

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0033 - 04

基于直接冷却固化与发汗提纯的熔融结晶研究^{*}

汪 斌^{1,2}, 王车礼², 云 志¹

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009; 2. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 提出了一种新的基于直接冷却固化与发汗提纯的熔融结晶技术。其基本过程是将有机混合物熔融液直接滴入惰性冷却介质中, 制成大小均匀的固体颗粒, 然后经发汗、分离发汗液后, 得到高纯度产品。实验研究了原料组成、冷却固化温度、固体颗粒直径等因素对颗粒提纯效果的影响。结果表明, 原料组成不同的固体颗粒在相同温度下发汗提纯, 其产品纯度趋向一致, 说明产品的最终纯度是由发汗温度决定的。冷却固化温度低, 得到的固体颗粒结构致密, 颗粒发汗提纯速率较慢, 但产品收率较高。颗粒直径越小, 提纯速率越快, 发汗后产品纯度也越高。以对二氯苯含量为 85 % 的混合二氯苯为原料, 在 0 °C 冷却固化制成直径为 3.1 mm 的固体颗粒, 经 100 min 发汗处理后, 对二氯苯含量提高到 99.6 %, 发汗提纯速率常数为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词: 熔融结晶; 直接冷却; 固化; 发汗; 颗粒提纯

中图分类号: TQ 026.5

文献标识码: A

熔融结晶技术常用来分离传统分离方法难以分离的物系, 如同分异构体物系、热敏物系、共沸物系等。悬浮结晶 (suspension crystallization) 和层结晶 (layer crystallization) 是两种广泛应用的熔融结晶技术。但它们也存在一定的局限性。如层结晶为间歇操作, 生产能力受到限制。而悬浮结晶因晶粒分散在熔融液中具有较大的比表面积, 固-液分离较困难。颗粒提纯^[1]是近年来提出的一种新型熔融结晶技术。该技术组合了固化 (solidification)、发汗 (sweating)、重结晶 (recrystallization) 和洗涤 (washing) 等手段: 首先将有机混合物熔融液滴到旋转的冷却钢带上凝固成锭剂 (造粒), 然后将锭剂送入提纯塔。在提纯塔内自上而下的锭剂与自下而上的熔融液逆流接触。经发汗、重结晶和洗涤作用, 晶体得到提纯。该固化过程具有较高的晶体生长速率, 且锭剂大小均匀, 使后续提纯塔的流体状况得到改善, 易于操作。此外, 该过程可实现连续化生产, 有利于降低成本。但是这种造粒装置结构比较复杂, 价格昂贵。

K. Schermutzki 等^[2]提出了与此类似的提纯过

程和设备。两者区别是后者将冷却钢带上形成的锭剂送入发汗塔, 与来自塔底的热气流逆流接触, 锭剂被热气流加热发汗, 发汗液穿过支撑锭剂的多孔斜板落入塔底, 而经过发汗处理、被提纯的锭剂沿多孔斜板滚离发汗塔。

A. Konigh 和 A. Schreiner^[3]研究了 3 种结晶技术 (悬浮结晶、层结晶、固化 + 部分熔融) 和 3 种固液分离技术 (滴沥、过滤和离心分离) 对若干有机物系的提纯潜能。他们的研究表明, 悬浮结晶的生长速率最小 ($0.01 \sim 0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), 层结晶生长速率居中 ($1 \sim 100 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), 而固化 + 部分熔融技术的晶体生长速率最大 ($> 100 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。液固分离采用离心技术, 分离效果优于滴沥和过滤。而最令人感兴趣的是, 尽管 3 种结晶过程生长速率相差很大, 但它们的粗结晶经发汗和离心分离后, 提纯效果几乎相同。由此可以设想, 开发适宜的固化技术, 再配以恰当的固液分离方法, 不仅可能极大地提高晶体生长速率, 而且可能达到很高的产品纯度。

为此, 本文提出了一种与上述固化技术不同的

^{*} 收稿日期: 2003 - 05 - 06

基金项目: 江苏省自然科学基金资助 (BK2002011)

作者简介: 汪斌 (1974 -), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生。

熔融结晶方法：将有机混合物熔融液直接滴加到惰性冷却介质中固化成型，然后再对其进行发汗提纯。实验选取对二氯苯/邻二氯苯混合物为研究对象，其中对二氯苯为产品，邻二氯苯为杂质，其熔点分别为 53 和 -17。重点考察了原料组成、冷却固化温度以及熔融液凝固后形成颗粒的粒径等因素，对颗粒提纯效果的影响。

