

文章编号: 1005— 8893 (2000) 03— 0046— 04

精馏—熔融结晶耦合工艺^{*}

叶 青, 王车礼, 裘兆蓉

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 简要叙述了精馏—熔融结晶耦合工艺的原理与方法, 并对国内外精馏—熔融结晶耦合工艺的研究进展、过程开发及工业应用的现状作了介绍。
关键词: 精馏; 熔融结晶; 耦合
中图分类号: TQ 028.3 **文献标识码:** A

精馏和结晶都是工业上十分重要的单元操作, 它们各有其优缺点。其中精馏是当代应用最广泛的分离混合物的方法, 已广泛应用于化工、石油、食品、轻工等许多工业部门^[1]。精馏虽然是一种量大面广的分离过程, 但并不是对所有混合物的分离都能适用或是最好的方法。分离沸点接近的物质时, 由于相对挥发度接近, 所需理论板数多, 设备投资很大。而当分离易结晶物质时, 熔点高造成的易结晶现象使操作困难, 这使精馏的使用受到限制。而工业结晶技术作为一种高效低能耗、低污染的分离技术, 近年来受到国际工业界与科学界广泛的关注^[2~6]。在提纯高纯有机化合物时, 熔融结晶技术独具特点: (1) 能耗仅为常规精馏的 10%~30%;

(2) 操作温度低; (3) 选择性高, 可制取高纯产品; (4) 环境污染小。且由于近 90% 的有机物为低共熔型, 与其它的固体溶液相比, 用熔融结晶更易于分离。但是, 单纯的结晶过程也存在着生产能力低, 生产周期长, 设备复杂等缺点。

1 精馏—结晶耦合工艺的原理与方法

从表面上看, 熔融结晶与精馏过程相类似。只是用固液平衡代替了汽液平衡。这两种分离技术都依靠三个基本要素: 相平衡、传质速率和相可分性。这三个基本要素在两种分离技术上存在着很大的差别。表 1 对两者进行了比较。

表 1 精馏与熔融结晶的比较^[7]

精 馏		熔 融 结 晶	
相平衡	汽液相完全混合	液相混合, 固相不混合	
	汽液相平衡	共熔体系	
	汽液两相都含有杂质	固相为纯物质 (除共熔点)	
	分离因子适中并随纯度的增加而降低	分离因子很高 (理论上讲无限)	
	很难获得超高纯物质	易得到超高纯物质	
传质速率		共熔组成限制收率	
相的可分性	汽液两相均有很高的传质速率, 易达到平衡	液相有一定的传质速率, 固相传质速率很小, 接近平衡很慢	
	汽液相密度差达 100·t~1 000·t	固液密度差只有 10%左右	
	两相粘度低	液相粘度适中, 固相刚性粘度大	
	相分离快而完全	相分离较慢, 表面张力影响分离	
		逆流接触快而完全	
		效果逆流接触慢而低效	

^{*} 收稿日期: 2000— 06— 09
作者简介: 叶青 (1968—), 女, 上海南汇人, 讲师。
?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从比较中可以发现, 熔融结晶具有较高的分离因子, 但其收率、传质速率及相的可分性受到限制。精馏比熔融结晶传质快, 对于相对挥发度差别大的体系, 精馏具有很大的优势。但当相对挥发度很小时, 精馏过程需要的理论板数会急剧增加, 此时, 对于具有共熔点的易结晶物质来说, 熔融结晶就具有很大的优势。但是熔融结晶又具有传质速率慢, 分相慢等缺点。这样, 可以把精馏和熔融结晶这两种分离方法有机地结合在一起, 取长补短, 用来分离易结晶、熔点差大、沸点接近的物质。

把结晶和精馏结合起来分离易结晶, 沸点相近, 熔点差较大的化合物是最近提出的一种新型的分离工艺。对这类物质仅利用精馏过程进行分离, 沸点接近使分离的难度增大, 熔点高造成的易结晶现象使操作控制比较困难, 利用它们熔点差较大的特性将精馏与熔融结晶耦合在一起, 这一方面可以解决操作过程的困难, 另一方面利用熔点差大的特点可以增强分离效果。David^[8] 等从理论上提出了该工艺的可行性, 它认为有两类方法实现精馏结晶耦合工艺:

