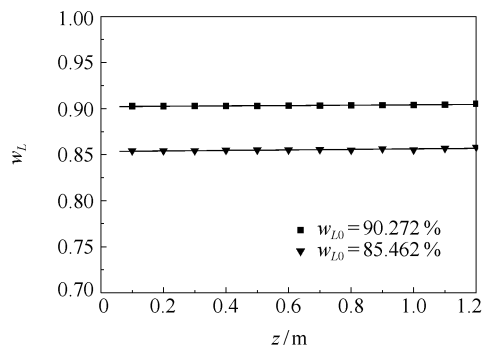


图4 无晶体床层时塔内浓度分布

Fig.4 The concentration distribution in the column with crystal-bed height of zero

图5反映了在其他条件不变的情况下,改变晶体床层高度对塔内浓度分布的影响,即在晶体床层

高度增大时,操作线斜率增大和截距减小。当晶体床层增高时,产品纯度增高。所以晶体床层的高度对结晶塔的分离和提纯的影响是非常大的,但是过高的晶体床层高度又使设备的投资上升,故其高度在生产中应根据实际需要而定。

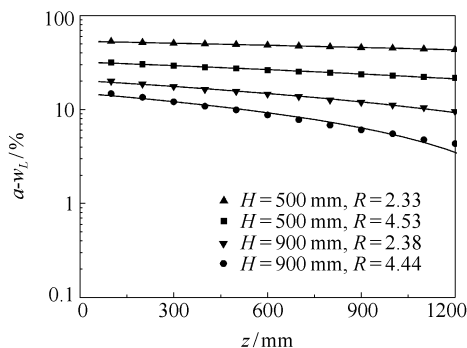


图 5 $w_{L0} = 85.462\%$ 时晶体床层高度对塔内浓度分布的影响

Fig. 5 The effect of crystal-bed height on concentration distribution in the column at $w_{L0} = 85.462\%$

2.3 进料质量分数对分离效果的影响

图 6 给出了 900 mm 晶体床层高度和其他条件不变时 3 种进料质量分数下的操作线。在其他条件不变的情况下,改变进料中萘的质量分数,对操作直线的截距有一定的影响,其斜率也明显增大。这是因为当进料质量分数升高时,残液中萘的质量分数也会相应升高,且产品中杂质的含量减小。

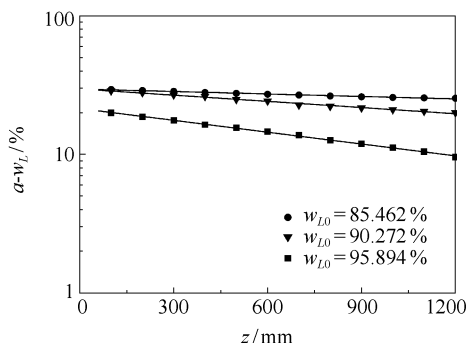


图 6 $H=900\text{ mm}$ 时进料质量分数对塔内浓度分布的影响

Fig. 6 The effect of fraction of naphthalene in the feed on concentration distribution in the column at $H=900\text{ mm}$

2.4 回流比对分离效果的影响

回流比 R ($R = m_1/m_2$, 其中 m_1 为塔釜回流液的质量, m_2 为塔釜采出液的质量。)对结晶塔的分离效果有着很大的影响。图 7 反映进料质量分数 $w_{L0} = 85.462\%$ 以及其他条件不变的情况下,改变回流比,考察它对实验结果的影响。在其他条件不

变的情况下,改变操作的回流比,对操作直线的截距没有太大影响,而对斜率的影响却很大。这是因为当回流比增大时,提纯效果大大增强,晶体得到了较好的提纯,塔底产品的纯度急剧增高。同时塔中的回流液杂质也随之改变,使得操作直线的斜率也随之增大,这与理论正好相符。

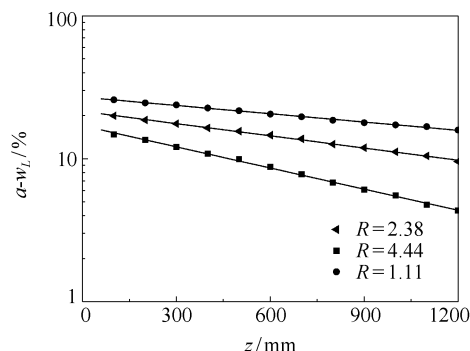


图 7 $w_{L0} = 85.462\%$ 时回流比对塔内浓度分布的影响

Fig. 7 The effect of reflux ratio on concentration distribution in the column at $w_{L0} = 85.462\%$