1 实验部分

1.1 冷却介质的选择

冷却介质的选择依据以下几个原则：冷却介质与熔融液不互溶，不会污染熔融液；冷却介质热容要大。当熔融液滴加到冷却介质中后，引起的温度波动要小，从而有利于体系的稳定；冷却介质要易得，且价格低廉。常用的冷却介质有 3 种类型：气体（如空气和 N_2 ）、液体（如水和 NaCl 溶液）以及液化气体（如丁烷）。根据上述冷却介质选择原则，本文实验选择水作为冷却介质。

1.2 熔融液滴冷却固化与发汗提纯实验

熔融液冷却固化装置参考了中药滴丸装置^[4]，并作了一些改进。文献 [4] 中制备中药滴丸的冷却柱内上下段冷却介质的温度相同，没有梯度。这样，当熔融液滴入冷却介质后，如果冷却介质温度较高，则熔融液滴容易聚并；而如果冷却介质温度较低，则熔融液滴因没有足够时间依靠自身表面张力形成圆球形，就被冷却固化成形，造成固体颗粒形状不规则。本文实验用冷却柱设置上下两段保温夹套，上段通热水，温度和熔融液温度相近；下段通冷水，以控制冷却固化温度。这样冷却柱中上下段冷却介质温度是不同的，上段温度较高，熔融液可以依靠表面张力形成液体小球，当其到达温度较低的下段时逐步冷却，固化为大小均一的球形固体颗粒。

固体颗粒在冷却介质中老化 30 min 后，与冷却介质分离，单层平铺在布氏漏斗内，放入恒温箱内发汗，并用真空泵将发汗液从固体表面抽出。

1.3 分析方法

原料及产品中对二氯苯、邻二氯苯含量采用气相色谱法分析。色谱条件：色谱柱 2 000 × 3 mm，载体为经碱处理的 60~80 目 6201 红色硅藻土，固定液为聚乙二醇 20000，柱温 140，检测器温度

为 200。样品用丙酮稀释。

产品中微量水用卡尔·费休法测定。

2 结果与讨论

2.1 原料组成对颗粒提纯效果的影响

采用对二氯苯含量分别为 85 %、90 % 和 95 % 的原料，熔融后在冷却固化温度为 0 下，制成直径为 3.1 mm 的固体颗粒。图 1 为这些原料组成不同的固体颗粒在 45 发汗时，其纯度与发汗时间的关系。从图 1 中可以看出，发汗初期，颗粒中对二氯苯含量增加很快；随着发汗时间的增加，对二氯苯含量变化逐渐变小，并趋于稳定。这是因为发汗初期，处在颗粒外表层晶体间的杂质因扩散距离小易于去除，而发汗后期杂质主要包藏在颗粒内部深处，难以去除。从图 1 还可以看出，3 种不同初始含量的颗粒发汗后摩尔分数趋向同一数值，这说明产品的最终纯度是由发汗温度决定的。这与 M. Matsuoka 等人^[5]对悬浮结晶后续发汗提纯过程研究得到的结果相一致。

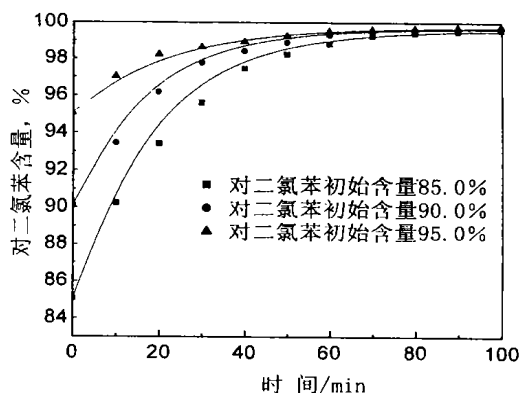


图1 采用不同原料时产品纯度随发汗时间变化关系

2.2 冷却固化温度对颗粒提纯效果的影响

选择对二氯苯含量为 85 % 的原料，熔融后在冷却固化温度分别为 0、10、20 下，制成直径为 3.1 mm 的固体颗粒。图 2 为这些冷却固化温度不同的固体颗粒在 45 发汗时，其纯度与发汗时间的关系。从图 2 可以看出，冷却固化温度高的固体颗粒的提纯速率要快些。这是因为当熔融液中对二氯苯含量相同时，冷却固化温度不同，过冷度（熔融液组成对应的固液平衡温度与冷却固化温度之差）也不同。过冷度大，则晶体生长快，杂质来不及扩散，散布于颗粒内细小晶体之间。发汗时，因发汗液通道狭小，提纯速率较慢。而过冷度