第一类: 用于分离由于形成恒沸物或相对挥发度接近而造成的难分离的物系。有三种流程:

1.1 精馏—结晶流程

流程如图 1。

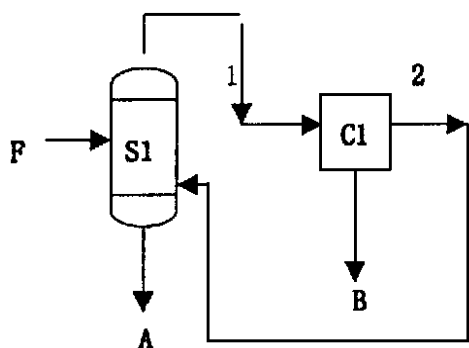


图1 精馏—结晶流程

进料被预热后送入精馏塔 S1, 塔釜得到重组分 A, 塔顶馏出液中轻组分 B 的含量高于共熔点的轻组分的含量, 馏出液被冷却送入结晶器 C1, 结晶器的操作温度要比共熔点稍高。B 的晶体经过滤从系统采出, 滤液则经预热后返回精馏塔。例如: 分离某二元混合物, 单纯用精馏装置, 需要回流比为 18 而理论板数为 180 块的精馏塔, 而用精馏—结晶流程只需其 43% 的回流比和 9% 的塔板数。

1.2 精馏—结晶—结晶流程

流程如图 2。

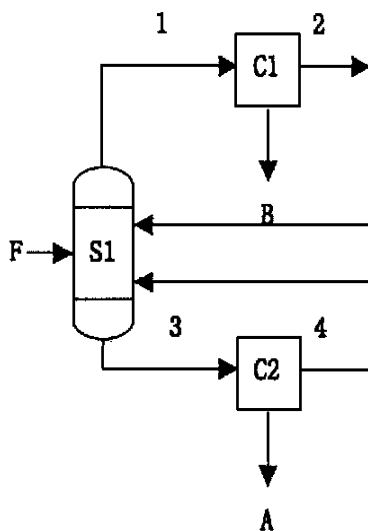


图2 精馏—结晶—结晶流程

进料经预热后送入精馏塔 S1, 馏出液中轻组分 B 的浓度比共熔体中 B 的高, 釜液中重组分 A 的浓度比共熔体中 A 的浓度高。物流 1 为馏出液, 经冷却送入结晶器 C1, 组分 B 结晶, 经过滤后从系统中采出, 滤液经预热后返回精馏塔。釜液经冷却后送 C2, 组分 A 结晶, 经过滤从系统中采出, 滤液返回精馏塔。

1.3 精馏—结晶—精馏流程

它用于分离形成非均相共沸物且形成固体溶液（无共熔点）的两元物系。流程如图 3。

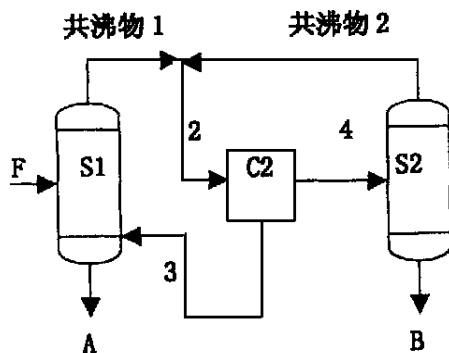


图3 精馏—结晶—精馏流程

进料 F 被预热后送入精馏塔 S1, 组份 A 在塔釜得到, 馏出物 1 与精馏塔 S2 的馏出物组成物流 2, 这个物流冷却后送入结晶器 C2, 富含 A 的结晶 3 经过滤, 熔融返回 S1, 富含 B 的滤液 4 进入精馏塔 S2, 馏出液接近恒沸组成。塔釜得到组份 B。

第二类: 分离易形成共熔物的二元体系。有两种流程:

1.4 结晶—精馏流程

流程如图 4。

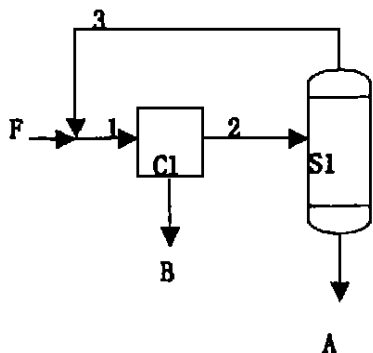


图 4 结晶—精馏流程

进料和馏出液混合组成物流 1, 进入结晶器 C1, 组份 B 经结晶从系统采出, 滤液 2 加热送入精馏塔 S1, 组份 A 从塔釜得到, 馏出液经冷却后与进料汇合送入 C1。

1.5 结晶—精馏—结晶流程

流程如图 5。

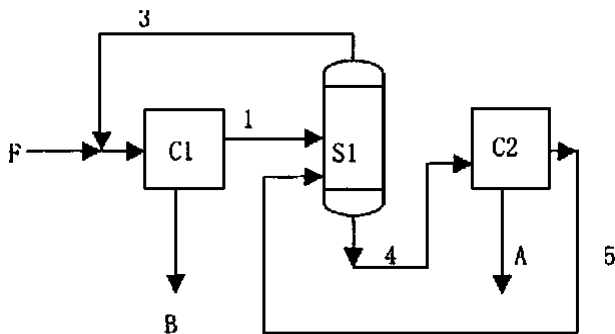


图 5 结晶—精馏—结晶流程

精馏塔的馏出液与进料混合物流, 进入结晶器 C1, 组份 B 经结晶从系统采出, 滤液 1 进入精馏塔 S1, 馏出液 3 经冷却返回结晶器 C1, 釜液经冷却送入结晶器 C2。经结晶得到组份 A, 滤液 5 返回精馏塔。

David 等分别将这五种流程与单纯使用精馏或熔融结晶的工艺进行比较, 认为这五种流程都有一定的适用范围, 在此范围内才能达到即易于分离, 又最大限度的节能的效果。

2 精馏—结晶耦合工艺开发及应用现

状

近年来, 国内外不少人在这方面做了大量的工作, 其中部分已应用于工业生产。Miloud Hassene 等^[9] 将静态结晶与精馏相结合, 从煤焦油中提取精萘, 其流程为先经过一系列静态结晶, 得到结晶产品为精萘, 而母液则进入精馏塔, 塔顶组份返回结晶器, 塔釜为残液, 这样使产率和纯度都达到最优化。用该装置还可提纯甲苯衍生物和硝基苯。在欧洲, 已有类似装置用于工业生产。瑞士苏尔寿公司、美国孟山都公司也有类似的流程用于生产硝基氯苯。他们的工艺中充分发挥其所拥有的先进结晶技术, 精馏只是作为辅助手段, 来提高母液的利用率。国内也有人进行这方面的工作。叶泳恒^[10] 采用单塔精馏—结晶工艺分离硝基氯苯。由于硝基氯苯有对位、邻位及间位存在。其中对位、邻位熔点差为五十多度, 相对挥发度为 1.24。而间、对位的相对挥发度约为 1.08。故单纯用精馏分离, 需三塔联合操作, 能耗大、成本高, 而单纯用结晶分离时, 所占场地大, 劳动强度高, 泄漏严重。故采用精馏—结晶联合操作。精馏过程主要完成对、邻位硝基氯苯分离, 塔釜可得邻位产品, 塔顶采富对位, 富对位提纯利用熔融结晶。结晶后获得对位成品, 该工艺以单塔加结晶器代替现在普通使用的多塔流程, 实现大幅度节能, 并且工艺流程简捷, 可用于同类热敏性物系和同分异构物系的分离, 该装置已用于工业生产。耿斌^[11] 采用蒸馏和熔融结晶联合装置提高 MPBA (间苯氧基苯甲醛) 的含量。质量分数在 75% 左右的 MPBA 粗品经蒸馏后得到 91% 左右的粗成品并作为结晶器的进料, 在结晶器中经多次熔融结晶与“发汗”后, 其含量可达到 99%, 母液则进入蒸馏塔重新精馏。陈其商^[12] 在氯代邻硝基苯的精制方法的改进中提出了连续精馏和降膜熔融结晶组合的精制装置。戎大明^[13] 提出用蒸馏—结晶法生产工业萘等。这些联合装置都以精馏装置为主体, 辅以熔融结晶装置。先通过精馏, 使产品达到一定纯度, 再通过熔融结晶进一步提高产品纯度, 孙虹^[14] 比较了焦油中精萘与咔唑提取的两种工艺, 即溶剂结晶洗涤法和结晶—蒸馏法, 认为结晶—蒸馏工艺生产的萘和咔唑产品的质量都比溶剂洗涤法的产品质量高, 其产品收率更是远高于溶剂洗涤工艺, 是较先进的生产技术。潘茆菁^[15] 等尝试将精馏和熔融结晶过程结合在一个塔内完成。用一级固液平衡代替几级汽液平衡。同