3 结 论

在搅拌速度为 10 r/min, 晶体床层高度为 900 mm, 进料质量分数范围为 85.462%~95.894%, 回流比的值为 3.30 的条件下, 分离提纯粗萘得到产品, 产品纯度提高到 99.99%, 较好地完成了节能降耗, 高效提纯的任务。

参考文献:

- [1] Marwil S J, Kolner S J. Pulsed column purification of paraxylene[J]. Chemical Engineering Progress, 1963, 59(2): 60-65.
- [2] Betts W D, Freeman J W, Mc Neil D J. Continuous multistage fractional crystallization[J]. J Appl Chem, 1968, 17(6): 180-187.
- [3] Arkenbout G J. Progress in continuous fractional crystallization[J]. Separation and Purification Methods, 1978, 7(1): 99-134.
- [4] Verdoes D, Arkenbout G J, Bruinsma O S L. Improved procedures for separating crystals from the melt[J]. Applied Thermal Engineering, 1997, 17(8/9/10): 879-888.
- [5] Funakoshi K, Uchida H, Takiyama H, et al. Influences of reflux ratio on separation and purification of acrylic acid by inclined column crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237/238/239: 2251-2256.

- [6] 刘范嘉, 张卫江, 张志刚, 等. 熔融结晶法回收硝基氯苯精馏废液的研究[J]. 化学工程, 2007, 35(4): 10–13.
Liu F J, Zhang W J, Zhang Z G, et al. Study on the recovery of nitrochlorobenzene from rectification waste by means of melt crystallization[J]. Chemical Engineering, 2007, 35(4): 10–13. (in Chinese)
- [7] 龙秉文, 王利生, 周海鸽. 间苯二甲酸连续多级结晶的数学模拟[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(6): 461–466.
Long B W, Wang L S, Zhou H G. Mathematical model of continuous multistage crystallization of *m*-phthalic acid[J]. Chemical Industry and Engineering, 2004, 21(6): 461–466. (in Chinese)
- [8] 李群生, 王宝华, 宋春颖, 等. 精馏-结晶联合分离法分离挥发度相近物系[J]. 化工进展, 2002, 21(6): 402–409.
Li Q S, Wang B H, Song C Y, et al. Research on the system of almost the same volatility with rectify—crystal combination method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(6): 402–409. (in Chinese)
- [9] 李群生, 张远谋. 连续多级逆流分步结晶的研究[J]. 北京化工大学学报, 1997, 24(1): 1–8.
Li Q S, Zhang Y M. A study on continuous multistage countercurrent fractional crystallization process[J]. Journey of Beijing University of Chemical Technology, 1997, 24(1): 1–8. (in Chinese)
- [10] 李群生, 张远谋. 低共熔型物系连续多级逆流分步结晶提纯塔的研究[J]. 化工学报, 1993, 44(4): 472–479.
Li Q S, Zhang Y M. A study on purification column of continuous multistage countercurrent fractional crystallization[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1993, 44(4): 472–479. (in Chinese)

A continuous multi-stage countercurrent fractional crystallization process for crude naphthalene

SUN XuFeng LI QunSheng SU MingGao YI ZhengMing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A continuous multistage counter-current fractional crystallization process has been studied. The crystallizer column was designed and developed especially for this study. A mixture of naphthalene and thionaphthene was studied using a column of length 1350 mm and inner diameter $\Phi = 50$ mm. The effects of varying the speed of stirring, crystal-bed height, fraction of naphthalene in the feed, and flux ratio on the operation and the separation efficiency were systematically studied. By changing the parameters which influence the separation efficiency, a large amount of experimental data were collected and analyzed. It was shown that it is possible to improve the fraction of naphthalene in the feed from 95.36% to 99.99% with a crystal-bed height of 900 mm and reflux ratio of 3.30.

Key words: continuous operation; multi-stage; countercurrent; crystallization; naphthalene