小, 则晶体生长慢, 浓缩了杂质的熔融液逐渐汇集起来, 相对集中地包藏于固体颗粒之中。发汗时, 发汗液通道较粗, 故提纯速率较快。

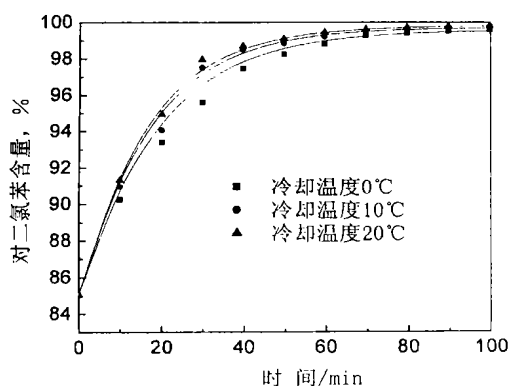


图2 不同冷却固化温度下产品纯度与发汗时间关系

由不同冷却固化温度制得的固体颗粒, 在同一温度下发汗提纯, 它们最终的对二氯苯含量相差不大 (见图2), 这与前面的讨论相一致。然而, 固体颗粒的冷却固化温度不同, 经发汗提纯后, 它们的产品收率相差很多, 见图3。由低共熔物系固液平衡相图和杠杆规则可知, 在原料组成一定时, 冷却固化温度越低, 得到的晶体越多, 残留的熔融液越少。此外, 在较低的冷却固化温度下制得的固体颗粒结构较致密, 这也有利于发汗后产品收率的提高。

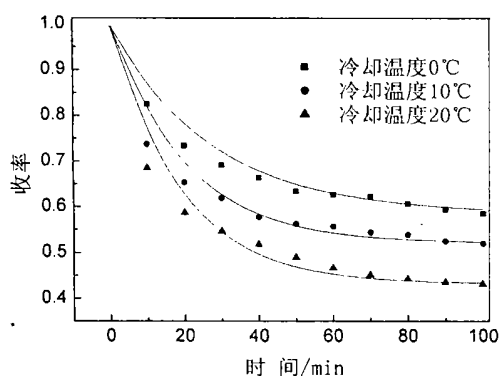


图3 产品收率随时间变化关系

2.3 颗粒直径对颗粒提纯效果的影响

选择对二氯苯含量为85%的原料, 熔融后在冷却固化温度为20℃下, 制成直径分别为3.1 mm、5.6 mm和8.3 mm的固体颗粒。图4为这些粒径不同的固体颗粒在45℃发汗时, 其纯度与发汗时间的关系。从图4可以看出, 颗粒大小对发汗提纯效果有明显的影响。颗粒越小, 提纯速率

越快, 发汗后对二氯苯的含量也越高。反之亦然。这是因为冷却固化得到的固体颗粒是由很多细小的晶体杂乱堆积而成, 晶体之间有很多空隙, 残液 (未固化的熔融液) 占据了这些空隙。随着固体颗粒直径增加, 颗粒内部结构变得更加复杂, 颗粒内部晶体之间包藏的残液移动到颗粒表面更加困难。因此颗粒越大, 发汗提纯越困难。

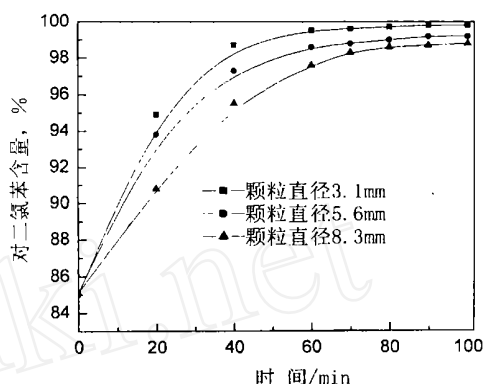


图4 不同颗粒直径产品纯度随发汗时间变化关系

2.4 发汗提纯速率常数

M. Matsuoka 等人^[5,6]依据下式定义了颗粒发汗提纯速率常数 k :

$$\frac{dx_s}{dt} = k (x_s - x_{s0}) \quad (1)$$

式中, t 为发汗时间, x_s 为发汗时间为 t 时颗粒纯度, x_{s0} 为发汗时间无限长时颗粒纯度。

当时间 $t = 0$ 时, $x_s = x_{s0}$ 。由式 (1) 积分得:

$$x_s = (x_s - x_{s0}) \exp(-kt) \quad (2)$$

根据图4提供的实验数据, 并近似取发汗时间为100 min的颗粒纯度为 x_s , 按式 (2) 回归得到直径为3.1 mm、5.6 mm和8.3 mm颗粒的提纯速率常数 k 分别为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $7.59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。可见, 随着颗粒直径的增大, 颗粒发汗提纯常数减小, 这与前面的讨论相一致。M. Matsuoka 等人^[5]测得悬浮结晶的提纯速率常数为 $2.34 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 层结晶的提纯速率常数为 $1.2 \times 10^{-4} \sim 4.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。M. A. Van Der Gun 等人^[7]在研究采用重力洗涤塔提纯粒径为1.8 mm的锭剂时, 得到的提纯速率常数为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。这些结果与本文实验基本吻合。

2.5 冷却介质对颗粒纯度的影响

本文实验以水作为冷却介质。由于水与熔融液两组分不互溶, 熔融液冷却固化后, 作为冷却介质

的水主要粘附在固体颗粒的表面。经过一段时间发汗处理后,粘附在颗粒表面的水与发汗液一起被排掉。上述各种条件下制得的固体颗粒,经发汗 70 min 后,产品中水含量均小于 0.1% (质量分数)。这说明在本实验中水是适宜的冷却介质。

3 结 论

将有机混合物熔融液滴入装有惰性冷却介质的冷却固化柱内,可快速制备固体颗粒。该固化技术所用设备结构简单,操作弹性大,所得固体颗粒球形度好,大小均一,从而有利于后续提纯塔、发汗塔等设备的操作。

固体颗粒发汗提纯实验表明,原料组成不同的固体颗粒在相同温度下发汗,其产品浓度趋向一致,说明产品的最终纯度是由发汗温度决定的。冷却固化温度低,则得到的固体颗粒结构比较致密,颗粒提纯速率较慢,但产品收率较高。固体颗粒直径越小,提纯速率越快,发汗后产品纯度也越高。

将对二氯苯含量为 85% 的原料熔融后,滴入 0 冷却水中,制成直径为 3.1 mm 的固体颗粒,经 100 min 发汗处理后,产品纯度可达 99.6%。颗粒

发汗提纯速率常数为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Ulrich J, Bierwirth J, Henning S. Solid Layer Melt Crystallization [J]. Separation Purification Methods, 1996, 25 (1): 1 - 45.
- [2] Schermutzki, Remseck, Herbert Wiirmseher, et al. Process and Apparatus for the Purification of Substances [P]. USP: 5149445, 1992 - 09 - 22.
- [3] Konig A, Schreiner A. Purification Potential of Melt Crystallization [J]. Powder Technology, 2001, 121: 88 - 92.
- [4] 林亚平, 邱德文. 用均匀设计法优选米槁心乐滴丸的制剂工艺条件 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20 (4): 219 - 252.
- [5] Matsuoka M, Fukuda T, Takagi Y, et al. Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization: Comparison Between Layer and Suspension Crystallization [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 166: 1 035 - 1 039.
- [6] Kwang - Joo Kim, Joachim Ulrich. A Quantitative Estimation of Purity and Yield of Crystalline Layers Concerning Sweating Operations [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 234: 551 - 560.
- [7] Van Der Gun M A, Bruinsma O S L, Van Rosmalen G M. Pastille Purification in a Gravity Wash Column [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 2 381 - 2 388.

A New Type of Melt Crystallization Technique Based on High - Speed Solidification and Sweating

WANG Bin^{1,2}, WANG Che - li², YUN Zhi¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: This paper presents a new type of melt crystallization technique based on a combination of solidification and sweating. In the new melt crystallization process, the organic molten material was directly injected into the cooling medium and solidified to form frozen droplets of uniform size. Then the droplets were sweated and separated from the sweat liquor, and the product with high purity was obtained. The effects of material composition, cooling medium temperature and diameter of the frozen droplets on the product purity and yield were studied. Experimental results showed that the purity of the frozen droplets of different initial compositions tend towards the same value at the same sweating temperature, which indicates that the purity of the frozen droplets are determined by the sweating temperature. At lower solidification temperature, the structure of the frozen droplets is more compact, and the purification rate by sweating is slower, however the yield is higher. When the frozen droplets are smaller, the purification rate is faster, and the product is purer. Under the conditions of material composition of p - dichlorobenzene 85%, cooling medium temperature 0, diameter of frozen droplets 3.1 mm and sweating time 100 min, the purity of frozen droplets could be enhanced up to 99.6% in one step. The purification rate coefficient is $1.02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

key words: melt crystallization; direct cooling; solidification; sweating; pastille purification