时, 结晶冷凝器中分离出来的含杂质多的熔融液作为回流液返回蒸馏塔。他们认为该装置即能得到高纯度的产品, 又起到了强化蒸馏过程的作用。

3 结束语

分离一些沸点接近, 熔点较高的有机物质, 将精馏与熔融结晶联合操作, 是一种较先进的生产工艺。对这类物质的分离, 单纯采用精馏的方法提高产品的纯度, 不仅消耗大量的能源, 而且难以得到较高含量的产品, 而单纯采用熔融结晶工艺, 需多级结晶器, 生产成本低, 效率低。使用精馏—熔融结晶联合工艺, 能简化或缩短工艺流程, 提高产品质量, 增加产品收率, 降低生产成本, 减少环境污染, 因而是分离有机产品的有发展前途的工艺。当然, 该工艺也存在一些问题, 如耦合装置的配备及装置的内部结构都有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 余国琮. 蒸馏过程和设备的现状与展望 [J]. 化学工程, 1992, 20 (2): 20—25.
- [2] 丁淮, 谈道. 工业结晶 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 233
- [3] 王静康, 张远谋. 工业结晶 [J]. 石油化工, 1984, 13 (10): 669—732.
- [4] 王静康. 工业结晶的现在与未来 [J]. 化学工程, 1992, 20 (2): 57—63.
- [5] 曹贵安. 结晶精制技术进展 [J]. 现代化工, 1994 (8): 12—15.
- [6] 朱洪涛. 工业结晶分离技术研究新进展 [J]. 石油化工, 1999, 28 (7): 493—497.
- [7] Nicholas P Wynn. Separate Organics by Melt Crystallization [J]. Chem Eng Prog, 1992 (3): 52—63.
- [8] David A. Beny KaM Ng. Synthesis of Crystallization—distillation Hybrid Separation Process [J]. AIChE J, 1997, 43 (7): 1 751—1 762.
- [9] Mihnd Hassene, Guenael Dronlaze. The Attractions of Melt Static Crystallization [J]. Chem Eng, 1995 (9): 108—110.
- [10] 叶泳恒. 硝基氯苯单塔精馏工艺的开发与应用 [J]. 石油化工, 1996, 25 (9): 639—645.
- [11] 耿斌. 采用蒸馏和熔融结晶联合装置来提高 MPBA 的含量 [J]. 化工进展, 1999 (2): 25—26.
- [12] 陈其商. 氯代邻硝基甲苯精制方法的改进 [J]. 农药, 1997, 36 (6): 29—32.
- [13] 戎大明. 蒸馏—结晶法生产工业萘 [J]. 燃料与化工, 1986 (6): 29—31.
- [14] 孙虹. 焦油中精萘/咔唑提取工艺的评述 [J]. 煤炭转化, 1998, 21 (2): 29—32.
- [15] 潘茆菁, 周荣琪. 蒸馏—结晶耦合法的初步研究 [J]. 现代化工, 1998 (8): 25—27.

Distillation—Melt Crystallization Hybrid Process

YE Qin, WANG Che—li, QIU Zhao—rong

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The paper reviewed the development of distillation—melt crystallization hybrid process. A survey of distillation—crystallization hybrid research and technical development was made.

Key words: distillation; melt crystallization; hybrid